



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

JOSÉ FRANCISCO ROMERO YANES

**ESTUDO DO EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE PARAFINAS NA PRECIPITAÇÃO
DE ASFALTENOS E NA ESTABILIDADE DE EMULSÕES DE PETRÓLEOS
BRASILEIROS**

FORTALEZA

2018

JOSÉ FRANCISCO ROMERO YANES

ESTUDO DO EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE PARAFINAS NA PRECIPITAÇÃO DE
ASFALTENOS E NA ESTABILIDADE DE EMULSÕES DE PETRÓLEOS BRASILEIROS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana

Coorientador: Prof. Dr. Frederico Ribeiro do Carmo

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- R672e Romero Yanes, José Francisco.
Estudo do Efeito da Incorporação de Parafinas na Precipitação de Asfaltenos e na Estabilidade de Emulsões de Petróleos Brasileiros / José Francisco Romero Yanes. – 2018.
136 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2018.
Orientação: Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana.
Coorientação: Prof. Dr. Frederico Ribeiro do Carmo.
1. Asfaltenos. 2. Precipitação. 3. Parafinas. 4. Petróleo. 5. Emulsões. I. Título.

CDD 660

JOSÉ FRANCISCO ROMERO YANES

ESTUDO DO EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE PARAFINAS NA PRECIPITAÇÃO DE
ASFALTENOS E NA ESTABILIDADE DE EMULSÕES DE PETRÓLEOS BRASILEIROS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 26/02/2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Rinaldo Araújo dos Santos
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia (IFCE/CE)

Dr. Adriano Henrique Soares de Oliveira
Petrobras

Aos meus pais e familiares...
Ao meu país Venezuela com todo o meu coração,
conseguiremos após de tudo...

AGRADECIMENTOS

Como primeira experiência internacional, os agradecimentos são para muitos e por diversos motivos. Aproveito para dedicar nestas linhas uma das frases mais representativas do português: muito obrigado.

Ao Grupo de Pesquisa em Termofluidodinâmica Aplicada da Universidade Federal de Ceará. Ao Professor Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana, pela confiança, apoio e orientação durante este trabalho. Sobretudo pelas oportunidades, muito obrigado.

Ao Prof. Dr. Frederico Ribero do Carmo, pela ajuda e contribuições durante a orientação do trabalho, sempre na procura dos melhores resultados.

Um especial agradecimento ao Prof. Dr. Felipe Xavier Feitosa, pelas discussões, apoio técnico, pela confiança e suporte em todas as atividades do laboratório e no trabalho em geral.

Aos professores participantes da banca Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo e o Dr. Adriano Enrique Soares de Oliveira pelo tempo, as palavras, pelas sugestões e todas as contribuições.

Aos colegas do laboratório, da turma de mestrado e da turma intercambista da OEA, que foram em parte uma nova família que ganhei aqui no Brasil. Muito obrigado pela ajuda, pela integração e amizade.

À Organização dos Estados Americanos OEA, pela oportunidade de realizar meus estudos de mestrado fora do meu país. Ao CNPq pelo suporte financeiro e a UFC e seu departamento de Engenharia Química pela abertura e oportunidade.

A mi familia y amigos. Son ustedes mi principal motivación y fuerza, siempre alegres en mis logros y dispuestos a apoyarme sin medidas. Han sido tiempos difíciles, pero tengo la certeza de que lograremos todo y más de lo que imaginamos.

A Dios pela sua guia, força e refúgio.

“Aqueles que não sabem voar perdem o tempo
comigo” – (Oliverio Girondo).

RESUMO

A precipitação de asfaltenos e formação de emulsões são fenômenos que comprometem a garantia de escoamento na produção petrolífera e em geral afeta todos os estágios da cadeia de produção e processamento de petróleo, com relevante incidência em novos esquemas de exploração e processamento de petróleo. Estes fenômenos dependem de variáveis como temperatura, pressão e composição. Esta última variável foi avaliada neste trabalho, fazendo alterações composicionais em óleos mortos brasileiros pela inclusão de três tipos de parafinas, n-hexadecano, docosano e um *pool* de parafinas comerciais. Estas parafinas foram testadas em um óleo base P1 (16,5 °API, 6,34 % m/m de asfaltenos), observando o efeito na solvência de asfaltenos presentes no mesmo através de testes de solubilidade em n-heptano. O início de precipitação de asfaltenos foi diminuído em maior proporção pela inclusão de 10 % (m/m) de parafinas, todas afetando na diminuição considerável do *onset* de precipitação em torno de $4,7 \pm 0,5$ % (m/m) de heptano. Os resultados foram verificados em outros dois óleos P2 (17,7 °API, 6,29 % m/m de asfaltenos) e P3 (16,7 °API, 1,55 % m/m de asfaltenos), este último de menor teor de asfaltenos, obtendo resultados semelhantes. Os sólidos obtidos da precipitação dos diferentes sistemas foram analisados por FT-IR verificando efeito negligenciável no conteúdo alquídic pela inclusão de parafinas pesadas. O comportamento de precipitação foi avaliado através de modelos termodinâmicos, baseados em modificações da Teoria de Soluções Regulares. O modelo consegue descrever de forma qualitativa o comportamento experimental observado, destacando a influência da inclusão de parafinas no meio sobre a solvência geral dos asfaltenos presentes. Os resultados do modelo para o petróleo com menor teor de asfaltenos apresentou o maior desvio em relação ao comportamento experimental. Em outro momento, o petróleo P1 foi emulsionado com uma salmoura sintética, e o comportamento foi comparado com as modificações de P1 com 4, 6 e 10 % (m/m) de n-hexadecano e *pool* de parafinas pesadas. Os petróleos modificados com parafinas permitiram a inclusão estável de 10 % (v/v) a mais de água emulsionada, com redução da tensão interfacial. Este fenômeno pode estar relacionado à solvência dos asfaltenos, além da presença de cristais de parafina a nível interfacial verificada por microscopia com luz polarizada.

Palavras-chave: asfaltenos. parafinas. precipitação. emulsões. garantia de escoamento.

ABSTRACT

Asphaltene precipitation and emulsion formation have been related with flow assurance in all the stages of crude oil production, with special incidence in the news schemes for oil production and processing. These phenomena depend of temperature, pressure and composition variations. This last variable was studied in this work throughout compositional modifications of brazilian dead oils by including three different paraffins (n-hexadecane, docosane and a commercial paraffinic wax pool). The paraffins were tested in a crude oil P1 (16.5 °API, 6.34 wt% asphaltenes), and analyzed in terms of asphaltene solvency, by tests of solubility using n-heptane as precipitant. The asphaltene precipitation onset was affected by the inclusion of all the paraffins in the same extend, with a maximum diminution in the onset of 4.7 ± 0.5 n-heptane wt% for the crude oils modified with 10 wt% of paraffins. Similar results were verified in two different oil P2 (17.7 °API, 6.29 wt% asphaltenes) and P3 (16.7 °API, 1.55 wt% asphaltenes), this last with lower asphaltene content. The solids obtained from the different system were analyzed by FT-IR and it was verified that the alkyl content of the asphaltene was not affected by the inclusion of heavy paraffins. The precipitation behavior was evaluated using reported thermodynamic models based in modification of regular solution model. The modeling reproduced qualitatively the experimental precipitation behavior and showed the relationship between the influences of the paraffin addition with the asphaltene solvency affectation. The results obtained for the model of the crude oil with lower asphaltene contents suggest that better correlations and experimental treatment of this kind of oils should be proposed. Finally, the crude P1 was emulsified using a synthetic brine and then compared with the behavior of emulsions with crudes modified with 4, 6 and 10 wt% of n-hexadecane and paraffins pool. The modified crudes achieve the stable inclusion of 10 % (v/v) more brine in emulsion, with reduction in the interfacial tension at the same time. These phenomena could be related with the asphaltene solvency affectation noted in this work and the presence of interfacial waxy crystals detected by polarized light optical microscopy.

Keywords: asphaltenes. paraffins. precipitation. emulsions. flow assurance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Diagrama de separação da análise SARA.....	8
Figura 2.2	Modelo de asfalteno tipo ilha.....	12
Figura 2.3	Modelo de asfalteno tipo arquipélago.....	12
Figura 2.4	Representação da agregação dos asfaltenos.....	14
Figura 2.5	Dependência da precipitação dos asfaltenos com a pressão.....	18
Figura 2.6	Gráfico de limites de pressão para o início da precipitação de asfaltenos.....	18
Figura 2.7	Representação de emulsões tipo óleo em água (O/W), água em óleo (W/O), água-óleo-água (W/O/W) e óleo-água-óleo (O/W/O).....	22
Figura 2.8	Representação dos mecanismos de separação de emulsões.....	23
Figura 2.9	Modelo da estabilização da emulsão em petróleos altamente alifáticos (a) com parafinidade media (b) e com alta aromaticidade (c).....	26
Figura 3.1	Diagrama esquemático de separação de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos SARA de petróleo.....	32
Figura 3.2	Extração Soxhlet de maltenos ocluídos em asfaltenos.....	33
Figura 3.3	Separação cromatográfica de resinas e produtos obtidos da separação na coluna, saturados, aromáticos e resinas.....	33
Figura 3.4	Ilustração do procedimento experimental dos testes de solubilidade realizado nos petróleos base e modificados com parafinas.....	36
Figura 4.1	Curva de precipitação de asfaltenos insolúveis em heptano para o petróleo P1.....	48
Figura 4.2	Curva de precipitação de asfaltenos insolúveis em n-heptano para o petróleo P1 e P1 modificado com n-hexadecano (C16).....	49
Figura 4.3	Curva de precipitação de asfaltenos insolúveis em n-heptano para o petróleo P1 e P1 modificado com n-docosano (C22).....	50
Figura 4.4	Curva de precipitação de asfaltenos insolúveis em n-heptano para o petróleo P1 e P1 modificado com o <i>pool</i> de parafinas.....	50
Figura 4.5	Curva de precipitação de asfaltenos insolúveis em n-heptano para petróleos P1, P2 e P3.....	54
Figura 4.6	Curva de precipitação de asfaltenos insolúveis em n-heptano para o petróleo P2 e P2 modificado com n-hexano (C16).....	55
Figura 4.7	Curva de precipitação de asfaltenos insolúveis em n-heptano para o petróleo P2 e P2 modificado com o <i>pool</i> de parafinas.....	56
Figura 4.8	Curva de precipitação de asfaltenos insolúveis em n-heptano para o petróleo P3 e P3 modificado com n-hexadecano (C16).....	56
Figura 4.9	Curva de precipitação de asfaltenos insolúveis em n-heptano para o petróleo P3 e P3 modificado com o <i>pool</i> de parafinas.....	57

Figura 4.10	Diferença nos <i>onset</i> de precipitação de asfaltenos entre os petróleos modificados com n-hexadecano e <i>pool</i> de parafina e os <i>onset</i> base, com relação ao teor de parafina adicionada	58
Figura 4.11	Espectros FT-IR para sólidos obtidos no petróleo P1 e o petróleo P1 modificado com 10 % m/m de parafina, a 70 e 90 % m/m de precipitante (n-heptano).....	60
Figura 4.12	Espectros FT-IR para sólidos obtidos no petróleo P2 e o petróleo P2 modificado com 10 % m/m de parafina, a 70 e 90 % m/m de precipitante (n-heptano).....	60
Figura 4.13	Espectros FT-IR para sólidos obtidos no petróleo P3 e o petróleo P3 modificado com 10 % m/m de parafina, a 70 e 90 % m/m de precipitante (n-heptano).....	61
Figura 4.14	Ajuste do modelo termodinâmico para a precipitação de asfaltenos dos diferentes petróleos estudados	64
Figura 4.15	Fração mássica de asfaltenos em função da massa molar para os diferentes petróleos ajustados pelo modelo	66
Figura 4.16	Comparação dos resultados experimentais com a estimativa da precipitação de asfaltenos para petróleo P1 modificado com a) n-hexadecano b) <i>pool</i> de parafinas	67
Figura 4.17	Comparação dos resultados experimentais com a estimativa da precipitação de asfaltenos para petróleo P1 modificado com docosano (C22)..	68
Figura 4.18	Comparação dos resultados experimentais com a estimativa da precipitação de asfaltenos para petróleo P2 modificado com a) n-hexadecano b) <i>pool</i> de parafinas	69
Figura 4.19	Comparação dos resultados experimentais com a estimativa da precipitação de asfaltenos para petróleo P3 modificado com a) n-hexadecano b) <i>pool</i> de parafinas	70
Figura 4.20	Diferença nos <i>onset</i> de precipitação de asfaltenos (experimental e estimado) entre os petróleos modificados com o hexadecano e os <i>onset</i> base, com relação ao teor de parafina adicionada.....	78
Figura 4.21	Diferença nos <i>onset</i> de precipitação de asfaltenos (experimental e estimado) entre os petróleos modificados com o <i>pool</i> de parafina e os <i>onset</i> base, com relação ao teor de parafina adicionada	73
Figura 4.22	Distribuição log-normal do tamanho de gotículas nas emulsões realizadas com o petróleo P1 em diferentes teores de água.	76
Figura 4.23	Diâmetros médios para emulsões com diferentes petróleos em função do teor de água na emulsão	77
Figura 4.24	Diagrama de fases das emulsões utilizando o petróleo P1	78
Figura 4.25	Emulsões obtidas das diferentes regiões do diagrama do petróleo P1 a) emulsão 20 % (v/v) EWO total b) emulsão com todas as fases presentes	79
Figura 4.26	Comparativa de micrografias de emulsões EOW a 70 % (v/v) (a) e EOW* a 90 % (v/v) (b)	79
Figura 4.27	Diagrama de fases das emulsões utilizando o petróleo P1 modificado com n-hexadecano no teor de a) 10 % m/m, b) 6 % m/m e c) 4 % m/m.....	81
Figura 4.28	Diagrama de fases das emulsões utilizando o petróleo P1 modificado com <i>pool</i>	

	de parafinas no teor de a) 6 % m/m b) 4 % m/m.....	82
Figura 4.29	Tensão interfacial petróleo-água para os sistemas de P1 e P1 modificado para os diferentes teores de parafinas.	
Figura 4.30	Micrografias com luz polarizada para amostras de P1 e P1 modificadas com parafinas a temperatura ambiente.....	85
Figura 4.31	Micrografias com luz polarizada para emulsões com 50 % v/v água e óleo P1 a) 4 % m/m de parafinas e b) com 6 % m/m de parafina	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Classificação típica de petróleos	7
Tabela 2.2	Composição elementar de asfaltenos de diferentes fontes no mundo	9
Tabela 2.3	Conteúdo de asfaltenos e resinas em vários petróleos	10
Tabela 2.4	Avanços na ciência dos asfaltenos nas últimas décadas.....	14
Tabela 3.1	Propriedades de parafinas utilizadas na modificação dos petróleos	34
Tabela 3.2	Propriedades do precipitante	38
Tabela 3.3	Propriedades das frações de saturados, aromáticos e resinas (SAR).	38
Tabela 4.1	Caracterização de amostras do petróleo P1 modificadas com parafinas.....	47
Tabela 4.2	<i>Onset</i> de precipitação de asfaltenos para as modificações do petróleo P1 com parafinas.	51
Tabela 4.3	Caracterização de amostras do petróleo P2 modificadas com parafinas.....	53
Tabela 4.4	Caracterização de amostras do petróleo P3 modificadas com parafinas.....	54
Tabela 4.5	Conteúdo alquídicos de sólidos precipitados de petróleos com e sem modificação por adição do <i>pool</i> de parafina	61
Tabela 4.6	Parâmetros de ajuste, AAD e <i>onset</i> de precipitação para o modelo ajustado de solubilidade de asfaltenos de petróleos não modificados.....	64
Tabela 4.7	%ARD dos <i>onset</i> estimados para os petróleos modificados com parafinas.....	71
Tabela 4.8	Propriedades dos petróleos a ser emulsionados, velocidades de emulsificação e diâmetro médio obtido na emulsão óleo-água 50 % (v/v)	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AOP	pressão de aparecimento de asfaltenos
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CPA	<i>Cubic plus association</i>
FT-IR	<i>Fourier Transform infrared spectroscopy</i>
PC-SAFT	<i>Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory</i>
ECE	Equação cúbica de estado
EOW	Emulsão óleo em água
EWO	Emulsão água em óleo
HPA	Hidrocarboneto poliaromático
GE	Gravidade específica
O	Óleo
Onset	Início de precipitação de asfalto
P1	Petróleo 1 não modificado
P2	Petróleo 2 não modificado
P3	Petróleo 3 não modificado
C16	n-hexadecano
C22	Docosano
Pool	mistura de parafinas
SARA	Saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos
W	Água
WAT	Temperatura de aparecimento de parafinas

LISTA DE SÍMBOLOS

d_i	diâmetro das gotículas [μm]
M_{av}	massa molar média de asfaltenos [g/mol]
M_m	massa molar do monômero [g/mol]
ΔG	variação de energia livre de Gibbs [J/mol]
n	número de moles [mol]
P	pressão [Pa]
R	constante de gases ideais [J/mol.K]
T	temperatura [K]
v	volume molar [m^3/mol]
v_m	volume molar da mistura [m^3/mol]
K	coeficiente de distribuição de equilíbrio [adim]
x	fração molar [mol/mol]
f_v	fração volumétrica [$\mu\text{m}^3/\mu\text{m}^3$]
f_c	fração de contagem
% AAD	desvio medio absoluto
%ARD	desvio relativo absoluto
z	composição global [mol/mol]
y	concentração de asfaltenos em fração mássica [mol/mol]
N	número de dados experimentais
i	composto i / grupo de massa molar de asfalteno / grupo de diâmetro de gotícula
m	mistura (sub-inscrito)
s	solvente (sub-inscrito)
a	asfalteno (sub-inscrito)
l	fase leve (super-inscrito)
h	fase pesada (super-inscrito)
α	fator de forma da distribuição de massa molar dos asfaltenos [adim]
β	fator da distribuição de massa molar dos asfaltenos [adim]
δ	parâmetro de solubilidade [$\text{MPa}^{1/2}$]
ρ	massa específica [kg/m^3]
r	função Gamma [adim]
Φ	fração volumétrica [m^3/m^3]

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	3
1.1	Objetivos	5
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1	Características do petróleo	6
2.2	Asfaltenos	8
2.2.1	<i>Estrutura molecular dos asfaltenos</i>	11
2.2.2	<i>Agregação e solvatação de asfaltenos</i>	15
2.3	Precipitação de asfaltenos	16
2.3.1	<i>Modelos de precipitação de asfaltenos</i>	19
2.3.1.1	<i>Teoría Reticular dos fluidos</i>	19
2.3.1.2	<i>Equações de estado cúbicas</i>	20
2.4	Emulsões e atividade superficial dos asfaltenos	21
2.4.1	<i>Estabilidade das emulsões</i>	23
2.4.2	<i>Influência das parafinas na estabilidade das emulsões</i>	27
2.5	Contribuição do trabalho ao conhecimento atual	28
3	MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1	Precipitação de asfaltenos em petróleos modificados com parafinas	30
3.1.1	<i>Caracterização de petróleos base</i>	30
3.1.2	<i>Modificação de petróleos com parafinas</i>	33
3.1.3	<i>Testes de solubilidade de asfaltenos em petróleo</i>	35
3.1.4	<i>Análises físico-químicas dos precipitados</i>	36
3.2	Modelagem termodinâmica de solubilidade de asfaltenos	37

3.3	Emulsificação de petróleos modificados com parafinas	42
3.3.1	<i>Preparação de emulsões</i>	<i>42</i>
3.3.2	<i>Diagrama de fase de emulsões</i>	<i>44</i>
3.3.3	<i>Análise interfacial petróleo-água.....</i>	<i>45</i>
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.1	Precipitação de asfaltenos em petróleos modificados com parafinas	46
4.1.1	<i>Precipitação de asfaltenos em petróleos modificados com parafinas: avaliação inicial de efeitos no petróleo P1</i>	<i>46</i>
4.1.2	<i>Precipitação de asfaltenos em petróleos modificados com parafinas: comprovação de efeitos no petróleo P2 e P3</i>	<i>53</i>
4.1.3	<i>Caracterização de precipitados</i>	<i>59</i>
4.1.4	<i>Modelagem termodinâmica de sistemas de precipitação de asfaltenos</i>	<i>63</i>
4.2	Estabilidade de emulsões em óleos modificados com parafinas.....	73
4.2.1	<i>Condições de emulsificação de petróleo P1 e modificado com parafinas.....</i>	<i>74</i>
4.2.2	<i>Diagrama de fases de sistemas emulsionados de petróleos P1 e modificações com parafinas.....</i>	<i>77</i>
4.2.3	<i>Análises interfaciais de sistemas emulsionados</i>	<i>83</i>
5	CONCLUSÕES	89
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	91
	REREFERÊNCIAS.....	93
	ANEXO A.1 – Equacionamento do equilíbrio de fase para precipitação de asfalto e considerações para cálculos.....	98
	ANEXO A.2 – Modelo de cálculos de onset de precipitação de asfaltenos, WAT e erros experimentais	113

1 INTRODUÇÃO

As variações na disponibilidade de petróleos leves e de fácil manejo direcionam os esquemas de produção a reservatórios de maior complexidade de óleos crus não tradicionais. Uns dos principais esforços na produção e processamento do petróleo nestas condições são a garantia de escoamento em todos os estágios da produção petrolífera (DÍAZ et al., 2011). Petrobras, líder mundial em tecnologias produção petrolífera em reservatórios de elevada profundidade, tem motivado projetos focados no estudo de fatores envolvidos na garantia de escoamento, especialmente neste trabalho a solvência e estabilidade de asfaltenos ante variações composicionais nos petróleos.

A garantia do escoamento está relacionada com as características dos fluidos petrolíferos, a saber: óleo, água, gás e demais presentes no reservatório, tal que permitam fluir corretamente nos sistemas de produção e transporte. Os fenômenos de precipitação de sólidos orgânicos e inorgânicos provenientes do petróleo ou a sua formação são reconhecidos como as principais causas de problemas relacionados ao escoamento durante a produção. Os sólidos podem precipitar devido a variações operacionais de pressão, temperatura ou composição que originam transições de fases de frações do petróleo (HAJI-AKBARI et al., 2015; VILAS BÔAS FÁVERO et al., 2016). As variações das condições de operação durante a produção são normalmente esperadas no reservatório, tubulação de produção ou transporte, devido a variações na pressão ou temperatura. Também pode acontecer precipitação de compostos orgânicos devido à mistura do petróleo com fluidos de produção, gases em operações de recuperação avançada, ou na superfície durante a mistura de óleos incompatíveis (HAJI-AKBARI et al., 2015; RAMOS et al., 2013).

Os sólidos precipitados costumam acumular-se em todos os estágios da produção, desde o reservatório até o duto de produção, válvulas, tubulações de transporte e tanques. Em todos os casos, estes acúmulos de sólidos restringem o fluxo do petróleo e implicam processos de remoção ou remediação de alto custo operacional, ambiental e de segurança. Além disso, os sólidos têm um compromisso na estabilidade de emulsões nos reservatórios com presença típica de água (ROCHA et al., 2016). Os sistemas emulsionados representam maior trabalho de bombeamento devido ao aumento da viscosidade do fluido, além de comprometer a produção em recuperação de água não desejada. Neste sentido, tanto os sólidos como as emulsões representam problemas finais para o transporte, manipulação e processamento do petróleo, comprometendo operações de bombeamento, dificultando as condições de especificação final do petróleo, que finalmente acabam afetando os processos de

melhoramento dos petróleos pesados e refino, desde unidades de tratamento inicial até processos de conversão média e profunda.

Os sólidos típicos formados como resultado de transição de fase de fluidos petrolíferos incluem asfaltenos, parafinas, incrustações inorgânicas e hidratos de gás. O foco deste trabalho estará dirigido ao estudo específico do asfaltenos e das parafinas, tanto em fenômenos de precipitação como de emulsificação. Os asfaltenos são a fração mais pesada do petróleo, normalmente solúveis em solventes aromáticos e insolúvel em parafínicos, formados por condensados de aromáticos, heteroátomos e cadeias alquílicas, que conferem a estes compostos propriedades de agregação e de atividade superficial que são amplamente investigadas (DEMIRBAS, 2002). As parafinas, por outro lado, são compostos saturados de alta massa molar, normalmente n-alcenos, de interesse em reservatórios *offshore* onde as temperaturas são menores que aquelas de solidificação destes compostos (ABDEL-RAOUF, 2011).

As interações de asfaltenos e parafinas no petróleo implicam processos sinérgicos onde o estado de agregação e solvatação de cada um destes compostos têm influência compartilhada (DÍAZ et al., 2011; LI, FIROOZABADI, 2010a; MULLINS, 2010; PUNNAPALA, VARGAS, 2013). Os mecanismos de interação entre estes compostos, mesmo após de anos de pesquisa, encontram-se em discussão a nível fundamental (HAJI-AKBARI et al., 2015; VILAS BÔAS FÁVERO et al., 2016) onde tanto as interações quanto as propriedades dos asfaltenos obtidos continuam sendo objeto de discussão.

Neste sentido, o presente trabalho pretende indagar e estudar a influencia de parafinas na precipitação de asfaltenos, especialmente para óleos Brasileiros, desde variações composicionais do petróleo que poderiam alterar o grau de solvência do petróleo aos asfaltenos presentes. Este trabalho esforça-se também em identificar a relação entre os fenômenos de precipitação de asfaltenos e formação de emulsões, enquanto varia-se o conteúdo e tipo de parafinas como constituinte do petróleo. Além disso, são avaliados os comportamentos interfaciais e de transição de fase mediante análises experimentais e modelagem termodinâmica, para assim complementar as fenomenologias observadas. O conhecimento do comportamento de fases, influências composicionais e operacionais são necessários para garantir o correto desenvolvimento dos diferentes sistemas de produção e processamento de petróleo.

1.1 Objetivos

Foram estabelecidos como objetivos deste trabalho os os descritos a seguir:

Objetivo Geral:

- Estudar o efeito da inclusão de diferentes parafinas na solvência e precipitação de asfaltenos e estabilidade de emulsões em petróleos brasileiros

Objetivos específicos:

- Identificar o efeito de parafinas como constituinte de petróleo na solubilidade e precipitação de asfaltenos.
- Modelar o petróleo modificado com parafinas através de correlações termodinâmicas e modelos de solubilidade de asfaltenos.
- Estudar experimentalmente a influência composicional de parafinas com diferente arranjo molecular no diagrama de fase e estabilidade de emulsões petróleo-água.
- Integrar as análises e modelos de precipitação de asfaltenos ao estudo de estabilidade de emulsões.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta secção são apresentados os fundamentos teóricos disponíveis na literatura sobre precipitação de asfaltenos e estabilidade de emulsões de petróleo e água. São desenvolvidos conceitos da caracterização do petróleo e seus constituintes, comportamento de fases, estados de agregação e estabilidade de sistemas emulsionados óleo-água.

2.1 Características do petróleo

O petróleo pode ser definido como uma mistura de hidrocarbonetos de origem natural, geralmente em estado líquido, que incluem componentes de enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais e outros compostos. Os maiores constituintes do petróleo são hidrocarbonetos, arranjados numa variedade de estruturas químicas que conferem ao petróleo as suas propriedades gerais (ANCHEYTA, 2013)

Entre os compostos do petróleo, os hidrocarbonetos mais simples são um grupo de compostos lineares ou ramificados saturados definidos como parafinas. Estes compostos vão desde o metano do gás natural, até líquidos que são refinados como gasolinas ou parafinas cristalinas de maior massa molar. Hidrocarbonetos cíclicos também estão presentes com diferente nível de substituição e aromaticidade. Compostos cíclicos saturados são denominados naftenos, incluídos na nafta ou frações mais pesadas, enquanto os aromáticos são definidos pela presença de benzeno em diferentes estruturas, desde os solventes básicos utilizados na petroquímica até agregados policíclicos como os asfaltenos e resinas. Os compostos que não são hidrocarbonetos no petróleo são normalmente derivados orgânicos do nitrogênio, oxigênio, enxofre, e metais como vanádio e níquel (SPEIGHT, 2014).

Várias classificações estão disponíveis na literatura para o petróleo baseadas nas propriedades do óleo cru, propriedades dos destilados, estrutura química, origem, dentre outras. Operacionalmente, a densidade ou a viscosidade do petróleo é utilizada como classificação direta, a densidade API divide os óleos em leves ou pesados, enquanto mais alta a gravidade API, mais leve o petróleo. A densidade e a gravidade API ou $^{\circ}API$ se encontram relacionadas de acordo à equação 2.1, onde GE é a gravidade específica do petróleo. Na Tabela 2.1 é apresentada a classificação geral dos petróleos segundo as propriedades físicas (ANCHEYTA, 2013).

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{GE} - 131,5 \text{ a } 60^{\circ}F \quad (2.1)$$

Tabela 2.1 Classificação típica de petróleos

Classificação	$^{\circ}API$	Viscosidade (cp a 15 $^{\circ}C$)
Leves	> 20	< 100
Pesados	10-20	100 – 100.000
Extrapesados	< 10	> 100.000
Betumem	< 10	> 100.000

Em nível químico os compostos leves são facilmente identificados no petróleo, enquanto existe grande diversidade de compostos, isômeros e agregados na medida em que o ponto de ebulição aumenta, o que faz pouco prática a identificação individual de componentes. Neste sentido, são agrupados compostos ou espécies químicas de acordo as propriedades comuns. Técnicas de separação permitem isolar diferentes grupos de compostos na composição petróleo, tais procedimentos são fundamentados nas diferenças de propriedades de cada grupo. Um agrupamento típico está baseado na composição de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos.

Os compostos saturados e aromáticos têm estrutura química e propriedades físicas definidas. Os saturados são compostos não polares e compreendem alcanos normais (n-parafinas), alcanos alquilados ou ramificados (isoparafinas) e cicloalcanos, normalmente conhecidos como naftenos. Os saturados são a única e maior fonte de ceras parafínicas do petróleo, que são normalmente classificadas como ceras parafínicas ou microparafinas. As parafinas são umas das principais fontes de depósitos sólidos na produção petrolífera (ABDEL-RAOUF, 2011).

Os aromáticos são compostos que contêm um ou mais anéis aromáticos, sendo desta maneira diferentes física e quimicamente das parafinas. Os aromáticos podem estar ligados com naftenos substituídos ou com cadeias parafínicas alquiladas.

Os outros compostos do petróleo como as resinas e asfaltenos têm uma definição procedimental, pois são compostos sem uma estrutura química genérica definida. Desde uma visão química, os asfaltenos são compostos de moléculas policíclicas, normalmente associadas à fração do petróleo insolúvel em solventes parafínicos leves, como n-pentano ou n-heptano, numa diluição de 40 partes de parafina por 1 de óleo cru, e que pode se

redissolver em tolueno. Este procedimento é típico da separação dos constituintes do petróleo em saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, denominado SARA, apresentado na Figura 2.1.

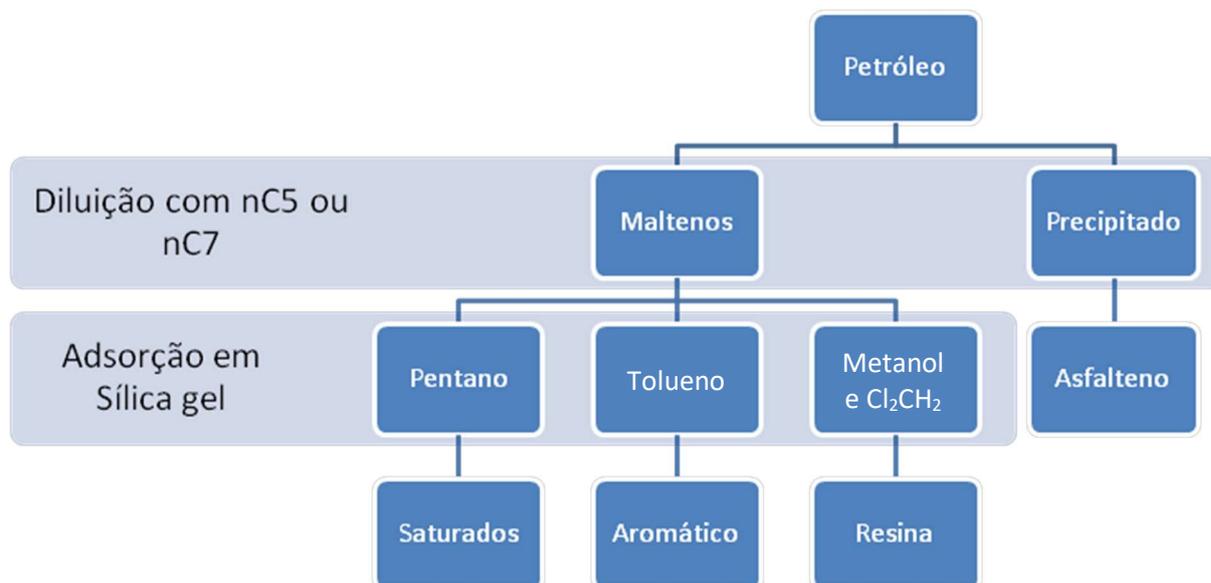


Figura 2.1 Diagrama de separação da análise SARA .

(adaptação ABDEL-RAOUF, 2011).

Os asfaltenos são reconhecidos por conter espécies polares, com alto conteúdo de heteroátomos (V, Ni, S, O) e formar agregados entre eles. Estas características conferem aos asfaltenos propriedades reológicas, superficiais, e comportamento de fases de interesse para o desenvolvimento geral da produção de petróleo.

Assim como os asfaltenos tem uma definição procedimental, da mesma maneira são definidas as resinas. Existem pelo menos duas aproximações na definição delas, uma é o material que precipita com adição de propano, mas não com heptano. A ideia geral é que as resinas são solúveis em n-parafinas de alta massa molar, e insolúveis em parafinas de baixa massa molar. As resinas podem ser definidas também como os compostos mais polares e aromáticos presentes em óleos crus desasfaltados (SPEIGHT, 2014).

2.2 Asfaltenos

De acordo com Demirbas (2002), a definição clássica dos asfaltenos está baseada nas propriedades de dissolução do resíduo de petróleo em diferentes solventes. De uma forma

ampla, os asfaltenos são identificados como a fração insolúvel em n-pentano ou n-heptano e solúvel em aromáticos como benzeno ou tolueno.

Os asfaltenos são constituintes do asfalto, solúveis em dissulfeto de carbono e insolúvel em naftas parafínicas. O asfalto é uma mistura complexa de hidrocarbonetos que pode ser separado em duas frações principais, os asfaltenos e os maltenos. Os maltenos permanecem em solução quando são diluídos em solventes parafínicos lineares e saturados (n-alcenos) como n-heptano ou n-pentano. Os principais compostos dos asfaltenos e maltenos são (ANCHEYTA et al., 2010; DEMIRBAŞ, 2002):

- condensados aromáticos acima de C30 com substituição alquílica.
- sulfetos na forma de anéis benzotiofênicos e nitrogênio em forma de pirrol e piridina.
- cetonas, fenóis e ácidos carboxílicos.
- metais como níquel e vanádio formando complexos com átomos de nitrogênio em anéis porfirínicos.

Os maltenos estão formados por:

- moléculas semelhantes aos asfaltenos, mas de menor massa molar, conhecidas como resinas.
- heteroátomos como O, S, N não sempre associados a moléculas aromáticas.
- moléculas saturadas e insaturadas com diferentes níveis de substituição e ciclização.

Estruturalmente os asfaltenos são sistemas poliaromáticos condensados com diferente substituição de cadeias alquílicas. Normalmente a quantidade de anéis aromáticos presentes em cada sistema varia de seis até quinze, com teores de heteroátomos que vão desde 0,3 até 5 % (m/m) de oxigênio; 0,3 até 10 % (m/m) de enxofre; 0,6 até 3 % (m/m) de nitrogênio e vanádio e níquel como complexos de porfirinas. (DEMIRBAŞ, 2002). Nas Tabelas 2.2 e 2.3 são apresentadas as composições típicas de asfaltenos de petróleos de diferentes procedências.

A análise elementar dos asfaltenos pode variar com o solvente utilizado para a sua separação. Sendo insolúveis em diferentes solventes parafínicos como n-pentano, n-hexano ou n-heptano, a quantidade de compostos insolúveis em cada um destes solventes varia

dependendo do nível de afinidade intermolecular. É esperado que em solventes mais leves a quantidade de asfaltenos que precipitam seja maior, associado com a precipitação de resinas (ANCHEYTA, 2016). Devido a isso, os asfaltenos normalmente são precipitados do petróleo utilizando n-heptano, se são utilizadas parafinas mais leves normalmente há a precipitação de maior quantidade de compostos com maior diversidade em estruturas química (ANDERSEN, 1994).

Tabela 2.2 Conteúdo de asfaltenos e resinas em vários petróleos.

Petróleo	°API	Resina %m	Asfalteno %m	Asfalteno/Resina
Canadá, Atabasca	8,3	14,0	15,0	1,07
Venezuela, Boscan	10,2	29,4	17,2	0,59
Canadá, Cold Lake	10,2	25,0	13,0	0,52
México, Panucon	11,7	26,0	12,5	0,48
EUA, Baxterville	16,0	8,9	17,2	1,93
Rússia, Kaluga	16,7	20,0	0,5	0,03
EUA, Hould	19,7	12,0	0,5	0,04
Brasil, Campos	19,7	21,6	2,8	0,13
EUA, Huntington Beach	26,2	19,0	4,0	0,21
Canadá, Alberta	29,0	8,5	5,3	0,62
EUA, Brookhaven	30,6	4,6	1,7	0,37
Rússia, Balachany	31,7	6,0	0,5	0,08
Rússia, Bibi-Eibat	32,1	9,0	0,3	0,03
Rússia, Dossor	32,6	2,5	0,0	0,00
Rússia, Surachany	35,0	4,0	0,0	0,00
EUA, Mexia	36,0	5,0	1,3	0,26
Iraque, Kirkuk	36,1	15,5	1,3	0,08
México, Tecoaminocan	36,7	8,8	1,5	0,17
México, Isthmus	37,8	8,1	1,3	0,16
EUA, Ok. City	38,0	5,0	0,1	0,02
EUA, Tonkawa	40,8	2,5	0,2	0,08
França, Lagrave	43,0	7,5	4,0	0,53
EUA, Rodesa	43,8	3,5	0,0	0,00
Argélia, Hassi Messaoud	45,0	3,3	0,2	0,06
EUA, Davenport	46,3	1,3	0,0	0,00

Fonte: Demirbaş (2002).

Pode-se observar na Tabela 2.2 que o teor de asfaltenos aumenta tipicamente para óleos pesados, com API menor a 20. Para óleos leves a presença de asfaltenos é menor, porém segue sendo significativa para considerações de garantia de escoamento e processamento.

Tabela 2.3 Composição elementar de asfaltenos de diferentes fontes no mundo.

Conteúdo Elementar (% m/m)	Canadá	Irã	Kuwait	Venezuela
Carbono	79,0 - 88,7	83,7	81,6 - 82,4	81,1 - 84,7
Hidrogênio	6,9 - 11,1	7,8	7,8 - 8,1	7,8 - 8,3
Nitrogênio	0,7 - 2,8	1,7	0,6 - 1,7	0,2 - 2,0
Enxofre	0,3 - 8,1	5,8	7,4 - 8,0	2,7 - 6,9
Oxigênio	0,4 - 3,9	1	0,6 - 1,8	1,0 - 4,2
Relação H/C	0,98 - 1,56	1,19	1,14 - 1,19	1,13 - 1,19
Relação N/C	0,007 - 0,029	0,0017	0,008 - 0,017	0,002 - 0,02
Relação S/C	0,001 - 0,038	0,026	0,034 - 0,039	0,012 - 0,032
Relação O/C	0,004 - 0,037	0,009	0,005 - 0,017	0,013 - 0,039

Fonte: Speight (1999).

2.2.1 Estrutura molecular dos asfaltenos

As análises atômicas e elementares disponíveis na literatura (AKBARZADEH et al., 2007) tinham suportado a proposta de dois principais tipos de estrutura dos asfaltenos que são consistentes com as diferentes técnicas analíticas utilizadas. A primeira delas é um tipo de arranjo molecular denominado “arquipélago”, mostrando na Figura 2.2, onde diferentes estruturas aromáticas diferenciadas são ligadas através de cadeias alquílicas. A segunda são as estruturas tipo “ilha” ou “continental”, onde existe um núcleo poliaromático condensado central, substituído por grupamentos alquílicos na periferia, representado na Figura 2.3 (FORTE e TAYLOR, 2015).

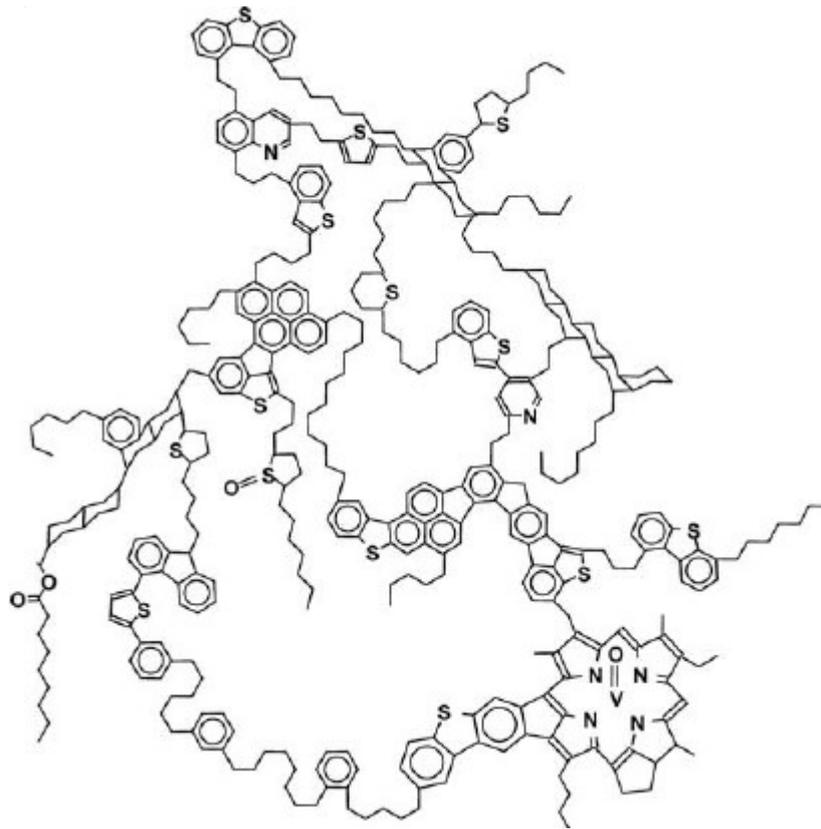


Figura 2.2 Modelo de asfalteno tipo arquipélago.

Fonte: STRAUSZ et al (1992).

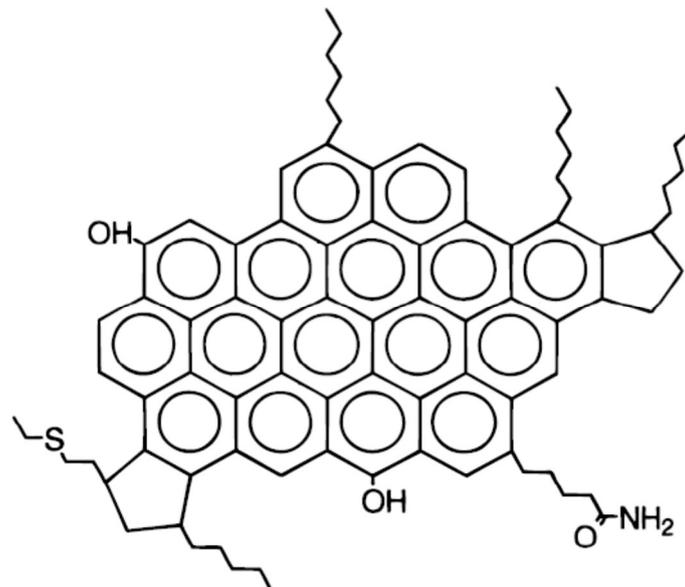


Figura 2.3 Modelo de asfalteno tipo ilha.

Fonte: Tharanivasan (2012).

As estruturas e propostas propostas para a identificação dos asfaltenos têm sido variadas ao longo do tempo, com o melhoramento das técnicas analíticas. A classificação por solubilidade dos asfaltenos inclui uma ampla faixa de estruturas moleculares, tornando impossível identificar uma única estrutura química. Uma das principais limitações na proposta de uma estrutura molecular é a correspondência do modelo com a massa molar possível dos asfaltenos. Os autores que suportam tanto as propostas moleculares tipo ilha como arquipélago, reconhecem a dificuldade de associar os resultados obtidos com as massas molares observadas. (AKBARZADEH et al., 2007; GAWRYS et al., 2003; STRAUSZ et al., 1999; STRAUSZ et al., 2002).

As propriedades de agregação dos asfaltenos têm alta incidência nas observações de massa molar e estruturas propostas. A polaridade conferida pelos heteroátomos presentes nos asfaltenos induz a agregação das moléculas, fazendo com que se associem umas com as outras; enquanto as cadeias alquílicas não polares se repelem entre elas. Na atualidade, são reconhecidos propriedades dos asfaltenos, valores de massa molar e composição química que permitem a proposta de um modelo molecular mais correto, na Tabela 2.4 são apresentadas as variações mais relevantes no conhecimento dos asfaltenos nos últimos vinte anos (MULLINS, 2010).

Uma estrutura molecular do tipo ilha tinha sido identificada pelo modelo de Yen-Mullins (MULLINS, 2010) que atende às propriedades de agregação e massa molar observados. A estrutura principal ou unitária dos asfaltenos está representada por um hidrocarboneto poliaromático (HPA), com substituintes alquílicos de tipo naftênicos ou parafínicos e heteroátomos em forma de pirróis, tióis e porfirinas, apresentado na Figura 2.4. Estas estruturas podem associar-se na forma de "nanoagregados" a baixas concentrações (~100 mg/L) onde os HPA são acoplados de maneira desordenada no núcleo do agregado, sendo tipicamente acumulados aproximadamente 6 estruturas. O exterior do nanoagregado está dominado por cadeias alquílicas. Os nanoagregados podem associar-se da mesma maneira e formar aglomerados ou *clusters*, ao aumentar a concentração de asfalto até aproximadamente 3 g/L. O número de nanoagregados presentes nos aglomerados são tipicamente oito. Na Figura 2.4 apresenta-se o modelo e as estruturas de suas formas de agregação.

Tabela 2.4 Avanços na ciência dos asfaltenos nas últimas décadas.

Problema	Faixa de valores até 1998	Valores em 2009	Faixa de valores em 2009
Massa molar dos asfaltenos	Menos de 1000 até 10^{12} Da	750 Da	400 - 1000 Da
Número de HPA numa molécula de asfalteno	1 - 20	1 dominante	Pequena fração mássica com no mínimo 2 sistemas de anéis
Número de anéis fusionados por HPA	2 - 20	7	4 - 10
Número de agregação dos nanoagregados	10 - 100	< 10	4 - 10
Concentração crítica de nanoagregados	50 mg/L até 5 g/L	100 mg/L	50 - 150 mg/L
Concentração de formação de agregados <i>clusters</i>	Desconhecido	~3 g/L	2 - 5 g/L
Tamanho do agregado <i>cluster</i>	Desconhecido	6 nm para agregados pequenos	
Rol das resinas nos nanoagregados de asfaltenos	Não necessárias	~15% dos nanoagregados de petróleo são resinas; resina não surfactante	
Relação do nanoagregados e agregados <i>cluster</i>	Desconhecido	Os agregados são constituídos de nanoagregados	

Fonte: Mullins (2010).

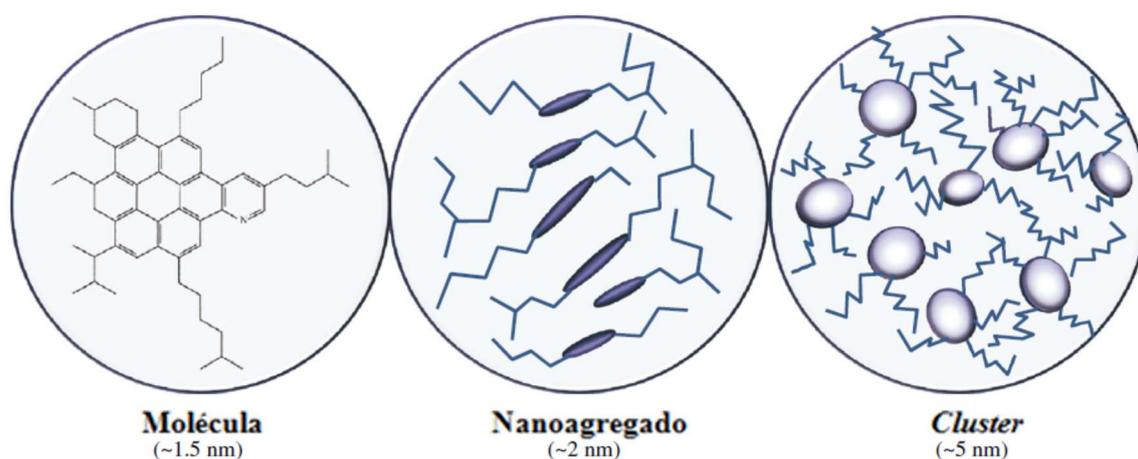


Figura 2.4 Representação da agregação dos asfaltenos.

Fonte: Adaptação de Mullins (2010).

Os asfaltenos são uma classe de composto definido por solubilidade, existem em solução por um equilíbrio entre forças atrativas e repulsivas entre os mesmos asfaltenos e os outros compostos do petróleo. Neste sentido, o comportamento e agregação dos asfaltenos dependem em grande medida da relação com os outros compostos do petróleo, especialmente aqueles que podam interagir com os asfaltenos e mantê-los em solução.

Com o aumento da concentração dos asfaltenos, o tamanho dos agregados aumenta podendo precipitar como resíduos sólidos. Estas relações de estabilidade ou precipitação dos asfalteno e a sua relação com os demais compostos no petróleo não esta totalmente esclarecida. Variações na pressão, na temperatura e na composição são responsáveis pela variação da agregação dos asfaltenos, promovendo a sua precipitação (CHAISOONTORNYOTIN et al., 2016; HAJI-AKBARI et al., 2015).

2.2.2 Agregação e solvatação de asfaltenos

As propriedades dos asfaltenos presentes no petróleo evidenciam a associação deles em meios orgânicos, porém a relação entre os asfaltenos e demais compostos do petróleo não está totalmente explicada. Mullins (2010) descreve como o campo de forças inter e intramoleculares influenciam na estabilidade dos asfaltenos. Neste trabalho mostra-se como as forças intermoleculares dos núcleos de HPA são fundamentais para a organização dos asfaltenos no meio, sendo responsáveis pela agregação e estabilização dos asfaltenos em solução no petróleo.

Dada a definição dos asfalteno como classe de solubilidade, os asfaltenos encontram-se num equilíbrio entre forças atrativas e repulsivas com relação ao meio solvente. Se as forças entre os HPA fossem muito grandes, os asfaltenos não seriam solúveis em meios aromáticos, enquanto se fossem muito pequenas, ou as forças repulsivas maiores, eles se solubilizariam em solventes parafínicos.

Este modelo de estabilidade dos asfaltenos encontra-se dentro dos mecanismos que tentam descrever a estabilidade do asfalteno em solução. Há dois mecanismos principais que explicam a estabilidade do asfalteno (FORTE e TAYLOR, 2015). O primeiro deles pretende modelar o comportamento dos asfaltenos a partir da natureza coloidal, onde os asfaltenos se encontram dispersos na matriz do óleo em forma de agregados, estabilizados por compostos estruturalmente semelhantes como as resinas, que possuem uma solubilidade ligeiramente maior pelo resto do petróleo.

Este modelo tinha sido utilizado por diferentes autores na descrição da solubilidade, agregação e precipitação dos asfaltenos. Neste caso, a precipitação é assumida como a perda dos efeitos de estabilização das resinas, graças às forças entre asfaltenos-asfaltenos e resinas-asfaltenos (PFEIFFER e SAAL, 1940). Tal modelo é aceito com certa controvérsia, pois recentes estudos demonstram que os modelos coloidais apresentam pouca evidência de parâmetros miscelares característicos, como a concentração micelar crítica (PUNNAPALA e VARGAS, 2013).

Uma segunda descrição é baseada em uma visão mais geral em nível molecular, onde os asfaltenos são considerados como uma espécie química dissolvida e não suspensa como coloide. Neste sentido, a precipitação dos asfaltenos é entendida como o resultado de um processo de separação de fases e não devido a características estruturais do sistema. O primeiro referenciado deste tipo é o modelo de Hirschberg e colaboradores onde o óleo cru é tratado como uma mistura de pseudocomponentes, dentre os quais: asfalto (asfaleno+resina) e solvente; ou asfaleno, resina e solvente (HIRSCHBERG et al., 1984). A agregação dos asfaltenos é concebida como produto de relações entre moléculas dos próprios asfaltenos e a associação cruzada com outros compostos que poderiam prevenir a formação de agregados e estabilizar os asfaltenos (LI e FIROOZABADI, 2010b).

2.3 Precipitação de asfaltenos

A garantia de escoamento e prevenção de acúmulos de resíduos sólidos em todos os estágios da produção petrolífera são um dos principais desafios da indústria petrolífera. Resíduos sólidos inorgânicos, parafinas e asfaltenos costumam ser os principais materiais que se acumulam em linhas de produção, de transporte, tanques e até no mesmo reservatório. Em operações de processamento e refino, os asfaltenos tem influencia em processos de tratamento inicial, desalgação, afetação na disponibilidade de tanques, e comprometem o rendimento de catalizadores e unidades de conversão média e profunda.

As parafinas de alta massa molar têm um comportamento de fases altamente dependente da temperatura. Quando a temperatura é menor que a temperatura de cristalização das parafinas, precipitam ou formam sólidos (tipo géis). De diferente maneira do que as parafinas, a precipitação dos asfaltenos não está limitada à temperatura, e tem maior dependência às variações de pressão e de composição (PEDERSEN et al., 2010b).

Tanto como nas controvérsias sobre o estado de agregação e solvatação dos asfaltenos no petróleo, como até sua definição como composto baseado numa classe de solubilidade, existem também controvérsias na consideração física da fase precipitada. Alguns autores consideram os precipitados como sólidos e outros como líquidos não cristalinos de alta viscosidade. Da mesma maneira, a reversibilidade do processo de precipitação de asfaltenos também é objeto de discussão, geralmente pensado como um processo que é reversível em função da pressão, enquanto alguns discordam da reversibilidade em termos da temperatura e da composição (FORTE e TAYLOR, 2015).

Considerando o comportamento dos asfaltenos baseado nos critérios de equilíbrio de fases clássicos, considerando-o uma fase líquida não cristalina com alta viscosidade ao precipitar, pode ser analisada a separação do petróleo nas possíveis fases gás-óleo-asfaltenos. Para uma composição fixa, a solubilidade dos asfaltenos diminui ao diminuir a pressão. A pressões superiores à pressão de bolha, o petróleo está subsaturado e os asfaltenos precipitam até alcançar a pressão de bolha. Neste ponto gás leve é liberado e então, por serem compostos que não solubilizam de boa maneira os asfaltenos, estes são dissolvidos novamente na fase líquida do petróleo. Este comportamento é apresentado na Figura 2.5 (AKBARZADEH et al., 2007; PEDERSEN et al., 2014). A pressão mínima na qual o asfalto é dissolvido é denominada pressão mínima de início da precipitação de asfaltenos (*lower asphaltene onset pressure, LAOP*).

O incremento da pressão a partir da pressão de bolha também dissolve os asfaltenos. Como as parafinas não solubilizam asfaltenos, a solubilidade dos asfaltenos nas parafinas aumentará com aumento da pressão. Se a pressão é suficientemente alta, os asfaltenos são dissolvidos totalmente e este ponto é conhecido como o limite superior para o início da precipitação dos asfaltenos (*upper asphaltene onset pressure, UAOP*). Na Figura 2.6 é apresentado um diagrama típico da precipitação de asfaltenos numa faixa em torno da pressão de bolha.

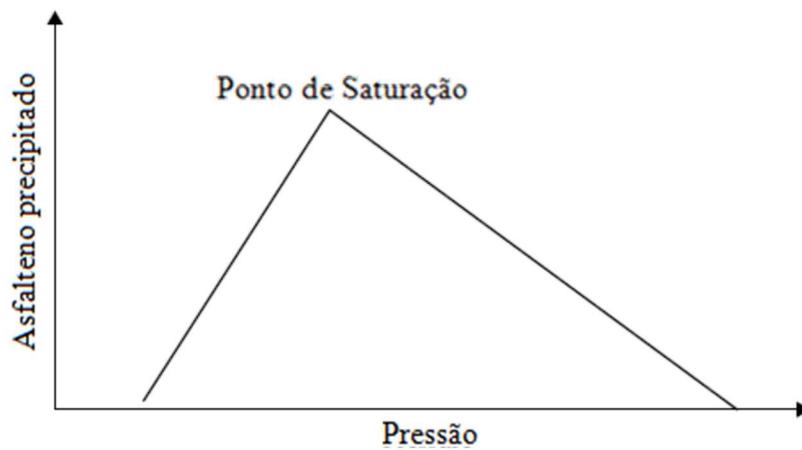


Figura 2.5 Dependência da precipitação dos asfaltenos com a pressão.

Fonte: Adaptação de Pedersen et al. (2010b).

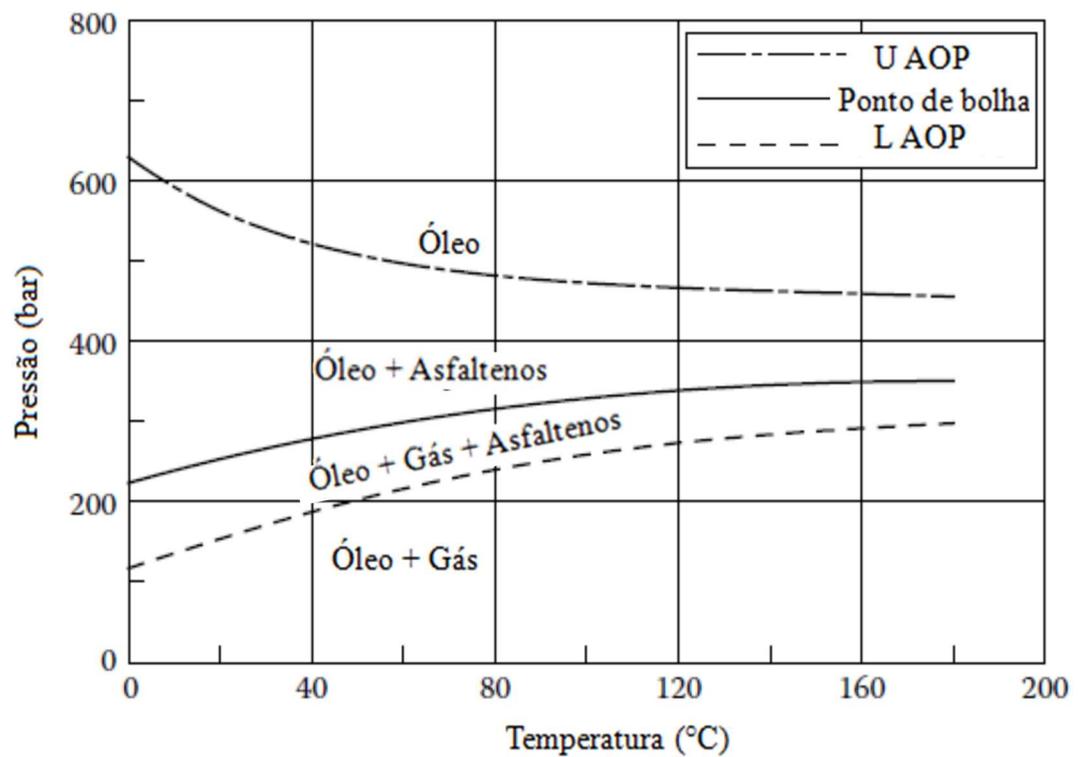


Figura 2.6 Gráfico dos limites de pressão para o início da precipitação de asfaltenos

Fonte: Adaptação de Pedersen et al. (2010b).

2.3.1 Modelos de precipitação de asfaltenos

Os principais modelos para o comportamento de fases envolvendo asfaltenos são apresentados a seguir nesta subsecção.

2.3.1.1 Teoria reticular de fluidos

Uma aproximação clássica para a modelagem do comportamento de fase dos asfaltenos tinha sido a utilização de modelos de polímeros, em particular teoria reticular de fluidos. Uma das metodologias mais comuns na literatura é a combinação da teoria de polímeros-soluções de Flory-Huggins com a teoria de soluções regulares de Scatchard-Hildebrand (CHRISTIAN, 1971; FLORY, 1942; HUGGINS, 1941). Nesta teoria é realizada a aproximação do petróleo em dois pseudocomponentes, onde o solvente é o petróleo e o polímero os asfaltenos. Neste modelo o sistema é caracterizado pelos volumes molares e parâmetros de solubilidade de cada componente, sendo estimada a solubilidade dos asfaltenos em solução pela avaliação da energia livre de Gibbs de mistura como segue:

$$\Delta G_{mis} = RT \left[n_s \ln \phi_s + n_a \ln \phi_a + n_s \phi_a \frac{v_s}{RT} (\delta_a - \delta_s)^2 \right] \quad (2.2)$$

onde, ΔG é a energia livre de Gibbs da mistura, n o número de mols, Φ a fração volumétrica, δ o parâmetro de solubilidade e R e T a constante de gases ideais e a temperatura absoluta respectivamente.

Uma forma de incluir o efeito da pressão para esta abordagem é através da combinação com equações de estado cúbicas para a modelagem do equilíbrio líquido-vapor (AGRAWAL et al., 2012). Normalmente são aplicadas as equações de estado para a predição da composição da fase líquida e logo aplicada a teoria de Flory-Huggins-Hildebrand.

Uma das aplicações desta metodologia tem sido desenvolvida por Akbarzadeh et al. (2005), onde foi generalizado um modelo baseado na Teoria de Soluções Regulares para representar a precipitação de asfaltenos. Este modelo utiliza as propriedades das frações SARA do petróleo, assim como a fração molar, volume molar e o parâmetro de solubilidade de cada grupo. Com esta aproximação conseguiu se descrever curvas de solubilidade de asfaltenos em petróleo ao ser diluídos com n-alcenos com %AAD menores a 1,6%.

Uma aproximação semelhante vai ser utilizada em este trabalho para a modelagem da precipitação de asfaltenos. Porém, são incluídas melhoras na representação da massa específica dos asfaltenos de acordo a trabalhos de Barrera et al. (2013). No caso da representação de asfaltenos, é utilizada uma distribuição de massa molar. Baseado nesta distribuição, Barrera (2013) consegue descrever valores de massa específica para os asfaltenos com desvios menores a 11 kg/m^3 .

O modelo baseado na teoria de soluções regulares tem sido aplicado para avaliar efeitos na composição de óleo, considerando variação na relação de resinas e asfaltenos no médio, conseguindo discenir na melhor maneira de representar distribuição de massa molares dos asfaltenos (YARRATON et al., 2007). Além disso, também se encontra reportado aplicações para o estudo de óleo vivo (THARANIVASAN et. al, 2011) mostrando efeitos na massa molar dos asfaltenos na pressão de precipitação, com variações de 5 MPa para cada 100 g/mol na massa molar do agregado. Também tem sido aplicado na mistura de óleos ((THARANIVASAN et. al, 2012) e na descrição da precipitação de asfaltenos de óleos craqueados térmica e hidrocraqueados (POWERS, 2016) com desvios médios absolutos em torno de 4,4 % (m/m) na precipitação de asfaltenos.

2.3.1.2 Equações de estado cúbicas

Mediante equações de estado são possíveis a descrição do comportamento de fase completo, e não limitado apenas à faixa de precipitação de asfaltenos. Normalmente são aplicadas equações de estado cúbicas, entre elas as equações de estado cúbicas com associação e teoria estatística associativa de fluidos na área de precipitação de asfaltenos.

A simplicidade e conhecimentos das equações cúbicas de estado (ECE) tinham influenciado na utilização em cálculos de equilíbrio envolvendo asfaltenos. A caracterização e agrupamento de compostos em pseudocomponentes, além do cálculo de propriedades pseudocríticas, são comuns nos cálculos de equilíbrio mediante ECE. A utilização de ECE com outras equações ou modelos também tinham sido utilizado por diferentes autores para melhorar o desempenho da estimativa do comportamento de fases em sistemas petrolíferos. Apesar da simplicidade das ECE, suas aplicações para sistemas envolvendo moléculas não simétricas e com campos de forças mais complexos limitam a precisão destas equações.

A motivação no uso de ECE em sistemas que se associam como resultado de interações direcionais, tipo ligações de hidrogênio na água, originou o desenvolvimento de

equações de estado combinadas, onde se incluem equações de estado cúbicas com parâmetros de associação. O procedimento de utilização é semelhante ao das ECE e os parâmetros de associação modelam de melhor maneira os fenômenos de autoassociação dos asfaltenos e entre outros compostos pesados. Estes tipos de equações são denominadas equações de estado cúbicas mais associação (*CPA, cubic plus association*) (LI e FIROOZABADI, 2010a, b; ZHANG, Xiaohong et al., 2012). Li e Firoozabadi, (2010a) conseguiram descrever comportamentos de precipitação de asfaleno em óleos vivos e recombinados utilizando CPA-EDE para considerar as interações entre as moléculas de asfaltenos. Com esta aproximação conseguem representar qualitativamente o comportamento do ponto de bolha e os limites superior e inferior de precipitação de asfaltenos para os óleos testados.

Como alternativa às aproximações anteriores, foram implementadas equações baseadas na teoria estatística de associação de fluidos SAFT (do inglês *Statistical Association Fluid Theory*). Nesta teoria são consideradas a possibilidade da não esfericidade das moléculas e também as associações direcionais entre elas. A principal hipótese é que as propriedades termodinâmicas do fluido podem ser estimadas a partir de um monômero de referência. Existem diferentes versões da teoria SAFT e uma das mais utilizadas é a denominada PC-SAFT (*Perturbed Chain Statistical Association Fluid Theory*), as variações entre os diferentes modelos depende das considerações estruturais e interações do fluido monomérico de referência (LI e FIROOZABADI, 2010b; PUNNAPALA e VARGAS, 2013). Normalmente tanto as CPE ECE como as equações baseadas em SAFT, requerem ao mínimo cinco parâmetros ajustáveis para a descrição das interações entre os compostos do petróleo e em especial os asfaltenos. Porém, avanços nas aplicações da PC-SAFT tem permitido simplificar o ajuste de parâmetros até só dois, melhorando o tempo computacional de cálculo sem comprometer as bases físicas dos fenômenos (LI e FIROOZABADI, 2010b; PUNNAPALA e VARGAS, 2013)

2.4 Emulsões e atividade superficial dos asfaltenos

Além das propriedades de agregação e solubilidade outorgadas pela aromaticidade e polaridade dos asfaltenos, estas características também outorgam atividade interfacial. Na produção petrolífera é uma situação comum e indesejada o tratamento de emulsões tipo água-óleo. Os asfaltenos e demais compostos presentes no petróleo têm incidência na estabilidade e complexidade destas emulsões (ROCHA et al., 2016).

As emulsões apresentam um problema na produção de petróleo, devido ao aumento de custos de bombeamento, corrosão de tubulações, redução do rendimento de equipamentos e obrigam à utilização de procedimentos adicionais. A presença de emulsões pode acontecer em todos os estágios da produção petrolífera, desde perfuração, produção, plantas de processamento, transporte, comercialização e refino (ABDEL-RAOUF, 2011).

As emulsões são definidas como sistemas coloidais onde gotas finas de um líquido são dispersas em outro, onde normalmente é imiscível. Dependendo da natureza da emulsão pode ser classificada como óleo em água O/W, água em óleo W/O ou emulsões mais complexas de óleo/água/óleo ou água/óleo/água (Figura 2.7).

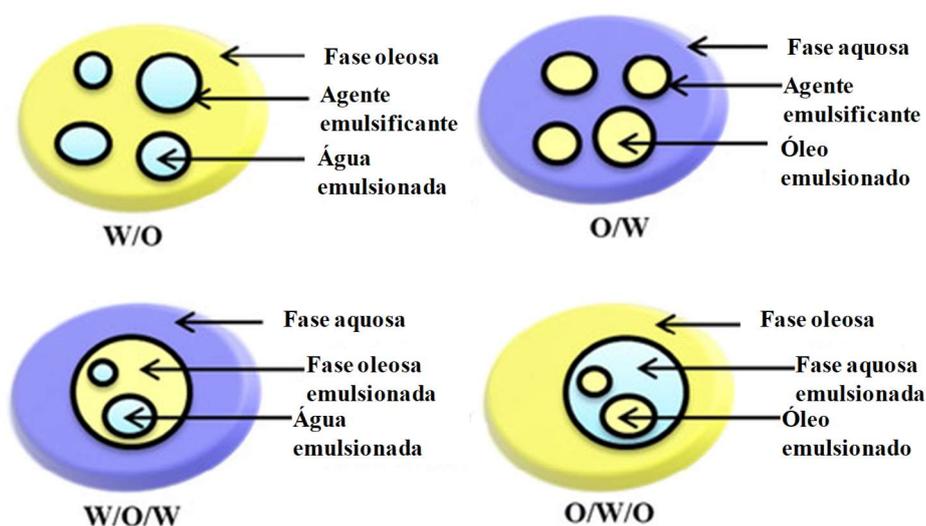


Figura 2.7 Representação de emulsões tipo óleo em água (O/W), água em óleo (W/O), água-óleo-água (W/O/W) e óleo-água-óleo (O/W/O).

Fonte: Adaptação de Bakry et al. (2016).

A formação de emulsões de óleo cru acontece quando o óleo e a água de formação, ou salmoura, são postos em contato uns com os outros, enquanto exista suficiente agitação e mistura além da presença de agentes emulsificantes naturais. Na produção de petróleo existem diferentes fontes de mistura, como bombas, restrições, válvulas, linhas de fluxo, dentre outros. Isto origina tamanhos de gotas emulsionadas que vão desde 1 μm até 1000 μm (LAKE et al., 2006).

Os agentes emulsificantes, suas quantidade e natureza, determinam em grande medida o tipo e a estabilidade da emulsão. Os compostos emulsificantes naturais do petróleo estão nas frações passadas, como asfaltenos, resinas, ácidos orgânicos e bases. A estrutura e composição química destes compostos conferem solubilidade parcial tanto na fase aquosa

como na fase oleosa. Esta solubilidade parcial permite a interação interfacial, por tanto estes compostos são denominados compostos ativos interfaciais, tendo características hidrofóbicas e hidrofílicas (TCHOUKOV et al., 2014).

Além destes compostos, os sólidos podem atuar como estabilizantes mecânicos. Os sólidos devem ser menores em tamanho que as gotas da emulsão, apresentar molhabilidade por ambos fluidos tais que possam se acumular na interfase entre eles. Os sólidos típicos encontrados no petróleo que contribuem para a formação de emulsões são partículas de argila, areia, asfaltenos e parafinas, produtos de corrosão, incrustações minerais e lamas de perfuração (ABDEL-RAOUF, 2011).

2.4.1 Estabilidade das emulsões

Do ponto de vista termodinâmico, as emulsões são sistemas instáveis com tendência a se separarem. No entanto, a maioria das emulsões apresentam estabilidade cinética, o que significa que o sistema pode permanecer emulsionado por longos períodos de tempo. Quanto maior seja esse período, maior a estabilidade da emulsão. Esta estabilidade cinética é consequência da formação de gotas de pequeno tamanho, além da formação de um recobrimento interfacial pelos agentes emulsificantes ou estabilizantes (LAKE et al., 2006). Os agentes estabilizantes inibem os mecanismos da separação da emulsão, a saber: a floculação, sedimentação, coalescência e separação de fases. A floculação é o agrupamento de gotas de água sem variação na área superficial; a sedimentação envolve o assentamento por diferença de densidade e a coalescência implica a fusão das gotas, até finalmente ocorrer a separação de fases. Estes mecanismos são representados na Figura 2.8.

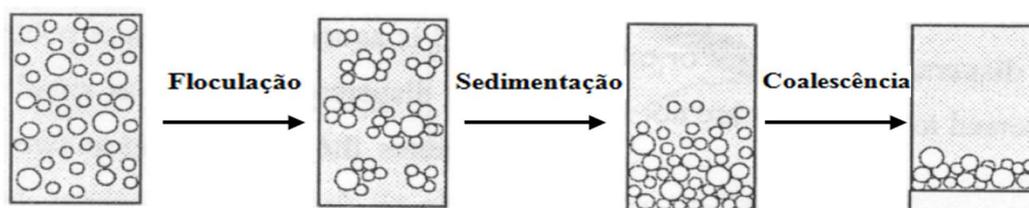


Figura 2.8 Representação dos mecanismos de separação de emulsões

Fonte: Adaptação de Abdel-Raouf, (2011).

As propriedades do recobrimento estabilizante da interfase da emulsão, dependem altamente do tipo de óleo cru, composição e pH da água, temperatura, o tempo de contato ou envelhecimento, e concentração dos compostos polares no petróleo.

Neste sentido, o estado de agregação dos compostos polares no petróleo tem uma relação direta com a formação e a estabilidade das emulsões. Diferentes estudos demonstram a influência das interações dos asfaltenos e das resinas nas emulsões, assim como a natureza do óleo cru, e mostram como as emulsões são mais estáveis quando os asfaltenos do petróleo encontram-se perto da composição de precipitação incipiente. Desta maneira, expõem como o mecanismo de estabilização da emulsão depende amplamente do estado e da solubilidade dos asfaltenos (MCLEAN e KILPATRICK, 1997a; MOURAILLE et al., 1998; SULLIVAN et al., 2007).

Nas últimas décadas tem sido realizado esforços para a melhor compreensão da influência de cada um dos componentes do petróleo na formação de emulsões. Os principais estudos de efeitos isolados de cada um dos compostos presentes no óleo cru na formação de emulsões foram realizados com óleos modelo, para identificar individualmente a influência de cada grupo de compostos típicos na estabilização das emulsões.

Diferentes autores expõem a influência do teor de asfaltenos na formação e estabilização de emulsões, no trabalho de Bobra, (1991) fica demonstrado como os agentes emulsificantes, a saber resinas, asfaltenos e saturados, devem estar finamente divididos para actuar como agentes inetrfaciais, ademais é precisa uma quantidade nominal de asfaltenos de ao mínimo 0,03 g/mL para producir emulsiones. McLean e Kilpatric, (1997 a, b) expõem a influência do estado de solubilização dos asfaltenos no meio na estabilidade das emulsões, em soluções modelo observam que as emulsões são mais estáveis para relações resina/aromáticos ≤ 1 , e em especial observam maior estabilidade para emulsões modelo com óleos perto do *onset* de precipitação de asfaltenos. Em trabalhos mais recentes, Zhang et al. (2016) faz uma descrição inetrfacial em termos de viscoelasticidade superficial e tensão inetrfacial de emulsões contendo só asfaltenos, resinas ou parafinas. É observada a necessidade de asfaltenos para gerar condições interfaciales que permitam estabilizar emulsões, só com 0,5 % (m/m) de asfaltenos são atingidos maiores valores de viscoelasticidade e menores de tensão interfacial óleo/água que sistemas com 5 % (m/m) de resinas ou parafinas. Estabelece-se assim como necessária a presença dos asfaltenos para a formação de emulsões estáveis e se reconhecem como os compostos de maior atividade interfacial. Existem compilações das diferentes relações entre os compostos do petróleo e as emulsões formadas (LEE, 1999).

A estabilidade dada pelos asfaltenos às emulsões ocorre devido ao recobrimento das gotas de água por uma capa de asfaltenos, outorgando a cada gota uma capa de baixa dissociação de compostos orgânicos polares de alta massa molar. Isto evita a coalescência das gotas e estabiliza a emulsão. A partir destas condições, os asfaltenos permanecem no seio do petróleo ou migram até a interface óleo-água.

No estudo de Sullivan (2007), o caráter parafínico/aromático de petróleos sintéticos foi variado e relacionado com a estabilidade das emulsões. Foi demonstrado também que o máximo da estabilidade das emulsões se atinge perto do início (*onset*) de precipitação dos asfaltenos. Isto coincide com os estudos de McLean e colaboradores (1997 b) previamente comentado, onde se reconhece uma faixa de parafinidade média no óleo onde a emulsão alcança o máximo de estabilidade e coincide com o início da precipitação dos asfaltenos. Se a parafinidade do meio aumenta, os agregados dos asfaltenos são maiores, então não são interfacialmente ativos; além disso se a aromaticidade do meio aumenta, o asfalteno é solubilizado majoritariamente na fase do petróleo diminuindo a estabilização da interface. Isto é representado ilustrativamente na Figura 2.9, onde se apresentam diferentes interfaces variando a natureza parafínica desde menor (a) até maior (c) do óleo.

Desta maneira, fica estabelecida uma relação direta entre o estado de agregação dos asfaltenos e o comportamento da emulsão. A solvatação dos asfaltenos depende tanto da natureza do meio, assim como do tipo de resina. Nos mesmos trabalhos de McLean e em alguns outros (MOURAILLE et al., 1998; ZHANG, Juan et al., 2016) se expõe a pouca capacidade de emulsificação de resinas e parafinas, isto devido ao menor tamanho com relação aos asfaltenos e ao caráter hidrofóbico respectivamente. Mais os efeitos combinados destes compostos junto aos asfaltenos contribuiriam à estabilização das emulsões.

Particularmente, as resinas contribuem à solvatação e para a estabilização dos asfaltenos em solução. Além disso, se o caráter parafínico do meio aumenta consideravelmente, as parafinas poderiam se agregar e precipitar como particulado fino, que pode atuar como tensoativo (MCLEAN e KILPATRICK, 1997a). A aromaticidade da resina, funcionalidade dos asfaltenos e a caracterização da relação R/A resina-aromáticos do petróleo, oferece informação do possível comportamento da emulsão e sua relação com afetações composicionais no meio.

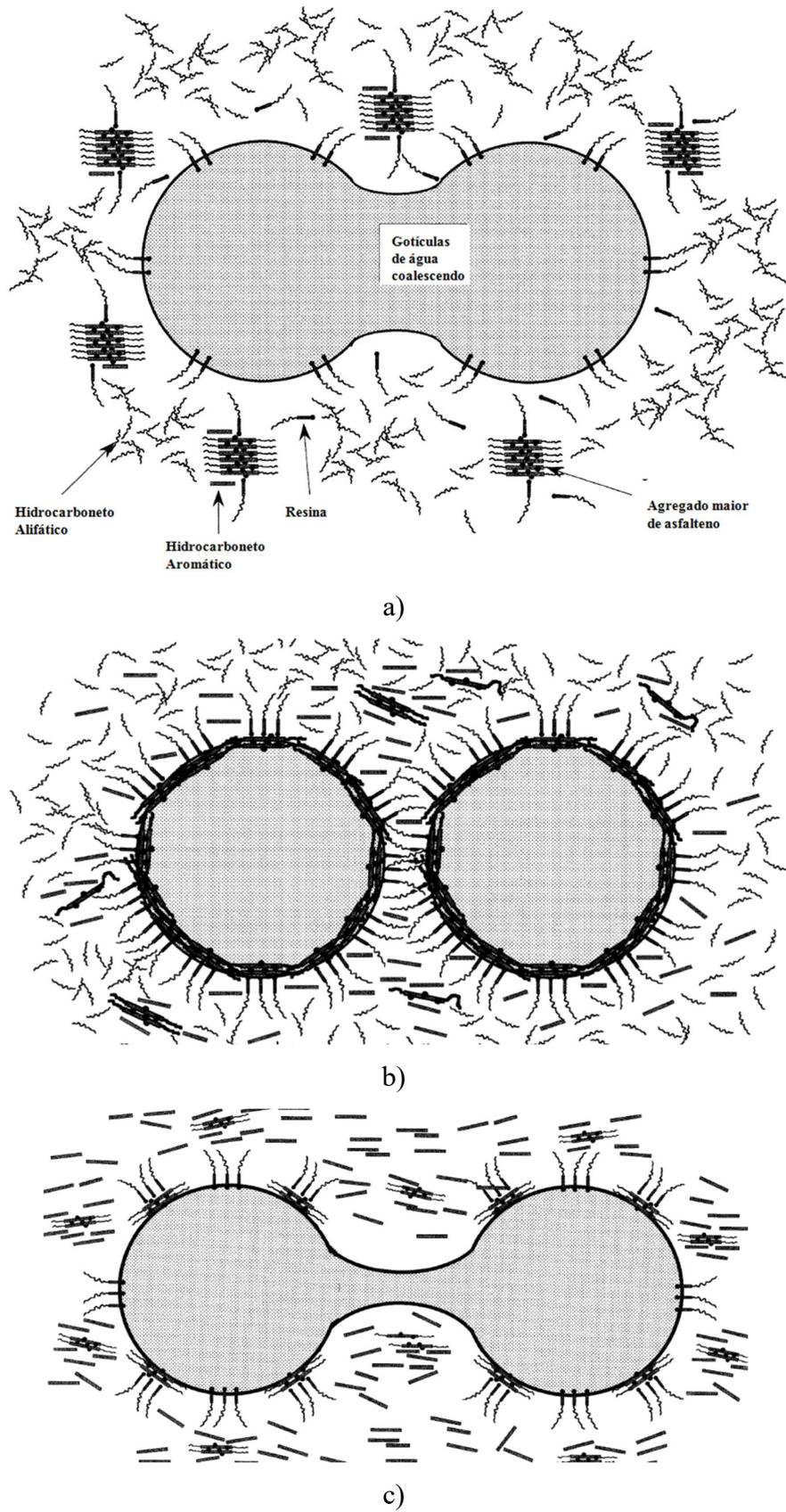


Figura 2.9 Modelo da estabilização da emulsão em petróleos altamente alifáticos (a), com parafinidade média (b) e com alta aromaticidade (c).

Fonte: Adaptação de McLean, (1997a).

2.4.2 Influência das parafinas na estabilidade das emulsões

Foi descrito como o caráter parafínico do petróleo pode afetar a estabilização de emulsões num sistema óleo-água. No caso de parafinas que atuam como solvente no petróleo, normalmente de baixa massa molar, elas têm uma influencia associada à solvência e estado de agregação dos asfaltenos. Mas se as parafinas no meio são de maior massa molar, é conhecido que pode acontecer a precipitação delas devido a variações na temperatura, estes sólidos resultam em outra variável a considerar na estabilidade da emulsão.

Diferentes autores desenvolveram estudos sobre o efeito de parafinas de alta massa molar no comportamento de emulsões. Ênfase importante tem sido a de que as parafinas individualmente não formam emulsões em água devido ao caráter não polar e de pouca atividade superficial, mais o efeito combinado com os diferentes compostos do petróleo (resinas e asfaltenos) pode influir no comportamento da emulsão (BOBRA, 1991; ZHANG, et al., 2016).

As parafinas afetam o sistema emulsionado principalmente de duas maneiras, incrementando a viscosidade do meio e formando precipitados dependendo da temperatura de aparição de parafinas (*Wax appearance temperature* WAT ou *cloud point*). Existem estudos sobre como os cristais de parafina podem contribuir na estabilização da emulsão (PASO et al., 2009; VISINTIN et al., 2008b). Embora os cristais da parafina sejam hidrofóbicos, dão lugar para a adsorção de compostos anfífilicos como asfaltenos ou resinas. Desta maneira, o cristal aumenta sua molhabilidade e atua como composto tensoativo.

Partículas de parafinas de tamanho específico, menores do que às gotas de água e perto de 1 µm (PASO et al., 2009), contribuem na estabilização da emulsão. Paso et al. (2009) expõe como a presença de anfífilicos no meio contribui à formação de cristais pequenos de parafina, favorecendo à nucleação mais do que o crescimento do cristal. Os cristais podem se formar no seio do petróleo e migrar até a interface ou se formar na interface mesmo. Medições de viscosidades interfaciais foram implementadas na detecção de cristais de parafina na interface (SJÖBLOM, 1992). Também a formação de cristais de parafina poderia encapsular asfaltenos e resinas, e causar desta maneira a remoção deles da interface e desestabilizar a emulsão.

O controle de cristalização pode estar inclusive relacionado com o envelhecimento da emulsão (HAJ-SHAFIEI et al., 2013). No estudo de Haj-Shafiei et al. (2013), foi demonstrado como o tamanho de partícula e a cristalização ao longo do tempo

contribui para estabilizar a emulsão. Os autores propõem como mecanismo de estabilização a precipitação de parafina no meio ou na interface mesma da emulsão.

Outra variável importante na aplicação de parafinas é a viscosidade. Estudos reológicos das emulsões demonstram o incremento da viscosidade e da temperatura de escoamento ou *pour point* (VISINTIN et al., 2008b). Em sistemas emulsionados de petróleos parafínicos é reportado a formação de geis, devido à inter-relação entre a cristalização da parafina e a água no meio. O gel oferece alta viscosidade ao meio e estabilidade da emulsão, sendo caracterizados reologicamente por Paso e colaboradores (2009).

2.5 Contribuição do trabalho ao conhecimento atual

De maneira geral, poucos trabalhos se encontram disponíveis na literatura que avaliam os efeitos de parafinas pesadas, na faixa de saturados nativos em petróleos parafínicos, na estabilidade de asfaltenos. Existe grande quantidade de trabalhos que se enfocam no estudo da precipitação de asfaltenos na presença de solventes parafínicos leves (AKBARZADEH et al., 2005; CHAISOONTORNYOTIN et al., 2016; HAJI-AKBARI et al., 2015; HOEPFNER et al., 2013; MAQBOOL et al., 2009). Porém, é sabido que estes estudos nasciam com o intuito de realizar a floculação forçada de asfaltenos com a intenção de indagar os mecanismos de precipitação e agregação dos asfaltenos.

Neste trabalho é esperado afetar a solvência do óleo mesmo, adicionando compostos apolares na faixa de compostos saturados de petróleo. Esta aproximação poderia ser comparada a variações composicionais dada pela mistura de óleos, processo que pode acontecer em todos os estágios da produção petrolífera. Ao realizar o estudo de maneira sistemática com compostos modelo, parafinas de diferente arranjo molecular, se espera encontrar relações entre parâmetros característicos destas parafinas, como o parâmetro de solubilidade ou o volume molar, e relaciona-los com os resultados obtidos na precipitação de asfaltenos.

Um dos poucos trabalhos que possuem uma abordagem semelhante é o de Oh e Deo (2002), que considera parafinas pesadas como aditivos orgânicos na estabilização dos asfaltenos. Porém, carece de informação nas variações químicas dos precipitados obtidos no adicionamento de parafinas pesadas que também poderiam precipitar. Neste trabalho se espera dar uma caracterização química aos precipitados de óleos modificados com parafinas pesadas, tal que permita saber a possível co-precipitação de asfaltenos e sólidos parafínicos.

Além disso, a precipitação de asfaltenos será modelada termodinamicamente utilizando correlações disponíveis. Isto permitirá verificar a influência de parâmetros principais no comportamento de fase ao incluir diferentes parafinas no petróleo. Além disso, permitirá avaliar a extensão de uso das correlações disponíveis para descrição de frações de petróleo para o caso de óleos Brasileiros, dando a oportunidade de conhecer possíveis melhoras para a descrição dos constituintes destes petróleos.

Finalmente, os efeitos na solvência de asfaltenos da inclusão de diferentes parafinas serão correlacionados com a atividade interfacial e estabilidade de emulsões nos petróleos. Assim, espera-se partir desde observações de estado de agregação e solvência de asfaltenos até observações macroscópicas como a estabilidade de emulsões, contribuindo ao estudo integrado destes fenômenos que resultam de importância a nível industrial e que ainda são objeto de contínuo debate.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são descritas as diferentes metodologias experimentais implementadas no estudo de precipitação de asfaltenos e emulsificação de petróleos modificados com parafinas. Além disso, é detalhado o modelo termodinâmico utilizado para o estudo de solubilidade dos asfaltenos no petróleo.

3.1 Precipitação de asfaltenos em petróleos modificados com parafinas.

3.1.1 Caracterização de petróleos base

O estudo da influência de parafinas na precipitação de asfaltenos foi avaliado em três tipos diferentes de petróleos, todos provenientes da província Pré-sal na região sudeste do Brasil, suministrados pelo Petrobras. As amostras serão nomeadas de P1, P2 e P3, sendo todos petróleos pesados, o petróleo P1 e P2 de maior conteúdo de asfaltenos procedente e o petróleo P3 com menor conteúdo de asfaltenos, mas com eventos de incrustação e precipitação reportados industrialmente na produção. As amostras P1 e P2 não requeriam tratamento para remoção de sólidos ou água, análises de microscopia óptica foram realizadas para confirmar esta condição; enquanto a mostra P3 foi tratada para eliminar água presente, submetendo-a agitação ultrassom de 40 Hz por 48h, decantação e centrifugação e logo analisado por microscopia óptica.

Todas as amostras de petróleo foram submetidas a um pré-tratamento térmico para eliminar históricos térmicos e dissolver possíveis sólidos presentes (PASO et al., 2009). Para isto 750 mL de cada amostra foi aquecida por 4 horas a 60 °C. As amostras resultantes foram caracterizadas por análises de densidade e viscosidade utilizando o equipamento Anton-Paar SVM 3000. Os resultados da caracterização dos petróleos se encontram sumarizados na Tabela 3.1.

Outra propriedade de interesse determinada foi a temperatura de aparecimento da parafina (WAT) por intermédio de análises de viscosimetria. Para isso foi medida a viscosidade a diferentes temperaturas, considerando rampas de resfriamento e aquecimento respectivamente, desde 60 até 100 °C ou diminuindo desde 60 °C até atingir o limite máximo de quantificação de viscosidade no equipamento Anton-Paar SVM 3000. A WAT foi determinada identificando a temperatura onde a relação do logaritmo da viscosidade perde linearidade em função ao inverso da temperatura, este fenômeno é associado à cristalização de

parafinas ao ponto que muda a reologia da amostra de petróleo (PAIVA et al., 2017; SPEIGHT, 2015). Um exemplo do cálculo desta propriedade é mostrado no Anexo 2.

Tabela 3.1 Caracterização de petróleos base utilizados

Petróleo	P1	P2	P3
° API	16,5	17,7	16,7
Viscosidade (20° C), mPa.s	2203,2	1774,0	1602,6
Viscosidade (60° C), mPa.s	106,45	101,68	89,624
S ± 2, % (m/m)	32	37	43
A ± 2, % (m/m)	27	25	26
R ± 3, % (m/m)	35	32	30
A ± 0,05, % (m/m)	6,34	6,29	1,55
WAT ± 1, °C	24	25	28

As análises composicionais SARA realizadas nas diferentes amostras de petróleos, seguem o procedimento IP-143 (ASTM, 2005) para determinação do teor de asfalteno e logo uma separação por cromatografia líquida utilizando alumina ativa como fase estacionária e solventes de grau analítico com 99,8% de pureza para separar as diferentes frações de saturados, aromáticos e resinas, seguindo o procedimento DBR (THARANIVASAN, 2012). Um esquema do procedimento é apresentado na Figura 3.1 e a montagem experimental é apresentada nas Figura 3.2 e Figura 3.3.

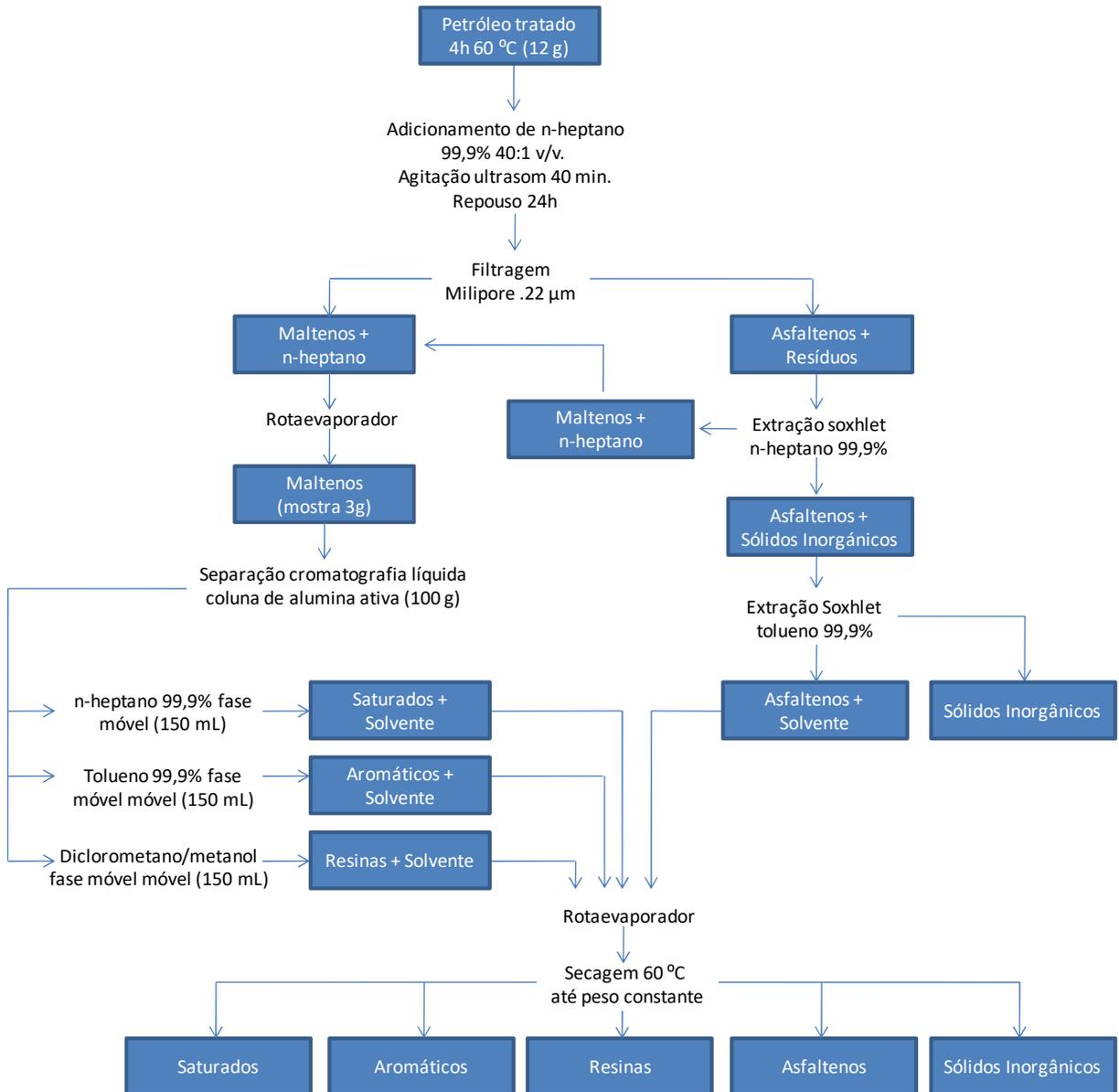


Figura 3.1 Diagrama esquemático de separação de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA) de petróleo.



Figura 3.2 Extração Soxhlet de maltenos ocluídos em asfaltenos



Figura 3.3 Separação cromatográfica de resinas e produtos obtidos da separação na coluna, saturados, aromáticos e resinas.

3.1.2 Modificação de petróleos com parafinas

As amostras de petróleo foram modificadas com a adição de diferentes parafinas comerciais em diversas composições. No petróleo P1 foram testadas as parafinas: n-hexadecano (Sigma-Aldrich, 99%), docosano (Sigma-Aldrich, 99%), e uma mistura de

parafinas comercial Wax ASTM-D87[®] Sigma-Aldrich com um ponto de fusão entre 53 e 57 °C, denominadas em este estudo como de *pool* de parafinas.

Estas parafinas representam cadeias carbônicas que podem ser encontradas em parafinas típicas nativas de petróleos de acordo aos trabalhos de Ganeeva, Yu M. et al. (2016, 2010). Cada parafina foi adicionada no petróleo P1 numa proporção que não excedesse proporções típicas de petróleos de natureza parafínica (GANEEVA, Yu M. et al., 2010; GANEEVA, Yu M. et al., 2016), sendo considerados 2, 4 e 10 % (m/m) como alvos de estudo. Os resultados mais concludentes na precipitação de asfaltenos usando as modificações do petróleo P1 foram repetidos e testados nos petróleos P2 e P3 respectivamente para avaliar diferenças no efeito com relação às propriedades de óleos diferentes.

As propriedades das parafinas puras e o *pool* de parafinas são apresentadas na Tabela 3.2. As propriedades do *pool* de parafina serão aproximadas as propriedades dos compostos saturados de petróleo de maneira geral para os objetivos deste trabalho (AKBARZADEH et al., 2005; POWERS et al., 2016) enquanto as propriedades das parafinas puras foram tomados de dados estabelecidos na literatura (HANSEN, 2007).

Tabela 3.2 Propriedades de parafinas utilizadas na modificação dos petróleos

Parafina	Temperatura de fusão ^c (°C)	Massa específica (kg/m ³)	Massa molar (g/mol)	Parâmetro de solubilidade, (MPa ^{0,5})
n-hexadecano ^a	18	769,8	226,4	16,3
docosano ^a	42 – 45	778,0	310,0	16,2
<i>pool</i> de parafina ^b	53 – 57	880,0	460,0	16,4

Fonte: ^aHansen (2007). ^b Powers (2016). ^c Especificação do provedor

As parafinas foram adicionadas em forma líquida, para isso todas as parafinas sólidas foram aquecidas até o ponto de fusão. As amostras de petróleo foram aquecidas a 60 °C e as parafinas foram adicionadas com agitação durante 30 min para evitar altas concentrações locais de parafina no seio do petróleo (MAQBOOL et al., 2009; VILAS BÔAS FÁVERO et al., 2017). As amostras foram resfriadas por ventilação natural até a temperatura ambiente e caracterizadas por densidade, viscosidade e WAT de acordo a procedimentos descritos na Seção 3.1.1.

3.1.3 Testes de solubilidade de asfaltenos em petróleo

Os asfaltenos podem ser desestabilizados por variações na pressão, na temperatura e na composição. A depleção natural durante a produção é uma das variáveis principais a nível industrial neste fenômeno. Para simular em nível de laboratório o processo de precipitação e forçar a saída dos asfaltenos de solução, uma prática comum é adicionar n-alcenos leves (heptano ou pentano) a amostras de óleo morto quando não são possíveis provas de expansão de depleção com amostras de óleo vivo. Estes testes são denominados testes de solubilidade e pretendem simular a precipitação de asfaltenos como poderia ocorrer em processos industriais (HOEPFNER et al., 2013).

As amostras de petróleo base P1, P2 e P3, além das respectivos óleos modificados com as diferentes parafinas, foram submetidas a testes de solubilidade e precipitação de asfaltenos utilizando n-heptano grau analítico como precipitante (Dinâmica Ind. Br. 99,8%). Foi conseguida desta maneira uma curva de solubilidade específica para cada petróleo e modificações, obtendo o rendimento ou massa de precipitado (asfaltenos insolúvel em n-heptano) em função da massa de precipitante adicionada. Com isto, também é obtido o teor mínimo de precipitante para o início de precipitação de asfaltenos. Este ponto é denominado *onset* de precipitação, e vai ser o parâmetro de comparação entre os petróleos base e os petróleos modificados com parafinas.

Para obter esta curva de solubilidade foi pesado a quantidade de n-heptano e petróleo tal que se atingiram proporções mássicas desde 10 % (m/m) até 90 % (m/m) de precipitante, com incrementos de 10 % (m/m) ou 5 % (m/m) para regiões da curva com necessidade de maior discretização. A preparação inicial de precipitante de petróleo foi misturada durante 20 min mediante agitação ultrasónica, utilizando um agitador Eco-Sonics® com potência de 40 Hz, de forma a garantir a homogeneização da mistura e o contato de toda a amostra do petróleo com o precipitante. Depois disso foi deixada em repouso por 24 horas.

A amostra após repouso foi centrifugada a 3000 rpm e 30 minutos numa centrífuga IEC HNSD 120® para separar o material floculado e precipitado em diferentes teores de precipitante. Este precipitado foi separado do sobrenadante (maltenos e precipitante) e lavado para remover a maior quantidade de maltenos ocluídos possível. Para isto foi adicionado ao precipitado a mesma quantidade de n-heptano utilizada na mistura inicial, logo misturado por agitação ultrasónica e separado por centrifugação seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente. O procedimento é ilustrado na Figura 3.4.

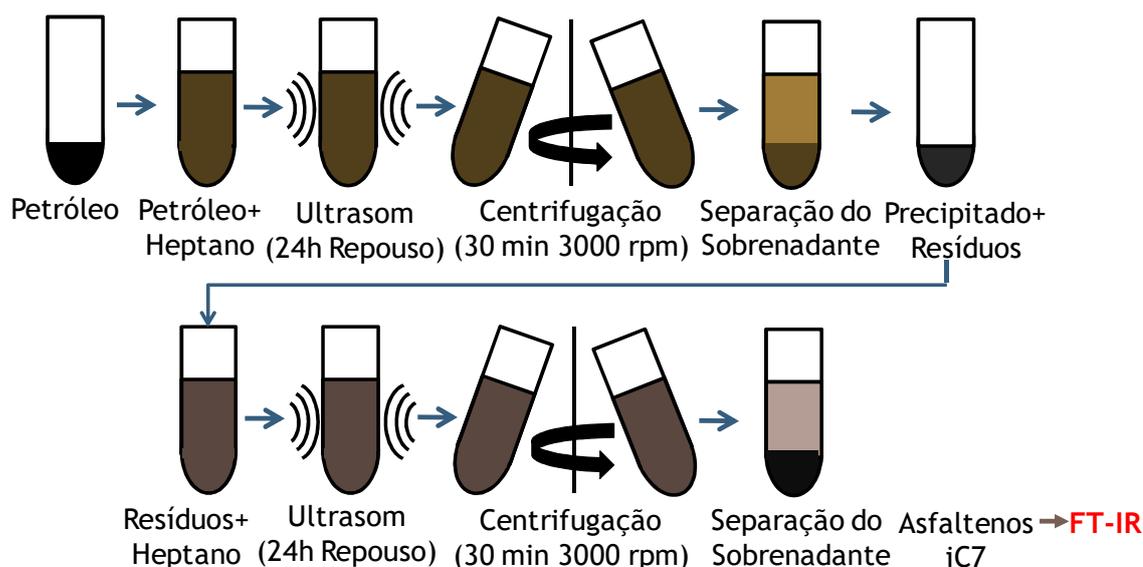


Figura 3.4 Ilustração do procedimento experimental dos testes de solubilidade realizado nos petróleos base e modificados com parafinas.

Fonte: Autoria própria

Desta maneira é obtida a massa de precipitado específica para cada teor de precipitante adicionado. Uma vez separado o sólido lavado, foi seco numa estufa a 65 °C até massa constante. Esta massa foi registrada para cada teor de n-heptano adicionado. Todos os testes de solubilidade foram realizados em condições atmosféricas e a análise de erro experimental considera a média do intervalo de confiança calculado para repetições de triplicatas de pontos antes e depois do *onset*. O procedimento de cálculo de erro experimental se descreve no Anexo 2.

Para identificar especificamente o *onset* de precipitação de asfaltenos foi utilizado um ajuste linear á curva de precipitação de asfaltenos. A intercepção desta curva com o eixo das abscissas indica o ponto inicial da precipitação de asfaltenos para cada petróleo e as respectivas modificações. Um exemplo do cálculo do *onset* se apresenta no Anexo 2. O deslocamento do *onset* foi calculado como a diferença entre o *onset* dos petróleos modificados com parafina com relação ao *onset* dos petróleos puros.

3.1.4 Análises físico-químicas dos precipitados

Os precipitados secos obtidos foram analisados mediante espectroscopia no infravermelho (FT-IR) utilizando o equipamento IR SOLUTION SHIMADZU® e o software

IR SOLUTION SHIMADZU 1.6[®] para análise dos espectros. Para isto, foram utilizadas pastilhas de brometo de potássio (KBr, Dinâmica Ind. Br. 99%) com amostras de precipitados obtidos na curva de solubilidade, em diferentes teores de heptano e para os diferentes tipos de petróleos. Dos espectros de FT-IR obtidos foi calculado o conteúdo alquídic em percentual mássico, como a porcentagem de área das bandas 2920, 2850, 1453 e 1374 cm⁻¹ no espectro, conforme aos trabalhos de Carbognani et al., (2000); Garcia e Carbognani, (2001) e Paiva et al. (2017).

Mediante estas análises pretende-se discernir entre o conteúdo alquídic dos precipitados obtidos de petróleos sem adição de parafinas e os petróleos adicionados com parafinas. O erro experimental desde análise foi determinado por triplicatas em asfaltenos base de acordo ao procedimento descrito no Anexo 2.

3.2 Modelagem termodinâmica de solubilidade de asfaltenos

A modelagem termodinâmica da precipitação de asfaltenos implementada foi baseada em desenvolvimentos reportados do modelo de soluções regulares (ALBOUDWAREJ et al., 2003; POWERS et al., 2016; THARANIVASAN et al., 2011; YARRANTON et al., 2007). Este modelo é implementado considerando a precipitação de asfaltenos como o surgimento de uma segunda fase líquida pesada, altamente viscosa e principalmente constituída de asfaltenos e resinas (AKBARZADEH et al., 2005; THARANIVASAN et al., 2011). A fase líquida leve é constituída principalmente pelo precipitante e maltenos, saturados e aromáticos, além da fração de resinas e asfaltenos que se distribuem entre as fases.

O coeficiente de partição entre as duas fases é dado pela teoria de soluções regulares, modificada por Yarranton et al. (2007), para incluir contribuições tanto da teoria de Flory-Huggins como da teoria de soluções regulares de Scatchard-Hildebrand (YARRANTON et al., 2007). O detalhamento do equacionamento do equilíbrio se inclui no Anexo 1. A expressão da constante de equilíbrio para cada componente é dada pela seguinte expressão:

$$K_i^{hl} = \frac{x_i^h}{x_i^l} = \exp \left(\frac{v_i^h}{v_m^h} - \frac{v_i^l}{v_m^l} + \ln \left(\frac{v_i^l}{v_m^l} \right) - \ln \left(\frac{v_i^h}{v_m^h} \right) + \frac{v_i^l}{RT} (\delta_i^l - \delta_m^l)^2 - \frac{v_i^h}{RT} (\delta_i^h - \delta_m^h)^2 \right) \quad (3.1)$$

onde o sobrescrito l ou h representam as fases líquidas leves ou pesadas respectivamente, x_i^l e x_i^h são as frações molares em cada fase, v_i e δ_i são o volume molar e o parâmetro de solubilidade da espécie " i " respectivamente, v_m e δ_m são o volume molar e o parâmetro de solubilidade das misturas em cada fase. R e T são a constante dos gases ideais e a temperatura absoluta respectivamente.

Para a implementação deste modelo devem ser especificados os volumes molares, os parâmetros de solubilidade e a composição global da mistura de petróleo-precipitante. Dada a complexidade composicional do petróleo, este precisa ser dividido em um número de pseudo-componentes que permita uma identificação adequada e simples do fluido.

No caso da mistura precipitante-petróleo, o n-heptano foi tratado como composto puro, e como pseudo-componentes cada uma das frações SARA do petróleo (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) sendo cada fração considerada como um composto individual com propriedades definidas. Para o caso do n-heptano como composto puro, as propriedades estão listadas na Tabela 3.2.

Para o caso das frações de petróleo, foram reportados por diferentes autores os valores médios das propriedades para as frações SARA de amostras de diferentes regiões do mundo, observando-se pouca variação entre os valores médios para os diferentes óleos (AKBARZADEH et al., 2005; OKAFOR, 2014; POWERS et al., 2016; SÁNCHEZ-LEMUS et al., 2015; THARANIVASAN, 2012). Além disso, Arkazebadeh et al. (2005) demonstram que o uso de valores médios para as propriedades de saturados, aromáticos e resinas não representam erros significativos para cálculos de precipitação, provavelmente devido ao baixo teor destas frações no precipitado. Dada estas razões, serão considerados para este estudo os valores médios de volume molar e do parâmetro de solubilidade das frações SAR reportados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Propriedades do precipitante.

Composto	Massa específica, (kg/m ³)	Massa molar (g/mol)	Parâmetro de solubilidade, (MPa ^{0,5})
n-heptano	678,0	100,0	15,2

Fonte: Hansen (2007).

Tabela 3.4 Propriedades das frações de saturados, aromáticos e resinas SAR.

Grupo	Massa específica, kg/m ³	Massa molar (g/mol)	Parâmetro de solubilidade, MPa ^{0,5}
Saturados	880,0	460,0	16,4
Aromáticos	990,0	522,0	20,3
Resinas	1044,0	1040,0	19,3

Fonte: Powers (2016).

Para o caso da fração de asfaltenos, foram utilizadas correlações para a densidade ρ_a e parâmetro de solubilidade δ_a estabelecidas por Barrera et al. (2013) e Tharanivasan et al. (2011) respectivamente, baseadas na massa molar dos asfaltenos M_a e apresentadas nas Equações 3.2 e 3.3 avaliadas a temperatura ambiente (25 °C) (BARRERA et al., 2013).

$$\rho_a = \left(1100 + 100 \left(1 - \exp \left(\frac{-M_a}{3850} \right) \right) \right) \quad (3.2)$$

$$\delta_a = 0,355 \rho_a \left(M_a^{0,0495} \right)^{1/2} \quad (3.3)$$

Dada a complexidade dos asfaltenos em nível de estrutura química e sendo compostos com propriedades agregativas importantes (MULLINS, 2010), o volume molar e o parâmetro de solubilidade baseados na massa molar permitem estudar a influência da diversidade de agregados possíveis no precipitado. A diversidade da massa molar dos agregados de asfaltenos presentes nos precipitados é representada através de uma distribuição gamma (THARANIVASAN et al., 2011). Dado a massa molar de uma unidade monomérica de asfalto molecular Mm , a massa molar média da distribuição Mav e um fator de forma ou de dispersividade da distribuição α , a distribuição de massa molar dos asfaltenos precipitados fica estabelecida pela seguinte relação:

$$f(M_a) = \frac{(M_a - MWav)^{\alpha-1}}{\beta^\alpha \Gamma(\alpha)} \exp \left(-\frac{Mm - M_a}{\beta} \right) \quad (3.4)$$

onde β se encontra definida pela seguinte expressão

$$\beta = \frac{Mav - Mm}{\alpha} \quad (3.5)$$

Para a modelagem dos asfaltenos foi utilizado como primeira aproximação uma unidade monomérica com valor de 1500 g/mol e a massa molar do máximo agregado de 30.000 g/mol. Para estabelecer a influência de cada agregado presente na distribuição, esta distribuição foi particionada em 30 elementos de massa molar que vão ser tratados como pseudocomponentes individuais nos cálculos de equilíbrio. Esta faixa de peso molecular se encontra dentro das possíveis faixas de agregação de asfaltenos, de acordo com conhecimento atual (MULLINS, 2010) e são reportadas previamente nas aplicações reportadas do modelo nos trabalhos da Powers et al., (2016) e Tharanivasan et al., (2011). A fração molar de cada faixa de massa molar é calculada da seguinte maneira:

$$xi = \frac{\int_{M_i}^{M_{i+1}} f(M_a) dM_a}{\int_{M_i}^{M_n} f(M_a) dM_a} \quad (3.6)$$

O modelo de equilíbrio fica então dependente de dois parâmetros, a massa molar média dos asfaltenos (Mav) e o fator de forma α . Para os objetivos deste trabalho, os asfaltenos serão caracterizados através dos parâmetros ajustados ao comportamento de precipitação nos petróleos sem parafinas adicionadas. Estes parâmetros ajustados para os asfaltenos de cada petróleo serão utilizados para avaliar **de maneira preditiva os efeitos de aumentos de parafina no modelo** e comparar com relação aos resultados experimentais. Esta aproximação encontra-se em concordância com considerações feitas para cálculos de precipitação de misturas de óleo, onde as frações de cada petróleo são aditivas e os efeitos de mistura não redistribuem compostos entre as frações (THARANIVASAN, 2012).

Para modelar o efeito da adição de parafinas no sistema, foi considerada cada parafina adicionada como um composto individual. Isto é, para sistemas de petróleo com parafinas vão ser considerados os seguintes compostos no cálculo de equilíbrio: precipitante, parafina pura (n-hexadecano ou n-docosano), saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. Para o caso da adição de parafinas não puras (*pool* de parafinas) foi considerado como um aumento proporcional à quantidade adicionada na fração de saturados do petróleo. As propriedades

consideradas para o cálculo de equilíbrio para cada uma destas parafinas são listadas na Tabela 3.1. A implementação do modelo pode ser resumida da seguinte maneira:

- A. Ajuste de parâmetros utilizando petróleos puros
1. A composição da mistura heptano-petróleo é estabelecida e a composição SARA do petróleo conhecida.
 2. A fração de asfaltenos é dividida em 30 pseudocomponentes seguindo uma distribuição de massa molar r , dependente de Mav e α .
 3. As propriedades do precipitante (n-heptano) e das frações de saturados, aromáticos e resinas são conhecidas, listadas anteriormente.
 4. São utilizados valores iniciais de Mav e α para calcular uma primeira estimativa da distribuição de massa molar e conseqüentemente dos volumes molares e parâmetros de solubilidade dos 30 pseudocomponentes dos asfaltenos.
 5. Para o cálculo de equilíbrio, é necessário inicializar o cálculo das constantes de distribuição K . Isto implica conhecer a composição dos componentes em cada fase. Como primeira estimativa esta composição é considerada igual à composição da mistura global para a fase leve, e pura em asfaltenos para a fase pesada.
 6. Os cálculos de equilíbrio são calculados até convergência na composição das fases utilizando o método de Ratchford-Rice.
 7. O valor de Mav e α é variado até a minimização da diferença absoluta meia %AAD com relação aos dados experimentais, utilizando o método *simplex* proposto por Lagarias et al., (1998) mediante rotinas próprias do software *Matlab*[®]. O %AAD está dado pela equação 3.7, onde y_i^{calc} e y_i^{exp} correspondem à fração mássica de precipitado para o teor de precipitante “ i ”, calculada pelo modelo e experimental respectivamente, e N é o número de dados experimentais usado no ajuste.

$$\%AAD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |y_i^{calc} - y_i^{exp}| \quad (3.7)$$

8. O *onset* é calculado ao atingir 0,1 % (m/m) de precipitado no modelo. O valor ajustado é comparado com o *onset* experimental de acordo a diferença relativa %ARD calculada de acordo à equação 3.8, onde $Onset^{calc}$ corresponde ao valor obtido pelo modelo e o $Onset^{exp}$ é o valor de início de precipitação experimental.

$$\%ARD = \frac{|Onset^{calc} - Onset^{exp}|}{Onset^{exp}} \quad (3.8)$$

- B. Utilização do modelo ajustado para prever o comportamento ao adicionar parafinas no petróleo
1. A composição da mistura de precipitante e petróleo é normalizada para incluir o teor específico da parafina no petróleo, seja como aumento na fração de saturados ou como composto individual.
 2. Com os parâmetros Mav e α dos asfaltenos determinados para petróleo puro, são calculados os parâmetros de solubilidade e volume molar dos pseudocomponentes de asfaltenos.
 3. As propriedades para os compostos puros e frações SAR são utilizadas conforme reportado anteriormente.
 4. São inicializados os cálculos de equilíbrio utilizando as mesmas considerações para o cálculo das constantes K da parte A.
 5. Os cálculos de equilíbrio são calculados até convergência na composição das fases utilizando o método de Ratchford-Rice.
 6. Para comparar os resultados da predição, são comparados os deslocamentos absolutos dos $onset$ experimentais em função do conteúdo de parafina adicionada, com relação ao obtido no modelo.

3.3 Emulsificação de petróleos modificados com parafinas

3.3.1 Preparação de emulsões

Os resultados de estabilidade de asfaltenos em petróleo ao adicionar parafinas foram relacionados com a estabilidade de emulsões. Para isto foram preparadas emulsões do petróleo P1 e de amostras de petróleo P1 adicionado com duas parafinas individualmente, n-hexadecano e o *pool* de parafinas, mesmas utilizadas na seção 3.2.2. O procedimento de pré-tratamento, adição de parafinas e caracterização das amostras segue o descrito na seção 3.2.1 e 3.2.2 para precipitação de asfaltenos. A percentagem de parafina adicionada vai ser selecionada de acordo aos resultados na estabilidade dos asfaltenos obtidos na seção 3.2.2, desde um mínimo de 2 % (m/m) até 10 % (m/m) de parafinas.

A salmoura utilizada nas emulsões consistiu em uma solução de cloreto de sódio, fornecido pela Dinâmica Ind. Br., em água desmineralizada numa concentração de 60 g/L. O pH da salmoura foi ajustado até pH 7 utilizando soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio, ambos em 99,8 % de pureza marca Dinâmica Ind. Br.

A emulsificação do petróleo foi efetuada num agitador UltraTurrax IKA T25 Digital[®], preparando 15 mL de emulsão, juntando o volume de petróleo e água requerida para obter estes 15 mL de emulsão ao teor de água desejado. Devido a adição de parafinas no petróleo resulta em numa alteração da viscosidade e da densidade do óleo, a velocidade de emulsificação foi variável para cada petróleo na faixa de operação do agitador, desde 2.300 até 10.000 rpm. Para todos os petróleos foi procurada a velocidade de agitação tal que se atingisse um diâmetro de gotícula médio em torno de de 10 µm em um tempo de agitação de 2 minutos para uma emulsão 50 % (v/v) óleo-água, diâmetro típico de emulsões em processos de produção petroléira (LAKE et al., 2006). Os testes de velocidade de emulsificação encontram-se no Anexo 2.

As emulsões foram preparadas em tubos Falcon de 50 mL a temperatura ambiente e logo transferidas lentamente a tubos API graduados. Uma pequena amostra da fase emulsionada foi tomada para determinar a distribuição de tamanho de gotículas por microscopia óptica utilizando um microscópio ALLTION[®] com aumento de 10/4,5/1,5, acoplado a uma câmera digital. Esta amostra foi tomada após uma hora de repouso, tempo no qual foi determinado que cessam os efeitos cinéticos de coalescência. As imagens geradas foram analisadas no software livre ImageJ[®], que permite a contagem de gotículas e o cálculo do diâmetro de cada gotícula na imagem.

Com o conhecimento da área da gotícula, foi calculado o diâmetro específico de cada gotícula e analisado o conjunto destes diâmetros em histogramas, obtendo faixas de diâmetro característicos para cada emulsão. Desta distribuição foi possível calcular a frequência de contagem e a frequência volumétrica de cada grupo de diâmetro de gotículas, de acordo as seguintes expressões:

$$f_v = \frac{vol_i cont_i}{\sum_{i=1}^n vol_i cont_i} \quad (3.9)$$

$$f_c = \frac{cont_i}{\sum_{i=1}^n vol_i} \quad (3.10)$$

onde f_v e f_c são as frequências volumétrica e de contagem respectivamente, vol_i e $cont_i$ são o volume e a contagem das gotículas, conhecido através da contagem do software.

O diâmetro médio das gotículas no sistema disperso foi calculado de acordo com a relação entre o volume e a área das gotículas, conforme à seguinte expressão em função dos diâmetros medidos d_i e a contagem de cada um deles (PEÇANHA, 2017):

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^3 cont_i}{\sum_{i=1}^n d_i^2 cont_i} \quad (3.11)$$

Todas as emulsões preparadas no teor de 50 % (v/v) óleo-água devem apresentar um diâmetro médio de gotículas em torno de $10 \pm 0,5 \mu\text{m}$ para ser processadas em análises posteriores.

3.3.2 Diagrama de fase de emulsões

Nesta etapa foram analisados diferentes teores de água na preparação de emulsões e a resposta delas a incrementos de temperatura. Para isso, foram preparadas emulsões com teor de água desde 10 % (v/v) até 90 % (v/v) para o petróleo P1 base e as modificações com parafinas, de acordo com o procedimento descrito na seção 3.3.1.

As emulsões foram transferidas a tubos API graduados e analisadas as distribuições de gotículas após 1 h. Depois deste tempo, foram observados efeitos cinéticos de coalescência desprezíveis, então as emulsões foram submetidas a aquecimento num banho térmico LADA-ALPHA[®] com controle de temperatura LADA-ET15[®] de $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Permitindo o aquecimento das amostras desde $25 \text{ }^\circ\text{C}$ até $80 \text{ }^\circ\text{C}$. O incremento de temperatura foi feito com rampas de 20 min entre temperaturas e 20 min de estabilização e análise. Neste tempo foi registrado o volume de água separada na emulsão para cada temperatura.

Para cada condição de teor de água e temperatura, foi registrado o volume de água separada, o volume de emulsão e de óleo livre, assim como as fases presentes: emulsão água em óleo *EWO*, emulsão óleo em água *EOW*, água livre *W* e óleo livre *O*. O aparecimento o

desaparecimento de uma fase representa um ponto experimental no diagrama de fase construído.

3.3.3 Análise interfacial petróleo-água

A interfase óleo água foi analisada por diferentes métodos. Para os sistemas emulsionados foram analisadas amostras de emulsões por microscopia óptica utilizando um filtro de luz polarizada num microscópio Olympus BX51® usando uma câmera digital acoplada. Os possíveis cristais de parafina presentes na fase oleosa podem se identificar com um brilho notável ao ser expostas a luz polarizada (PAIVA et al., 2017), estes cristais podem ter influência na estabilidade de emulsões podendo migrar para a interface óleo-água atuando como película que impede a coalescência de gotículas (HAJ-SHAFIEI et al., 2013; PASO et al., 2009). Todos os testes foram realizados com emulsões em temperatura ambiente.

Adicionalmente, testes de tensão interfacial foram realizados entre a salmoura e os diferentes óleos, tanto o óleo base como as modificações com parafina. As variações na tensão interfacial pela adição de parafina podem se relacionar com o comportamento de fase dos sistemas emulsionados e a sua estabilidade. As medições de tensão interfacial foram executadas num tensiômetro digital Kruss K20®, utilizando um anel du Nouy. Neste método um anel de titânio de peso conhecido é submergido na interfase de um sistema de petróleo e água não misturado, 25 mL de cada mostra são colocadas em contato suavemente e o anel é localizado na interfase pelo tensiômetro. A força requerida para retirar o anel da interfase é relacionada com a tensão interfacial do sistema óleo-água e medida pelo equipamento.

Os resultados de tensão interfacial são medidos no tempo, e reportados neste trabalho quando a tensão atinge valores constantes no tempo com o correspondente desvio padrão. Foram realizadas medições a 25, 50 e 70 °C para os diferentes sistemas de petróleo puro e adicionado em parafinas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção apresentam-se os resultados das diferentes análises, tratamentos e modelos aplicados no estudo do efeito da adição de parafina na precipitação de asfaltenos em petróleos e sobre a estabilidade das emulsões formadas.

4.1 Precipitação de asfaltenos em petróleos modificados com parafinas

4.1.1 Precipitação de asfaltenos em petróleos modificados com parafinas: avaliação inicial de efeitos no petróleo P1

O petróleo P1 foi utilizado como primeira amostra a ser modificada com as diferentes parafinas consideradas no estudo. Especificamente, o petróleo P1 foi modificado pela adição de 2, 4 e 10 % (m/m) das três diferentes parafinas disponíveis, n-hexadecano, docosano e um *pool* de parafinas. Estas amostras foram caracterizadas e submetidas a testes de precipitação de asfaltenos.

Apresentam-se na Tabela 4.1 a caracterização das amostras do petróleo P1 modificado com as diferentes parafinas. Pode-se apreciar como a adição das parafinas afetou a densidade e viscosidade, com relação às do óleo base sem modificação de acordo ao esperado. A adição de parafinas, desde hexadecano até o *pool* de parafinas pesadas, envolveu uma diminuição na densidade e viscosidade do petróleo. Isto pode se relacionar com a possível diferença entre a massa molar média das parafinas adicionadas e os compostos presentes no petróleo base, poder-se-ia afirmar que a adição destas parafinas supõe então um incremento de compostos mais leves e menos densos que os presentes no petróleo originalmente.

Outro resultado de importância é a WAT de cada uma das amostras. Para o caso da adição de hexadecano e docosano, a WAT diminui com o aumento no conteúdo destas parafinas. Desta forma, estas parafinas estão servindo como solvente às parafinas nativas do petróleo e diminuindo a temperatura de cristalização da mistura. Por outro lado, a adição do *pool* de parafinas no petróleo P1 conduz a um aumento na WAT, estas parafinas são as parafinas mais pesadas entre as testadas, apresentando cristalização no petróleo a temperaturas mais elevadas quando comparadas ao óleo sem modificação. Este *pool* de parafinas, mesmo não sendo suficientemente pesadas para aumentar a viscosidade ou densidade do petróleo, possui um ponto de fusão tal que aumenta em geral o ponto de

cristalização ao ser adicionadas nos teores testados. Destaca-se valores elevados de viscosidade na amostra P1+10%*Pool* de parafinas correspondente à maior presença de sólidos de cristais de parafina.

Tabela 4.1 Caracterização de amostras do petróleo P1 modificadas com parafinas

Petróleo e parafina adicionada	Teor de parafinas adicionadas % (m/m)	° API	Viscosidade (20 °C) mPa.s	Viscosidade (60 °C) mPa.s	WAT ± 1 °C
P1 (sem modificar)	-	16,5	2203,2	106,45	24
P1 + C16	10	20,4	476,38	57,678	15
	4	18,4	1014,9	77,224	23
	2	17,8	1372,1	90,466	24
P1 + C22	10	20,0	701,82	58,402	20
	4	18,2	1248,1	85,259	21
	2	17,6	1487,8	98,458	23
P1+ <i>Pool</i> de Parafinas	10	19,2	28598	63,698	34
	4	17,9	1817,8	85,508	32
	2	17,7	1607,0	97,770	26

Estas propriedades das amostras, como WAT e viscosidade, resultam de importância para ser considerados dentro dos fatores na análise da precipitação de asfaltenos. A solvência dos asfaltenos presentes em cada uma das amostras foi avaliada através de testes de solubilidade, identificando a quantidade mínima requerida de precipitante (n-heptano) para iniciar a precipitação de asfaltenos.

O teste de solubilidade do petróleo P1 não modificado é apresentado na Figura 4.1. Neste gráfico pode-se apreciar a percentagem mássica de asfaleno precipitado em função do precipitante adicionado, n-heptano. Através desta curva é possível identificar o início de precipitação de asfaltenos ou *onset*, este ponto indica o máximo de precipitante (n-heptano) que é possível adicionar ao petróleo sem que os asfaltenos precipitem. Assim, relaciona-se diretamente com a capacidade de solvência dos constituintes do petróleo para estabilizar os asfaltenos presentes ante este processo de precipitação forçada (HOEPFNER et al., 2013).

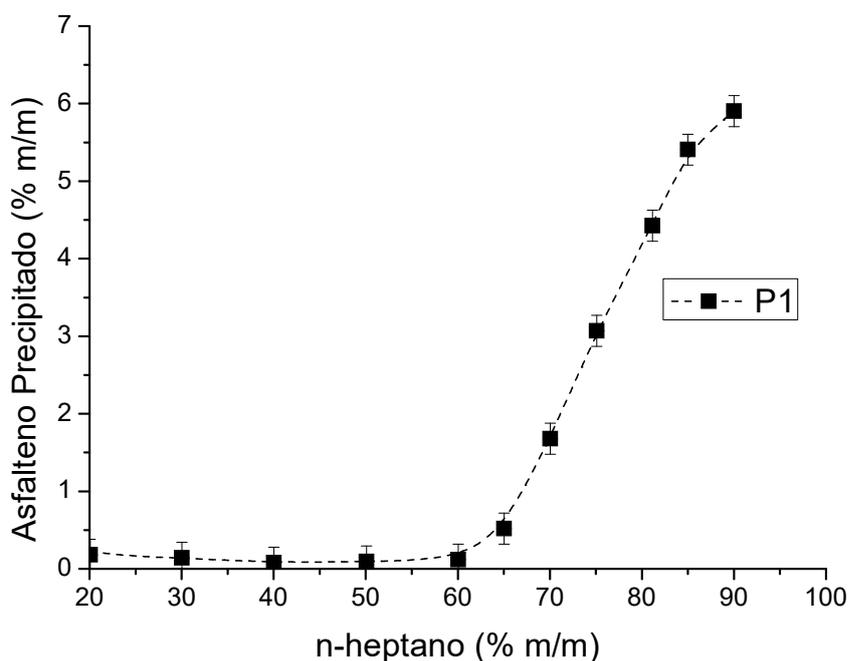


Figura 4.1 Curva de precipitação de asfaltenos insolúveis em n-heptano para o petróleo P1 (linha pontilhada não experimental, só guia visual).

Na Figura 4.1 observa-se o comportamento de solubilidade dos asfaltenos presentes no petróleo P1 ao ser expostos ao n-heptano como precipitante. Pode-se observar que antes de 60 % (m/m) de n-heptano adicionado ao óleo não se tem precipitação considerável (valores menores que $0,2 \pm 0,2$ % m/m), estes pontos correspondem a possíveis sólidos inorgânicos presentes, considerado por alguns autores como linha base de sólidos no óleo (AKBARZADEH et al., 2005). Através de uma curva de ajuste, foi possível identificar o início de precipitação de asfaltenos para o petróleo P1, o procedimento específico para o ajuste e identificação do *onset* pode se observar no Anexo A.2.

Desta maneira, o início de precipitação de asfaltenos no petróleo P1 foi detectado ao teor de n-heptano de $62,9 \pm 0,5$ % (m/m). Este ponto vai ser comparativo para os testes de precipitação das amostras de P1 adicionadas em parafinas, assim qualquer variação no *onset* será correlacionado ao aumento ou diminuição da estabilidade dos asfaltenos devido à inclusão das parafinas no seio do petróleo. Vale a pena destacar que este valor de *onset* maior de 50 % (m/m) de heptano é característico de óleos com elevado conteúdo de resinas, capazes de estabilizar os asfaltenos em solução até altos teores de precipitante e se correspondem com os resultados obtidos nos trabalhos de Akbarzadeh et al., (2005) e Yarranton et al., (2007) para *onset* de precipitação em óleos com teores de resina em torno de 30 % (m/m).

Os resultados de testes de precipitação para as modificações do petróleo P1 com as diferentes parafinas (n-hexadecano, docosano e o *pool* de parafinas) são apresentados nas Figuras 4.2 a Figura 4.4 respectivamente. Compara-se em todos os gráficos a curva de precipitação de asfaltenos para os petróleos com os diferentes teores da parafina adicionada, com a curva do petróleo P1 sem modificar, as linhas pontilhadas são usadas só como ajuda na visualização.

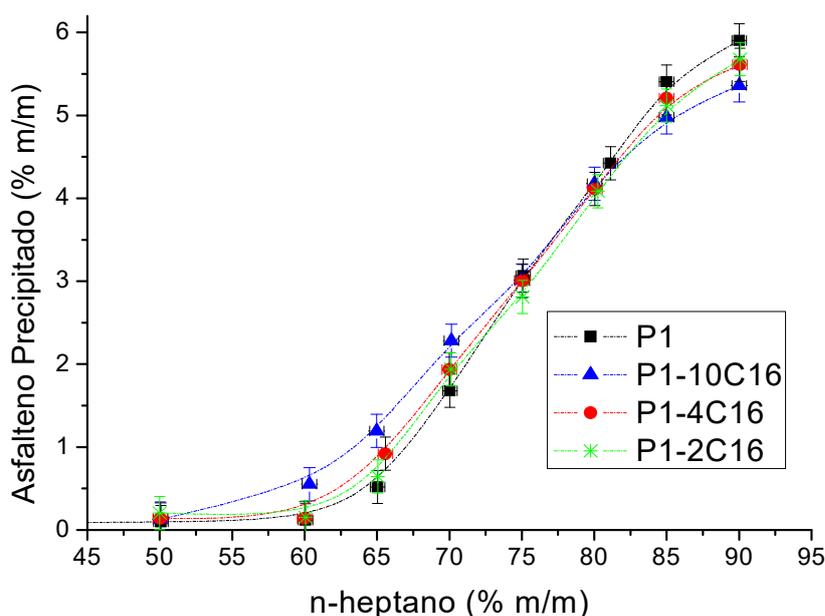


Figura 4.2 Curva de precipitação de asfaltenos insolúveis em n-heptano para o petróleo P1 e P1 modificado com n-hexadecano C16 em diferentes proporções.

As Figuras 4.2 até 4.4 mostram o resultado da solvência de asfaltenos para o óleo P1 modificado com a adição de diferentes teores de parafinas. Alguns aspectos gerais podem se destacar do comportamento de precipitação destas amostras, o primeiro é a diminuição da porcentagem total de asfaltenos precipitados ao aumentar o teor de parafinas no petróleo. Este efeito era esperado e corresponde ao aumento da fração mássica de saturados pela adição de parafinas, com a conseguinte diminuição das outras frações de maneira proporcional. Com o aumento até o máximo de parafinas adicionadas, 10 % (m/m) para as diferentes parafinas, observa-se a diminuição máxima do total de asfaltenos precipitados desde $5,9 \pm 0,2$ % (m/m) para o petróleo base até $5,1 \pm 0,2$ % (m/m) de precipitado para o petróleo P1 com 10 % (m/m) hexadecano. Estes óleos modificados contêm menos asfaltenos que o petróleo P1 base; porém, é observado de maneira geral que os asfaltenos apresentam

menor estabilidade em todos os óleos modificados, dentro de nível de significância de 95% para a análise dos dados experimentais e discutido a seguir.

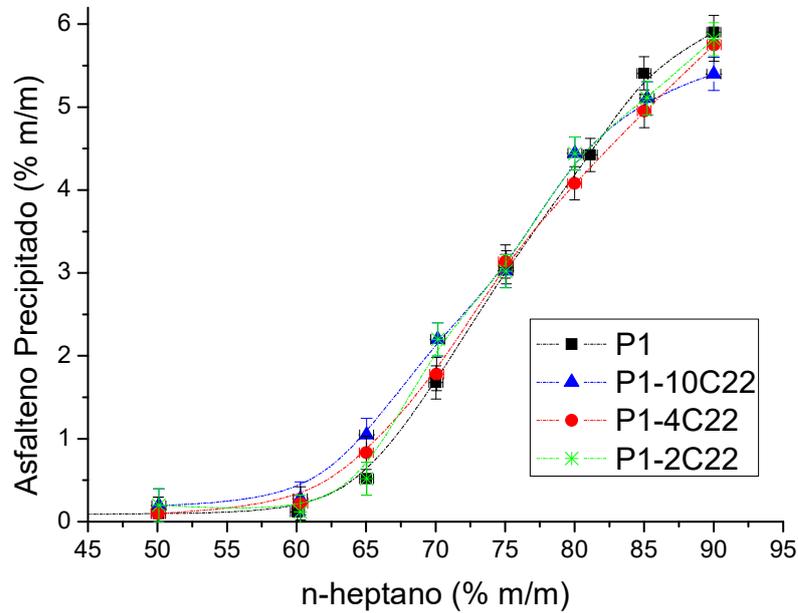


Figura 4.3 Curva de precipitação de asfaltenos insolúveis em n-heptano para o petróleo P1 e P1 modificado com docosano C22.

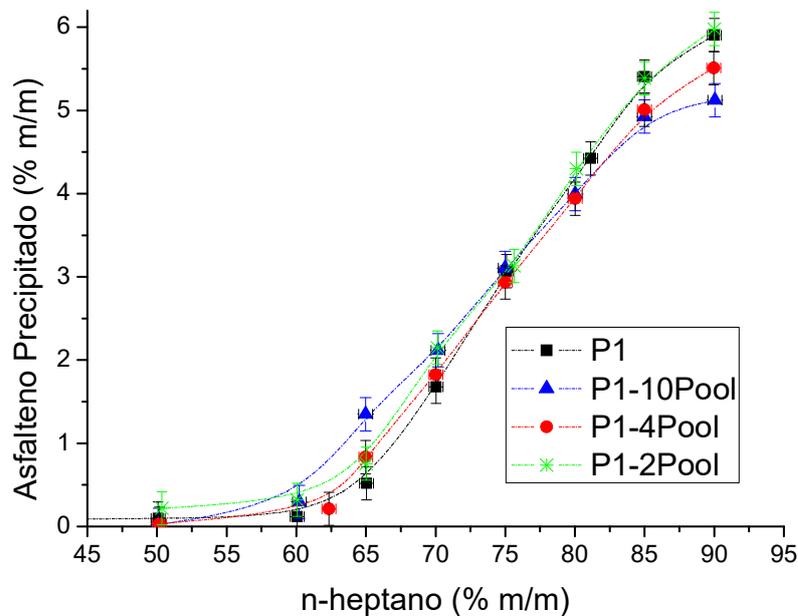


Figura 4.4 Curva de precipitação de asfaltenos insolúveis em n-heptano para o petróleo P1 e P1 modificado com o *pool* de parafinas.

O efeito na estabilidade dos asfaltenos nos óleos modificados é visto como o deslocamento do *onset* de precipitação até teores menores de precipitante. Este fenômeno é visualmente notável nas Figuras 4.2 a 4.4 para todas as amostras modificadas com parafinas, em que ao aumentar o teor de parafinas a curva de solubilidade mostra o seu ponto de inflexão no início de precipitação em menores valores de n-heptano. Os valores de onset se sumarizam na Tabela 4.2, comparáveis entre eles ao 95% de significancia. Isto significa por tanto que as amostras mesmo tendo um menor conteúdo de asfaltenos, são menos estáveis nos petróleos com o aumento no conteúdo de parafina.

Pode-se comparar o efeito do tipo de parafina adicionada ao petróleo P1 mediante a análise do deslocamento do *onset* nas curvas de precipitação. É notável que as parafinas utilizadas apresentam importantes diferenças no comprimento da cadeia e nas estruturas químicas, indo desde compostos puros até misturas de parafinas de alta massa molar. Para comparar o efeito do tipo de parafina na estabilidade e precipitação dos asfaltenos no petróleo P1, apresenta-se na Tabela 4.2 o valor do *onset* de precipitação para cada parafina adicionada neste petróleo em diferentes teores.

Tabela 4.2 *Onset* de precipitação de asfaltenos para as modificações do petróleo P1 com parafinas.

Tipo de parafina adicionada	<i>Onset</i> de precipitação ($\pm 0,5^*$, % m/m n-heptano)		
	Teor de parafina adicionada, % (m/m)		
	10	4	2
n-hexadecano	58,2	61,3	61,9
n-docosano	59,0	61,0	61,6
<i>pool</i> de parafinas	58,3	61,2	61,4

* Significancia de 95%

Pode-se observar na Tabela 4.2 como com o aumento do teor de parafina no petróleo P1, o *onset* de precipitação de asfaltenos diminui desde valores de $62,9 \pm 0,5$ % (m/m) no caso do petróleo P1 base, até um mínimo de $58,2 \pm 0,5$ % (m/m) de precipitante no caso do petróleo com 10% (m/m) de n-hexadecano. O deslocamento do *onset* resulta maior ao aumentar os teores de parafinas, e ao diminuir as parafinas o *onset* volta até valores semelhantes ao obtido no petróleo P1 sem modificação. Para 10 % (m/m) de docosano, o *onset* diminui até $59,0 \pm 0,5$ % (m/m), e no caso da adição do *pool* de parafinas a diminuição é até valores de $58,3 \pm 0,5$ % (m/m) de precipitante. É importante observar que as diferenças entre os deslocamentos do *onset* com relação ao tipo de parafina adicionada se reduz ao erro

experimental da técnica, a saber 0,5 % (m/m) de n-heptano. Este resultado aponta que na faixa de massa molar e tipo de parafina utilizada, praticamente não existiu influência do tipo de parafina adicionada na extensão da desestabilização o deslocamento do *onset* de precipitação dos asfaltenos no petróleo P1.

Foi notado como os diferentes tipos de parafinas afetaram de diferentes maneiras as propriedades como densidade, viscosidade e a WAT ao serem adicionadas no petróleo P1. Porém, os resultados de estabilidade de asfaltenos expõem que os efeitos de cada uma delas são semelhantes. A estabilidade dos asfaltenos está associada com a solvência conferida pelos compostos presentes no meio, resultando num equilíbrio de forças repulsivas e atrativas entre asfaltenos e demais frações presentes (LI e FIROOZABADI, 2010b; MULLINS, 2010). Em geral, as parafinas adicionadas coincidem em serem todas compostos apolares, podendo ter efeito semelhante na solvência global do meio e promovendo assim a agregação e precipitação dos compostos mais polares a menores teores de precipitante.

Vale salientar que o grau de solvência do meio sobre os asfaltenos pode se relacionar com o parâmetro de solubilidade dos constituintes, além das quantidades presentes de cada um deles. Comumente é utilizado o parâmetro de solubilidade como indicativo da capacidade solvente entre compostos, quanto maior a semelhança do parâmetro de solubilidade entre compostos, maior a solvência entre eles (HAJI-AKBARI et al., 2015). Por definição os asfaltenos são insolúveis em parafinas leves, apresentando grandes diferenças entre os parâmetros de solubilidade, com valores maiores a $19 \text{ MPa}^{1/2}$ para os asfaltenos e valores de $15,2 \text{ MPa}^{1/2}$ para precipitantes como n-heptano (ANDERSEN, 1999). As parafinas adicionadas ao petróleo neste estudo possuem todas um parâmetro de solubilidade em torno de $16 \text{ MPa}^{1/2}$, o parâmetro de solubilidade de cada uma delas foi apresentado na Tabela 3.1.

Os baixos valores do parâmetro de solubilidade das parafinas adicionadas ao petróleo P1 quando comparado aos valores de parâmetro de solubilidade de asfaltenos, podem se relacionar com o efeito da capacidade de solvência do meio observada. Com o aumento de compostos que apresentam baixa solvência a asfaltenos, a solvência geral do meio diminui proporcionalmente (HAJI-AKBARI et al., 2015) e os asfaltenos tornam-se menos estáveis ao ser submetidos aos testes de solubilidade. Além disso, a semelhança entre os efeitos no *onset* com relação aos diferentes tipos de parafinas utilizadas pode se relacionar com a semelhança entre os parâmetros de solubilidade delas. Em geral observa-se que tanto o n-hexadecano como o docosano possuem um parâmetro de solubilidade semelhante entre eles e também ao atribuído à fração de compostos saturados no petróleo. Assim, resulta

comparável a extensão de desestabilização ou a influência na solvência de asfaltenos para adições semelhantes destas parafinas testadas no seio do petróleo.

4.1.2 Precipitação de asfaltenos em petróleos modificados com parafinas: comprovação de efeitos no petróleo P2 e P3

Como verificação dos efeitos na estabilidade de asfaltenos observadas no petróleo P1 ao adicionar parafinas, foi considerado testar duas matrizes oleosas diferentes: os petróleos P2 e P3. Devido à semelhança entre os resultados para as três diferentes parafinas, foi considerado adicionar só os limites da faixa de massa molar das parafinas testadas, assim foram adicionadas as parafinas n-hexadecano e o *pool* de parafinas aos petróleos P2 e P3 e verificar o comportamento observado no petróleo P1.

Nas Tabelas 4.3 e 4.4 se apresentam as caracterizações das amostras de P2 e P3 modificadas com as diferentes parafinas. De maneira semelhante ao obtido com o petróleo P1, observa-se como as parafinas têm efeitos na redução da viscosidade e densidade das amostras, e efeitos particulares no WAT. As mesmas análises feitas para o petróleo P1 podem ser consideradas para os petróleos P2 e P3, estes petróleos são também amostras de petróleos pesados, as parafinas adicionadas servem como diluente diminuindo a densidade e a viscosidade a temperaturas maiores da WAT. As parafinas pesadas têm efeito positivo no aumento da WAT das amostras, de forma similar ao observado para o petróleo P1. Vale salientar que para o caso da adição do 10% (m/m) do *pool* de parafinas a viscosidade desses óleos aumenta consideravelmente tal como no petróleo P1, para o caso do petróleo P3 com viscosidade maior a 28000 mPa.s, não foi possível medir um valor estável devido à dinâmica de cristalização da parafina.

Tabela 4.3 Caracterização de amostras do petróleo P2 modificadas com parafinas.

Petróleo e parafina adicionada	Teor de parafinas adicionadas (% m/m)	° API	Viscosidade (20 °C) mPa.s	Viscosidade (60 °C) mPa.s	WAT ± 1 °C
P2 (sem modificar)	-	17,7	1774,0	101,68	25
P2 + C16	10	20,0	397,23	42,719	14
	4	18,7	923,3	72,028	21
	2	18,2	1091,1	79,802	22
P2 + <i>Pool</i> de Parafinas	10	21,2	83450	63,362	38
	4	19,2	1773,4	80,829	29
	2	18,5	1544,2	88,685	26

Tabela 4.4 Caracterização de amostras do petróleo P3 modificadas com parafinas.

Petróleo e parafina adicionada	Teor de parafinas adicionadas (% m/m)	° API	Viscosidade (20 °C) mPa.s	Viscosidade (60 °C) mPa.s	WAT ± 1 °C
P3 (sem modificar)	-	16,7	1602,6	89,624	28
P3 + C16	10	21,7	581,57	30,449	11
	4	19,7	1194,19	65,964	20
	2	16,9	1398,39	77,802	22
P3 + Pool de Parafinas	10	20,5	>28000	40,902	40
	4	19,1	1268	52,015	32
	2	18,1	1435,30	70,830	27

Os resultados dos testes de solubilidade para o petróleo P2 e P3 puros, são apresentados na Figura 4.5. Comparativamente, observa-se como os petróleos P1 e P2 apresentam o ponto de *onset* de precipitação a menores teores de precipitante, com valores de 62,9 e 57,0 $\pm 0,5$ % (m/m) de n-heptano respectivamente. O petróleo P3 apresenta um *onset* diferenciado com valores de 74,40 $\pm 0,05$ % (m/m) de n-heptano, sendo os asfaltenos mais estáveis entre as amostras de petróleo estudadas, relacionado com o baixo teor de asfaltenos e alto conteúdo de resinas neste petróleo (ver Tabela 3.1).

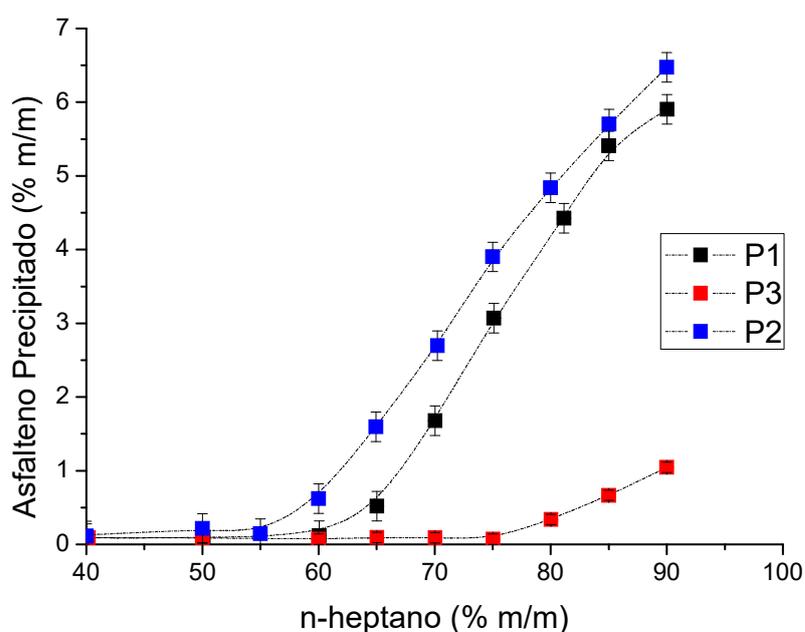


Figura 4.5 Curva de precipitação de asfaltenos insolúveis em n-heptano para os petróleos P1, P2 e P3 (linha pontilhada não experimental, só apresentada como guia).

Estes valores de *onset* dos diferentes petróleos base estudados servirão de valor comparativo para as diferentes amostras modificadas com parafinas. Nas Figuras 4.6 e 4.7 apresentam-se os resultados da adição de n-hexadecano e do *pool* de parafina no petróleo P2, respectivamente. Da mesma maneira, os resultados das respectivas modificações do petróleo P3 são apresentados nas Figuras 4.8 e 4.9.

De forma geral, pode-se perceber nas Figuras 4.6 e 4.7 que para modificações do petróleo P2 acontecem os mesmos fenômenos de deslocamento da curva de solubilidade dos asfaltenos notados para o petróleo P1. O teor máximo de asfaltenos precipitados diminui com o aumento de parafinas, desde valores máximos de $6,5 \pm 0,2$ % (m/m) para o petróleo P2 puro ao 90% de precipitante, até valores de $5,6 \pm 0,2$ % e $5,5 \pm 0,2$ % (m/m) no petróleo modificado com hexadecano e o pool de parafinas respectivamente. A solvência dos asfaltenos vê-se comprometida ao apresentar deslocamentos de *onset* até teores de precipitante menores do que o óleo sem modificação por adição de parafinas, o deslocamento do onset se sumariza na Figura 4.10.

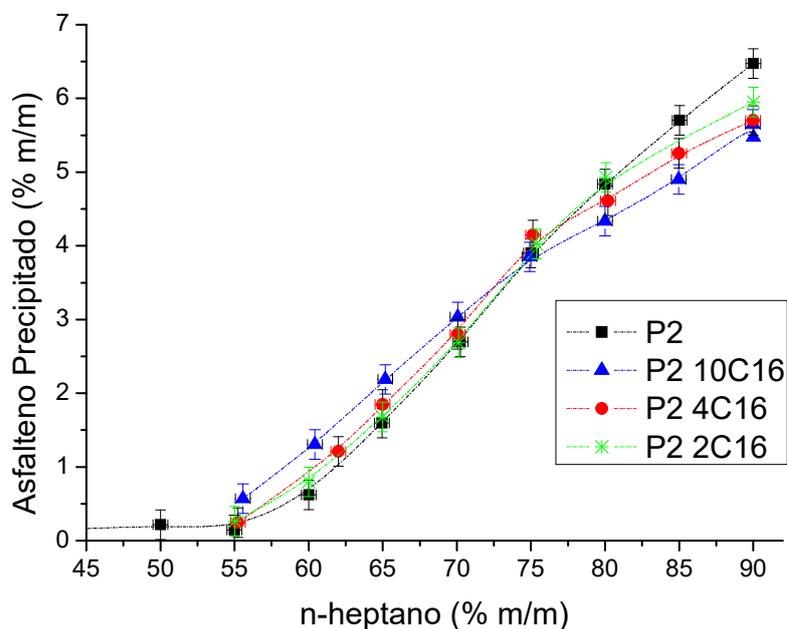


Figura 4.6 Curva de precipitação de asfaltenos insolúveis em n-heptano para o petróleo P2 e P2 modificado com n-hexano C16.

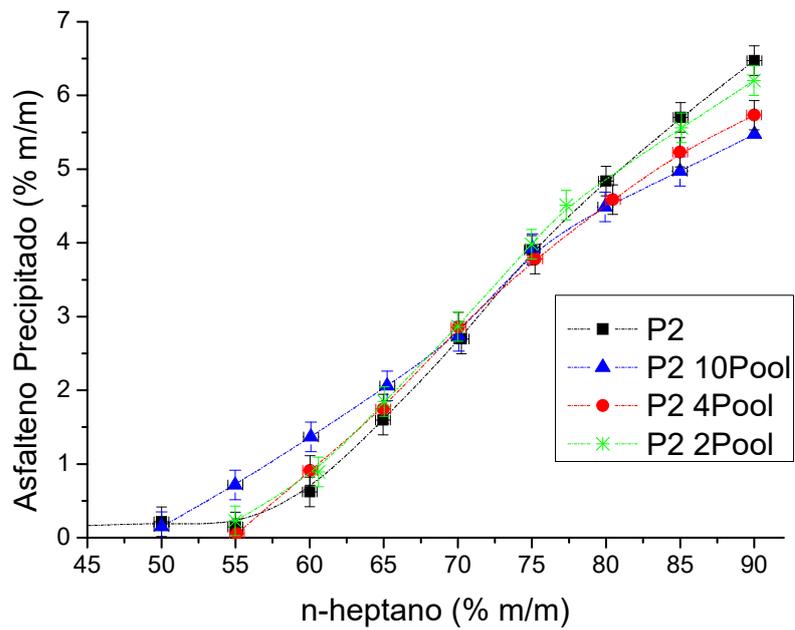


Figura 4.7 Curva de precipitação de asfaltenos insolúveis em n-heptano para o petróleo P2 e P2 modificado com o *pool* de parafinas.

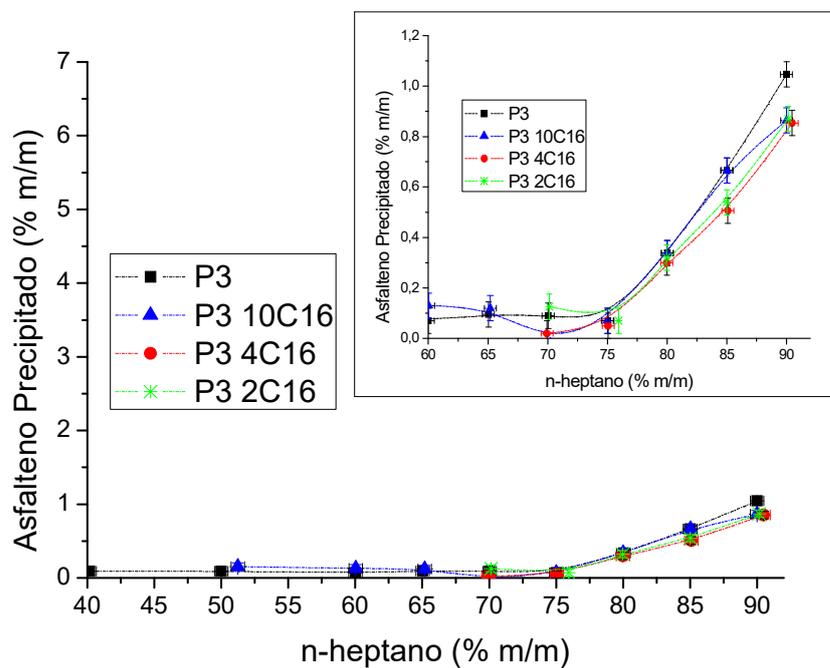


Figura 4.8 Curva de precipitação de asfaltenos insolúveis em n-heptano para o petróleo P3 e P3 modificado com n-hexadecano C16 (eixos ajustados no quadrado).

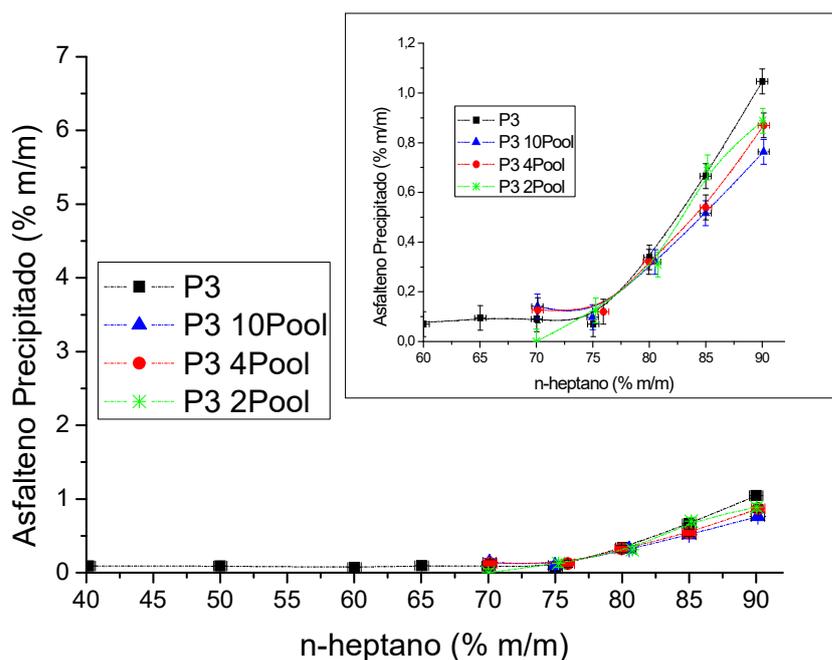


Figura 4.9 Curva de precipitação de asfaltenos insolúveis em n-heptano para o petróleo P3 e P3 modificado com o *pool* de parafinas.

No caso específico do petróleo P3, o deslocamento do *onset* não é tão evidente quanto para as modificações nos petróleos P1 e P2. Este petróleo apresenta o menor conteúdo de asfaltenos e o maior teor nativo de saturados entre os petróleos testados. Assim ao aumentar o teor de saturados com as diversas parafinas adicionadas, parece não ter efeitos consideráveis na desestabilização ou solvência dos asfaltenos deste óleo. Além disso, a alta razão resinas/asfaltenos neste petróleo confere alta estabilidade, por conseguinte o *onset* de precipitação ocorre em teores altos (acima de 75 % (m/m) de n-heptano).

De maneira geral, para o petróleo P1 foi observado que o deslocamento do *onset* foi afetado de maneira semelhante com relação aos diferentes tipos de parafina utilizada, desde n-hexadecano até o *pool* de parafinas. Este fenômeno foi avaliado nos petróleos P2 e P3 e é mostrado de maneira gráfica na Figura 4.10. Neste gráfico apresenta-se a diferença simples entre o *onset* do petróleo modificado, para os diferentes teores de parafina (n-hexadecano ou *pool*), e o *onset* do petróleo sem modificação: $ONSET_{Pi+\%Parafina} - ONSET_{Pi}$. O objetivo deste gráfico é mostrar como para o mesmo teor de parafina adicionada, sem importar o tipo das parafinas testadas em este estudo, o deslocamento do *onset* é semelhante.

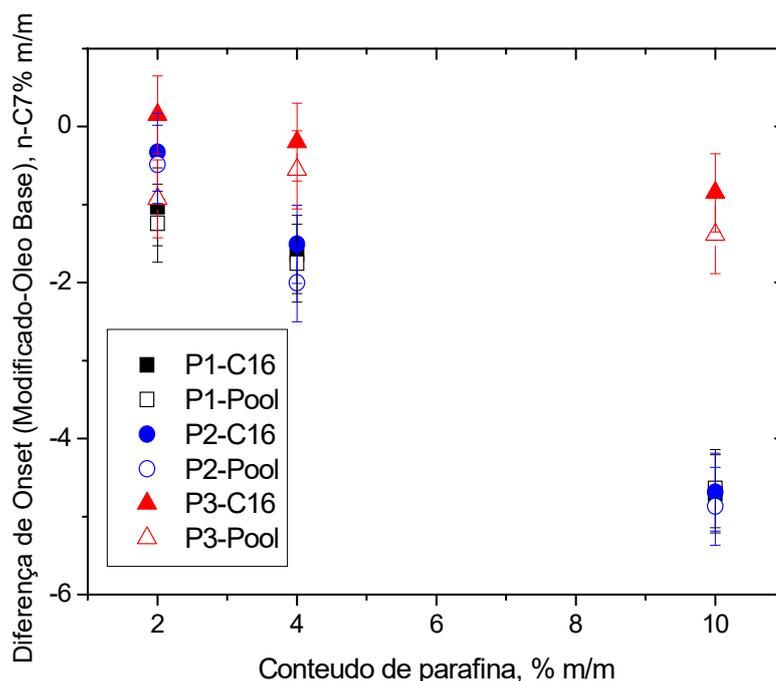


Figura 4.10 Diferença nos *onset* de precipitação de asfaltenos entre os petróleos modificados com n-hexadecano e *pool* de parafina e os *onset* base com relação ao teor de parafina adicionada.

Pode se verificar na Figura 4.10 que independentemente do tipo de petróleo avaliado, ao adicionar as parafinas n-hexadecano e o *pool*, o *onset* de precipitação de asfaltenos resultante diminui na mesma extensão para ambas parafinas. Este efeito foi discutido para o petróleo P1 na Seção anterior e se confirma nos petróleos P2 e P3. O efeito percebido no petróleo P3 é menor, isto possivelmente devido ao alto conteúdo de saturados nativos presentes neste óleo. Assim, pode-se afirmar que o incremento de parafinas como constituinte de petróleo pode ocasionar mudanças na solvência do meio aos asfaltenos presentes, contribuindo para a desestabilização e precipitação deles ao ser submetido à presença de precipitantes.

Os resultados apresentados mostram como a polaridade e solvência do meio, ou diminuição dela, conferida pelos diferentes constituintes do petróleo podem influir na floculação e precipitação dos asfaltenos. Sendo testados em solventes altamente apolares como n-heptano, as parafinas contribuem na desestabilização destes asfaltenos conseguindo precipitar com menor teor de precipitante. Também foi demonstrado que para parafinas com semelhante parâmetro de solubilidade, os efeitos na solvência dos asfaltenos são semelhantes,

testados numa faixa desde parafinas líquidas a temperatura ambiente como o n-hexadecano como parafinas sólidas como o docosano ou o *pool* de parafinas.

4.1.3 Caracterização de precipitados

A adição de parafinas sólidas nas matrizes oleosas resultou numa mudança geral do estado agregativo dos constituintes presentes. Pôde-se observar que para altos teores de *pool* de parafina adicionado, a temperatura de aparecimento de cristais de parafina WAT nos petróleos aumentou consideravelmente. Nos testes de solubilidade são obtidos precipitados nomeados como asfaltenos, devido à definição clássica deles como a fração de insolúveis no precipitante usado. Entre tanto, sabe-se que parafinas pesadas, naftenatos e outros compostos inorgânicos podem precipitar conjuntamente (GARCÍA e CARBOGNANI, 2001).

No caso dos petróleos modificados com n-hexano, descarta-se a possível contribuição deste composto no possível aumento de precipitados sólidos não-asfáltênicos. Entretanto, era necessário verificar se as parafinas mais pesadas adicionadas não estivessem precipitando e contribuindo à massa detectada de asfaltenos nos testes de solubilidade. Para isto, os sólidos foram analisados por FT-IR e foram comparados os espectros de asfaltenos sem adição de parafina e aqueles obtidos para óleos modificados com parafinas mais pesadas como o *pool* de parafinas.

O processamento do espectro de FT-IR, a saber a razão entre a área dos picos em 2920, 2850, 1453 e 1374 cm^{-1} e a área total, permitiu determinar a fração alquídica dos precipitados (CARBOGNANI et al., 2000; PAIVA et al., 2017). Um aumento nesta fração alquídica poderia estar relacionado com aumentos no conteúdo de parafinas precipitadas conjuntamente com os asfaltenos, especificamente devido ao processo de adição no seio do petróleo. Nas Figuras 4.11 até 4.13 são apresentados comparativos de FT-IR dos sólidos obtidos a 90 e 70 % (m/m) de precipitante n-heptano, respectivamente, tanto para os petróleos sem modificação quanto para os sólidos obtidos em petróleos modificados com 10 % (m/m) do *pool* de parafinas. Na Tabela 4.5 se resume o conteúdo alquídico de cada uma destas amostras baseado na análise do espectro do infravermelho.

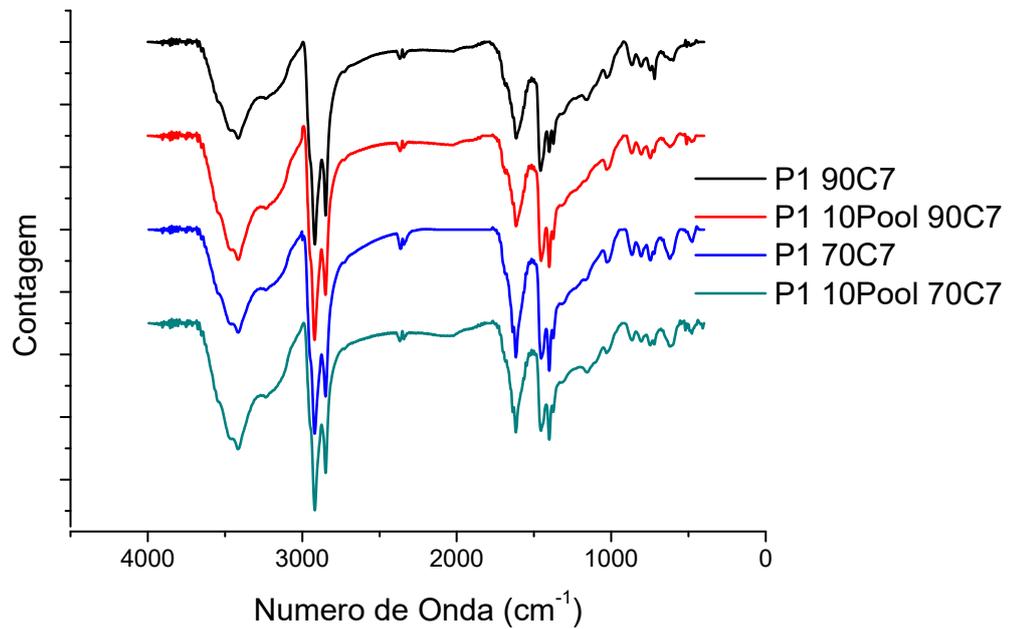


Figura 4.11 Espectros de FT-IR para sólidos obtidos no petróleo P1 e o petróleo P1 modificado com 10% de parafina a 70 e 90% de precipitante (n-heptano).

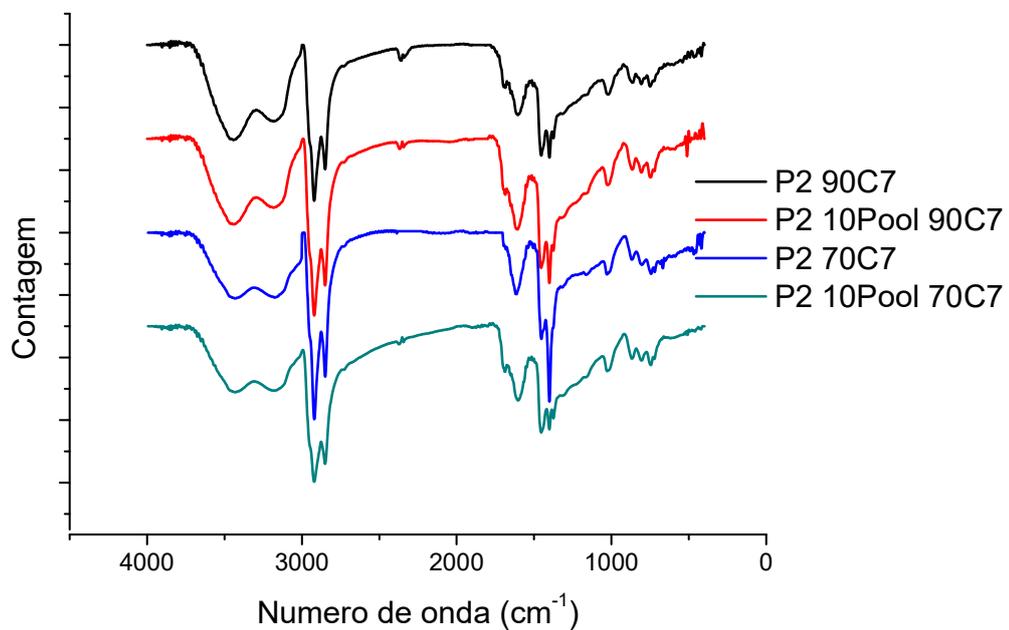


Figura 4.12 Espectros de FT-IR para sólidos obtidos no petróleo P2 e o petróleo P2 modificado com 10% de parafina a 70 e 90% de precipitante (n-heptano).

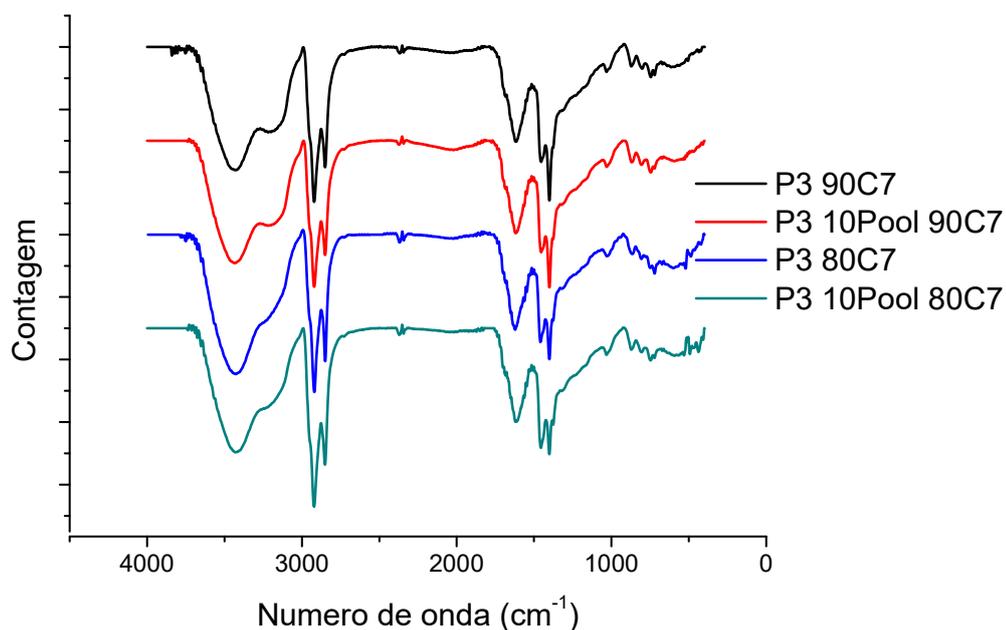


Figura 4.13 Espectros de FT-IR para sólidos obtidos no petróleo P3 e o petróleo P3 modificado com 10% de parafina, a 70 e 90% de precipitante (n-heptano).

Tabela 4.5 Conteúdo alquídic dos sólidos precipitados de petróleos sem modificação e de petróleos modificados com *pool* de parafina.

Procedência dos sólidos	% alquídic ± 1 , % (m/m)	
	teor de precipitante, % (m/m) n-C7	
	70*	90
P1	35	32
P1 10%Pool	34	31
P2	27	27
P2 10%Pool	26	28
P3	23	25
P3 10%Pool	24	25

*80 % (m/m) de n-heptano para as amostras de petróleos P3 (após *onset* de precipitação).

A partir das análises de FT-IR sumarizadas na Tabela 4.5, pode se perceber como existe uma diferença desprezível entre o conteúdo alquídic dos diferentes sólidos analisados, com diferenças arredondadas de 1 % (m/m) de alquílicos entre os asfaltenos recuperados das amostras modificadas com parafinas e aqueles dos petróleos puros. Tanto os sólidos precipitados obtidos de petróleos base, quanto os obtidos de petróleos modificados com parafinas possuem pouca variação no conteúdo alquídic. Assim, a adição de parafinas pesadas como o *pool* de

parafinas utilizado neste trabalho não precipitou conjuntamente ou originou variações na alifacidade do precipitado obtido, sendo semelhante aos asfaltenos proveniente do petróleo sem modificação.

É salutar mencionar que poucos trabalhos se encontram disponíveis na literatura que avaliam os efeitos de parafinas pesadas na estabilidade de asfaltenos utilizando testes de solubilidade. Existe uma discussão entre os mecanismos de coprecipitação entre asfaltenos e parafinas pesadas, onde alguns autores suportam a idéia de que os asfaltenos servem como centros de nucleação para parafinas pesadas (GANEEVA, Yulia M. et al., 2016; GARCÍA e CARBOGNANI, 2001), enquanto outros afirmam não ter efeitos relacionados entre os mecanismos de precipitação destes compostos (YANG e KILPATRICK, 2005).

Por enquanto, poucos trabalhos apresentam informações da floculação e precipitação de asfaltenos quando a parafina pesada é adicionada e recombinada deliberadamente ao petróleo, mas apenas de solventes e parafinas leves como precipitantes (AKBARZADEH et al., 2005; CHAISOONTORNYOTIN et al., 2016; HAJI-AKBARI et al., 2015; HOEPFNER et al., 2013; MAQBOOL et al., 2009). No nosso trabalho, este tipo de amostras de petróleo modificadas com parafinas pesadas são submetidas a processos de precipitação, ou testes de solubilidade, através da adição e lavagem com n-heptano. Esta lavagem permitiu a possível remoção de parafinas precipitadas, garantindo obter sólidos correspondente aos asfaltenos dos petróleos sem modificação. Resultados semelhantes aos apresentados foram obtidos por Oh e Deo (2002), que testaram efeitos de aditivos sólidos parafínicos na precipitação de asfaltenos. Contudo carece de informação comprobatória de possíveis parafinas precipitadas conjuntamente com os asfaltenos nos testes de solubilidade levados a cabo nesse estudo.

Neste trabalho foi determinado experimentalmente como parafinas de diferentes pesos e arranjos moleculares tiveram efeitos na estabilidade e na precipitação de asfaltenos. Mesmo tendo diferenças significativas na estrutura da parafina, a solvência dos asfaltenos foi afetada de maneira semelhante devido às semelhanças no parâmetro de solubilidade das parafinas testadas. O procedimento levado para realizar os testes de solubilidade permitiu isolar exclusivamente os asfaltenos das amostras, mesmo adicionando parafinas pesadas ao petróleo que afetaram consideravelmente as propriedades de transporte e contribuíram com a presença de cristais de parafinas nos petróleos modificados.

Esta informação resulta de interesse em termos de garantia de escoamento em processos produção, transporte, processamento e comercialização de petróleo. Também especificamente em processos em que ocorrem variações composicionais importantes, como

misturas de óleos em *manifolds* de produção, processos *offshore*, tratamentos de espumas de produção de betumes, processos de *upgrading* por mistura de petróleos leves e pesados, processos de refino, entre outros (HOEPFNER et al., 2013). A adição de parafinas realizada neste estudo pode ser extrapolada a processos de mistura de óleos pesados com óleos parafínicos, onde possivelmente a mudança na solvência global da mistura tenha incidência na estabilidade dos asfaltenos presentes tal como foi observado nos resultados obtidos neste trabalho.

4.1.4 Modelagem termodinâmica de sistemas de precipitação de asfaltenos

Os resultados experimentais obtidos sobre o efeito na estabilidade e solvência de asfaltenos pela adição de parafinas como constituinte dos petróleos brasileiros foram modelados utilizando uma aproximação da Teoria de Soluções Regulares. Este modelo vai permitir avaliar através de propriedades das parafinas, tal como o parâmetro de solubilidade, os efeitos na precipitação de asfaltenos e compararem relação aos resultados experimentais.

O modelo desenvolvido depende de parâmetros de ajustes como a massa molar média dos asfaltenos e um parâmetro de dispersividade “ α ”. Estes parâmetros foram ajustados à curva de precipitação dos asfaltenos nos petróleos P1, P2 e P3 puros, e logo utilizados para prever efeitos no modelo ao aumentar o teor de diferentes parafinas para cada petróleo estudado.

O resultado do ajuste para cada um dos petróleos sem modificação por adição de parafinas se apresenta na Figura 4.14. Neste gráfico são comparados os resultados da modelagem como linha sólida, com relação aos pontos experimentais para cada petróleo. Um dos parâmetros importantes do ajuste foi o *onset* de precipitação obtido para cada óleo pelo modelo. Os parâmetros ajustáveis α , a massa molar média dos asfaltenos M_{av} e o *onset* atingido pelo modelo além do %AAD são listados na Tabela 4.6.

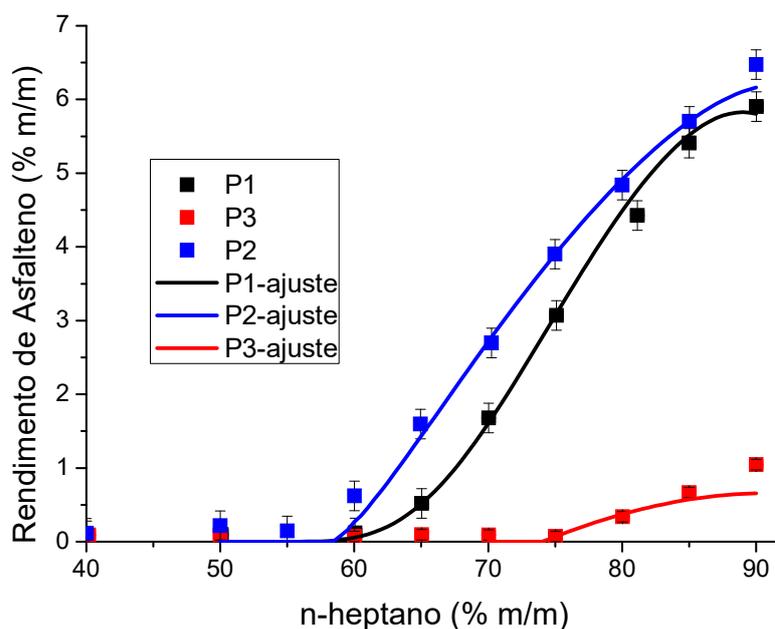


Figura 4.14 Ajuste do modelo termodinâmico para a precipitação de asfaltenos dos diferentes petróleos estudados.

Tabela 4.6 Parâmetros de ajuste, AAD e *onset* de precipitação para o modelo ajustado de solubilidade de asfaltenos de petróleos não modificados.

Petróleo	α (adim.)	M_{av} g/mol	%AAD	<i>onset</i> ajuste, % (m/m) n-C7	%ARD do <i>Onset</i> calculado
P1	2,78	1859	0,018	61,08	2,96
P2	14,08	2316	0,106	59,11	3,70
P3	19,68	2533	0,144	75,46	1,38

Os parâmetros apresentados na Tabela 4.6 são parâmetros característicos de cada petróleo, ou especificamente da fração de asfaltenos presentes neles. Para a obtenção destes parâmetros foi necessária uma discretização maior da faixa de massa molar previamente definida. Na literatura e para as correlações das frações de petróleo utilizadas, sugere-se estabelecer uma faixa de pseudo-componentes de asfaltenos desde 1500 até 30000 uma (POWERS et al., 2016; THARANIVASAN et al., 2011). Entretanto, na implementação do modelo aos resultados experimentais obtidos para os óleos brasileiros foi percebido que o ajuste era atingido só com uma distribuição de massa molar concentrado em uma faixa menor e mais leve.

Ao tentar ajustar o modelo utilizando a faixa típica de massa molar para asfaltenos de 1500 até 30000 uma, obteve-se uma distribuição altamente localizada em valores perto do

monômero, com pouca dispersividade. Com estes resultados foi obtida uma distribuição mássica para os pseudo-compostos de pouca utilidade, com frações mássicas em torno da unidade para um par de pseudo-compostos semelhantes ao monômero, e frações mássicas em torno de zero para os pseudo-compostos de maior massa molar.

A partir de este comportamento foi pensado em focalizar a faixa de estudo em regiões de menor massa molar para os asfaltenos estudados, seguindo ainda características típicas de pesos moleculares de monômeros e agregados reportadas na literatura (MULLINS, 2010). Para o caso do monômero foi escolhido um massa molar mínimo de 700 uma, e para o caso da maior massa molar possível do agregado de asfaleno foi estabelecida a condição de que a fração molar deste máximo agregado devia ter um mínimo de significância na distribuição obtida pelo ajuste. Esta significância para o maior agregado foi estabelecida como uma fração molar de ao mínimo 10^{-12} , valor obtido na implementação reportada do modelo (POWERS et al., 2016; THARANIVASAN et al., 2011). Assim, observou-se que para os casos dos petróleos estudados, um valor máximo de 7200 uma permitia uma boa distribuição nas frações molares dos pseudocompostos sem incorrer em compostos de elevada massa molar com baixa representação na distribuição mássica. Os resultados das distribuições obtidas nas diferentes faixas de massa molar se mostram no Anexo 1.

Ao usar uma distribuição de peso corrigida no ajuste do modelo, foi atingida uma melhor descrição da distribuição da massa molar dos asfaltenos nos petróleos. A utilização de uma unidade monomérica menor, assim como reduzir a faixa de agregação dos asfaltenos, permitiu melhorar o ajuste do modelo e descrever de melhor maneira a precipitação dos asfaltenos presentes. O resultado do comportamento destes parâmetros de ajuste pode ser correlacionado com observações prévias realizadas na implementação desse modelo em óleos altamente resinosos, em que se observa que os valores de massa molar média dos asfaltenos obtidos pelo modelo são reduzidos e é esperada menor agregação por efeito da estabilização das resinas (AKBARZADEH et al., 2005; YARRANTON et al., 2007). Resultados semelhantes também foram observados recentemente na aplicação do Modelo de Soluções Regulares em óleos brasileiros, destacando a pouca dispersividade em pseudo-componentes de massa molar no qual o modelo consegue ajustar o comportamento de precipitação dos asfaltenos (SANTOS et al., 2017).

Na Tabela 4.6 apresentada anteriormente observa-se que o ajuste foi melhor para os óleos de maior teor de asfaltenos, P1 e P2 respectivamente, de acordo ao mínimo de %AAD obtido. No caso do petróleo P3, o ajuste obtido foi o de maior %AAD não conseguindo representar o comportamento em regiões de máxima precipitação. Resultados

semelhantes foram expostos recentemente por Santos (2017), coincidindo na dificuldade do ajuste neste tipo de óleos com baixo teor de asfaltenos e alta relação resinas/asfaltenos. Isto evidência a necessidade de melhoras nas correlações e condições do modelo para poder representar maior variedade e tipologias de óleos.

Os resultados da distribuição mássica em função do massa molar obtida pelo ajuste para cada petróleo são apresentados na Figura 4.15. A distribuição obtida para o petróleo P1 foi a mais ampla, enquanto o petróleo P2 e P3 são menos dispersos respectivamente. Esta pouca dispersividade influenciou na forma da curva, resultando num *onset* de precipitação mais evidenciado. Enquanto o ajuste do petróleo P1 apresenta um comportamento de precipitação com aumento suave no início de precipitação, localizando o *onset* obtido pelo modelo a regiões de menor fração de heptano.

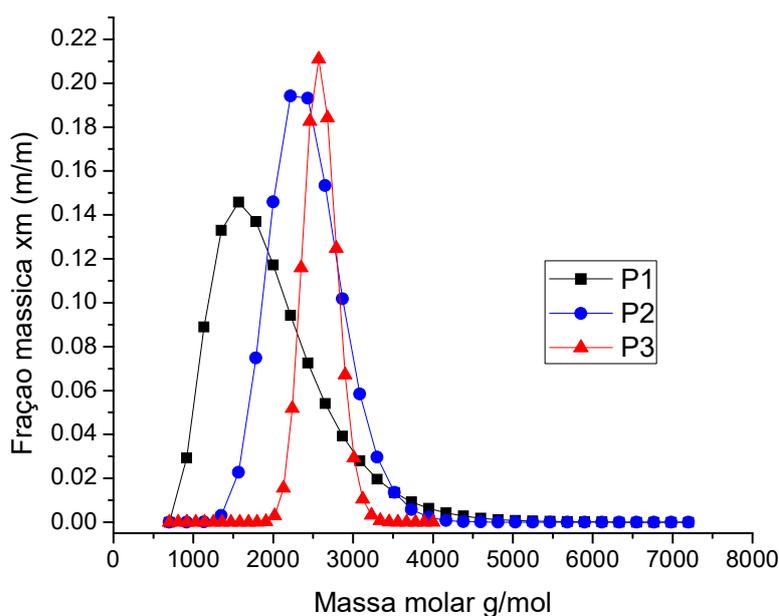


Figura 4.15 Fração mássica de asfaltenos em função da massa molar para os diferentes petróleos ajustados pelo modelo

A partir deste ajuste dos petróleos e obtida a distribuição de massa molar dos asfaltenos presentes em cada um, e com esta informação foi tentado utilizar o modelo de maneira preditiva. Para isto foram acrescentando *lumps* (grupo de composto) com as parafinas puras adicionadas ou aumentando o teor específico de saturados de cada óleo para simular a adição do *pool* de parafinas. Foi comparado o comportamento do modelo com os resultados experimentais, apresentados nas Figuras 4.16 até 4.19. Nestas Figuras são

observadas as tendências previstas pelo modelo e as observadas experimentalmente, com relação ao efeito na curva de solubilidade dos asfaltenos ao aumentar o teor de diferentes parafinas no sistema.

Nas Figuras 4.16 e 4.17 apresentam-se especificamente as previsões feitas para o petróleo P1, incluindo o caso da adição de docosano.

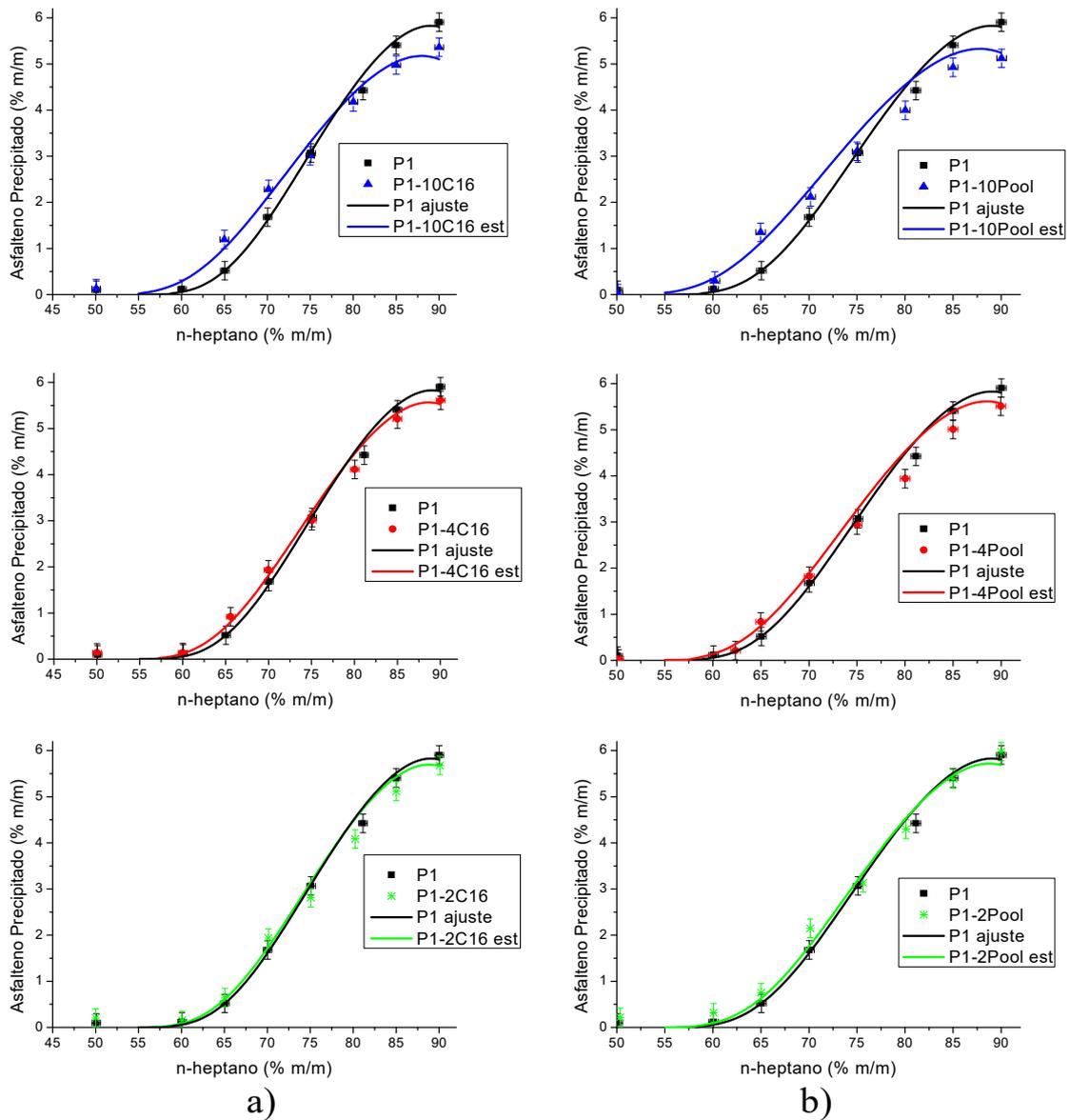


Figura 4.16 Comparação dos resultados experimentais com a estimativa da precipitação de asfaltenos para petróleo P1 modificado com a) n-hexadecano, b) *pool* de parafinas.

Em todos os casos, a tendência prevista pelo modelo apresenta o mesmo comportamento comparada com os resultados experimentais, mostrando o deslocamento do

onset observado ao aumento do conteúdo de parafina no sistema, além da diminuição da quantidade total de asfaltenos precipitados ao máximo de precipitante.

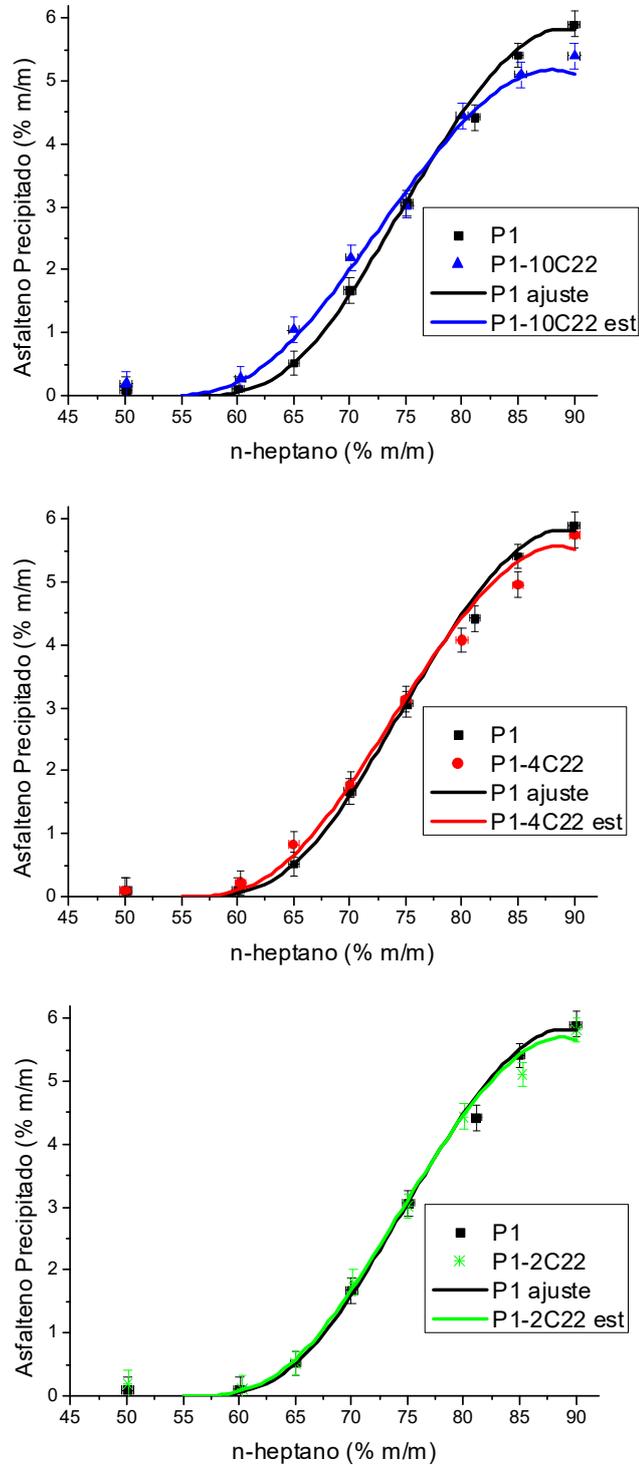


Figura 4.17 Comparação dos resultados experimentais com a estimativa da precipitação de asfaltenos para petróleo P1 modificado com docosano.

A seguir, nas Figuras 4.18a e 4.18b apresentam-se as previsões feitas para o petróleo P2 para as modificações com n-hexadecano e com o *pool* de parafinas respectivamente. De maneira semelhante ao considerado para o petróleo P1, os resultados seguem as tendências experimentais em termos de deslocamento de *onset* e diminuição do teor total de asfaltenos ao aumentar o conteúdo de parafinas.

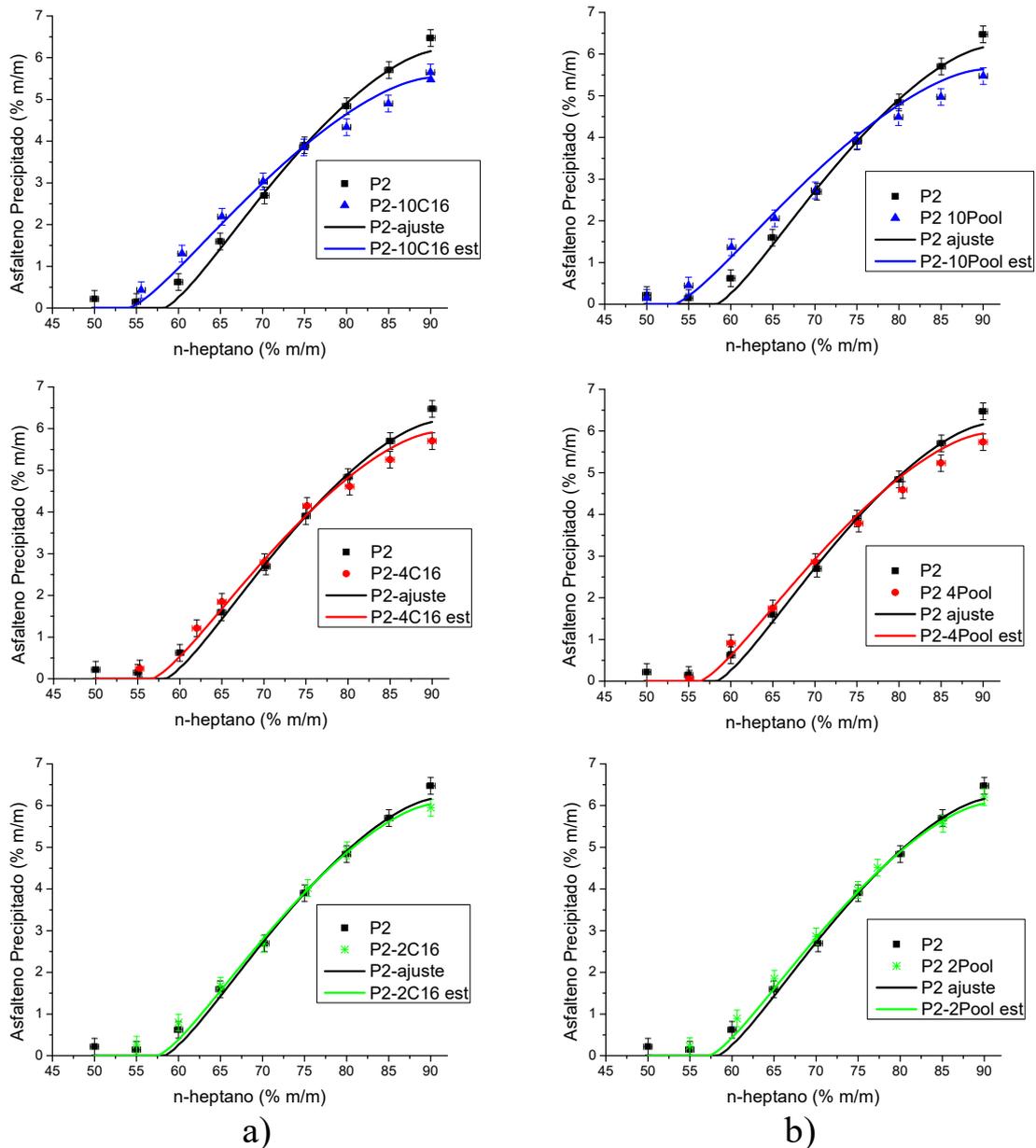


Figura 4.18 Comparação dos resultados experimentais com a estimativa da precipitação de asfaltenos para petróleo P2 modificado com a) n-hexadecano, b) *pool* de parafinas

Nas Figuras 4.19a e 4.19b apresentam-se os resultados da estimativa feita para o petróleo P3. O ajuste obtido para este petróleo foi o de maior erro, conforme mencionado anteriormente, não conseguindo representar o comportamento em regiões de máxima precipitação. Por outro lado, o modelo consegue representar deslocamentos de *onset* mesmo com baixos teores de asfalto, fato que não foi possível apreciar experimentalmente. Isto poderia deixar em evidência possíveis limitações de quantificação (GUZMÁN et al., 2017; MAQBOOL et al., 2009) ou cinéticas (HAJI-AKBARI et al., 2013) que precisam ser avaliadas para conseguir determinar variações no *onset* de precipitação neste tipos de óleos.

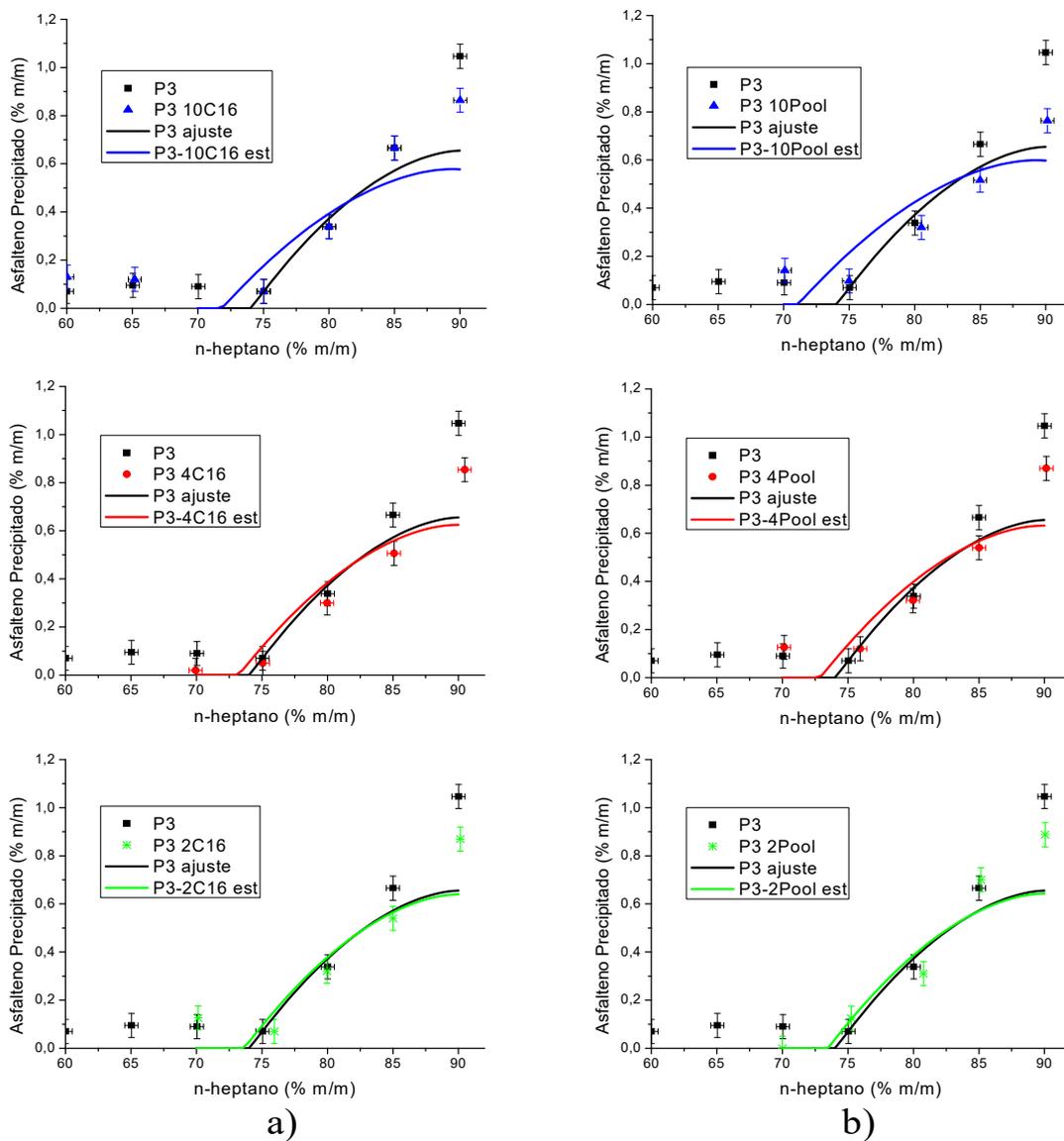


Figura 4.19 Comparação dos resultados experimentais com a estimativa da precipitação de asfaltos para petróleo P3 modificado com a) n-hexadecano, b) *pool* de parafinas.

Na Tabela 4.7 amostra-se a diferença relativa dos *onset* estimados com relação aos experimentais. Pode-se observar que a estimação dos *onset* mantem o erro relativo do ajuste para petróleo P1 e P2, o desvio da estimação do modelo encontra-se relacionado com a qualidade do ajuste, quanto melhor o ajuste então se observa menores desvios. Estes %ARD se encontram dentro de valores reportados em usos prévios do modelo, com desvios máximos de 4 % (POWERS, 2016). Destaca-se que os *onset* experimentais têm um desvio de $\pm 0,5$ % (m/m), calculado ao 95 % de significância para todos os petróleos. Este erro incurre em desvios em torno de $\pm 0,8$ % no %ARD e pode estar associado às variações observadas na tendência do %ARD para o petróleo P1. Para o caso do petróleo P3, o modelo consegue descrever certo deslocamento do *onset* que não é apreciado experimentalmente e por tanto o comportamento do %ARD é afetado. É de interesse comparar além dos desvios relativos aos *onset*, a variação do *onset* que o modelo consegue estimar ao incluir as parafinas. A variação do *onset* estimada pelo modelo com relação ao teor de parafina adicionada se apresentam nas Figuras 4.20 e 4.21.

Tabela 4.7 %ARD dos *onset* estimados para os petróleos modificados com parafinas.

Parafina	% m/m	%ARD <i>onset</i> estimado com relação ao experimental / Petróleos		
		P1	P2	P3
n-hexadecano	10	2,08	3,91	2,36
	4	2,77	3,80	1,96
	2	2,60	2,96	1,16
pool de parafinas	10	2,64	4,14	2,60
	4	3,05	4,02	1,12
	2	2,35	2,93	0,38

Como foi realizado na avaliação dos dados experimentais, apresenta-se nas Figuras 4.20 e 4.21 o resultado da variação no *onset* de precipitação em função do teor de parafina no sistema. Os resultados da estimativa são comparados com os resultados experimentais, lembrando a observação de que tanto para a parafina leve como hexadecano quanto para o *pool* de parafina, o deslocamento experimental do *onset* foi semelhante e esteve dentro da faixa de erro da técnica ($\pm 0,5$ % (m/m) de n-heptano).

Pode-se destacar que o modelo implementado para a precipitação de asfalto depende de duas grandes variáveis para cada composto na mistura, o volume molar e o parâmetro de solubilidade. O volume molar das parafinas utilizadas tem uma variação

importante com a massa molar dos compostos. Porém, conforme como foi comentado em secções anteriores, o parâmetro de solubilidade das parafinas utilizadas é semelhante entre si, mesmo comparando o hexadecano com o *lump* de saturados de petróleo. Para o caso do hexadecano e o pool de parafinas utilizado neste estudo, pode-se observar nas Figuras 4.20 e 4.21 que o deslocamento estimado do *onset* de precipitação corresponde aos resultados experimentais.

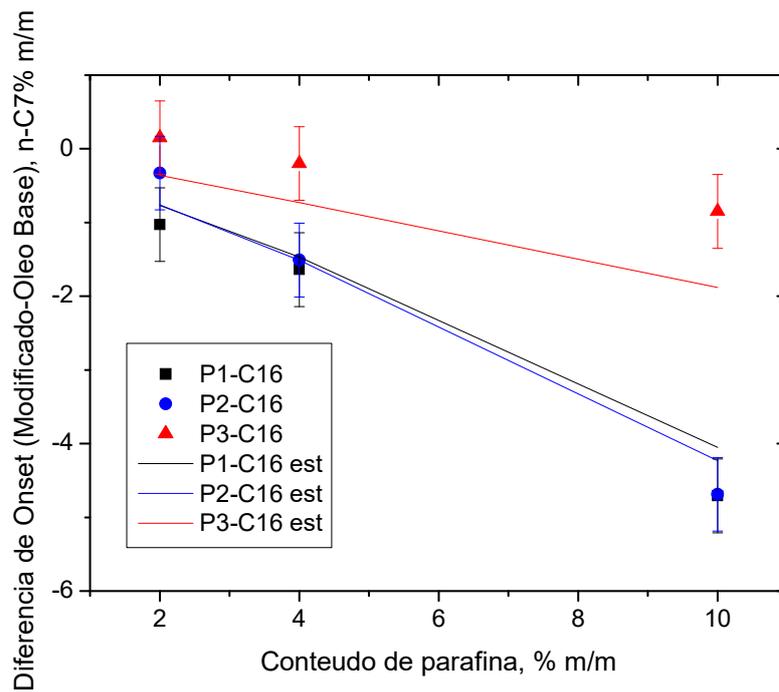


Figura 4.20 Diferença nos *onset* de precipitação de asfaltenos (experimental e estimado) entre os petróleos modificados com n-hexadecano e os *onset* base, com relação ao teor de parafina adicionada.

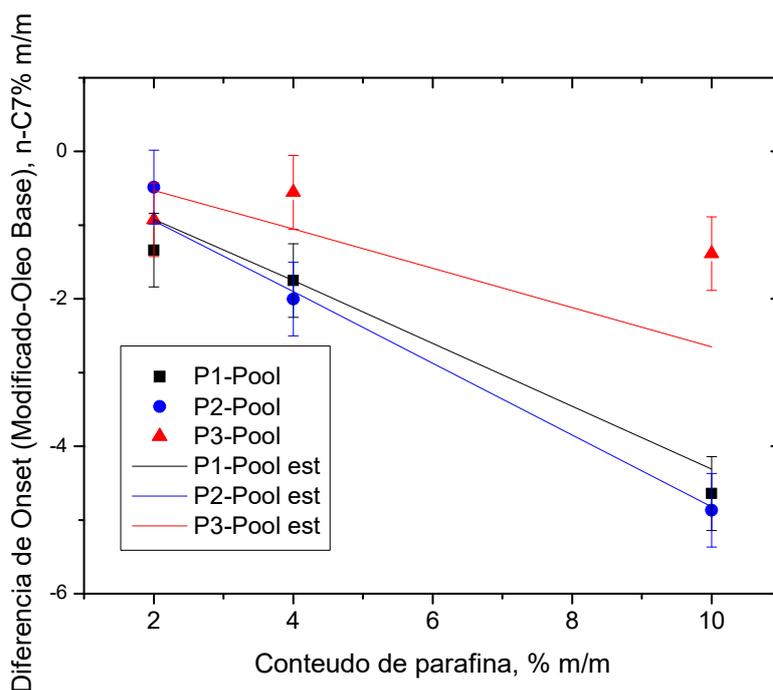


Figura 4.21 Diferença nos *onset* de precipitação de asfaltenos (experimental e estimado) entre os petróleos modificados com o *pool* de parafina e os *onset* base, com relação ao teor de parafina adicionada.

Adicionalmente, o modelo consegue representar a semelhança no deslocamento no *onset* entre os óleos modificados com n-hexadecano e o *pool* de parafinas. Sendo um modelo especificamente dependente do parâmetro de solubilidade dos compostos presentes, resulta em evidência a influência deste parâmetro na descrição da solvência dos asfaltenos presentes. No caso das parafinas estudadas, a relação volume molar/parâmetro de solubilidade apresentou influências semelhantes na solvência de asfaltenos estimada pelo modelo.

Para o petróleo P3, o modelo consegue prever certo deslocamento no *onset* de precipitação ao incluir parafinas, um fenômeno que não foi observado experimentalmente nas amostras testadas. Conforme comentado anteriormente, para o caso de petróleos como P3 o ajuste não foi satisfatório, mas não se deve descartar possíveis limitantes na detecção do *onset* nestes petróleos de baixo conteúdo de asfaltenos.

4.2 Estabilidade de emulsões em óleos modificados com parafinas

O mesmo petróleo base P1 utilizado na precipitação de asfaltenos foi utilizado para gerar sistemas emulsionados petróleo-água. Foram geradas emulsões tanto do petróleo base P1 quanto de amostras de P1 adicionadas em 10, 6 e 4 % (m/m) de n-hexadecano e o

pool de parafinas individualmente. Foi escolhida uma faixa de adição de parafina sobre valores de 2 % (m/m) tal que neste valor não foram observados efeitos na solvência de asfaltenos. Os resultados observados na preparação, estabilidade e interfase são apresentados a seguir.

4.2.1 Condições de emulsificação de petróleo P1 e modificado com parafinas

Reconhecendo a importância da distribuição de tamanho de gotículas na estabilidade e tipo de emulsão gerada (LAKE et al., 2006), todas as emulsões foram preparadas para atingir um diâmetro médio em torno de 10 μm . Esta condição foi avaliada na preparação de emulsões a 50 % (v/v) petróleo-água para todos os petróleos, tanto o base quanto os modificados com parafinas. Desta maneira pode-se escolher uma velocidade típica de agitação no preparo da emulsão para cada petróleo de forma que gerasse emulsões comparáveis entre si. Este procedimento foi fundamental na comparação das emulsões, pois ao adicionar as parafinas no petróleo, as variáveis como densidade e viscosidade foram altamente afetadas. Com esta variação na densidade e na viscosidade, realizar a emulsão deixando velocidade como um parâmetro fixo pode gerar emulsões de diferente distribuição de gotícula, resultando em dados experimentais que não permitiriam uma análise comparativa.

Na Tabela 4.8 são apresentadas as propriedades dos petróleos a emulsionar, a velocidade de emulsificação a 50 % (v/v) óleo-água e o diâmetro médio de gotículas obtido. Nestas condições de agitação foram realizadas as demais emulsões na faixa de 10 até 90 % (v/v). Desta informação, pode ser obtida a primeira observação de interesse na influência de parafinas na estabilidade de emulsões, relacionando a velocidade de agitação e as propriedades dos óleos modificados com os diferentes teores e tipos de parafinas.

É destacável na Tabela 4.8, como a adição de parafinas no óleo influenciou na velocidade requerida para obter uma emulsão de óleo em água com o diâmetro médio desejado. Para o petróleo P1 base a velocidade de agitação foi de 10000 rpm e pode-se apreciar que em geral, para todos os óleos modificados a velocidade de agitação foi menor. No caso dos óleos modificados com n-hexadecano, a velocidade de agitação diminuiu com o aumento da porcentagem de parafina adicionada. Sendo o n-hexadecano uma parafina leve, ao aumentar a concentração dele no petróleo a viscosidade diminuiu, desde valores de 2203 mPa.s para o petróleo P1 até 476,4 mPa.s para o petróleo P1 com 10% de n-hexadecano. Esta diminuição da viscosidade poderia ter influenciado na diminuição da energia requerida pelo sistema para emulsionar.

Tabela 4.8 Propriedades dos petróleos a ser emulsionados, velocidades de emulsificação e diâmetro médio obtido na emulsão óleo-água 50 % (v/v)

Petróleo	Viscosidade (20° C),mPa.s	WAT \pm 1°C	Velocidade de agitação, (rpm)	Diâmetro médio de gotícula \pm 0,5 μ m
P1	2203	24	10000	9,4
P1 10% C16	476,4	15	6000	9,5
P1 6% C16	788,8	20	7000	9,7
P1 4% C16	1014,9	23	8000	9,7
P1 10% Pool	28598	34	-	-
P1 6% Pool	4122,3	33	2300	9,6
P1 4% Pool	1817,8	32	6000	9,5

Por outro lado, para a emulsificação dos petróleos adicionados em parafinas pesadas como o *pool* de parafinas o comportamento com relação à viscosidade não foi semelhante ao observado para as amostras com hexadecano; porém é notável que a velocidade de agitação teve uma maior diminuição comparado ao caso do óleo base. Com a adição de apenas 4 % (m/m) de *pool* de parafinas no petróleo, a velocidade de agitação teve que ser ajustada desde 10000 rpm até 6000 rpm com relação ao caso base, e mesmo com pouca variação na viscosidade entre os óleos. Ao aumentar o conteúdo de *pool* de parafina até 6 % (m/m), a velocidade de agitação teve que ser diminuída até o mínimo do equipamento, 2300 rpm enquanto a viscosidade aumentou desde 2203 mPa.s até 4122,3 mPa.s com relação ao caso do óleo base. Para o caso da adição de 10% (m/m) de *pool* de parafinas no óleo P1, não foi possível atingir uma emulsão que cumprisse com o diâmetro de gotícula desejado. Mesmo utilizando a menor velocidade do equipamento, não acontecia mistura das fases devido à alta viscosidade, enquanto ao aumentar levemente a velocidade se obtinha uma emulsão total sempre de diâmetro de gotícula menor que 10 μ m.

É notável que outros fatores estão promovendo a emulsificação destes óleos modificados com parafinas pesadas, requerendo menor energia para emulsificar mesmo com maior viscosidade. Uma variável de interesse nestes óleos é a importante influência do conteúdo de parafina adicionada na WAT. É sabido que microcristais de parafina podem atuar como estabilizantes de emulsões (HAJ-SHAFIEI et al., 2013; PASO et al., 2009), assim é interessante analisar ao nível interfacial as emulsões preparadas.

Identificada a velocidade de agitação para atingir emulsões de petróleo em água 50% (v/v) com um diâmetro médio em torno de 10 μm , foi realizado o preparo de emulsões variando o teor de água. Isto deu lugar a variações no diâmetro médio das emulsões com relação ao teor de água, tal como se pode apreciar na Figura 4.22. Nesta figura pode se observar que ao diminuir o teor de água na emulsão com o óleo P1, as emulsões tendem a diminuir o tamanho de gotículas. Porém estas variações foram semelhantes para os diferentes óleos tal como se observa na Figura 4.23 podendo comparar os diferentes óleos em base a uma mesma faixa de diâmetros médios.

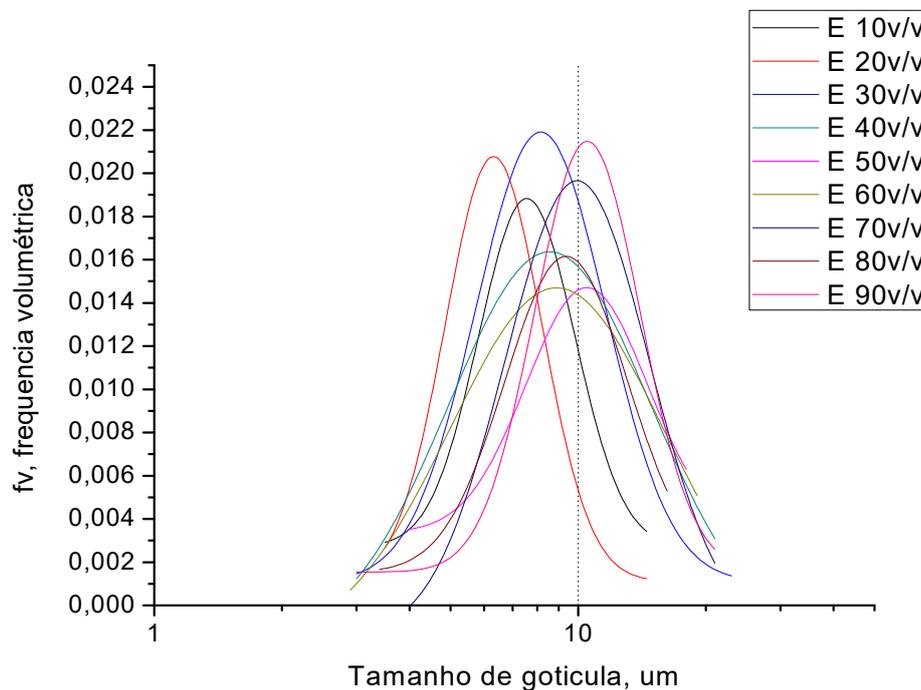


Figura 4.22 Distribuição log-normal do tamanho de gotículas nas emulsões realizadas com o petróleo P1 a diferente teor de água.

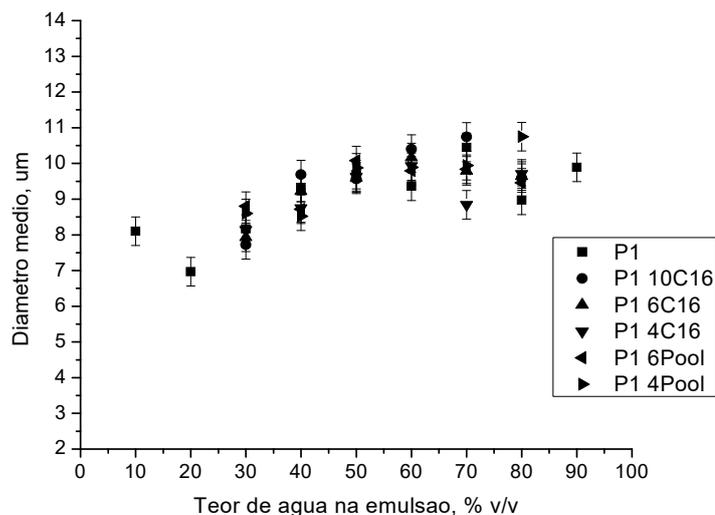


Figura 4.23 Diâmetros médios para emulsões com diferentes petróleos, em função do teor de água na emulsão.

Uma vez definida a preparação das emulsões, foi realizado o diagrama de fases dos sistemas emulsionados com cada petróleo, tanto o petróleo base como as modificações com parafinas, em função do teor de água na emulsão e temperatura e comparado com propriedades interfaciais.

4.2.2 Diagrama de fases de sistemas emulsionados de petróleos P1 e modificações com parafinas

Mediante a comparação das regiões de emulsão ou fases livres foi estudada a influência das parafinas nas emulsões. As possíveis fases detectadas são as de emulsão água em óleo (EWO); emulsão de óleo em água (EOW); água livre (W) e óleo livre (O). Pode-se destacar que a presença de uma fase não exclui as outras, e que foram analisadas para emulsões feitas com diferentes teores de água e aquecidas desde temperatura ambiente até 80 °C.

O resultado do diagrama de fase do petróleo base P1 é apresentado na Figura 4.24. Nele pode-se observar regiões com fases diferenciadas, a primeira dela em baixos teores de água, em que é obtida uma emulsão total de petróleo em água (EOW). Quando se aumenta a temperatura, é acrescentada uma fase de água livre W nesta região. Ao aumentar o teor de água, em baixas temperaturas é obtida uma região em que são apreciáveis todas as fases (O,W,

EWO, EOW), após 70 °C, a fase de EOW desaparece, deixando só uma região de óleo livre O, água W e emulsão óleo em água EWO. A altas temperaturas, os mecanismos de coalescência podem aumentar e as gotas de óleo migrar à fase orgânica. Para emulsões com teores de água maiores a 80 % (v/v), se faz a diferença de uma região com uma fase marcada como EOW*. Este é um tipo de emulsão detectada de óleo em água que apresentou concentração maior de gotículas de óleo, quando comparadas às outras emulsões EOW obtidas. Este fenómeno observado a maiores teores de água pode estar correlacionado com melhor dispersão do óleo na fase acuosa, devido à menor viscosidade da água.

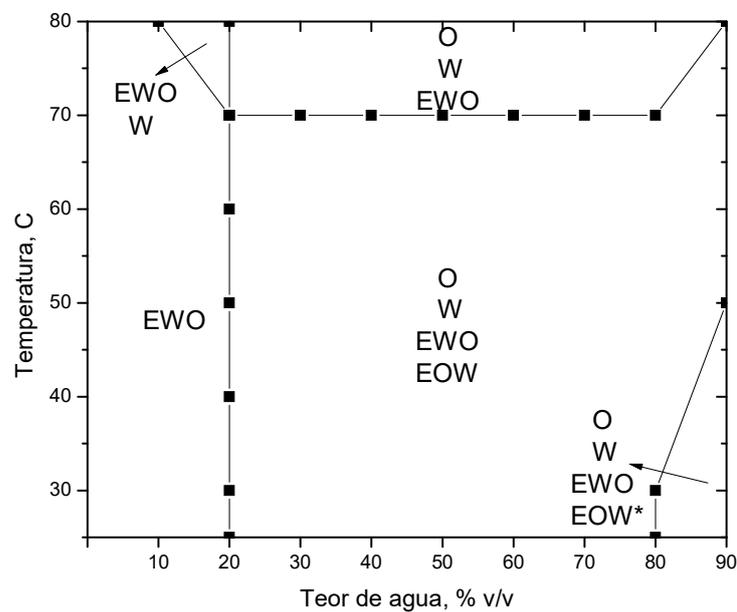


Figura 4.24 Diagrama de fases das emulsões utilizando o petróleo P1.

Nas Figuras 4.25 pode se observar emulsões típicas das diferentes regiões deste diagrama. Apresenta-se uma emulsão total EWO obtida a baixos teores de água na emulsão, assim como aquela com as diferentes fases presentes. Na Figura 4.26 apresenta-se uma análise comparativa entre as micrografias das gotículas de uma emulsão EOW da região entre 30 e 70 % (v/v), e uma emulsão EWO* mencionada anteriormente.

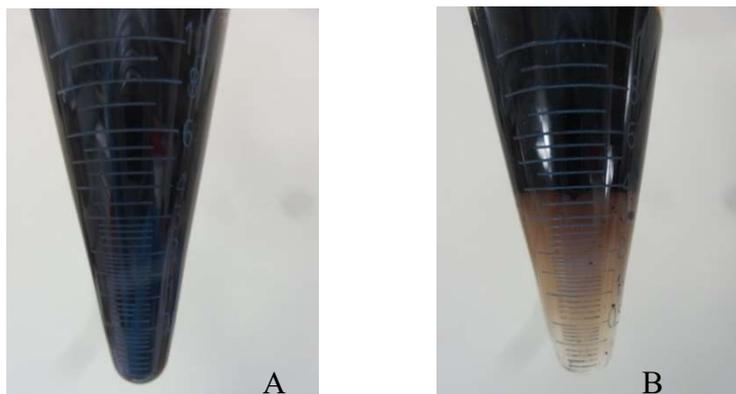


Figura 4.25 Emulsões obtidas das diferentes regiões do diagrama do petróleo P1, a) emulsão 20 % (v/v) EWO total, b) emulsão com todas as fases presentes.

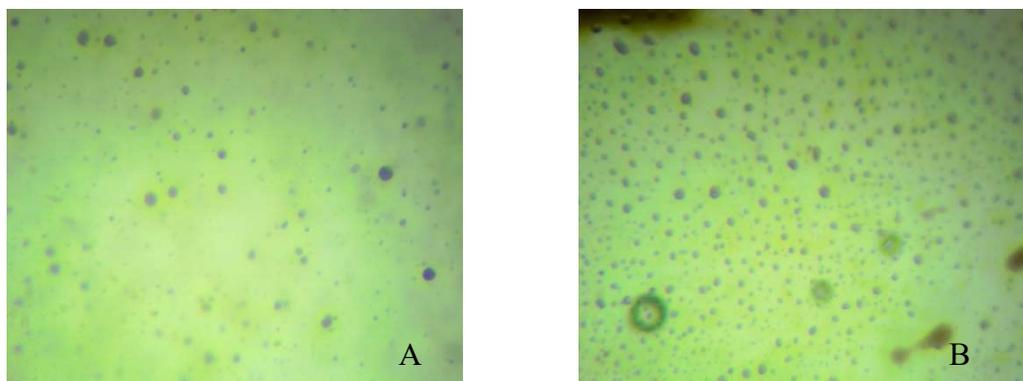


Figura 4.26 Micrografias de emulsões EWO a 70 % (v/v) (a) e EWO* a 90 % (v/v) (b).

Os diagramas de fase das emulsões com petróleos modificados com parafinas apresentam-se a seguir nas Figuras 4.27 e 4.28. Isto permitirá observar o aumento ou diminuição das regiões das diferentes fases possíveis, com relação às emulsões feitas com o petróleo P1 sem modificação com parafinas. Na Figura 4.27 apresenta-se o diagrama de fase do petróleo P1 modificado com os diferentes teores de n-hexadecano, por outro lado na Figura 4.28 apresentam-se os diagramas de fases para o petróleo modificado com *pool* de parafina.

Para o caso da adição de n-hexadecano, pode se observar ao comparar os diagramas na Figura 4.27 com o diagrama base na Figura 4.24, como foram afetadas as diferentes fases presentes nas emulsões pela inclusão da parafina. Para todos os teores de parafina, observa-se um incremento na fase de emulsão de água em óleo EWO desde emulsões com 20 % (v/v) de água no caso base, até 30 % (v/v) de água. Mesmo com menores velocidades de agitação na preparação das emulsões, e além da diminuição na viscosidade na fase oleosa que poderia contribuir na coalescência de gotículas (VISINTIN et al., 2008b), a

região de emulsificação total de óleo em água aumentou para incluir 10% mais de água emulsionada no petróleo. Também com o aumento do teor de parafina, a região que inclui emulsão EOW diminui, as emulsões de água em óleo estão sendo menos estáveis e se aprecia uma maior região de EWO/O/W.

Um comportamento semelhante é observado nas emulsões que incluem as modificações do petróleo P1 com o *pool* de parafinas, apresentado na Figura 4.28. Para o caso de 4 % (m/m) de parafina adicionada, um aumento na região de emulsão total EWO é observada alcançando até emulsões de 30 % (v/v) de água. Para o maior teor de parafina de 6 % (m/m) no que foi conseguido emulsionar o petróleo, a região de emulsão total de água em óleo aumenta até 40 % (v/v) de água. Para ambos casos, a região de emulsão de óleo em água EOW se encontra totalmente diminuída.

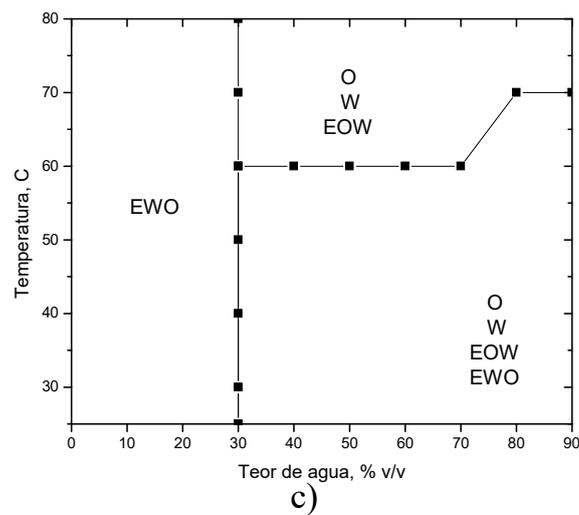
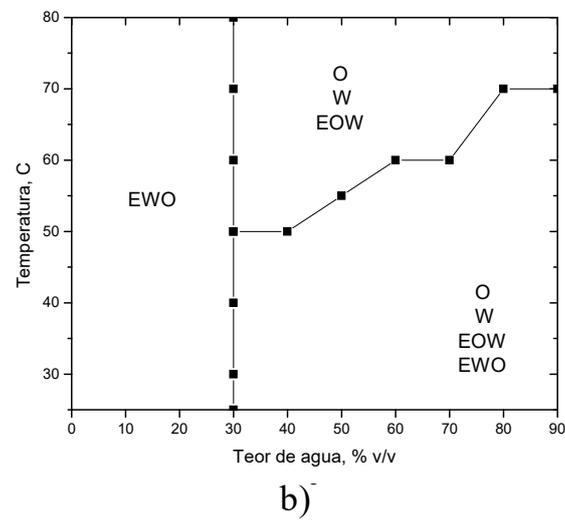
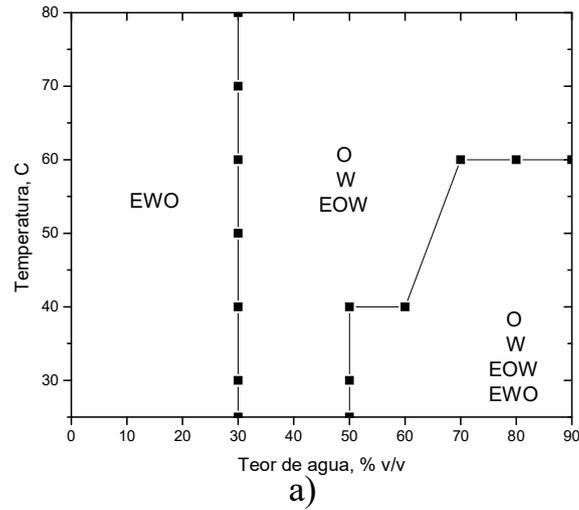


Figura 4.27 Diagrama de fases das emulsões utilizando o petróleo P1 modificado com n-hexadecano no teor de a) 10% (m/m), b) 6% (m/m) e c) 4% (m/m).

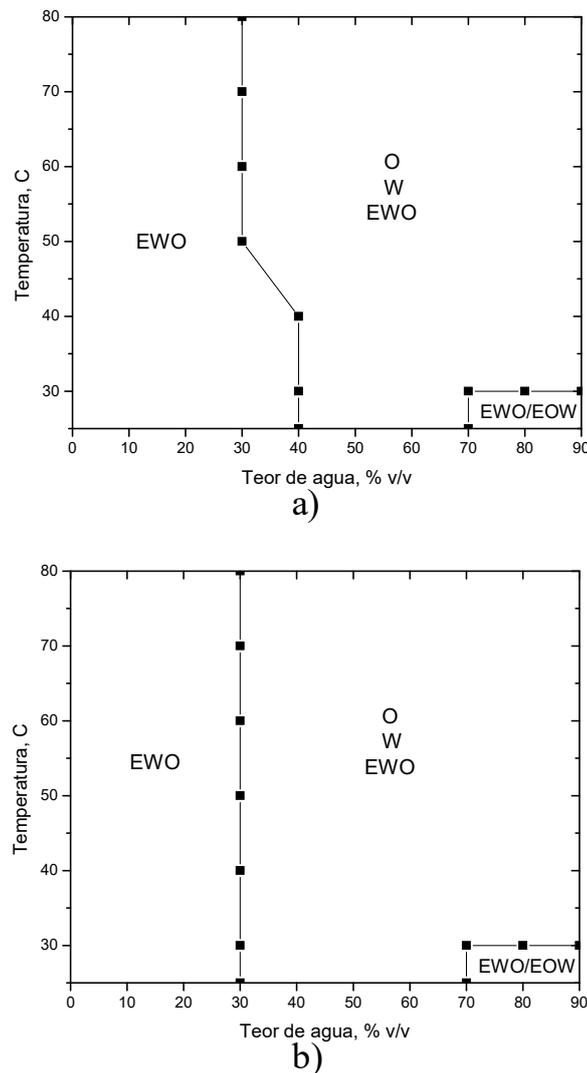


Figura 4.28 Diagrama de fases das emulsões utilizando o petróleo P1 modificado com *pool* de parafinas no teor de a) 6% (m/m), b) 4% (m/m).

Vale lembrar que as emulsões com óleo modificado com *pool* de parafinas foram preparadas com a menor velocidade de agitação e mesmo assim, apresentam uma maior região de emulsão EWO de água em óleo com estabilidade total (emulsões que integram de maneira estável toda a água adicionada na fase oleosa). É salutar dar uma explicação a este comportamento a nível interfacial, diferentes autores justificam que as parafinas por serem moléculas apolares apresentam pouco efeito na estabilização de emulsões (BOBRA, 1991; ZHANG, Juan et al., 2016). Porém, os efeitos sobre os outros compostos do petróleo tais como asfaltenos e resinas poderiam influenciar nesta variação no diagrama de fase (MCLEAN e KILPATRICK, 1997b; MOURAILLE et al., 1998; ZHANG, Juan et al., 2016). Nas seções anteriores foi percebido como a solvência de asfaltenos é afetada com a presença

de parafinas. Além disso, a adição de parafinas pesadas como o *pool* de parafinas incluiu no sistema cristais, detectado pelo WAT, que podem atuar como sólidos estabilizante de emulsões (HAJ-SHAFIEI et al., 2013, p.; PASO et al., 2009).

De maneira geral, pode-se observar que com o aumento do teor de parafinas, mesmo diluindo o conteúdo de asfaltenos presentes no petróleo, foi atingido um aumento da região de emulsões totalmente estáveis de água em óleo EWO, requerendo menos energia para a formação destas emulsões. Para o caso da emulsão EOW que também foi afetada, deve ser considerado possíveis efeitos na distribuição de gotículas criadas na fase aquosa ao diminuir a velocidade de agitação, tal diminuição da região EOW pode ser consequência da restrição imposta na fase orgânica de atingir gotículas de água de 10 μm .

4.2.3 Análises interfaciais de sistemas emulsionados

Para estudar possíveis fatores que poderiam estar promovendo o aumento da estabilidade de emulsões de água em óleo, foram analisados parâmetros a nível interfacial. O primeiro deles foi a tensão interfacial, uma diminuição nesta propriedade nos óleos modificados com relação à tensão entre o petróleo sem modificação com parafinas e a água poderia confirmar efeitos em nível de interfase e estabilidade por causa da variação composicional no petróleo. Seguidamente, as emulsões foram analisadas por microscopia óptica utilizando luz polarizada, isto permitiria identificar possíveis cristais de parafina nas gotículas formadas. Esta propriedade encontra-se relacionada à adição de parafinas pesadas.

Na Figura 4.29 são apresentadas as medições de tensão interfacial para os sistemas P1-água, e para os sistemas de água e petróleo P1 modificado com os diferentes teores de parafinas. De maneira geral, pode se observar que todos os sistemas apresentam uma diminuição na tensão interfacial com o aumento na temperatura. Este comportamento é esperado e segue condições termodinâmicas que favorecem a migração de compostos tensoativos à interfase (MOEINI et al., 2014).

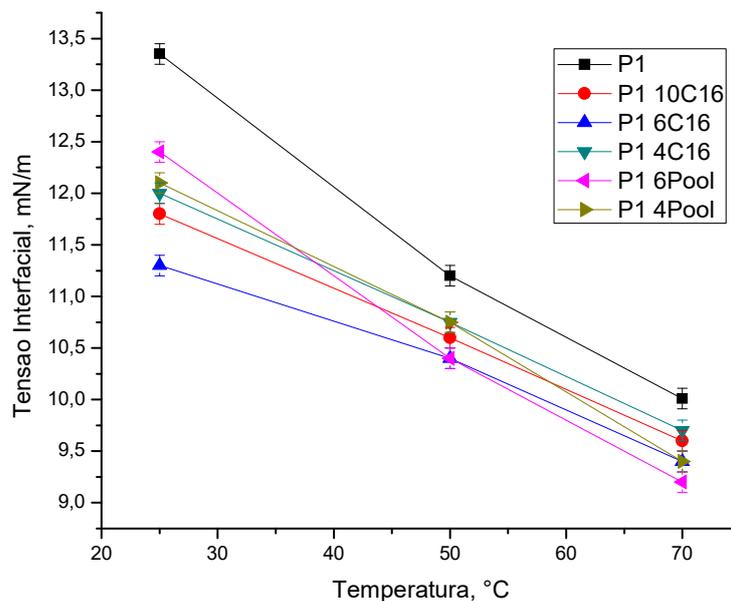


Figura 4.29 Tensão interfacial petróleo-água para os sistemas de P1 e P1 modificado para os diferentes teores de parafinas.

Comparando o comportamento da tensão interfacial nos petróleos modificados com parafinas, pode-se observar que para todas as temperaturas a tensão interfacial óleo-água medida é menor que para o sistema P1-água. Esta mudança é maior para menores temperaturas e é apresentada para todos os óleos modificados. Estas variações na tensão interfacial poderiam dar uma explicação ao aumento da região de emulsão total para os óleos modificados com parafinas. Em menores valores de tensão interfacial, o sistema emulsionado é menos instável e tem menor potencial para separação (MOEINI et al., 2014).

Ao mesmo tempo, esta diminuição interfacial deve estar relacionada com possíveis variações composicionais na interfase, motivadas pela adição de parafina na fase oleosa. Foi observado neste trabalho que para os petróleos modificados com 10 % (m/m) de parafina, tanto de *pool* como de n-hexadecano, tiveram influências na estabilidade e solvência dos asfaltenos presentes. Estas variações na solvência poderiam estar relacionadas com a disponibilidade de asfaltenos para migrar à interfase, e assim diminuir a tensão interfacial num sistema óleo-água. Para o caso da adição de baixos teores de parafina, não foi observado experimentalmente afetação relevante na solvência de asfaltenos; porém resulta de interesse ampliar o detalhamento da interfase destes sistemas, em especial aos que incluem parafina leve como hexadecano.

Para o caso de óleos modificados com parafinas pesadas como o *pool* de parafinas, uma variável adicional pode ser considerada, como a incidência da presença de cristais de parafinas devido aos elevados WAT destas amostras. A presença destes cristais na fase oleosa foi confirmada por microscopia óptica, utilizando um filtro de luz polarizada que permite identificar as parafinas como pontos brilhantes na fase oleosa (PAIVA et al., 2017). Na Figura 4.30 apresenta-se micrografias comparativas para os óleos modificados com *pool* de parafina, os modificados com n-hexadecano e o petróleo P1 base.

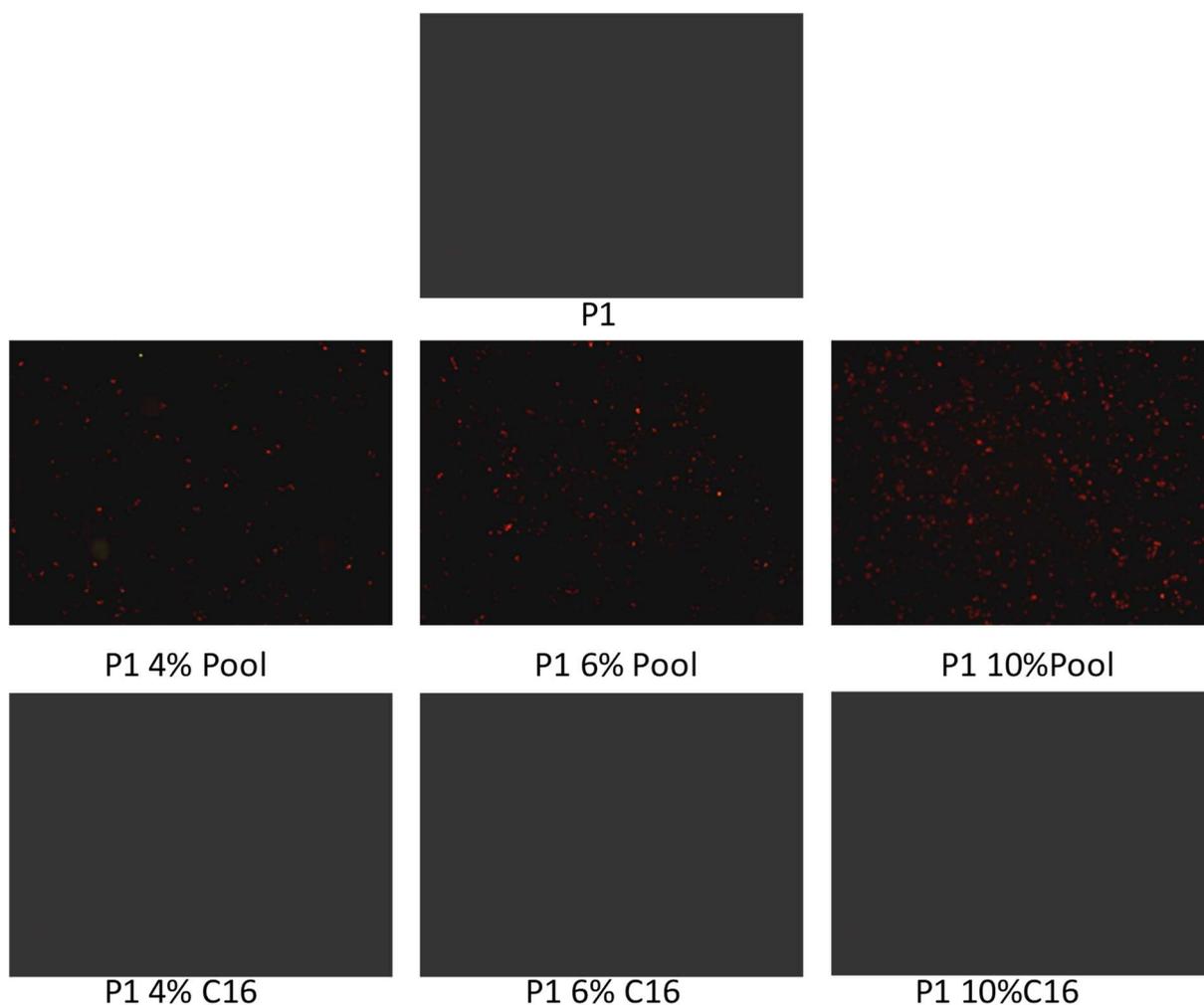


Figura 4.30 Micrografias com luz polarizada para amostras de P1 e P1 modificadas com parafinas a temperatura ambiente (aumento de 10x50x, brilho e contraste ajustado).

As imagens mostradas na Figura 4.30 confirmam a presença de cristais de parafinas para amostras do petróleo P1 modificado com o *pool* de parafinas, identificado pela WAT medido destas amostras. Da mesma maneira pode se observar que não existem cristais

de parafina a temperatura ambiente para o caso de amostras modificadas com parafinas leves como n-hexadecano, em concordância com a diminuição do WAT medido destas amostras.

Estes cristais presentes nas amostras de P1 adicionadas com o *pool* de parafina podem contribuir na estabilidade de emulsões, assim resulta de interesse realizar micrografias dos sistemas emulsionados com estes óleos e identificar possível cristais de parafina na interfase e gotículas da emulsão. Os resultados destas micrografias são mostrados na Figura 4.31 para emulsões realizadas com os petróleos adicionados em 6 e 4 % (m/m) de parafina e 50 % (v/v) água respectivamente.

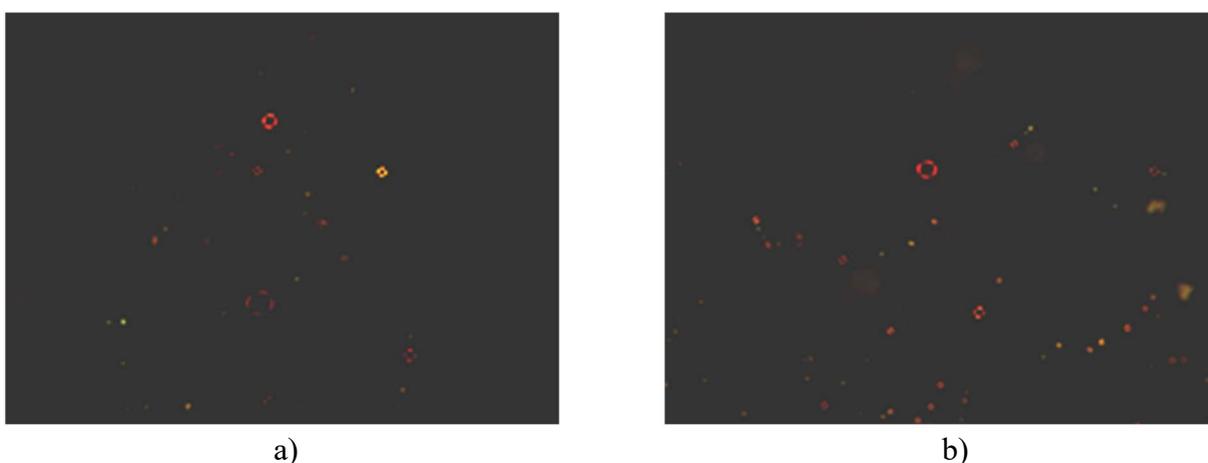


Figura 4.31 Micrografias com luz polarizada para emulsões com 50% (v/v) água e óleo P1 a) com 4% (m/m) e b) com 6% (m/m) de parafina. Aumento de 10x50x vezes.

As micrografias das emulsões com petróleos modificados com parafinas pesadas apresentam também cristais destas parafinas, estes localizam-se especificamente na interface das gotículas de água na fase oleosa tal como pode se observar na Figura 4.31. A presença destes cristais nas gotas da emulsão evita a coalescência delas, formando uma barreira sólida que impede que as gotas se juntem e coalesçam separando a emulsão. Este mecanismo tem sido reportado anteriormente (PASO et al., 2009; VISINTIN et al., 2008a) e corresponde ou ratifica a estabilidade observada experimentalmente nas emulsões dos óleos modificados com o *pool* de parafinas.

Pode-se observar também que os cristais se localizam nas gotículas de menor tamanho, isto pode explicar por que foi preciso menor velocidade de agitação para preparar as emulsões de óleo modificado com o *pool* de parafina. Com incremento da velocidade de agitação da emulsão, mais gotículas pequenas eram formadas e estabilizadas pelos cristais de parafina presentes. A integração dos cristais de parafina na estabilidade da emulsão depende

da relação entre o tamanho da gotícula e o tamanho do cristal (SJÖBLÖM, 1992), para casos em que a agitação seja importante seria esperado maior integração de gotículas de menor tamanho estabilizada por cristais. No caso deste estudo o tamanho de gotículas a ser analisado para as diferentes emulsões foi fixado em torno de 10 μm , assim a extensão de integração de cristais foi diminuída devido a esta condição. Mesmo assim, observa-se que as gotículas de menor tamanho formada nestes óleos com parafinas pesadas encontram-se estabilizadas com os respectivos cristais de parafinas.

Analisando os sistemas de maneira geral, pode-se relacionar as diferentes variáveis medidas na estabilidade das emulsões. Com a adição de parafina observou-se conseqüentemente um aumento na região de estabilidade de emulsões de água em óleo, ao mesmo tempo de que a tensão interfacial e a energia requerida para preparar as emulsões diminuíram. Com menor agitação e menor tensão interfacial, foi possível integrar estavelmente 10 % (v/v) a mais de água em sistemas com ao mínimo 4 % (m/m) de parafinas. Com a adição de parafinas no sistema, o teor global de asfaltenos e tensoativos diminui proporcionalmente; porém foi observado que a solvência destes compostos encontra-se afetada pela adição de parafinas no meio.

A polaridade e a solvência do seio do óleo variam de acordo aos compostos presentes, afetando variáveis como floculação e precipitação de asfaltenos estudadas neste trabalho. A incidência na floculação indica a preferência da agregação de asfaltenos presentes, este mesmo mecanismo poderia estar relacionado com a preferência dos asfaltenos à interfase da água. Esta interfase oferece uma região polar onde os asfaltenos poderiam estabilizar-se da mesma maneira que se estabilizam entre eles ao flocular. Comportamentos semelhantes foram obtidos em emulsões com óleos modelos, preparados no ponto de início de floculação e demonstrando maior estabilidade de emulsão com relação aos asfaltenos majormente dissolvido (MCLEAN e KILPATRICK, 1997b; MOURAILLE et al., 1998; ZHANG, Juan et al., 2016). Assim, reconhecendo o efeito da estabilidade de asfaltenos observados neste trabalho ao adicionar parafinas no óleo, pode se considerar isto como uma variável que possivelmente afeta a estabilidade da emulsão. Esta variável poderia relacionar-se com a diminuição da tensão interfacial nos sistemas água e óleos modificados, especialmente sabendo que parafinas dissolvidas não têm incidência na tensão interfacial (BOBRA, 1991; ZHANG, Juan et al., 2016).

Ao mesmo tempo, as parafinas pesadas contribuíram à estabilidade das emulsões mediante a inclusão de sólidos cristalinos no sistema. Este fenômeno resulta de importância no estudo de emulsões a baixas temperaturas, reconhecidas como géis e de alta incidência na

indústria de petróleo pelas dificuldades no transporte (VISINTIN et al., 2008a). Mediante os resultados deste trabalho observa-se que este tipo de emulsões têm maior propensão a formar gotículas de menor tamanho estabilizada por cristais. Para gotículas maiores, a estabilidade poderia estar relacionada com a disponibilidade de tensoativos presentes. Assim, resulta interessante a semelhança entre o efeito da solvência de asfaltenos com relação ao tipo de parafina. Ambas parafinas testadas neste trabalho apresentaram a mesma variação na solvência de asfaltenos, assim eles poderiam estar disponíveis na mesma extensão para estabilizar a interfase. Tal como foi exposto anteriormente, um detalhamento da interfase destes sistemas aportaria um melhor entendimento destes mecanismos de estabilização.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi estudado o efeito de parafinas como constituinte do petróleo na estabilidade, na solvência e na precipitação de asfaltenos presentes, assim como na estabilidade de emulsões.

No caso de precipitação de asfaltenos, foi determinado experimentalmente que as parafinas testadas (n-hexadecano, docosano e o *pool* de parafinas) promoveram a desestabilização dos asfaltenos em diferentes petróleos, sendo esta desestabilização uma função da quantidade de parafina adicionada e da quantidade de asfaltenos presente no petróleo. O maior efeito foi atingido na concentração de 10 % (m/m) nas diferentes parafinas.

A extensão da desestabilização foi semelhante para as diferentes parafinas testadas, destacando a semelhança do fator de solubilidade das parafinas como parâmetro reitor na afetação da solvência do meio aos asfaltenos. Este resultado resulta de importância tanto nos estudos fundamentais de comportamento de asfaltenos, destacando a maneira como a solvência do meio pode ser modificada pelas características dos compostos presentes; quanto também em aplicações industriais dando informação de parâmetros base para especificação de processos.

Os precipitados obtidos como asfaltenos dos óleos modificados com parafinas não apresentaram variações estruturais nem de alifacidade importante, assim a técnica utilizada para a precipitação permitiu incorporar parafinas pesadas ao petróleo e isolar os asfaltenos resultantes sem coprecipitação destes compostos. A maioria de trabalhos que estudam a inclusão de parafinas em petróleos para o estudo de agregação de asfaltenos, utilizam parafinas leves como solventes. Neste estudo pudo-se incorporar satisfatoriamente parafinas pesadas como constituinte do petróleo e observar o efeito mesmo na solvência dos asfaltenos.

O fenômeno de precipitação foi modelado utilizando a Teoria de Soluções Regulares, conseguindo representar qualitativamente e de maneira preditiva os efeitos na desestabilização de asfaltenos pela variação composicional do petróleo ao incluir as parafinas. Os resultados do modelo concordam com a semelhança na desestabilização dos asfaltenos para as diferentes parafinas testadas. Para o caso de petróleo de baixo conteúdo de asfaltenos, não foi possível detectar variações na estabilidade dos asfaltenos presentes ao adicionar parafinas ao petróleo, mesmo sendo indicada pelo modelo. Tanto o modelo, quanto as condições experimentais, precisam ser ajustados para o tratamento deste tipo de óleos, em especial com alta razão resinas/asfaltenos.

As emulsões preparadas com petróleos modificados com parafinas permitiram a inclusão estável de 10 % (v/v) a mais de água, com ao mínimo 4 % (m/m) de parafina adicionada. O favorecimento da emulsificação foi relacionado com a diminuição da tensão interfacial nestes sistemas de petróleo modificados com parafina e água.

Petróleos emulsionados a temperaturas inferiores do WAT apresentaram estabilização de gotículas por cristais de parafina. Este fenômeno favorece a criação de emulsões com diâmetros médios inferiores aos 10 μm com menor requerimento de agitação.

Para emulsões com diâmetro de gotas maiores, tanto de petróleos modificados com parafinas pesadas quanto leves, a estabilidade observada na emulsão além da diminuição da tensão interfacial destes sistemas, pode estar relacionadas com a afetação na solvência observada dos asfaltenos no petróleo integrando assim os resultados deste trabalho.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho representa um estágio de uma serie de procedimentos que podem ser desenvolvidos com a intenção de o melhor entendimento dos fenômenos presentes de precipitação de asfaltenos e estabilidade de emulsões.

Como estágio inicial, foram avaliadas as variações composicionais nos petróleos pela inclusão de parafinas. Os resultados demonstram afetação na solvência dos asfaltenos em teores específicos de parafinas. Outras variáveis podem ser incluídas, como efeitos de temperatura e pressão, conseguindo escenarios mais representativos de produção petrolífera. Os resultados das variações na solvência pela inclusão de parafinas podem ser modificados por efeitos da pressão, aumentando a solvatação das moléculas presentes no petróleo. Porém pode se detectar pressões onde os efeitos composicionais començam a ser importantes na solvência de asfaltenos, em escenarios típicos de depleção durante a produção petrolífera.

Outro fator de importância é o estudo e caracterização das frações de óleos Brasileiros, que permitam melhores resultados nos modelos disponíveis de comportamento de fase de asfaltenos. Resulta de interesse avaliar os efeitos das propriedades das frações SARA, densidade, massa molar e parâmetro de solubilidade tal que sirvam de base para estudos de óleos com características semelhantes os deste trabalho, a saber de alta relação resina/asfaleno, e em especial para aqueles com baixos teores de asfaltenos. Os comportamentos de agregação destes óleos apresentam características particulares que requerem uma análise mais detalhado.

Recentemente tem sido objeto de estudo parâmetros cinéticos na agregação e precipitação de asfaltenos. Os resultados apontam uma cinética lenta mas relevante, que deve ser tomada em consideração. As variações composicionais como as realizadas neste trabalho podem ser também aplicadas a estudos cinéticos, já detectado afetações na solvência de asfaltenos pode-se esperar resultados no comportamento cinético da agregação.

Neste trabalho se relaciona a variação composicional no petróleo com a solvência dos asfaltenos, e ao mesmo tempo com a estabilidade de emulsões. Foi detectado variações na formação e comportamento das emulsões, dando base para estudos específicos como cinética de coalescência, mecanismos de estabilização e agordagem de simulação molecular para detalhamento interfacial.

As contribuições deste trabalho apontam a representar variações composicionais no petróleo que em principio sejam semelhantes a possíveis alterações industriais, como mistura de correntes de petróleo durante a produção, *blending* em processos de melhoramento

ou as misturas normalmente enfrentadas em todos os processos de refino. Assim como parafinas específicas afectaram a solvência e o comportamento interfacial de asfaltenos em petróleo, estes resultados podem ser estudados na mistura de correntes industriais, contribuindo no conhecimento de compatibilidade de óleos, assim como na representação de escenarios industriais de mistura com destilados, naftas parafínicas e outras correntes que podem ocasionar problemas durante produção, transporte, processamento e refino.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-RAOUF, M. E.-S. **Crude Oil Emulsions: Composition Stability and Characterization**. Rijeka, Croatia: InTech, 2011.
- AGRAWAL, P. et al. Measurement and Modeling of the Phase Behavior of Solvent Diluted Bitumens. **Fluid Phase Equilibria**, v. 334, p. 51 – 64, 2012.
- AKBARZADEH, K. et al. A Generalized Regular Solution Model for Asphaltene Precipitation from n-alkane Diluted Heavy Oils and Bitumens. **Fluid Phase Equilibria**, v. 232, n. 1 – 2, p. 159 – 170, 2005.
- AKBARZADEH, K. et al. Asphaltenes—Problematic but Rich in Potential. **Oilfield Review**, v. 19, n. 2, p. 22 – 43, 2007.
- ALBOUDWAREJ, H. et al. Regular Solution Model for Asphaltene Precipitation from Bitumens and Solvents. **AIChE Journal**, v. 49, n. 11, p. 2948 – 2956, 2003.
- ANCHEYTA, J. **Modeling of Processes and Reactors for Upgrading of Heavy Petroleum**. Boca Ratón, Florida: CRC Press, 2013.
- ANCHEYTA, J. **Deactivation of Heavy Oil Hydroprocessing Catalysts: Fundamentals and Modeling**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2016.
- ANCHEYTA, J.; TREJO, F.; RANA, M. S. **Asphaltenes: Chemical Transformation during Hydroprocessing of Heavy Oils**. [s.l.] CRC Press, 2010.
- ANDERSEN, S. I. Disolution of Solid Boscan Asphaltenes in Mixed Solvents. **Fuel Science and Technology International**, v. 12, n. 11 – 12, p. 1551 – 1577, jan. 1994.
- ANDERSEN, S. I. Flocculation Onset Titration of Petroleum Asphaltenes. **Energy & Fuels**, v. 13, n. 2, p. 315 – 322, mar. 1999.
- ASOK KUMAR THARANIVASAN. **Asphaltene Precipitation from Crude Oil Blends, Conventional Oils, and Oils with Emulsified Water**. [s.l.] University of Calgary, 2012.
- ASTM INTERNATIONAL USA. **Standard Test method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products ASTM 6560**; . [S.l: s.n.]. , 2005
- BAKRY, A. M. et al. Microencapsulation of Oils: A Comprehensive Review of Benefits, Techniques, and Applications: Encapsulation of marine, vegetable, essential oils. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15, n. 1, p. 143–182, 2016.
- BARRERA, D. M.; ORTIZ, D. P.; YARRANTON, H. W. Molecular Weight and Density Distributions of Asphaltenes from Crude Oils. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 5, p. 2474 – 2487, maio 2013.
- BOBRA, M. **Water-in-Oil Emulsification: A Physicochemical Study**. International Oil Spill Conference. **Anais**. American Petroleum Institute, 1991

- CARBOGNANI, L.; ESPIDEL, J.; IZQUIERDO, A. Chapter 13 Characterization of Asphaltenic Deposits from Oil Production and Transportation Operations. No: YEN, T. F.; CHILINGARIAN, G. V. **Developments in Petroleum Science**. Asphaltenes and Asphalts, 2. [s.l.] Elsevier, 2000. v. 40p. 335 – 362.
- CHAISSOONTORNYOTIN, W. et al. Combined Asphaltene Aggregation and Deposition Investigation. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 3, p. 1979 – 1986, mar. 2016.
- CHRISTIAN, S. D. Regular and Related Solutions: The Solubility of Gases, Liquids, and Solids(Hildebrand, Joel H; Prausnitz, John M.). **Journal of Chemical Education**, v. 48, n. 9, p. A562, set. 1971.
- DEMIRBAŞ, A. Physical and chemical characterizations of asphaltenes from different sources. **Petroleum Science and Technology**, v. 20, n. 5 – 6, p. 485 – 495, jan. 2002.
- DÍAZ, O. C. et al. Modeling the Phase Behavior of Heavy Oil and Solvent Mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 304, n. 1 – 2, p. 74 – 85, 2011.
- FLORY, P. J. Thermodynamics of High Polymer Solutions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 10, n. 1, p. 51 – 61, jan. 1942.
- FORTE, E.; TAYLOR, S. E. Thermodynamic Modelling of Asphaltene Precipitation and Related Phenomena. v. 217, p. 1 – 12, 2015.
- GANEEVA, Y. M. et al. Distribution of High-Molecular-Weight n-alkanes in Paraffinic Crude Oils and Asphaltene-Resin-Paraffin Deposits. **Petroleum Chemistry**, v. 50, n. 1, p. 17 – 22, jan. 2010.
- GANEEVA, Y. M.; YUSUPOVA, T. N.; ROMANOV, G. V. Waxes in Asphaltenes of Crude Oils and Wax Deposits. **Petroleum Science**, v. 13, n. 4, p. 737 – 745, nov. 2016.
- GARCÍA, M. DEL C.; CARBOGNANI, L. Asphaltene–Paraffin Structural Interactions. Effect on Crude Oil Stability. **Energy & Fuels**, v. 15, n. 5, p. 1021 – 1027, set. 2001.
- GAWRYS, K. L.; MATTHEW SPIECKER, P.; KILPATRICK, P. K. The Role of Asphaltene Solubility and Chemical Composition on Asphaltene Aggregation. **Petroleum Science and Technology**, v. 21, n. 3 – 4, p. 461 – 489, jan. 2003.
- GUZMÁN, R. et al. Methods for Determining Asphaltene Stability in Crude Oils. **Fuel**, v. 188, n. Supplement C, p. 530 – 543, jan. 2017.
- HAIJ-SHAFIEI, S.; GHOSH, S.; ROUSSEAU, D. Kinetic Stability and Rheology of Wax-Stabilized Water-in-Oil Emulsions at Different Water Cuts. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 410, p. 11 – 20, nov. 2013.
- HAIJ-AKBARI, N. et al. A Unified Model for Aggregation of Asphaltenes. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 5, p. 2497 – 2505, maio 2013.
- HAIJ-AKBARI, N. et al. Effect of n-Alkane Precipitants on Aggregation Kinetics of Asphaltenes. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 4, p. 2190 – 2196, abr. 2015.
- HANSEN, C. M. **Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, Second Edition**. [s.l.] CRC Press, 2007.
- HIRSCHBERG, A. et al. Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation. **Society of Petroleum Engineers Journal**, v. 24, n. 3, p. 283 – 293, 1 jun. 1984.

- HOEPFNER, M. P. et al. A Fundamental Study of Asphaltene Deposition. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 2, p. 725 – 735, fev. 2013.
- HUGGINS, M. L. Solutions of Long Chain Compounds. **The Journal of Chemical Physics**, v. 9, n. 5, p. 440 – 440, maio 1941.
- LAGARIAS, J. et al. Convergence Properties of the Nelder--Mead Simplex Method in Low Dimensions. **SIAM Journal on Optimization**, v. 9, n. 1, p. 112–147, 1 jan. 1998.
- LAKE, L. W.; FANCHI, J. R. (EDS.). **Petroleum engineering handbook**. Richardson, TX: Society of Petroleum Engineers, 2006.
- LEE, R. F. Agents Which Promote and Stabilize Water-in-Oil Emulsions. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 5, n. 2, p. 117 – 126, 1999.
- LI, Z.; FIROOZABADI, A. Cubic-Plus-Association Equation of State for Asphaltene Precipitation in Live Oils. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 5, p. 2956 – 2963, 2010a.
- LI, Z.; FIROOZABADI, A. Modeling Asphaltene Precipitation by n-alkanes from Heavy Oils and Bitumens Using Cubic-Plus-Association Equation of State. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 2, p. 1106 – 1113, 2010b.
- MAQBOOL, T.; BALGOA, A. T.; FOGLER, H. S. Revisiting Asphaltene Precipitation from Crude Oils: A Case of Neglected Kinetic Effects. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 7, p. 3681 – 3686, jul. 2009.
- MCLEAN, J. D.; KILPATRICK, P. K. Effects of asphaltene Aggregation in Model Heptane – Toluene Mixtures on Stability of Water-in-Oil Emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 196, n. 1, p. 23 – 34, 1997a.
- MCLEAN, J. D.; KILPATRICK, P. K. Effects of Asphaltene Solvency on Stability of Water-in-Crude-Oil Emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 189, n. 2, p. 242 – 253, 1997b.
- MOEINI, F. et al. Toward Mechanistic Understanding of Heavy Crude Oil/Brine Interfacial Tension: The Roles Of Salinity, Temperature and Pressure. **Fluid Phase Equilibria**, v. 375, n. Supplement C, p. 191 – 200, ago. 2014.
- MOURAILLE, O. et al. Stability of Water-in-Crude Oil Emulsions: Role Played by the State of Solvation of Asphaltenes and by Waxes. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 19, n. 2 – 3, p. 339 – 367, jan. 1998.
- MULLINS, O. C. The Modified Yen Model. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 4, p. 2179 – 2207, 15 abr. 2010.
- OH, K.; DEO, M. D. Effect of Organic Additives on the Onset of Asphaltene Precipitation. **Energy & Fuels**, v. 16, n. 3, p. 694 – 699, maio 2002.
- OKAFOR, J. C. **Characterization of Non-Distillable Crude and Refined Oil Fractions for Asphaltene Precipitation Modeling**. [s.l.] University of Calgary, 2014.
- PAIVA, F. L. et al. Wax Precipitation Temperature Measurements Revisited: The Role of the Degree of Sample Confinement. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 7, p. 6862 – 6875, jul. 2017.
- PASO, K. et al. Characterization of the Formation, Flowability, and Resolution of Brazilian Crude Oil Emulsions. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 1, p. 471–480, jan. 2009.

PEÇANHA, R. **Sistemas Particulados: Operações Unitárias Envolvendo Partículas e Fluidos**. [s.l.] Elsevier Brasil, 2017.

PEDERSEN, K. S.; CHRISTENSEN, P. L.; SHAIKH, J. A. **Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids**. Second ed. [s.l.] CRC Press, 2014.

PFEIFFER, J. P.; SAAL, R. N. J. Asphaltic Bitumen as Colloid System. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 44, n. 2, p. 139 – 149, fev. 1940.

POWERS, D. P. et al. Regular Solution Based Approach to Modeling Asphaltene Precipitation From Native and Reacted Oils: Part 1, Molecular Weight, Density, and Solubility Parameter Distributions Of Asphaltenes. **Fuel**, v. 178, p. 218 – 233, 2016.

PRAUSNITZ, J. M. e LICHTENTHALER, R. N. e AZEVEDO, E. G. D. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. [S.l.]: Pearson Education, 1998.

PUNNAPALA, S.; VARGAS, F. M. Revisiting the PC-SAFT Characterization Procedure for an Improved Asphaltene Precipitation Prediction. **Fuel**, v. 108, p. 417–429, jun. 2013.

RAMOS, A. C. DA S. et al. Determination of Solubility Parameters of Oils and Prediction of Oil Compatibility. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 102, n. Supplement C, p. 36 – 40, fev. 2013.

ROCHA, J. A. et al. Role of Aqueous Phase Chemistry, Interfacial Film Properties, and Surface Coverage in Stabilizing Water-in-Bitumen Emulsions. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 7, p. 5240 – 5252, jul. 2016.

SÁNCHEZ-LEMUS, M. C. et al. Improved Density Prediction for Mixtures of Native and Refined Heavy Oil with Solvents. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 5, p. 3052–3063, maio 2015.

SANTOS, D. et al. **Modified regular solution model to predict asphaltene precipitation in dead brazilian oils** Porto Alegre, 2017.

SJÖBLOM, J. **Emulsions -- A Fundamental and Practical Approach**. Dordrecht: Springer Netherlands : Imprint : Springer, 1992.

SPEIGHT, James G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. [S.l.]: CRC Press, 1999.

SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Petroleum, Fifth Edition**. 5ta. ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2014.

SPEIGHT, J. G. (ED.). Front Matter. In: **Fouling in Refineries**. Boston: Gulf Professional Publishing, 2015. p. i – ii.

STRAUSZ, O. P. e MOJELSKY, T. W. e LOWN, E. M. The Molecular Structure of Asphaltene: An Unfolding Story. **Fuel**, v. 71, n. 12, p. 1355–1363, 1 Dez 1992.

STRAUSZ, O. P. et al. Additional Structural Details on Athabasca Asphaltene and Their Ramifications. **Energy & Fuels**, v. 13, n. 2, p. 207 – 227, mar. 1999a.

STRAUSZ, O. P. et al. Structural Features of Boscan and Duri Asphaltenes. **Energy & Fuels**, v. 13, n. 2, p. 228 – 247, mar. 1999b.

STRAUSZ, O. P.; PENG, P.A.N.; MURGICH, J. About the Colloidal Nature of Asphaltenes and the MW of Covalent Monomeric Units. **Energy & Fuels**, v. 16, n. 4, p. 809 – 822, jul. 2002.

SULLIVAN, A. P. et al. The Stability of Water-in-Crude and Model Oil Emulsions. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 85, n. 6, p. 793 – 807, 2007.

TCHOUKOV, P. et al. Role of Asphaltenes in Stabilizing Thin Liquid Emulsion Films. **Langmuir**, v. 30, n. 11, p. 3024 – 3033, mar. 2014.

THARANIVASAN, A. K.; YARRANTON, H. W.; TAYLOR, S. D. Application of a Regular Solution-Based Model to Asphaltene Precipitation from Live Oils. **Energy and Fuels**, v. 25, n. 20, p. 528 – 538, 2011.

VILAS BÔAS FÁVERO, C. et al. Mechanistic Investigation of Asphaltene Deposition. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 11, p. 8915–8921, 17 nov. 2016.

VILAS BÔAS FÁVERO, C. et al. Revisiting the Flocculation Kinetics of Destabilized Asphaltenes. **Advances in Colloid and Interface Science**, Special Issue in Honor of the 90th Birthday of Prof. Eli Ruckenstein. v. 244, n. Supplement C, p. 267 – 280, jun. 2017.

VISINTIN, R. F. G. et al. Structure of Waxy Crude Oil Emulsion Gels. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 149, n. 1 – 3, p. 34 – 39, fev. 2008a.

VISINTIN, R. F. G. et al. Structure of Waxy Crude Oil Emulsion Gels. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, International Workshop on Mesoscale and Multiscale Description of Complex Fluids. v. 149, n. 1, p. 34 – 39, fev. 2008b.

YANG, X.; KILPATRICK, P. Asphaltenes and Waxes Do Not Interact Synergistically and Coprecipitate in Solid Organic Deposits. **Energy & Fuels**, v. 19, n. 4, p. 1360 – 1375, jul. 2005.

YARRANTON, H. W.; FOX, W. A.; SVRCEK, W. Y. Effect of Resins on Asphaltene Self-Association and Solubility. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 85, n. 5, p. 635 – 642, out. 2007.

ZHANG, J. et al. Effect of Resins, Waxes and Asphaltenes on Water-Oil Interfacial Properties and Emulsion Stability. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 507, p. 1 – 6, out. 2016.

ZHANG, X.; PEDROSA, N.; MOORWOOD, T. Modeling Asphaltene Phase Behavior: Comparison of Methods for Flow Assurance Studies. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 5, p. 2611–2620, maio 2012.

ANEXO A.1 – Equacionamento do equilíbrio de fase para precipitação de asfaltenos é considerações para cálculos

Para os sistemas de precipitação de asfaltenos estudados foi estabelecido o equilíbrio entre duas fases líquidas. Uma destas fases é uma fase líquida pesada, rica em asfaltenos, e a outra uma leve rica em solvente e demais compostos do petróleo. Para duas fases em equilíbrio, as fugacidades de cada componente presente nas duas fases são iguais e estão dadas pela seguinte expressão:

$$f_i = \gamma_i x_i f_i^o \exp \left[\int_0^P \frac{v_i dP}{RT} \right] \quad (\text{A.1})$$

onde f é a fugacidade, f^o é a fugacidade padrão, γ é o coeficiente de atividade, x é a fração molar, v é o volume molar, todos relacionados ao composto i . P , T e R são a pressão, temperatura e a constante dos gases ideais respectivamente.

Da condição de equilíbrio entre as fases dada pela igualdade nas fugacidades, pode se definir a constante de equilíbrio K_i como:

$$K_i = \frac{x_i^h}{x_i^l} = \frac{\gamma_i^l f_i^{ol}}{\gamma_i^h f_i^{oh}} \exp \left[\int_0^P \frac{\Delta v_i dP}{RT} \right] \quad (\text{A.2})$$

onde l e h são as fases leve e pesada respectivamente.

Para equilíbrios líquido-líquido o termo da razão entre as fugacidades padrão das fases leves e pesadas, assim como o fator da exponencial são considerados unitários, por tanto a equação A.2 se reduz a:

$$K_i = \frac{x_i^h}{x_i^l} = \left(\frac{\gamma_i^l}{\gamma_i^h} \right) \quad (\text{A.3})$$

O coeficiente de atividade das fases é calculado de acordo à Teoria de Soluções Regulares com contribuições entrópicas como segue (PRAUSNITZ et al., 1998):

$$\ln \gamma_i^l = \ln \frac{\gamma_i^l}{\gamma_m^l} + 1 - \frac{v_i^l}{v_m^l} + \frac{v_i^l}{RT} \sum_j^n \sum_k^n \Phi_j \Phi_k (D_{ij} - 0,5D_{jk}) \quad (\text{A.4})$$

onde m representa propriedades de mistura e Φ_i a fração volumétrica definida como:

$$\Phi_i = \frac{x_i v_i}{\sum v_i} \quad (\text{A.5})$$

por outro lado

$$D_{jk} = (\delta_j - \delta_k)^2 + 2l_{jk} \delta_j \delta_k \quad (\text{A.6})$$

onde δ é o parâmetro de solubilidade e l_{jk} um parâmetro de entre dois componentes. Se cumpre que para cada componente j , então $D_{jj} = l_{jj} = 0$. Nos trabalhos onde foi aplicado este desenvolvimento da teoria de soluções regulares, foram considerados nulas as interações entre componentes. Esta premissa é mantida neste trabalho, considerando $l_{jk} = 0$. Assim, a equação A.8 se reduz como segue:

$$\ln \gamma_i^l = \ln \frac{\gamma_i^l}{\gamma_m^l} + 1 - \frac{v_i^l}{v_m^l} + \frac{v_i^l}{RT} (\delta_i - \delta_m^l)^2 \quad (\text{A.7})$$

o parâmetro de solubilidade da mistura δ_m está relacionado com a fração volumétrica de acordo à seguinte expressão:

$$\delta_m = \sum_{i=1}^n \Phi_i \delta_i \quad (\text{A.8})$$

Mediante a equação A.7, pode-se calcular o coeficiente de equilíbrio usando a equação A.3 e as expressões do coeficiente de atividade para cada fase. A constante de equilíbrio fica expressada da seguinte maneira:

$$K_i^{hl} = \frac{x_i^h}{x_i^l} = \exp \left(\frac{v_i^h}{v_m^h} - \frac{v_i^l}{v_m^l} + \ln \left(\frac{v_i^l}{v_m^l} \right) - \ln \left(\frac{v_i^h}{v_m^h} \right) + \frac{v_i^l}{RT} (\delta_i^l - \delta_m^l)^2 - \frac{v_i^h}{RT} (\delta_i^h - \delta_m^h)^2 \right) \quad (\text{A.9})$$

Esta expressão final foi a utilizada neste trabalho (ver Equação 3.1). Para resolver o equilíbrio e determinar a distribuição mássica entre as fases líquidas presentes, são implementados procedimentos iterativos típicos. Neste trabalho é implementado o algoritmo de Ratchford-Rice, balanços mássicos são feitos entre as duas fases e é definida uma função objetivo com relação à massa global do sistema conhecida.

Dada uma relação de precipitante e petróleo conhecida, a fração molar de cada componente z_i se relaciona mediante balanços de massa e pela condição de equilíbrio, com a distribuição de componente entre as duas fases, fixando a seguinte expressão:

$$\sum_{i=1}^n \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + \beta (K_i - 1)} = 0 \quad (\text{A.10})$$

onde β é a relação mássica entre a fase pesada e a fase leve.

Esta relação de separação de fases β é calculada mediante a equação A.10 num procedimento iterativo. O cálculo de K_i envolvido nessa expressão depende da composição de cada uma das fases, ainda desconhecida, dos volumes molares e dos parâmetros de solubilidade. Os volumes molares e os parâmetros de solubilidade das frações leves, saturados, aromáticos e resinas são conhecidas, enquanto as propriedades dos asfaltenos são ajustados aos dados experimentais. Com a definição destes parâmetros, a composição das fases pode ser calculada iterativamente.

Os coeficientes de equilíbrio são inicializados utilizando a composição global do sistema, a relação de separação β é calculada pela equação A.10 como primeira estimativa. Vale lembrar que a β é a relação mássica da fase pesada com relação à leve. É esperado que o precipitado seja uma fração menor respeito à massa total do sistema, por tanto é recomendável inicializar o cálculo de β utilizando valores iniciais arredor de zero, na ordem de 10^{-4} , para garantir a convergência dos métodos numéricos implementados (método de Newton, secante, entre outros). Neste trabalho foi implementada uma sub-rotina de Matlab® para o cálculo de raízes de funciones não lineares para o cálculo de β .

Conhecido o β , então as composições das fases podem ser recalculadas e normalizadas utilizando as expressões A.11 e A.12.

$$x_i^l = \frac{z_i}{1 + \beta(K_i - 1)} \quad (\text{A.11})$$

$$x_i^h = x_i^l K_i \quad (\text{A.12})$$

Com as novas composições, as constantes de equilíbrio K_i são atualizadas, o que permite o novo cálculo de β e de novas composições iterativamente. Este procedimento é repetido até atingir a convergência e os critérios de tolerância. Para este trabalho foi adotada a tolerância de desvio absoluto 10^{-10} para o cálculo das composições molares.

Distribuição de massa molar dos asfaltenos

Um dos resultados do ajuste do modelo é a distribuição de massa molar dos asfaltenos. Em trabalhos prévios que utilizam este modelo (POWERS et al., 2016; THARANIVASSAN et al., 2011), esta massa molar é dividida em pseudo-compostos numa faixa de 1500 até 30000 g/mol. Porém, foi observado que os resultados ao ajustar o comportamento de precipitação nesta faixa de massa molar não eram satisfatórios, obtendo uma distribuição de massa molar localizada em valores baixos e gerando uma quantidade de pseudos-compostos de alta massa molar com fração molar desprezível. Na Figura A.1 se apresentam os resultados da distribuição de massa molar obtida para os asfaltenos no petróleo P1 utilizando a faixa recomendada de 1500 a 30000 g/mol.

Esta distribuição limitava o ajuste do modelo, por tanto foi considerado diminuir a faixa de variação da massa molar dos asfaltenos. Ao diminuir a faixa de massa molar foi aumentado o número de pseudo-compostos com frações molares consideráveis, e por tanto foi atingida uma melhor descrição da precipitação dos asfaltenos. Para diminuir a faixa de agregação dos asfaltenos, foi considerado como a massa molar do monómero de 700 g/mol e que a fração molar do máximo agregado não fosse menor que 10^{-12} . Nas Figuras A.2 a A.4 se observam as melhoras na distribuição de pseudo-compostos ao ajustar o comportamento de precipitação nesta condição, atingindo valores para o máximo agregado em torno de 7200 g/mol.

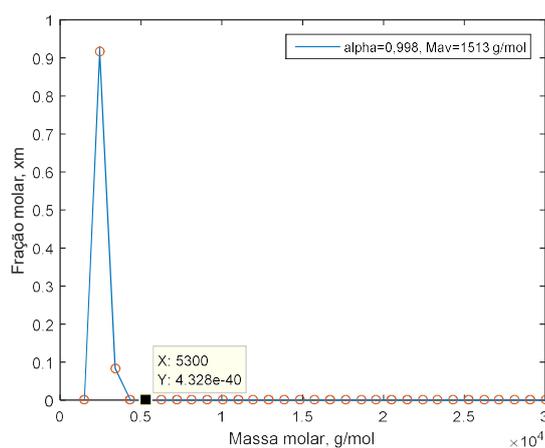


Figura A.1 Distribuição de massa molar para asfaltenos ajustada ao petróleo P1 na faixa de 1500 a 30000 g/mol

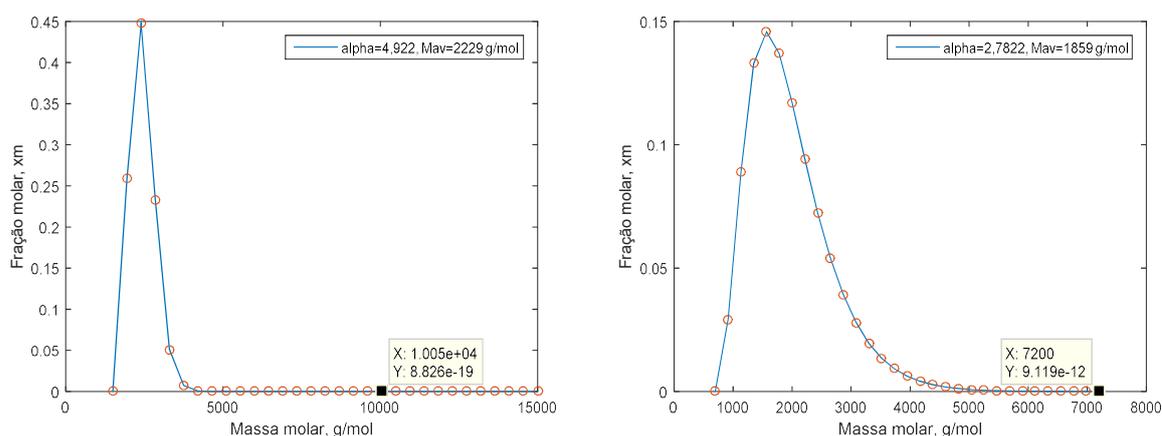


Figura A.2 Distribuição de massa molar para asfaltenos ajustada ao petróleo P1 na faixa de 1500 a 15000 g/mol e 700 a 7200 g/mol

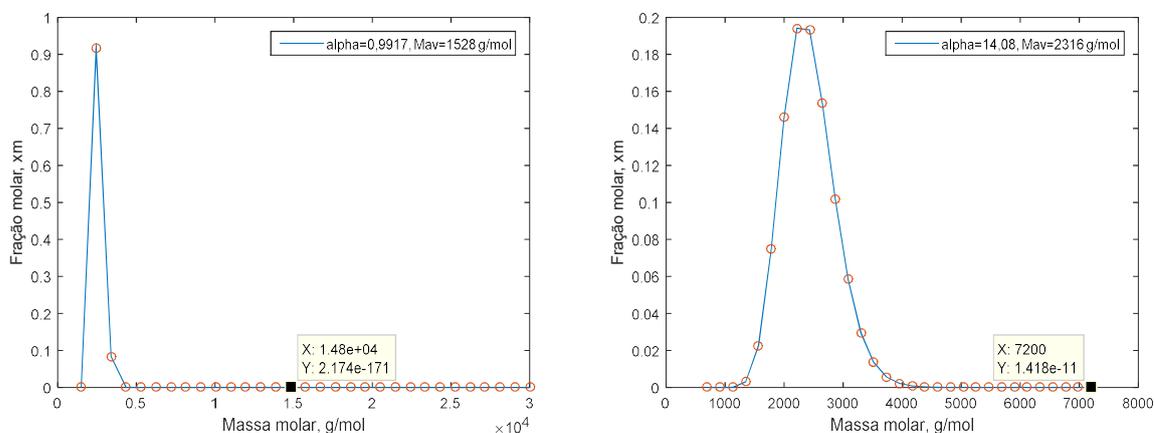


Figura A.3 Distribuição de massa molar para asfaltenos ajustada ao petróleo P2 na faixa de 1500 a 30000 g/mol e 700 a 7200 g/mol

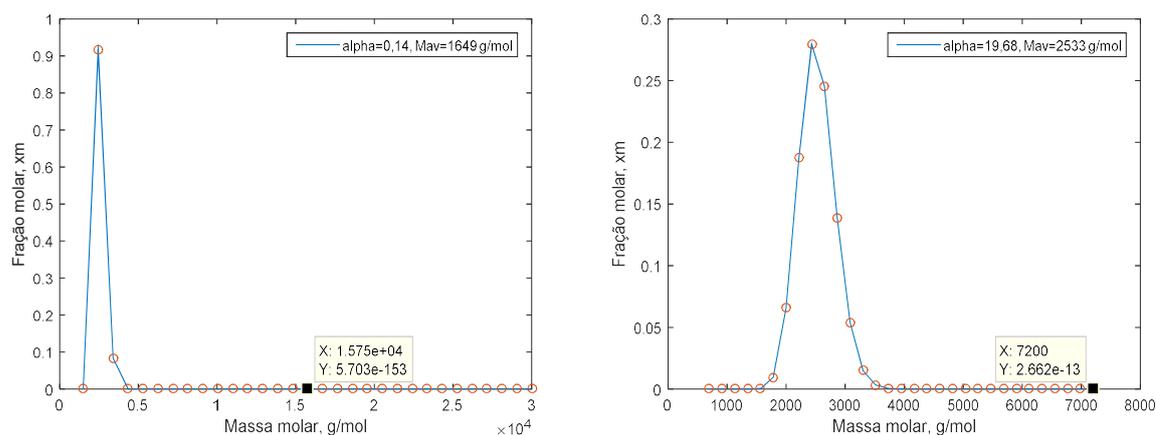


Figura A.4 Distribuição de massa molar para asfaltenos ajustada ao petróleo P4 na faixa de 1500 a 15000 g/mol e 700 a 7200 g/mol

Programas desenvolvidos para o ajuste e implementação do modelo de forma predictiva

A continuação de anexam os programas realizados para o cálculo do ajuste do modelo, neste programa é obtido a distribuição molar dos asfaltenos. O outro programa desenvolvido é utilizado para a implementação do modelo de maneira predictiva incluindo variações composicionais pelo incremento de parafinas uma vez conhecida a distribuição dos asfaltenos presentes em cada petróleo.

Modelo para ajuste da massa molar dos asfaltenos no petróleo P1

```
function obj=BaseMbf (param)

% Gamma distribution
for jj=11:11
for kk=1:1
Mm=700; % Monomer MW
Ml=7200; % Largest agregate molar weigth

if param(1)<Mm+20
    param(1)=1000+Mm;
end

Mav=param(1)
%beta=(3.5);
alpha=param(2)
Mwmean=Mav;
p3=param(3)
M=linspace (Mm,Ml, 31) ;
r=M/Mm;
r_ =Mav/Mm;
beta= (Mwmean-Mm) /alpha;
```

```

gm=gampdf((M-Mm),alpha,beta);

for i=1:length(gm)
    if gm(i)==Inf
        gm(i)=10*gm(i+1);
    end
end

for i=1:length(gm)-1
    x(i)=trapz(M(i:i+1),gm(i:i+1))/trapz(M,gm);
end

xa=[eps,x];

% Molar volume of asphaltenes

vAk=1.493*(M).^(0.936); %cm3/mol
rhoA=(1100+100*(1-exp(-M/3850))); % kg/m3

% Molar volume of each asphaltene subfraction.

vA=1000*M./rhoA; %cm3/mol

% Solubility parameter DIANA
A=0.579-0.00075*(298);
Sa=param(3)*(1000*A*M./vA).^0.5;

%% SAR Properties

% Molar mass of SAR

Ms=460;
Mar=522;
Mr=1040;

% Density of SAR

rhos=880; %kg/m3
rhoar=990;
rhor=1044;

% Molar Volume of SAR %cm3/mol
vs=1000*Ms/rhos;
var=1000*Mar/rhoar;
vr=1000*Mr/rhor;

% Solubility parameter MPa0.5

Ss=16.4;
Sar=20.3;
Sr=19.3;

% For hexadecane
SC16=16.3; %MPa0.5
vC16=294.1; %cm3/mol
MC16=226.44;

```

```

%% Solvent properties

SC7=15.2; %MPa^.5
rhoC7=678; %kg/m3
MC7=100;
vC7=1000*MC7/rhoC7; %cm3/mol

%% RR Calculations
for j=1:71
P=101325; %Pa
T=298; %K
R=8.314472; %cm3.MPa/K.Mol

SARA=[31.72630549 27.21509606 34.71670852 6.341889918]/(100);
%SARA=([SARA(1)+.10,SARA(2:4)])/1.10;
%SARA=([SARA(1)+.04,SARA(2:4)])/1.04;
%SARA=([SARA(1)+.02,SARA(2:4)])/1.02;

C7=j;
j;
massoil=ones(1,71)*6;
C7f=[55:0.5:90]/100;;

mC7=massoil(C7)*C7f(C7)/(1-C7f(C7));
%mC7=massoil(C7)*C7f(C7); (Constant mass)
moil=massoil(C7);

msara=moil*SARA;

% Mass of asphaltene-distribution

mai=msara(4)*xa;

% Total mole calculation

mols=msara(1)/Ms;
molar=msara(2)/Mar;
molr=msara(3)/Mr;
mola=mai./M;

molC7=mC7/MC7;

totalMol=mols+molar+molr+sum(mola)+molC7;

% Molar fraction calculation

Xs=mols/totalMol;
Xar=molar/totalMol;
Xr=molr/totalMol;
Xa=mola/totalMol;

XC7=molC7/totalMol;

% RR method
tol=10e-10;
error=10*tol;
ttt=1;
% VECTORS

```

```

X=[XC7,Xs,Xar,Xr,Xa];
V=[vC7,vs,var,vr,vA];
S=[SC7,Ss,Sar,Sr,Sa];

XL1=X; %light phase
XL2=[0,0,0,X(4:length(X))]; %heavy phase
contBB=0;
while error > tol
    contBB=contBB+1
    if contBB>20
        break
    end

    % Volume fraction
    for i=1:length(X)
        phi(i)=XL1(i)*V(i)/sum(XL1.*V);
        phih(i)=XL2(i)*V(i)/sum(XL2.*V);
    end

    % Average solubility parameter Sm
    Sm=sum(phi.*S);
    Smh=sum(phih.*S);

    % Mixture molar volume
    vm=sum(XL1.*V);
    vmh=sum(XL2.*V);

    for i=4:length(X) % Only distribute asphaltenes and resines
        k(i)=exp(log(V(i)/vm)-log(V(i)/vmh)-V(i)/vm+V(i)/vmh+(V(i)*(S(i)-
Sm)^2)/(R*T)-(V(i)*(S(i)-Smh)^2)/(R*T)));
        if k(i)==Inf
            k(i)=300;
        end
    end

    k(1)=0;
    k(2)=0;
    k(3)=0;
    %k(4)=0;

    funRR=@(B) (sum((X.*(k-1))./(1+B*(k-1))));
    %options = optimset('Display','iter');
    if j<=30
        tolBB=.000001;
    else
        tolBB=.00001;
    end
    % tolBB=0.00001
j
    B=fzero(funRR,tolBB)

    BB(j)=B;

    %New composition
    XXL1=X./(1+B*(k-1));
    XXL1=(XXL1/sum(XXL1));
    XXL2=k.*XXL1;
    XXL2=(XXL2/sum(XXL2));
    j;
    error=sum(abs(XL2-XXL2)+abs(XL1-XXL1));

```

```

XL1=XXL1;
XL2=XXL2;
end

for i=1:length(X)
    phi(i)=XL1(i)*V(i)/sum(XL1.*V);
    phih(i)=XL2(i)*V(i)/sum(XL2.*V);
end

% Average solubility parameter Sm
Sm=sum(phi.*S);
Smh=sum(phih.*S);

% Mixture molar volume
vm=sum(XL1.*V);
vmh=sum(XL2.*V);

for i=4:length(X) % Only distribute asphaltenes and resins
    k(i)=exp(log(V(i)/vm)-log(V(i)/vmh)-V(i)/vm+V(i)/vmh+(V(i)*(S(i)-
Sm)^2)/(R*T)-(V(i)*(S(i)-Smh)^2)/(R*T)));
end

k(1)=0;
k(2)=0;
k(3)=0;
%k(4)=0;

funRR=@(B) (sum((X.*(k-1))./(1+B*(k-1))));

tolBB=0.001;

if j<=10
    tolBB=0.00001;
else
    tolBB=0.0001;
end

B=fzero(funRR,tolBB);

molP=(B)*totalMol;
molap=molP.*(XL2(4:length(XL2)));
massap1=molap.*[Mr,M];
massap=sum(massap1);
a(j)=massap;
Precip(j)=massap/moil*100;
end

Conc(kk,:)=C7f(2:length(C7f));
PrecipCalc(kk,:)=(Precip(2:length(Precip)));

Creal=[0.650353959 0.700307343 0.750925926 0.811344312 0.85 0.900120628];
Preal=[0.518634263 1.67926741 3.068153656 4.424222369 5.4065 5.90449383];

obj=(sum(abs((Preal-PrecipCalc(kk,:))))/length(Preal))*100;
aacum(kk,jj)=alpha;
Macum(kk,jj)=Mav;

```

```
end
end
```

Modelo para a predição do comportamento dos asfaltenos devido ao aumento de parafinas

```
function obj=BaseMbfp(param)
clear

param(3)=1;

% Gamma distribution
for jj=11:11
for kk=1:1
Mm=700; % Monomer MW
Ml=7200; % Largest aggregate molar weight

if param(1)<Mm+20
    param(1)=1000+Mm;
end

Mav=param(1)
alpha=param(2)
Mwmean=Mav;
p3=param(3)
M=linspace(Mm,Ml,31);
r=M/Mm;
r_ =Mav/Mm;
beta=(Mwmean-Mm)/alpha;

gm=gampdf((M-Mm),alpha,beta);

for i=1:length(gm)
    if gm(i)==Inf
        gm(i)=10*gm(i+1);
    end
end

for i=1:length(gm)-1
    x(i)=trapz(M(i:i+1),gm(i:i+1))/trapz(M,gm);
end
xa=[eps,x];

% Molar volume of asphaltenes
rhoA=(1100+100*(1-exp(-M/3850))); % kg/m3

% Molar volume of each asphaltene subfraction.
vA=1000*M./rhoA; %cm3/mol

% Solubility parameter
Sa=param(3)*(1000*A*M./vA).^0.5;

%% SAR Properties
```

```

% Molar mass of SAR

Ms=460;
Mar=522;
Mr=1040;

% Density of SAR

rhos=880; %kg/m3
rhoar=990;
rhor=1044;

% Molar Volume of SAR %cm3/mol
vs=1000*Ms/rhos;
var=1000*Mar/rhoar;
vr=1000*Mr/rhor;

% Solubility parameter ASOK MPa^.5

Ss=16.4;
Sar=20.3;
Sr=19.3;

% For hexadecane
% Spf=16.3; %MPa^.5
% vpf=294.1; %cm3/mol
% MPf=226.44;

% For Docosane
Spf=16.2; %MPa^.5
MPf=310;
vpf=MPf*0.778; %cm3/mol

% For Octacosane
% Spf=16.2; %MPa^.5
% MPf=489;
% vpf=MPf*0.80930769; %cm3/mol

%% Solvent properties

SC7=15.2; %MPa^.5
rhoC7=678; %kg/m3
MC7=100;
vC7=1000*MC7/rhoC7; %cm3/mol

%% RR Calculations
for j=1:71
P=101325; %Pa
T=298; %K
R=8.314472; %cm3.MPa/K.Mol

SARA=[31.72630549 27.21509606 34.71670852 6.341889918]/(100);
%SARA=([SARA(1)+.10,SARA(2:4)])/1.10;
%SARA=([SARA(1)+.04,SARA(2:4)])/1.04;
%SARA=([SARA(1)+.02,SARA(2:4)])/1.02;

Pfcontent=0; %Mass percent of parafinn added

```

```

C7=j;
j;
massoil=ones(1,71)*6;
C7f=[55:0.5:90]/100;

mC7=massoil(C7)*C7f(C7)/(1-C7f(C7));
%mC7=massoil(C7)*C7f(C7); (Constant mass)
moil=massoil(C7)*(1-Pfcontent);
mPf=massoil(C7)*Pfcontent;

msara=moil*SARA;

% Mass of asphaltene-distribution

mai=msara(4)*xa;

% Total mole calculation

mols=msara(1)/Ms;
molar=msara(2)/Mar;
molr=msara(3)/Mr;
mola=mai./M;

molC7=mC7/MC7;

molPf=mPf/MPf;

totalMol=mols+molar+molr+sum(mola)+molC7+molPf;

% Molar fraction calculation

Xs=mols/totalMol;
Xar=molar/totalMol;
Xr=molr/totalMol;
Xa=mola/totalMol;

Xpf=molPf/totalMol;
XC7=molC7/totalMol;

% RR method
tol=10e-10;
error=10*tol;
ttt=1;
% VECTORS
X=[XC7,Xpf,Xs,Xar,Xr,Xa];
V=[vC7,vpf,vs,var,vr,vA];
S=[SC7,Spf,Ss,Sar,Sr,Sa];

XL1=X; %light phase
XL2=[0,0,0,X(4:length(X))]; %heavy phase
contBB=0;
while error > tol
    contBB=contBB+1
    if contBB>20
        break
    end
end

```

```

% Volume fraction
for i=1:length(X)
    phi(i)=XL1(i)*V(i)/sum(XL1.*V);
    phih(i)=XL2(i)*V(i)/sum(XL2.*V);
end

% Average solubility parameter Sm
Sm=sum(phi.*S);
Smh=sum(phih.*S);

% Mixture molar volume
vm=sum(XL1.*V);
vmh=sum(XL2.*V);

for i=5:length(X) % Only distribute asphaltenes and resins
    k(i)=exp(log(V(i)/vm)-log(V(i)/vmh)-V(i)/vm+V(i)/vmh+(V(i)*(S(i)-
Sm)^2)/(R*T)-(V(i)*(S(i)-Smh)^2)/(R*T));
    if k(i)==Inf
        k(i)=300;
    end
end

k(1)=0;
k(2)=0;
k(3)=0;
%k(4)=0;

funRR=@(B) (sum((X.*(k-1))./(1+B*(k-1))));
%options = optimset('Display','iter');
if j<=30
    tolBB=.000001;
else
    tolBB=.00001;
end
% tolBB=0.00001
j
B=fzero(funRR,tolBB)

% B=fzero(funRR,.00001,options)
B;
if B<0
    B=0;
end

BB(j)=B;

%New composition
XXL1=X./(1+B*(k-1));
XXL1=(XXL1/sum(XXL1));
XXL2=k.*XXL1;
XXL2=(XXL2/sum(XXL2));
j;
error=sum(abs(XL2-XXL2)+abs(XL1-XXL1));

XL1=XXL1;
XL2=XXL2;
end

```

```

for i=1:length(X)
    phi(i)=XL1(i)*V(i)/sum(XL1.*V);
    phih(i)=XL2(i)*V(i)/sum(XL2.*V);
end

% Average solubility parameter Sm
Sm=sum(phi.*S);
Smh=sum(phih.*S);

% Mixture molar volume
vm=sum(XL1.*V);
vmh=sum(XL2.*V);

for i=5:length(X) % Only distribute asphaltenes and resines
    k(i)=exp(log(V(i)/vm)-log(V(i)/vmh)-V(i)/vm+V(i)/vmh+(V(i)*(S(i)-
Sm)^2)/(R*T)-(V(i)*(S(i)-Smh)^2)/(R*T)));
end

k(1)=0;
k(2)=0;
k(3)=0;
%k(4)=0;

funRR=@(B) (sum((X.*(k-1))./(1+B*(k-1))));

tolBB=0.001;

if j<=10
    tolBB=0.00001;
else
    tolBB=0.0001;
end

B=fzero(funRR,tolBB);

molP=(B)*totalMol;
molap=molP.*(XL2(5:length(XL2)));
massap1=molap.*[Mr,M];
massap=sum(massap1);
a(j)=massap;
Precip(j)=massap/(moil+mPf)*100;
end

Conc(kk,:)=C7f(2:length(C7f));
PrecipCalc(kk,:)=(Precip(2:length(Precip)));

Creal=[0.650353959 0.700307343 0.750925926 0.811344312 0.85 0.900120628];
Preal=[0.518634263 1.67926741 3.068153656 4.424222369 5.4065 5.90449383];

aacum(kk,jj)=alpha;
Macum(kk,jj)=Mav;

end
end

```

ANEXO A.2 – Modelo de cálculos de *onset* de precipitação de asfaltenos, WAT e erros experimentais

Na seguinte seção são apresentado modelo de determinação dos pontos de início de precipitação de asfaltenos *onset* e o WAT obtidos de maneira gráfica. Além disso são detalhados a análise de erros experimentais para as medidas apresentadas ao longo do trabalho.

Para determinação do *onset* de precipitação de asfaltenos foi preciso realizar a extrapolação linear da curva de solubilidade até 0% de precipitação, este valor indicaria o mínimo estimado de precipitante (n-heptano) requerido para que os asfaltenos apresentem iniciem a precipitação. Em geral, o valor obtido através deste método é um valor médio entre a última percentagem de n-heptano experimental onde não foi obtida precipitação e primer o valor onde foi detectada a precipitação, ponderado pelo fator angular da curva de solubilidade.

Na Figura A.5 é apresentado o exemplo do ajuste linear à curva de solubilidade do petróleo P1. Os pontos considerados para o ajuste estão marcados em vermelho, a seleção destes pontos obedece a maximização do R^2 do ajuste. O ajuste obtido ficaria da maneira

$$\%Precipitado = M \%nC7 + C \quad (A.13)$$

onde M e C são o coeficiente angular e o intercepto da curva ajustada respectivamente. Fazendo o $\%Precipitado$ igual a zero, caso de início da curva, a percentagem de n-C7 para o *onset* de precipitação se calcularia como $\%nC7_{onset}$

$$\%nC7_{onset} = -C/M \quad (A.14)$$

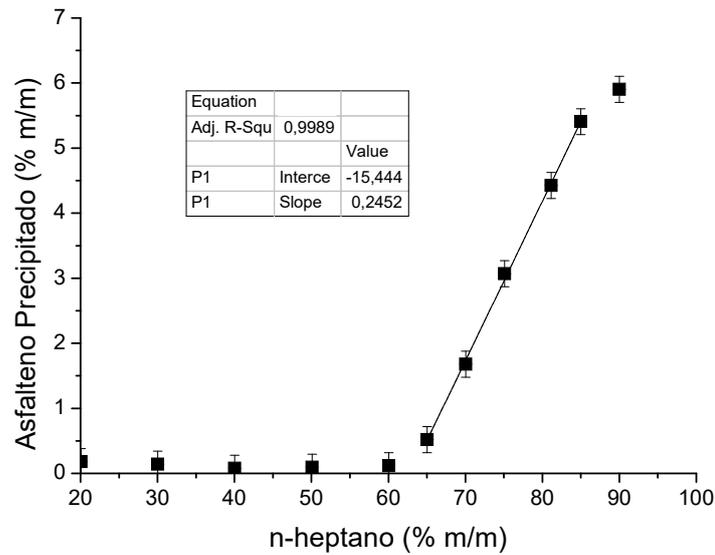


Figura A.5 Ajuste modelo à curva de solubilidade de asfaltenos para o petróleo P1.

De maneira semelhante é calculado o WAT, identificado como a temperatura onde ocorre a perda a linearidade do logaritmo da viscosidade respeito ao inverso da temperatura. Duas retas são interceptadas e a temperatura de intercepção é estabelecida como o WAT da amostra de óleo. Graficamente na Figura A.6 pode se observar os ajustes realizados ao petróleo P1 para o cálculo do respectivo WAT.

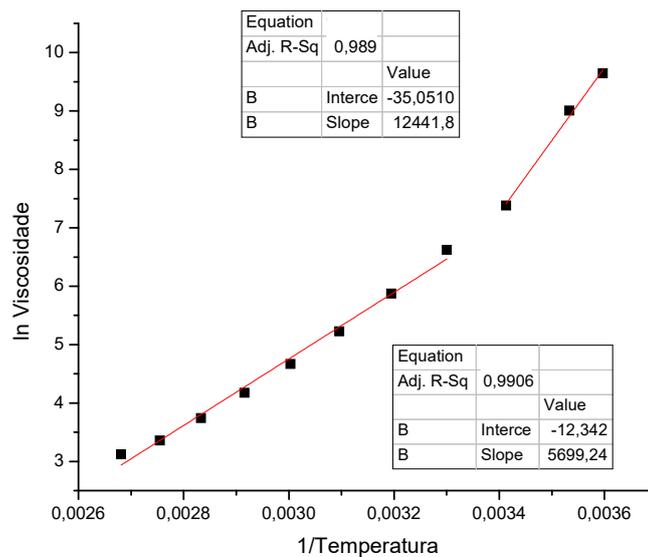


Figura A.6 Ajuste modelo para cálculo do WAT do petróleo P1.

Na Tabela A.1 são apresentados os valores médios de viscosidade para os diferentes óleos e as modificações, utilizados para o cálculo do WAT.

Tabela A.1 Valores médios de viscosidade em função da temperatura para os petróleos base e modificações.

Petroleo	Temp °C / Viscosidade média mPa.s												
	-5	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
P1			15397	8165	2203,2	748,61	354,94	186,32	106,45	65,055	42,15	28,668	22,631
P1 10%Pool					28598	851,1	183,65	104,29	63,698	41,533	28,149	19,808	14,489
P1 4%Pool			15397	8165	1817,8	543,94	268,56	145,84	85,508	57,733	35,654	24,535	17,874
P1 2%Pool			15397	8165	1607	643,38	310,87	165,87	97,77	59,096	42,632	29,507	21,053
P1 10%C16	5482	3063,7	1803,5	1114	476,38	234,97	127,78	75,625	57,678	31,16	21,506	15,303	11,999
P1 4%C16			8600	2649,3	1014,9	458,85	232,49	129,03	77,224	48,193	32,519	22,622	16,358
P1 2%C16			11037,4	3805,4	1372,1	591,51	288,57	155,2	90,466	55,18	35,928	24,376	16,617
P1 10%C22				96000	701,82	313,32	165,05	94,782	58,402	37,857	25,989	18,317	18,317
P1 4% C22		65000		4699,7	1248,1	540,68	266,88	144,99	85,259	53,446	35,559	24,302	-
P1 2% C22		25000		7691,1	1487,8	679,65	304,48	162,21	95,452	58,315	38,356	26,598	21,458
P2		21426	10458	5156,8	1774,0	701,3	334,49	176,71	101,68	62,274	40,231	27,992	17,909
P2 10%Pool					83450	1119,4	182,25	103,56	63,362	41,255	28,084	19,816	13,81
P2 4%Pool				22474	1773,4	500,66	249,28	136,46	80,829	46,143	30,1954	20,301	17,01
P2 2%Pool				19215	1544,2	572,72	280,5	151,37	88,685	54,846	35,903	24,764	17,74
P2 10%C 16	4780,5	2725,2		929,08	397,23	200,47	111,16	66,655	42,719	27,711	18,5	14,731	11,038
P2 4%C 16	19000	9442,6		2527,5	923,3	419,07	213,08	118,91	72,028	46,098	30,51	21,391	15,454
P2 2%C 16		12305		3086,1	1091,1	484,55	242,71	133,73	79,802	49,912	32,803	22,718	16,573
P3		19984		5019,7	1602,6	625,31	291,73	154,14	89,624	55,157	36,207	24,626	18,007
P3 10%Pool						28000	108,78	64,525	40,902	27,324	19,13	13,889	-
P3 4%Pool		25000		5707,6	1268	281,74	147,78	84,701	52,015	33,809	22,992	16,015	13,681
P3 2%Pool				1435,3	425,25	221,69	102,856	64,598	42,695	28,987	18,842	-	-
P3 10%C16		25240		1503,8	581,57	246,14	129,04	45,739	30,449	20,846	14,785	10,904	-
P3 4%C16		27346,87		4952,21	1194,19	595,013	274,133	143,275	82,0011	49,8926	32,5224	21,9292	15,9173
P3 2%C16		29362,87		5030,82	1398,39	596,713	275,287	143,798	83,016	50,446	32,9711	22,2991	16,1773

Para o tratamento dos erros experimentais foi considerada uma distribuição tipo t para o cálculo dos intervalos de confiança. Para cada medição foi calculada a média e o desvio padrão, apresentados nas equações A.15 e A.16, onde N é o total de repetições, y_i é o valor medido na repetição i , \bar{y} o valor médio e σ o desvio padrão.

$$\bar{y} = \sum_{i=1}^N \frac{y_i}{N} \quad (\text{A.15})$$

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(y_i - \bar{y})^2}{N-1}} \quad (\text{A.16})$$

Além o intervalo de confiança foi calculado para um nível de significância de α igual a 95% utilizando a distribuição t . Este procedimento é utilizado normalmente para datas com ao

mínimo três repetições. O intervalo de confiança CI encontra-se definido então pela expressão A.4, onde t vem dado pela distribuição tipo t tabeladas dependente de α e N .

$$CI = \bar{y} \pm \frac{\sigma}{\sqrt{N}} t \quad (\text{A.17})$$

A continuação são apresentados os erros calculados utilizando o CI para cada medição. Os erros finais de cada técnica e medição feita neste trabalho são o resultado da média dos CI obtidos.

Tabela A.2 Testes de repetibilidade na precipitação de asfaltenos no petróleo P1

Parâmetro	Número de Repetições	$\pm CI$, % m/m
% precipitado 90 % heptano	4	0,1856
% precipitado 70 % heptano	3	0,1563
% precipitado 50 % heptano	3	0,10024

Tabela A.3 Testes de repetibilidade na precipitação de asfaltenos no petróleo P2

Parâmetro	Número de Repetições	$\pm CI$, % m/m
% precipitado 90 % heptano	3	0,2201
% precipitado 70 % heptano	3	0,2169
% precipitado 50 % heptano	3	0,1424

Tabela A.4 Testes de repetibilidade na precipitação de asfaltenos no petróleo P3

Parâmetro	Número de Repetições	$\pm CI$, % m/m
% precipitado 90 % heptano	4	0,09824
% precipitado 70 % heptano	4	0,05498
% precipitado 50 % heptano	3	0,04189

Tabela A.5 Testes de repetibilidade na precipitação de asfaltenos no petróleo P1 modificado com 10 % m/m de n-hexadecano

Parâmetro	Número de Repetições	$\pm CI$, % m/m
% precipitado 70 % heptano	3	0,1723

Tabela A.6 Testes de repetibilidade na precipitação de asfaltenos no petróleo P1 modificado com 10 % m/m de *pool* de parafinas

Parâmetro	Número de Repetições	±CI, % m/m
% precipitado 70 % heptano	3	0,2331

Tabela A.7 Testes de repetibilidade na determinação dos *onset* de precipitação de asfalto

Parâmetro	Número de Repetições	±CI, % m/m n-C7
Onset P1	3	0,4832
Onset P3	3	0,45053

Tabela A.8 Testes de repetibilidade na determinação do % alquídicico por FT-IR

Parâmetro	Número de Repetições	±CI, % m/m
% alquilos, B IP-143*	4	0,9053
% alquilos, P1	3	1,2631

*Asfalto utilizado como referência

Tabela A.9 Testes de repetibilidade no procedimento de separação SARA

Parâmetro	Número de Repetições	±CI, % m/m
S, P1 % m/m	4	2,0426
A, P1 % m/m	4	2,1254
R, P1 % m/m	4	3,2125
A, P1 % m/m	4	0,0512

Tabela A.10 Testes de repetibilidade na determinação do WAT

Parâmetro	Número de Repetições	±CI, °C
WAT, P1	3	0,9956

Tabela A.10 Testes de repetibilidade na determinação do diâmetro médio de gotículas

Parâmetro	Número de Repetições	±CI, μm
Dm, E P1 10 % (v/v)	3	0,5534
Dm, E P1 20 % (v/v)	3	0,5873
Dm, E P1 30 % (v/v)	3	0,3113
Dm, E P1 40 % (v/v)	3	0,4489
Dm, E P1 50 % (v/v)	3	0,5188
Dm, E P1 60 % (v/v)	3	0,5880
Dm, E P1 70 % (v/v)	3	0,1038
Dm, E P1 80 % (v/v)	3	0,4496
Dm, E P1 90 % (v/v)	3	0,4150
Dm, E P1 10 % C16 50 % (v/v)	2	0,3804
Dm, E P1 4 % C16 50 % (v/v)	2	0,5874
Dm, E P1 6 % Pool 50 % (v/v)	2	0,4425
Dm, E P1 4 % Pool 50 % (v/v)	2	0,4496

Tabela A.11 Testes de velocidade de agitação na emulsificação do óleo P1 e modificações com parafina

Emulsão	Velocidade de agitação, rpm	Dm, μm
E P1 50 % (v/v)	7000	14,5
E P1 50 % (v/v)	8000	14,2
E P1 50 % (v/v)	9000	12,3
E P1 50 % (v/v)	10000	9,4
E P1 10 % C16 50 % (v/v)	10000	6,2
E P1 10 % C16 50 % (v/v)	9000	8,2
E P1 10 % C16 50 % (v/v)	8000	8,7
E P1 10 % C16 50 % (v/v)	7000	9,1
E P1 10 % C16 50 % (v/v)	6000	9,7
E P1 6 % C16 50 % (v/v)	9000	8,4
E P1 6 % C16 50 % (v/v)	8000	8,9
E P1 6 % C16 50 % (v/v)	7000	9,7
E P1 6 % C16 50 % (v/v)	6000	10,8
E P1 4 % C16 50 % (v/v)	8000	9,7
E P1 4 % C16 50 % (v/v)	7000	8,3
E P1 10 % Pool 50 % (v/v)	10000	microemulsão
E P1 10 % Pool 50 % (v/v)	5000	microemulsão
E P1 10 % Pool 50 % (v/v)	2300	microemulsão
E P1 6 % Pool 50 % (v/v)	6000	7,8
E P1 6 % Pool 50 % (v/v)	5000	8,4
E P1 6 % Pool 50 % (v/v)	2300	9,6
E P1 4 % Pool 50 % (v/v)	9000	7,09
E P1 4 % Pool 50 % (v/v)	7000	8,1
E P1 4 % Pool 50 % (v/v)	6000	9,5

Para a melhor apreciação dos resultados de precipitação de asfaltenos nos petróleos P1 e P2, e nas respectivas modificações com parafinas, se apresentam nas Tabelas A.11 e A.12 os resultados da média das medições da precipitação de asfaltenos em função do teor de n-heptano. Nas Figuras A.7 e A.8 se apresentam a comparação individual de cada curva de precipitação obtida com relação à curva do petróleo base, para comparar diferenças e significância dos valores experimentais.

Tabela A.11 Resultados médios da precipitação de asfalto no petróleo P1 e modificações

% m/m n- C7	% Asfalto precipitado, $\pm 0,2$ % m/m						
	P1 Base	10% Pool	4% Pool	2% Pool	10% C16	4% C16	2% C16
50,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,2
60,0	0,1	0,3	0,2	0,3	0,5	0,1	0,2
65,0	0,5	1,4	0,8	0,8	1,2	0,9	0,6
70,0	1,7	2,1	1,8	1,9	2,3	1,9	1,9
75,0	3,1	3,1	2,9	3,1	3,0	3,0	2,8
80,0	4,4	4,0	3,9	4,3	4,2	4,1	4,1
85,0	5,4	4,9	5,0	5,4	5,0	5,2	5,1
90,0	5,9	5,1	5,5	6,0	5,2	5,6	5,7

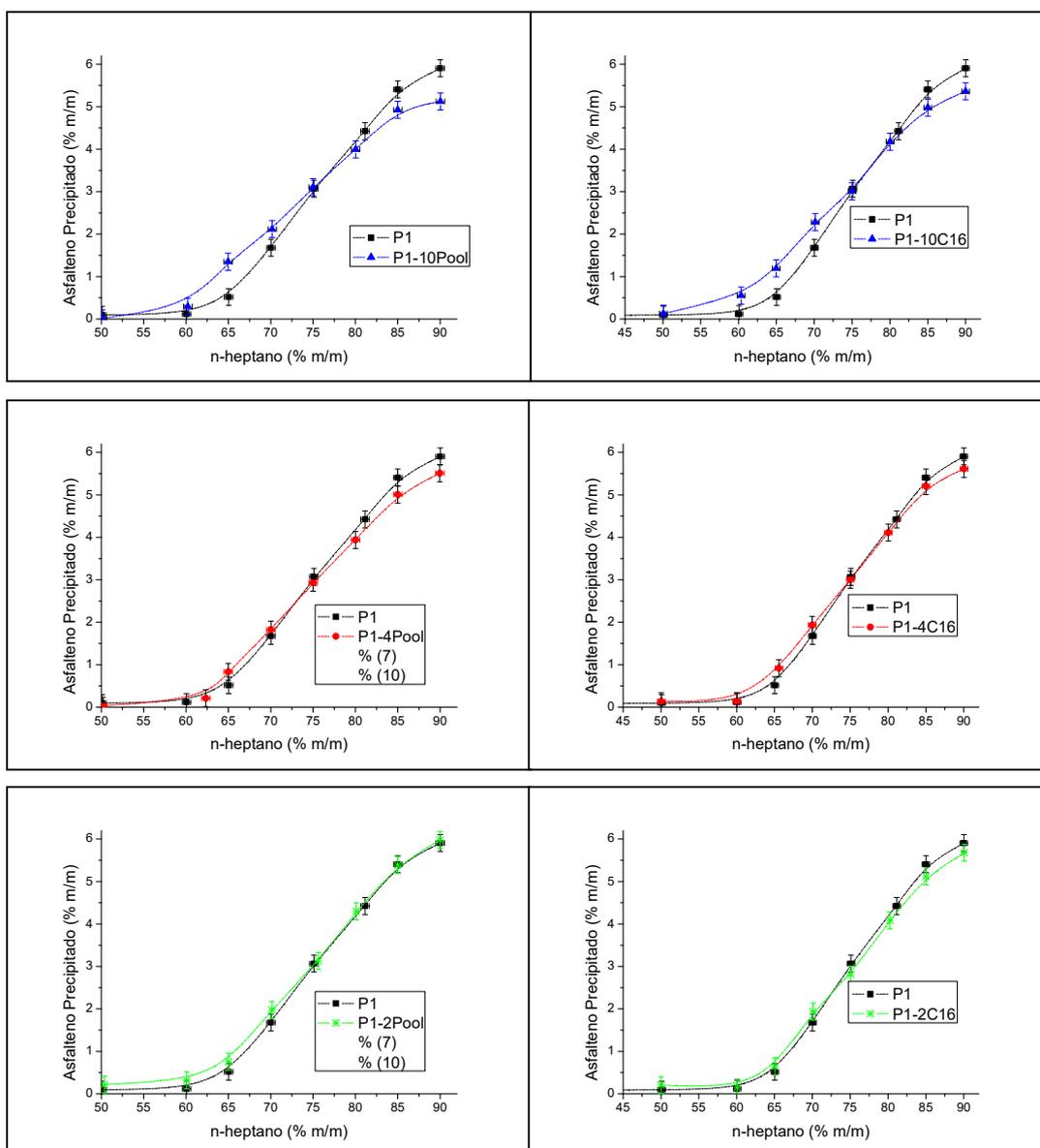


Figura A.7 Comparação individual das curvas de precipitação do petróleo P1 modificado com *pool* de parafinas e n-hexadecano em diferentes teores, com relação ao petróleo P1 base.

Tabela A.12 Resultados médios da precipitação de asfalto no petróleo P2 e modificações

% m/m n- C7	% Asfalto precipitado, $\pm 0,2$ % m/m						
	P2 Base	10% Pool	4% Pool	2% Pool	10% C16	4% C16	2% C16
55,0	0,1	0,5	0,1	0,2	0,4	0,2	0,3
60,0	0,6	1,4	0,9	0,9	1,3	1,2	0,8
65,0	1,6	2,1	1,7	1,8	2,2	1,8	1,7
70,0	2,7	2,7	2,9	2,9	3,0	2,8	2,7
75,0	3,9	3,9	3,8	4,0	3,9	4,1	4,0
80,0	4,8	4,5	4,6	4,5	4,3	4,6	4,9
85,0	5,7	5,0	5,2	5,6	4,9	5,0	5,5
90,0	6,5	5,5	5,7	6,2	5,6	5,7	5,9

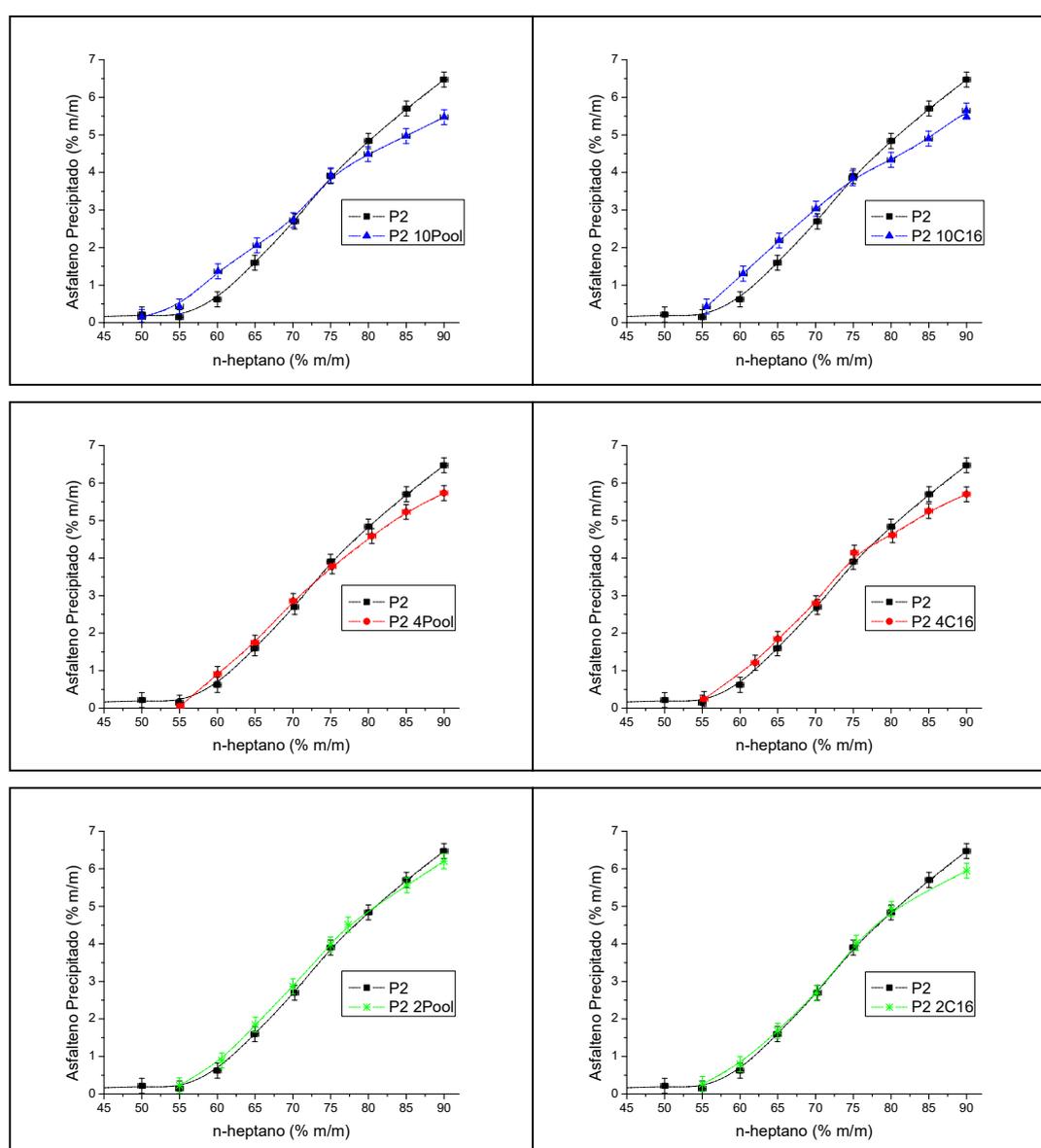


Figura A.8 Comparação individual das curvas de precipitação do petróleo P1 modificado com *pool* de parafinas e n-hexadecano em diferentes teores, com relação ao petróleo P1 base.