



UFC
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

KENNEDY MOREIRA LEITE

**ESTUDO DO DESEMPENHO DE ADITIVOS ORGÂNICOS NA INIBIÇÃO DA
PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS EM PETRÓLEOS DE CAMPOS
BRASILEIROS**

FORTALEZA/CE

2018

KENNEDY MOREIRA LEITE

ESTUDO DO DESEMPENHO DE ADITIVOS ORGÂNICOS NA INIBIÇÃO DA
PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS EM PETRÓLEOS DE CAMPOS BRASILEIROS

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Filipe Xavier Feitosa

FORTALEZA/CE

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)

L553e Leite, Kennedy.

Estudo do desempenho de aditivos orgânicos na inibição da precipitação de asfaltenos em petróleos de campos brasileiros / Kennedy Leite. – 2018.

57 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Química, Fortaleza, 2018. Orientação: Prof. Dr. Filipe Xavier Feitosa.

1. Asfaltenos. 2. Precipitação. 3. Inibição. I. Título.

CDD 660

KENNEDY MOREIRA LEITE

ESTUDO DO DESEMPENHO DE ADITIVOS ORGÂNICOS NA INIBIÇÃO DA
PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS EM PETRÓLEOS DE CAMPOS BRASILEIROS

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovada em: 18/06/2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Filipe Xavier Feitosa (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Msc. José Romero Francisco Yanes
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof^a. Dr^a. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar
Universidade Federal do Ceará (U

Aos meus pais, Vanda Moreira Oliveira Leite e
Antonio Evando Leite Alves.

A todos aqueles que, como eu, lutam
diariamente por seus sonhos.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela força espiritual para superar todos os desafios enfrentados.

À toda a minha família, em nome da minha mãe, Vanda Moreira Oliveira Leite, que nunca mediu esforços para que eu pudesse realizar esse sonho.

A todos os amigos e colegas que eu ganhei durante essa trajetória na Universidade, em especial Letícia Fernandes Maranhão, Carlos Augusto Russo Costa Ribeiro, Mariane Silveira do Nascimento, Mateus Aguiar da Costa, Lucas Sasaki Vieira da Silva e Mateus Lopes Nobre, com quem dividi momentos de dificuldade, madrugadas em claro, momentos de descontração e de muito aprendizado.

Ao Grupo de Pesquisa em Termofluidodinâmica Aplicada (GPTA), em nome do meu professor orientador Dr. Filipe Xavier Feitosa, do professor orientador de Iniciação Científica Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana e da professora da disciplina de Trabalho Final de Curso, Dr^a. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar, pela confiança, paciência, apoio e conhecimento compartilhado.

À Dr^a. Ana Cristina Abreu por me acompanhar e orientar no começo da minha Iniciação Científica. À Marina Marinho e ao Msc. José Romero Yanes por todo o apoio nos experimentos de laboratório realizados ao longo desde trabalho.

Ao Programa de Educação Tutorial – PET Engenharia Química, em nome do Prof. Dr. Samuel Jorge Marques Cartaxo e todos os membros, pela experiência única de aprender e crescer como ser humano e profissional.

À Ciclo Jr, Empresa Jr de Engenharias Química e Ambiental da UFC, pela experiência valorosa e inesquecível, onde aprendi o verdadeiro significado da palavra “propósito”.

Aos exemplos (bons e ruins) de professores que tive no decorrer da vida acadêmica.

Ao Grupo 3corações pela oportunidade de colocar em prática os conhecimentos adquiridos ao longo da minha formação e por todo o aprendizado que estou tendo.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro durante o período de Iniciação Científica.

“However bad life may seem, there is always something you can do and succeed at. Where there's life, there's hope.”

(Stephen Hawking)

RESUMO

A crescente demanda por petróleos ditos não-convencionais tem estimulado cada vez mais o estudo das frações pesadas que compõem este tipo característico de óleo. Os asfaltenos, substâncias de elevada massa molecular, com estrutura molecular complexa, encontram-se estabilizados por resinas no óleo bruto. Atualmente representam uma fonte de problemas na indústria do petróleo uma vez que durante as operações de transporte e processamento, por conta das variações de pressão, composição e temperatura, as moléculas de asfaleno tendem a se agregar, incrustando tubulações, reduzindo seu diâmetro útil, entupindo equipamentos e gerando altos custos operacionais para correção das consequências geradas por sua precipitação. Um método bastante empregado ultimamente para minimização desse problema é a utilização de aditivos químicos no petróleo com o objetivo de retardar e/ou reduzir o processo de deposição desses compostos nas etapas de produção do petróleo. Neste trabalho, foi determinado experimentalmente, por análise gravimétrica, o ponto de início (*onset*) de precipitação utilizando n-heptano como solvente precipitante num intervalo de concentração em massa de 30 a 90% de solvente. O óleo bruto foi caracterizado através de um fracionamento SARA (Saturados, Resinas, Aromáticos, Asfaltenos) utilizando a metodologia DBR. Foram testados dez aditivos orgânicos em concentração de 1000 ppm no óleo com o objetivo de avaliar sua eficiência na inibição da precipitação dos compostos asfaltênicos. Quatro desses aditivos apresentaram bom potencial de inibição, a saber: eugenol, ácido salicílico, anilina e floroglucinol.

Palavras-chave: Asfaltenos. Precipitação. Inibição.

ABSTRACT

The growing demand non-conventional oils has increasingly stimulated the study of the heavy fractions that make up this characteristic type of oil. Asphaltenes, substances of high molecular mass, with complex molecular structure, are stabilized by resins in the crude oil. Currently, they represent a source of problems in the industry since transport and processing operations, asphaltene molecules tend to aggregate, encrusting tubing, reducing its useful diameter, clogging equipment and generating high operational costs to correct the consequences caused by its precipitation due to variations in pressure, composition and temperature. A method most commonly employed to minimize this problem is the use of chemical additives in petroleum in order to retard or reduce the deposition process of these compounds in the petroleum production steps. In this work, the precipitation start point (onset) using n-heptane as the precipitating solvent in a concentration range of 30 to 90% (w/w) solvent was determined experimentally by gravimetric analysis. Crude oil was characterized by SARA fractionation (Saturated, Resin, Aromatic, Asphaltenes) using the DBR methodology. Ten organic additives were tested at a concentration of 1000 ppm in the oil with the objective of evaluating their efficiency in inhibiting the precipitation of asphaltene compounds. Four of these additives showed good inhibition potential: eugenol, salicylic acid, aniline and floroglucinol.

Keywords: Asphaltenes. Precipitation. Inhibition.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fracionamento do petróleo	8
Figura 2 – Modelo molecular do tipo arquipélago.....	9
Figura 3 – Exemplos de estruturas moleculares do tipo ilha.....	10
Figura 4 – Representação esquemática do Modelo de Yen-Mullins, em que moléculas de asfalto do tipo ilha formam nanoagregados, que combinados dão origem a <i>clusters</i>	12
Figura 5 – Asfalto depositado em uma tubulação.....	13
Figura 6 – Representação esquemática da estrutura de uma molécula anfifílica de um inibidor	15
Figura 7 – Mecanismo ilustrando a solvatação dos asfaltos por resinas.....	16
Figura 8 – Metodologia experimental utilizada para determinação do <i>onset</i> de precipitação	18
Figura 9 – Aparato experimental para realização de rotoevaporação	21
Figura 10 – Aparato experimental utilizado para realização da cromatografia líquida	22
Figura 11 – Metodologia experimental DBR para fracionamento SARA	23
Figura 12 – Curva de precipitação de asfalto do petróleo P1 utilizando n-heptano como solvente	24
Figura 13 – Avaliação do efeito de inibição na precipitação utilizando Ácido benzoico a 1000 ppm	25
Figura 14 – Avaliação do efeito de inibição na precipitação utilizando Ácido dihidratado 5-sulfosalicílico a 1000 ppm	26
Figura 15 – Avaliação do efeito de inibição na precipitação utilizando Ácido ftálico a 1000 ppm	26
Figura 16 – Avaliação do efeito de inibição na precipitação utilizando Ácido gálico a 1000 ppm	27
Figura 17 – Avaliação do efeito de inibição na precipitação utilizando Ácido salicílico a 1000 ppm	28
Figura 18 – Avaliação do efeito de inibição na precipitação utilizando Ácido sulfanílico a 1000 ppm	29
Figura 19 – Avaliação do efeito de inibição na precipitação utilizando DBSA a	

1000 ppm.....	29
Figura 20 – Avaliação do efeito de inibição na precipitação utilizando Anilina a 1000 ppm	30
Figura 21 – Avaliação do efeito de inibição na precipitação utilizando Eugenol a 1000 ppm	31
Figura 22 – Avaliação do efeito de inibição na precipitação utilizando Floroglucinol a 1000 ppm	31
Figura 23 – Redução da precipitação de asfaltenos (%)	32
Figura 24 – Amostras de Resinas, Aromáticos e Saturados, respectivamente, obtidas do fracionamento SARA	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição de óleos brutos por elementos químicos	5
Tabela 2 – Variação da quantidade de asfalto precipitado em função do solvente utilizado	13
Tabela 3 – Aditivos orgânicos testados e suas respectivas propriedades.....	18
Tabela 4 – Dados de precipitação dos testes de aditivos químicos	39

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIE	Agência Internacional de Energia
ANP	Agência Nacional de Petróleo
API	<i>American Petroleum Institute</i>
DBR	<i>DBR Technology Center</i> , Schlumberger, Edmonton, AB, Canadá
DBSA	Ácido Dodecilbenzenosulfônico
DCM	Diclorometano
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
L ² MS	Espectrometria de Massa com Ionização a Laser em 2 Fases
<i>Onset</i>	Ponto de início da precipitação dos asfaltenos
P1	Amostra de Petróleo utilizada oriunda de um campo brasileiro
R ²	Coefficiente de Determinação
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas, Asfaltenos

LISTA DE SÍMBOLOS

δ	Parâmetro de solubilidade de Hildebrand
γ	Tensão superficial
V	Volume molar

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.1	Introdução	1
1.2	Objetivos	3
1.2.1	<i>Objetivo Geral</i>	3
1.2.2	<i>Objetivos Específicos</i>	3
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	Petróleo	4
2.1.1	<i>Definição e Origem</i>	4
2.1.2	<i>Constituintes</i>	5
2.1.2.1	<i>Parafinas</i>.....	5
2.1.2.2	<i>Olefinas</i>.....	6
2.1.2.3	<i>Naftenos</i>.....	6
2.1.2.4	<i>Aromáticos</i>.....	6
2.1.2.5	<i>Compostos de Enxofre, Oxigênio e Nitrogênio</i>	6
2.1.2.6	<i>Compostos metálicos</i>	7
2.1.2.7	<i>Asfaltenos e resinas</i>.....	7
2.2	Asfaltenos	8
2.2.1	<i>Definição e Características</i>.....	8
2.2.2	<i>Estrutura molecular</i>.....	9
2.2.3	<i>Agregação de asfaltenos</i>.....	11
2.2.4	<i>Precipitação de asfaltenos</i>.....	12
2.2.5	<i>Estabilização de asfaltenos</i>.....	14
3	MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1	Determinação do <i>onset</i> de precipitação.....	17
3.2	Preparo e teste dos aditivos.....	18
3.3	Fracionamento SARA	20
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	24
4.1	Determinação do <i>Onset</i> de Precipitação	24
4.2	Análise de Desempenho dos Aditivos	25
4.3	Fracionamento SARA	32

5	CONCLUSÃO	34
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	35
	REFERÊNCIAS	36
	APÊNDICE A – TABELAS COM DADOS DE PRECIPITAÇÃO DOS TESTES DOS ADITIVOS.....	39

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

O petróleo é a fonte energética fóssil mais utilizada pela humanidade atualmente. Ele pode ser definido como uma mistura complexa de diferentes hidrocarbonetos, contendo em menores proporções heteroátomos como Nitrogênio, Oxigênio e Enxofre e metais como o Vanádio, por exemplo (SPEIGHT, 2006). Apesar de ser uma fonte não-renovável, o consumo do petróleo só aumenta ao passar dos anos. Segundo dados da Agência Internacional de Energia (AIE), para 2023, a demanda de petróleo alcançará a média de 104,7 milhões de barris por dia, um aumento de quase 7 milhões do previsto para o ano de 2018.

O consumo acelerado do petróleo fez surgir a necessidade da exploração e utilização de petróleos não-convencionais (óleos pesados com altas viscosidades e densidades), que são ricos em compostos aromáticos e possuem características composicionais que tornam seu processamento e refino mais rígidos. Os petróleos de campos brasileiros apresentam predominantemente essa característica e, portanto, necessitam de um estudo mais profundo a fim de mitigar problemas encontrados na indústria atualmente e otimizar as operações de processamento.

Um dos grandes problemas encontrados é a deposição de asfaltenos (compostos de forte característica aromática com altas massas moleculares) presentes no óleo bruto e que vão, com o passar do tempo, incrustando e reduzindo o diâmetro útil de tubulações, colaborando com a redução da qualidade do petróleo extraído e gerando altos custos com ações corretivas para tratar o problema (YARRATON et al., 2002).

A compreensão do processo de precipitação, agregação e deposição dos asfaltenos é, dessa forma, de fundamental importância para que sejam propostas soluções economicamente viáveis e que favoreçam a indústria do petróleo. Dentre as opções para resolução deste problema estão as medidas corretivas e as preventivas. A lavagem por solvente e a remoção mecânica, por exemplo, são técnicas empregadas como forma de corrigir os problemas gerados pela incrustação de precipitado nas linhas de transporte. O tratamento por solventes é uma opção consideravelmente boa em relação às demais, no entanto utiliza substâncias altamente tóxicas, tanto à saúde humana quanto ao meio ambiente. Por outro lado, também existem métodos que utilizam aditivos químicos, que são substâncias que previnem ou reduzem a precipitação dos asfaltenos no petróleo, aumentando a estabilidade destes no óleo bruto.

Diversas metodologias são utilizadas atualmente na literatura para o estudo do modelo de precipitação de asfaltenos, sobretudo no que diz respeito ao seu ponto de início de precipitação, denominado *onset*, dentre elas estão: método de condutividade elétrica (FOTLAND et al., 1993), método de transmissão de luz (FUHR et al., 1991) e análise gravimétrica (AGRAWAL et al., 2012). A análise gravimétrica foi utilizada para evidenciar o comportamento de precipitação do petróleo proveniente de uma base *onshore* brasileira, bem como para avaliar o potencial de inibição de dez substâncias orgânicas. A interação entre as moléculas desses aditivos com as moléculas de asfalto baseia-se principalmente no nível de polaridade dos possíveis inibidores testados e também do seu grau de aromaticidade (KARAMBEIGI et al., 2015).

Uma vez que a estrutura molecular dos asfaltenos ainda é um campo de estudo um pouco obscuro, conhecer a sua massa molar é, portanto, uma tarefa um tanto complexa. Modelos mais aceitos atualmente apontam que sua molécula apresenta aproximadamente 750 g/mol e se organiza numa arquitetura molecular de ilha, formada por um núcleo aromático policondensado no centro da molécula, com agrupamentos alquila espalhados em sua região periférica (MULLINS et al., 2012).

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral a avaliação do potencial de inibição de alguns aditivos orgânicos em um petróleo pesado de origem brasileira através de uma técnica gravimétrica, buscando compreender a interação molecular entre os aditivos e o asfalteno. Com isso, oferecendo insumos para solucionar o problema de deposição de asfaltenos encontrado atualmente na indústria do petróleo.

1.2.2 Objetivos Específicos

Determinar o *onset* de precipitação do petróleo utilizando n-heptano como solvente;

Avaliar o efeito dos inibidores no processo de agregação dos asfaltenos;

Caracterizar o petróleo utilizado através de um fracionamento SARA.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Petróleo

2.1.1 Definição e Origem

O petróleo é uma mistura complexa de compostos hidrocarbonetos, que em geral possui quantidades menores de Nitrogênio, Oxigênio, Enxofre e ainda metais em sua composição (SPEIGHT, 2006). A palavra “petróleo” deriva do latim *petra* e *oleum*, que significa, literalmente, óleo de pedra. Em termos mais específicos ele pode ser definido como qualquer mistura natural de um ou mais hidrocarbonetos, seja em estado líquido, gasoso ou sólido (ITAA, 1936).

Trata-se da matéria orgânica mais consumida pela sociedade atual, sendo base para fabricação de plásticos, tintas, borracha sintética, fibras, entre outros, e ainda para a indústria energética não-renovável, dando origem ao Gás Liquefeito de Petróleo (GLP), gasolina, querosene, óleos diesel, combustível e lubrificante, asfalto e coque.

Existem teorias amplamente discutidas acerca da origem do petróleo, uma das mais aceitas é a teoria biogênica, que sugere que organismos marinhos e terrestres mortos há muito tempo foram enterrados e cobertos por sedimentos, passando por diversas transformações físico-químicas, dando origem ao petróleo que conhecemos hoje.

Segundo dados da Agência Nacional de Petróleo (ANP), de 2017, o Brasil atualmente configura como 10º maior produtor mundial de petróleo, sendo o maior da América Latina. No que diz respeito a *downstream*, aparece como o 7º maior consumidor mundial de derivados do petróleo e 3º maior consumidor de combustíveis de transporte, representando 50% da Oferta Interna de Energia.

Nos últimos anos, viu-se o aumento da densidade (redução dos graus API) e também do teor de enxofre nos óleos extraídos, resultando na redução da qualidade do petróleo bruto (SWAIN, 2000). Isto tem gerado um campo de investigação mais amplo para melhoramento das técnicas de extração e recuperação de óleos pesados, especialmente para o Brasil, por possuir reservas que possuem, em sua maioria, esse tipo de petróleo.

2.1.2 Constituintes

A composição do óleo cru, no que diz respeito à distribuição por elementos químicos, está compreendida dentro de certos limites, mesmo avaliando óleos de diferentes origens, como mostra a Tabela 1:

Tabela 1 - Composição de óleos brutos por elementos químicos

Elementos	Composição (% em peso)
Carbono	83,0 - 87,0
Hidrogênio	10,0 - 14,0
Enxofre	0,05 - 6,0
Nitrogênio	0,1 - 0,2
Oxigênio	0,05 - 2,0
Níquel	< 120 ppm
Vanádio	< 1200 ppm

Fonte: Roussel e Boulet (1995)

No que tange à composição química, segundo Roussel e Boulet (1995), existem três principais classificações para hidrocarbonetos:

- a) Hidrocarbonetos saturados: formados apenas por ligações simples entre carbonos, sendo chamados de parafinas (caso possuam cadeia aberta) ou naftenos (caso possuam cadeira cíclica);
- b) Hidrocarbonetos insaturados: possuem apenas ligações duplas e/ou triplas e são comumente chamados de olefinas (ou alcenos), quando possuem apenas ligações duplas, e alcinos, quando ocorre ligação tripla;
- c) Hidrocarbonetos aromáticos: são compostos cíclicos insaturados que possuem pelo menos um anel benzênico em sua estrutura. Estão presentes em altas concentrações em óleos brutos.

A natureza estrutural de cada um dos compostos citados anteriormente serão discutidas com maior detalhamento a seguir.

2.1.2.1 Parafinas

São compostos saturados que têm a fórmula geral C_nH_{2n+2} , onde n é o número de átomos de carbono. Parafinas normais têm cadeia linear e sem ramificações, apresentando características físico-químicas semelhantes. Isoparafinas são aquelas que possuem

ramificações e isomerização estrutural, isto é, são moléculas que possuem a mesma fórmula molecular porém apresentam estruturas diferentes. Um óleo parafínico pode conter entre 20% e 50% em massa de parafinas normais em sua composição (SPEIGHT, 2006).

2.1.2.2 Olefinas

São hidrocarbonetos insaturados que possuem ligações duplas entre carbonos. Segundo Speight(2006), a real presença de olefinas no petróleo bruto em condições naturais é algo bastante discutido entre pesquisadores da área. No entanto, existem evidências da presença de olefinas em porções consideráveis (até 3% em massa) em amostras de petróleos da Pensilvânia.

2.1.2.3 Naftenos

São hidrocarbonetos saturados que possuem pelo menos um anel de carbonos em sua estrutura. Os pontos de ebulição dos naftenos são maiores que os dos compostos parafínicos, se comparadas estruturas com o mesmo número de átomos de carbono.

2.1.2.4 Aromáticos

São compostos cíclicos insaturados com a presença de pelo menos um anel benzênico em sua estrutura. Estão presentes em diferentes estruturas e concentrações nos mais diversos tipos de óleos. Nas frações mais pesadas do petróleo, essas estruturas são encontradas na forma de anéis benzênicos policondensados, dando origem aos asfaltenos, moléculas com uma estrutura mais complexa.

2.1.2.5 Compostos de Enxofre, Oxigênio e Nitrogênio

Os compostos de enxofre estão presentes nos mais diversos tipos de óleos crus. Geralmente, um óleo com maiores concentrações de compostos de enxofre possui maior densidade e, conseqüentemente, menor grau API. A presença desses compostos em um produto acabado derivado do petróleo geralmente ocasiona efeitos negativos, como por exemplo, na gasolina, gerando corrosão das partes do motor de um veículo (SPEIGHT, 2006).

Os compostos de oxigênio estão presentes em teor de até 2% em massa, concentrações maiores que esta podem significar que o óleo esteve em longa exposição com o ar atmosférico no seu processo de produção. Eles podem estar presentes na forma de álcoois, fenóis, éteres, ácidos carboxílicos, anidridos de ácidos, ésteres e cetonas.

Os compostos nitrogenados estão presentes em maiores proporções em óleos com maior teor asfáltico. A presença destes pode, entre outras coisas, ocasionar o envenenamento do catalisador na etapa de craqueamento (SPEIGHT, 2006).

2.1.2.6 Compostos metálicos

Estão presentes em baixas concentrações nos óleos brutos, o objetivo é que seu teor seja reduzido ao máximo, evitando a contaminação de catalisadores e de produtos. Os metais de maior representatividade são Níquel e Vanádio, podendo ainda ser encontrado Ferro como produto do processo de corrosão nas etapas de transporte.

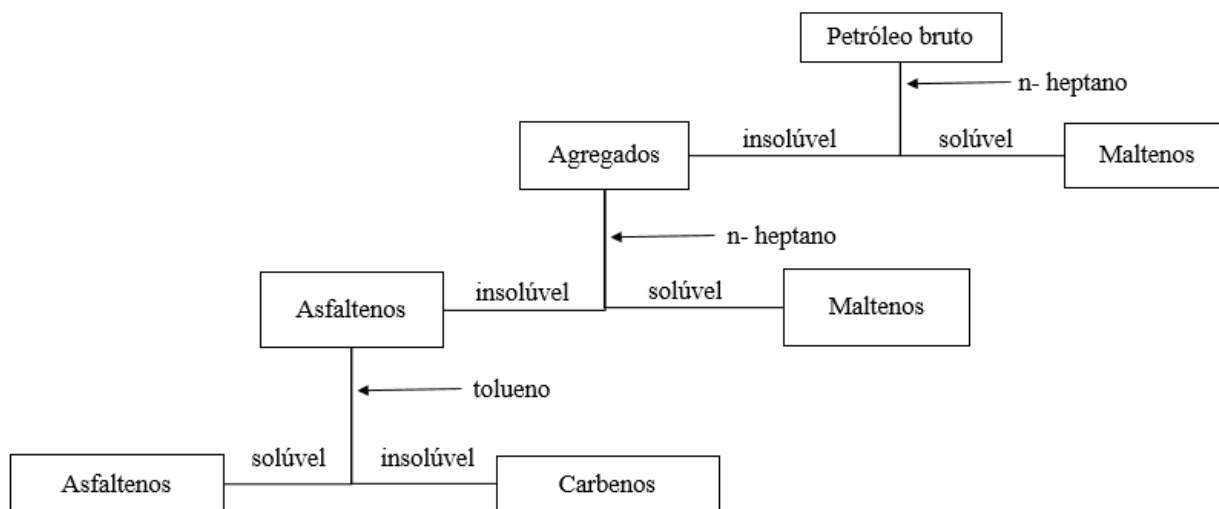
2.1.2.7 Asfaltenos e Resinas

Asfaltenos são amplamente definidos como função de sua solubilidade, sendo solúveis em solventes aromáticos (tolueno, por exemplo) e insolúveis em alcanos leves (n-pentano e n-heptano, por exemplo). Portanto, os asfaltenos são moléculas complexas, não possuindo uma estrutura química única (SPEIGHT et al, 1996). O campo de estudo dessa classe de compostos do petróleo é amplamente explorado hoje haja vista seu impacto na indústria petroquímica.

A obtenção de asfaltenos a partir do óleo bruto pode ser feito através de um fracionamento com a utilização de solventes, como mostrado na Figura 1.

Resinas também possuem estruturas complexas e de caráter polar, sendo policíclicas aromáticas ou naftenoaromáticas, contendo heteroátomos. Speight et al. (1996) classificam as resinas como sendo a fração do petróleo solúvel em hidrocarbonetos leves porém insolúvel em propano líquido. No petróleo, mantém os asfaltenos estabilizados porque, segundo Pfeiffer e Saal (1940), as forças eletrostáticas repulsivas são maiores que as forças atrativas, características de Van der Waals.

Figura 1 – Fracionamento do petróleo.



Fonte: SPEIGHT (2006)

2.2 Asfaltenos

2.2.1 Definição e características

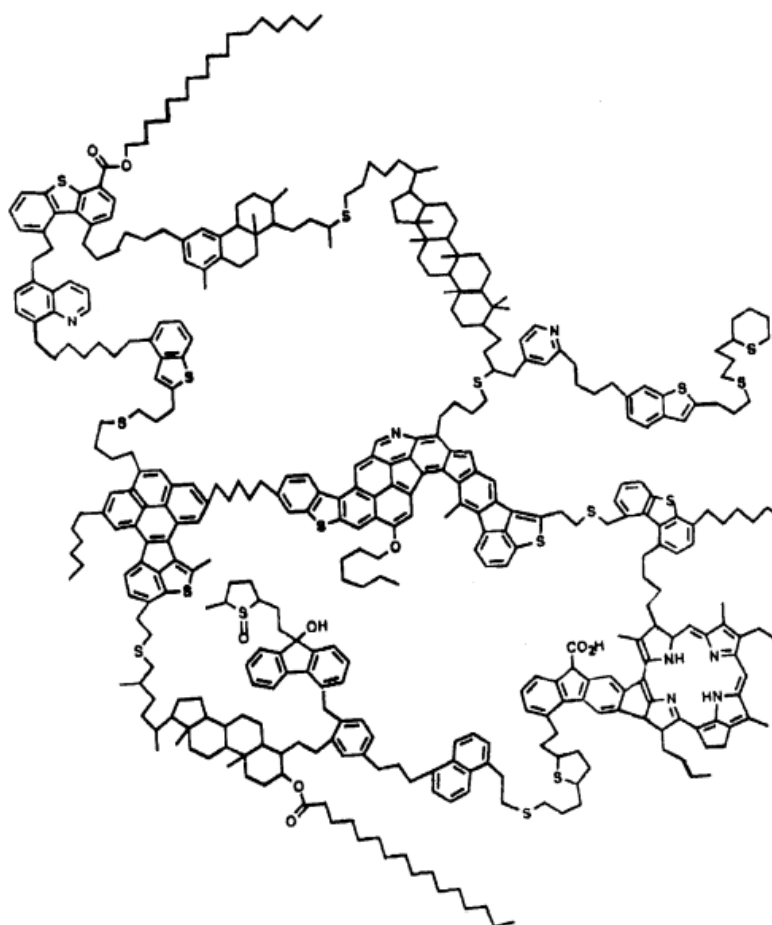
Os asfaltenos são os constituintes mais pesados do petróleo, além de serem também os mais aromáticos e polares. Dessa forma, são solúveis em compostos aromáticos e precipitam ao entrar em contato com n-alcenos de baixo peso molecular (n-heptano, por exemplo) (MULLINS, 1995). O asfaleno em sua forma agregada apresenta cor que varia de marrom escuro a preto, não tendo ponto de fusão bem definido (SPEIGHT, 2006). Representam o objeto de maior estudo e difícil compreensão do petróleo bruto ao redor do mundo atualmente (YEN; CHILINGARIAN, 2000).

A composição química elementar dos asfaltenos isolados pela adição de solvente em excesso (40 vezes mais, em volume) mostra que as quantidades presentes de carbono e hidrogênio variam sobre uma estreita faixa. A razão atômica de hidrogênio /carbono gira em torno de 1,15, com uma margem de erro de +-0,5%. Por outro lado, as composições de heteroátomos são bastante diferentes, principalmente quando se trata de oxigênio e enxofre. A composição de oxigênio pode variar de 0,3% a 4,9%, a de enxofre entre 0,3% e 10,3%, enquanto que a de Nitrogênio varia de 0,6% a 3% (SPEIGHT, 2006).

2.2.2 Estrutura molecular

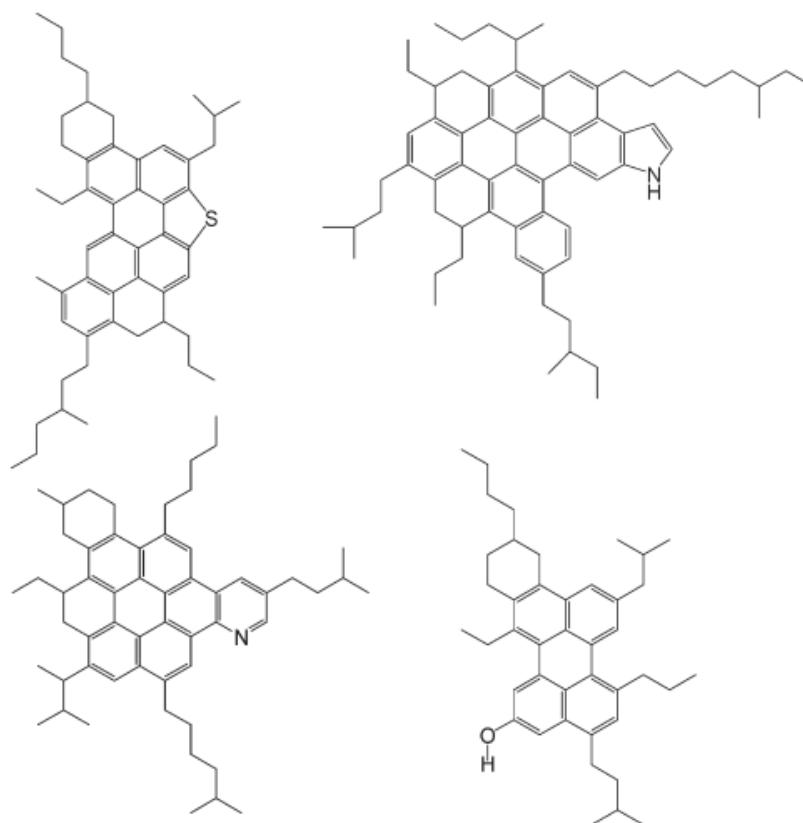
Do ponto de vista estrutural, asfaltenos são macromoléculas com núcleos aromáticos policondensados ligados a cadeias cíclicas e alifáticas, geralmente apresentando grupos funcionais com oxigênio, enxofre e nitrogênio, e podendo conter metais, tais como vanádio e níquel (YEN, 1990). A estrutura molecular dos asfaltenos é fruto de muitos estudos no campo científico, pesquisas recentes têm mostrado que existem dois principais modelos de estruturas para as moléculas de asfalto: estrutura do tipo arquipélago (Figura 2) e estrutura do tipo ilha (Figura 3).

Figura 2 - Modelo molecular do tipo arquipélago.



Fonte: MURGICH et al. (1999)

Figura 3 - Exemplos de estruturas moleculares do tipo ilha.



Fonte: MULLINS (2009)

O modelo estrutural do tipo arquipélago sugere que a molécula de asfalteno é formada por pequenos grupos aromáticos que são conectados uns aos outros por cadeias alifáticas. As interações moleculares se dão por meio de ligações covalentes e ligações de hidrogênio (MURGICH, 2003).

O modelo estrutural do tipo ilha propõe que a molécula de asfalteno é formada por um núcleo aromático central contendo vários anéis aromáticos condensados com grupos alquila espalhados em sua região periférica. Análises de espectroscopia Raman e de emissão e absorção óptica sugerem que o número mais provável de anéis aromáticos condensados nesta estrutura é igual a 7 (MULLINS et al, 2012).

Estudos mais recentes mostram que o tipo de estrutura predominante para moléculas de asfaltenos é a do tipo ilha. Em análises de Espectrometria de Massa com Ionização a Laser em 2 Fases (L²MS) comprovou-se que fragmentação molecular pode ocorrer tanto em estruturas do tipo ilha como do tipo arquipélago. No entanto, estruturas do tipo arquipélago apresentaram menos resistência à fragmentação (isto é, são menos estáveis) quando comparadas às do tipo ilha, sendo uma forte evidência de que estruturas do tipo ilha são predominantes (MULLINS et al, 2012).

Um dos atributos mais importantes para compreensão dos asfaltenos é sua massa molecular. Um modelo desenvolvido por Yen e Mullins (2012), também conhecido como Modelo de Yen modificado, sugere que a massa molecular mais provável para os asfaltenos é de aproximadamente 750 g/mol. A estrutura principal da molécula é um Hidrocarboneto Aromático Policíclico (PAH), que é também o principal ponto de atração intermolecular por conta de sua polarização. Como os compostos periféricos são predominantemente alcanos, esses grupos acabam criando impedimento estérico (YEN et al, 2009).

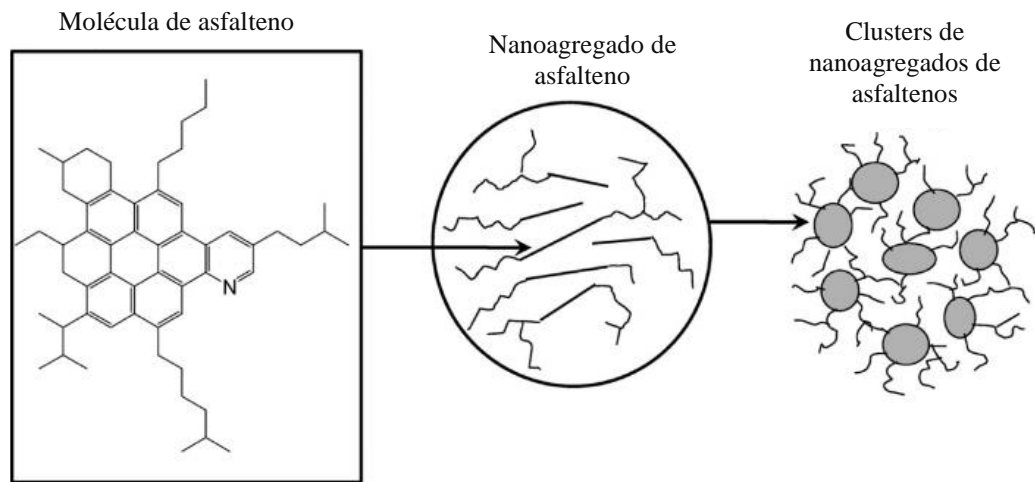
2.2.3 Agregação de asfaltenos

O estudo do comportamento de asfaltenos presentes em soluções mostram que eles apresentam caráter coloidal. Sendo assim, dependendo das condições em que esteja presente, suas moléculas podem permanecer solúveis, flocular, formar agregados ou precipitar.

Pfeiffer e Saal (1940) propuseram um modelo que mostra a molécula de asfalto composta por um núcleo predominantemente aromático cercado por outras moléculas com aromaticidades variadas, sendo mantidos em solução por resinas.

Com concentração suficiente de solvente, moléculas de asfaltenos formam nanoagregados com um número de agregação baixo (<10) formando uma pilha desordenada de PAHs. Em altas concentrações de solvente, nanoagregados formam *clusters*, novamente com baixos números de agregação (<10), conforme mostrado na Figura 4. Métodos analíticos mostraram que moléculas de asfaltenos em tolueno se associam em concentrações em torno de 50 mg/L. Nanoagregados formados sob adição de tolueno são muito similares a nanoagregados formados em óleos brutos. O conhecimento desse tipo de organização hierárquica dos asfaltenos é muito importante para compreensão das propriedades do óleo bruto, estabilização de fases de asfaltenos e estudo de propriedades interfaciais (YEN et al, 2010).

Figura 4 - Representação esquemática do Modelo de Yen-Mullins, em que moléculas de asfalteno do tipo ilha formam nanoagregados, que combinados dão origem a *clusters*.



Fonte: MULLINS et al. (2012)

2.2.4 Precipitação de asfaltenos

Os asfaltenos precipitam no óleo bruto através de alterações em sua composição, temperatura e pressão. A mudança de composição pode ocorrer quando há uma redução na aromaticidade do óleo por conta da adição de solventes parafínicos, por exemplo. A adição de gases utilizados em processo de recuperação do óleo (como CO_2 e N_2) também pode acarretar na alteração da composição. Alguns óleos com baixas concentrações de gases de hidrocarbonetos leves e concentrações mais elevadas de parafinas leves tendem a precipitar asfaltenos durante a despressurização no processo de produção. Diversos experimentos tem mostrado que a quantidade de asfalteno precipitado é maior à medida em que se aumenta a temperatura. Isto pode ser explicado porque o parâmetro de solubilidade, que depende do calor de vaporização, diminui com o aumento da temperatura. Esta tem um efeito menor na precipitação de asfaltenos quando comparada ao efeito da pressão. A precipitação de asfaltenos em tubulações industriais é evidenciada na Figura 5 (BADAMCHI-ZADEH et al., 2009; HIRSCHBERG et al., 1984; THARANIVASAN, 2012; WIEHE, 1992).

Figura 5 - Asfalteno depositado em uma tubulação.



Fonte: YEN (2009)

A escolha do solvente a ser utilizado acarreta em diferenças significativas na quantidade de precipitado. Segundo Speight (2006), uma maior quantidade de asfalteno precipitado pode ser obtida se for utilizado um solvente com um menor parâmetro de solubilidade, conforme demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Variação da quantidade de asfalteno precipitado em função do solvente utilizado

Solvente	Parâmetro de Solubilidade (cal/ μ L) ^{1/2}	Asfalteno precipitado (% em massa)
N-pentano	7,0	16,9
N-heptano	7,5	11,4
Isopentano	6,8	17,6
Isoheptano	7,2	12,8

Fonte: SPEIGHT (2006)

O parâmetro de solubilidade considerado se trata do parâmetro de Hildebrand (δ) (HILDEBRAND et al., 1970), que relaciona a tensão superficial (γ) e o volume molar (V) da espécie e que traduz, de certa forma, a medida das forças de Van der Waals:

$$\delta = \gamma \cdot V^{1/2} \quad (1)$$

Quando se trata da reversibilidade da precipitação de asfaltenos, há controvérsias na literatura. Hirschberg et al. (1984) propuseram que a precipitação é reversível pela constatação de experimentos de titulação onde o asfalteno era redissolvido pela adição de um solvente. Em experimentos realizados por Chaisoontornyotin et al. (2017), a precipitação foi

identificada como um processo inteiramente reversível apenas quando se alterou a pressão, composição da solução ou temperatura. Peramanu et al. (2001) por sua vez constataram diferenças de reversibilidade na precipitação quando induzida por solvente ou com variação de temperatura.

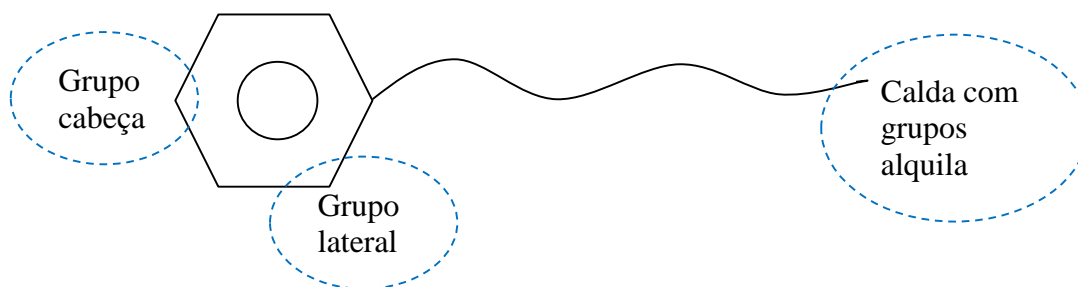
Para compreender o fenômeno da precipitação faz-se necessário o uso de técnicas para visualização e apuração de como o asfalto precipita sob determinadas condições. A identificação das condições em que ocorre o início da precipitação (*onset*) é de suma importância para análise da estabilidade das moléculas. Na literatura, inúmeras técnicas e métodos são utilizados com esse objetivo, algumas são resumidas a seguir:

- a) Método por condutividade elétrica (Fotland et al., 1993): medida da condutividade elétrica do óleo à medida em que se adiciona um solvente precipitante. Pelo acréscimo constante do solvente, a mistura é diluída e a viscosidade é reduzida, aumentando a mobilidade das partículas com cargas e, conseqüentemente, aumentando a condutividade elétrica;
- b) Método de transmissão de luz (Fuhr et al., 1991): baseia-se na detecção de alterações na transmissão intensidade de luz em função da concentração de precipitado depositado na mistura do óleo;
- c) Análise gravimétrica (Agrawal et al., 2012): baseia-se na observação da massa de asfalto precipitada quando o óleo é colocado em contato em diferentes proporções com um solvente precipitante. Etapas de mistura, centrifugação e secagem são feitas para que obtenha uma curva padrão em que é possível ajustar uma reta para identificação do *onset*.

2.2.5 Estabilização de asfaltenos

Chang e Fogler (1994) propuseram que a estabilização das moléculas de asfalto no petróleo é influenciada principalmente por dois fatores: polaridade do grupo cabeça do composto anfifílico e comprimento da calda ligada ao anel aromático, formada por hidrocarbonetos, conforme mostrado na Figura 6. Conforme constatado, a existência de um grupo lateral também pode influenciar no potencial de estabilização dos asfaltenos.

Figura 6 – Representação esquemática da estrutura de uma molécula anfifílica típica de um inibidor.



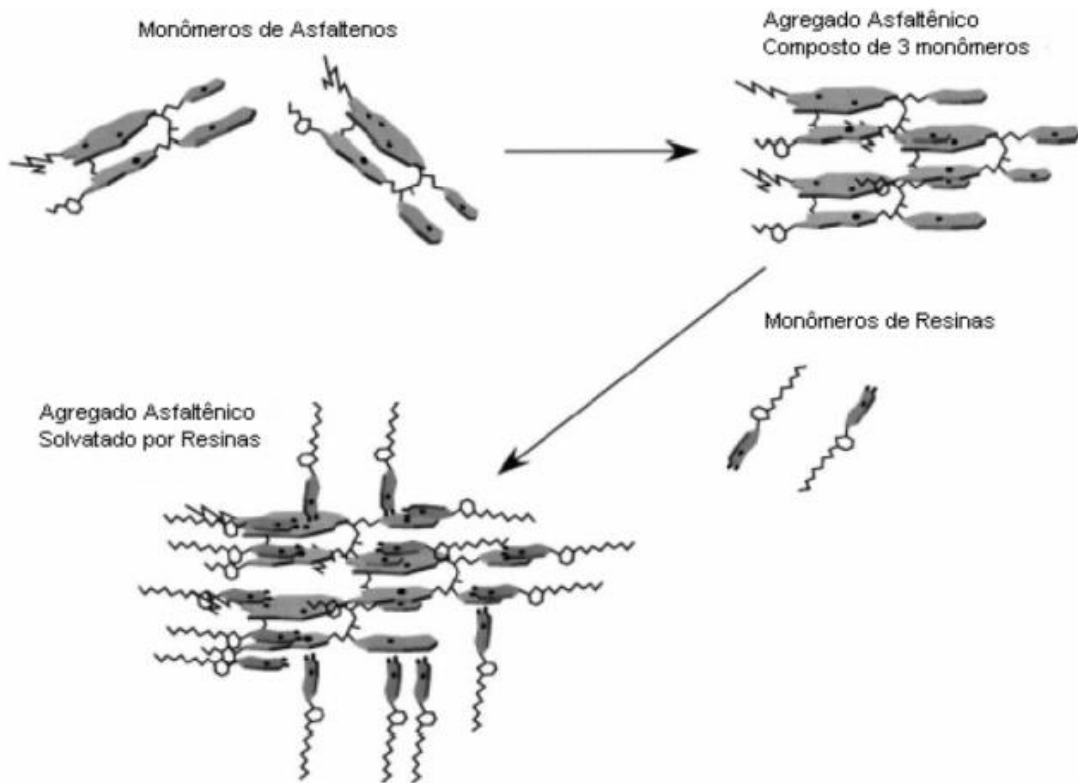
Fonte: Fogler (1994)

No óleo bruto, os asfaltenos possuem não apenas compostos aromáticos mas também uma variedade de grupos funcionais ácidos e básicos. As moléculas de asfalto podem formar essas interações ácido-base, assim como também interações entre orbitais π - π para formar agregados. Naturalmente, o asfalto está estabilizado por resinas e alguns estudos (LONG, 1981) mostraram que uma vez que resinas são retiradas do óleo bruto por métodos cromatográficos, o restante do óleo não é mais capaz de solubilizar as moléculas de asfalto presentes. Isso mostra o quanto as resinas são essenciais para a peptização dos asfaltenos porque elas interagem com estes através de seus grupos polares e seus grupos alifáticos externos formam uma camada de estabilização estérica através das moléculas de asfalto (CHANG; FOGLER, 1994).

Nesse sentido, encontrar substâncias que consigam interagir com moléculas de asfalto de forma semelhante com que resinas interagem é um bom caminho para solucionar os problemas industriais ocasionados pela precipitação do mesmo. O objetivo é fazer com que o aditivo químico rompa as ligações π - π e ligações polares entre moléculas de asfaltenos, impedindo a formação de agregados. Tomando como base o fato de que as interações de agregados asfálticos com resinas são energeticamente mais favoráveis, há uma redução da estabilidade da emulsão, levando à adsorção dos asfaltenos.

O mecanismo de solvatação de asfaltenos por resinas é mostrado na Figura 7.

Figura 7 – Mecanismo ilustrando solvatação de asfaltenos por resinas.



Fonte: Spiecker et al, (2003)

A avaliação da efetividade de inibição por parte de um aditivo químico sob um espectro generalista é uma tarefa extremamente difícil, uma vez que o processo de precipitação de asfaltenos envolve uma série de variáveis e também pelo fato de cada petróleo ter características diferentes. Uma análise completa do processo de inibição só é possível se conhecidos todos os seguintes aspectos (ROGEL et al., 2001):

- a) Interações entre as moléculas envolvidas;
- b) Natureza dos sítios envolvidos;
- c) Energia do sistema durante todo o processo;
- d) Velocidade das mudanças no sistema;
- e) Características específicas do óleo utilizado.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão detalhados os materiais que foram utilizados na realização de todos os experimentos executados, assim como os equipamentos e as metodologias experimentais envolvidos.

3.1 Determinação do *onset* de precipitação

Inúmeros métodos já foram desenvolvidos para medir o *onset* de precipitação de asfaltenos pela adição de um agente precipitante, que geralmente são n-alcenos, em condições ambiente. O *onset* de precipitação é definido como o ponto em que uma quantidade mínima de precipitante gera a formação de uma fase semi-sólida visível formada pela agregação de partículas sólidas (MONHAMMAD et al, 2014; SHADMAN et al, 2016).

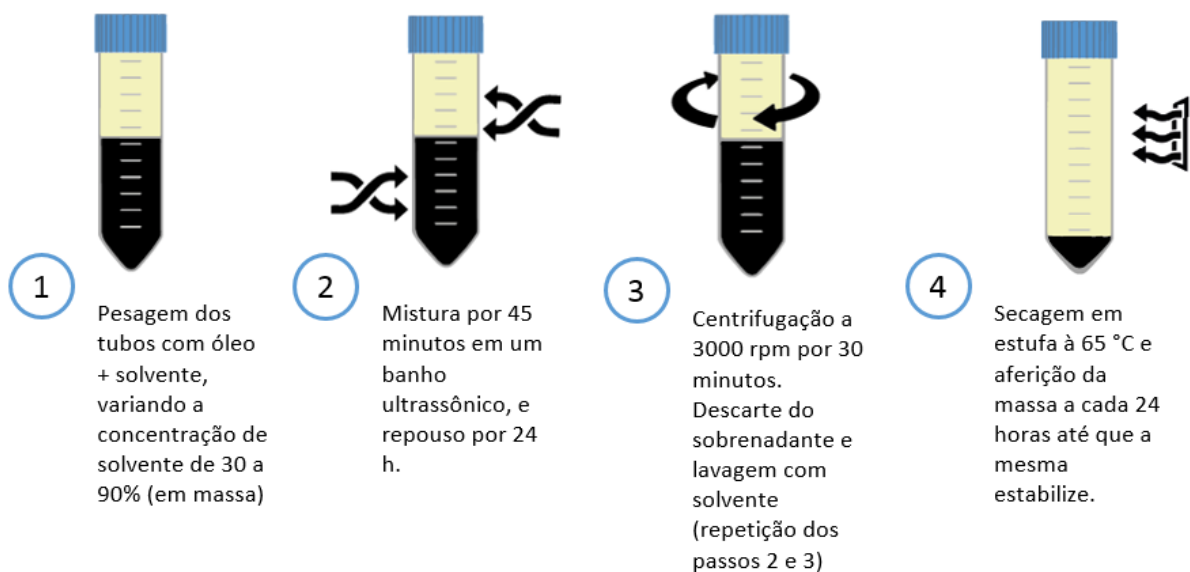
A técnica gravimétrica para determinação do *onset* utilizada é baseada no uso de um solvente (n-heptano da marca Dinâmica, PA) misturado com o óleo (Petróleo P1) em diferentes proporções. Este procedimento é baseado em experimentos já feitos por Agrawal *et al.* (2012). O *onset* foi obtido a partir da extrapolação da porcentagem de massa precipitada para zero a partir de uma equação de reta utilizada para representar os dados experimentais. O procedimento experimental é descrito logo a seguir e está esquematizado na Figura 8.

Foram utilizados tubos Falcon de 50 mL para pesar a quantidade necessária de óleo e n-heptano em uma balança Shimadzu® ATX 224 de modo que a concentração em massa de solvente variou de 10%, em passos de 10%, até 90%. Alguns pontos intermediários foram incluídos para que se obtivesse uma melhor representatividade dos dados experimentais. As respectivas massas reais de óleo e solvente utilizadas estão explícitas na Tabela 4, no Apêndice A.

Após isso, as amostras foram submetidas a uma mistura em banho ultrassônico Eco Sonics®, com frequência de 60 Hz, por 45 minutos, permitindo a homogeneização da mistura. Posteriormente, foram deixadas em repouso por um período de 24 horas. Após o repouso, foram centrifugadas em uma centrífuga Sigma® 3-16KL por um período de 30 minutos a 3000 rpm com o objetivo de separar o material precipitado. O sobrenadante - fase rica em maltenos - foi descartada, adicionando-se novamente n-heptano à amostra do tubo para uma etapa de lavagem, a fim de garantir que o máximo possível de malteno fosse descartado da amostra. Da mesma forma, foi misturado no banho ultrassônico por 45 minutos, e deixado em repouso por mais 24 horas.

Uma nova etapa de centrifugação foi feita (conforme descrito anteriormente), e o sobrenadante foi novamente descartado. A partir disso, as amostras foram colocadas em uma estufa, à uma temperatura de 65 °C, tendo suas massas aferidas diariamente até que houvesse a estabilização das mesmas.

Figura 8 – Metodologia experimental utilizada para determinação do *onset* de precipitação.

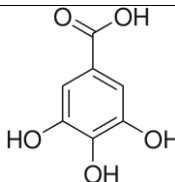
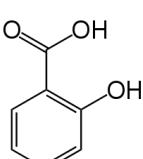


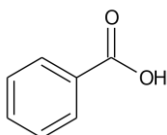
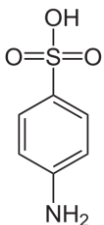
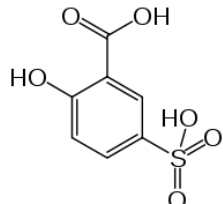
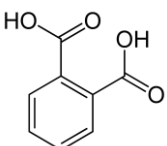
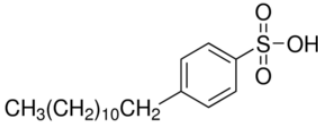
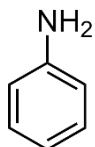
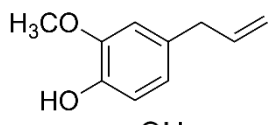
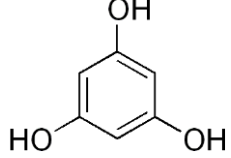
Fonte: Elaborado pelo autor

3.2 Preparo e teste dos aditivos

As substâncias orgânicas testadas e suas respectivas características químicas são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3 - Aditivos orgânicos testados e suas respectivas propriedades

Substância	Fórmula molecular	Massa molar (g/mol)	Marca e Pureza	Estrutura molecular
Ácido gálico	$C_7H_6O_5$	170,1	Cromoline, >99%	
Ácido salicílico	$C_7H_6O_3$	138,1	Cromoline, >99,9%	

Ácido benzoico	$C_7H_6O_2$	122,1	Sigma-Aldrich, >99,5%	
Ácido Sulfanílico	$C_6H_7NO_3S$	173,2	Cromoline, >99,9%	
Ácido Dihidratado 5-sulfosalicílico	$C_7H_6O_6S \cdot 2 H_2O$	254,2	Sigma-Aldrich, >98%	
Ácido ftálico	$C_6H_8O_4$	166,1	Sigma-Aldrich, >99%	
Ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA)	$C_{18}H_{29}NaO_3S$	320	Sigma-Aldrich, >95%	
Anilina	C_6H_7N	93,1	Sigma-Aldrich, >99,5%	
Eugenol	$C_{10}H_{12}O_2$	164,2	Sigma-Aldrich, >99%	
Floroglucinol	$C_6H_6O_3$	126,1	Cromoline, >99%	

A preparação do óleo + aditivo foi feita adicionando a substância orgânica de interesse em concentração de 1000 ppm à amostra equivalente do petróleo P1. Cada amostra de óleo possuía 25g, e após o processo de adição do possível inibidor as amostras foram conduzidas à uma estufa com temperatura de 65 °C por um tempo de 10 minutos, e logo em

seguida misturadas mecanicamente através de um Vortex. Para garantir a eficiência da homogeneização as amostras foram submetidas a 45 minutos de mistura em um banho ultrassônico Eco Sonics®, com frequência de 60 Hz. Após 24 horas, repetiu-se o processo anterior no banho ultrassônico.

Experimentos já realizados por Karambeigi et al. (2015) avaliam o efeito de aditivos orgânicos com variação de concentração no óleo (100 a 1000 ppm). O ponto máximo de concentração (1000 ppm) foi adotado para mensurar o efeito gerado por cada aditivo haja vista que avaliar o efeito da concentração do inibidor não é o foco deste trabalho.

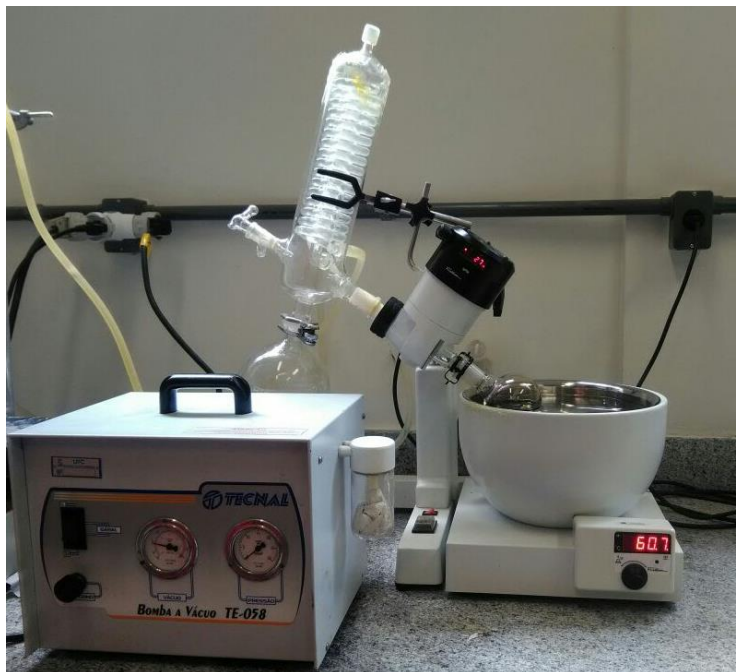
3.3 Fracionamento SARA

A metodologia DBR de fracionamento do petróleo foi utilizada neste trabalho, seguindo os procedimentos experimentais já realizados por Kharrat et al. (2007) e Tharanivasan (2012). O detalhamento do método é descrito a seguir e está esquematizado na Figura 11.

Inicialmente, pesou-se um balão de 500 mL, e em seguida, adicionou-se uma amostra de 3,0 g do óleo estudado (Petróleo P1). Utilizando a proporção de 40 mL de n-heptano da marca Dinâmica P.A (medidos em uma proveta) para cada 1g de óleo, adicionou-se o solvente ao balão e deixou-se o sistema 24 horas em repouso.

Na etapa seguinte, de separação de precipitados, as massas de papéis filtro Milipore 0.22 μm foram aferidas, logo em seguida montou-se o sistema de filtração a vácuo para filtragem do sistema n-heptano + petróleo. O resíduo presente no papel filtro é composto por asfaltenos e precipitados insolúveis, enquanto que o filtrado é essencialmente malteno. A pressão utilizada na bomba foi de 400 bar. O sistema montado pode ser visualizado na Figura 9.

Figura 9 – Aparato experimental para realização de rotoevaporação



Fonte: Autor

A extração de maltenos foi feita via Soxhlet, preenchendo-o com 250 mL de n-heptano. O banho termostatzado foi mantido a uma temperatura próxima de 5 °C e a chapa metálica foi mantida com temperatura próximo de 250 °C. O composto líquido obtido representa o sistema n-heptano + maltenos. O resíduo de asfaltenos + insolúveis foi submetido ao mesmo procedimento de extração Soxhlet descrito anteriormente, dessa vez utilizando tolueno da marca Sigma P.A. 99% ao invés de n-heptano, mantido a uma temperatura de aproximadamente 100 °C durante o processo.

A recuperação do asfalteno foi feita através de rotaevaporação em um balão de 250 mL, submetendo o produto final a uma temperatura de 65°C, aferindo-se a sua massa diariamente até que a mesma estabilizasse.

A amostra obtida de maltenos foi submetida a uma separação cromatográfica líquida utilizando uma coluna de alumina ativa (mostrada na Figura 10).

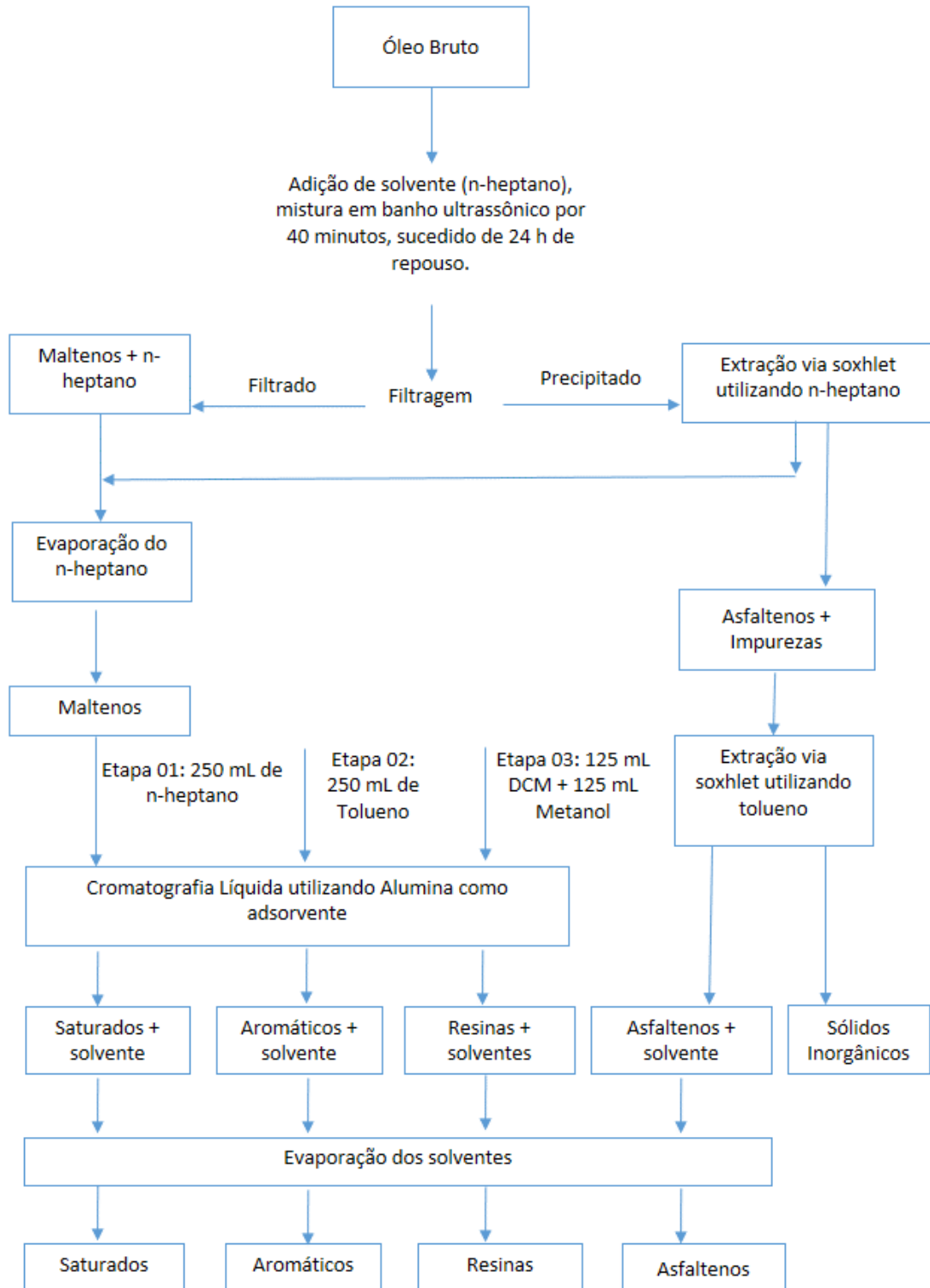
Figura 10 – Aparato experimental utilizado para realização da cromatografia líquida.



Fonte: Autor.

Três fases móveis foram utilizadas: 250 mL de n-heptano, 250 mL tolueno e 125 mL de diclorometano (DCM) + 125 mL de metanol. O diclorometano utilizado era da marca Sigma-Aldrich, com grau de pureza superior a 99,8%. O metanol também era da marca Sigma-Aldrich, com grau de pureza superior a 99,9%. Ao bombear n-heptano na coluna, os saturados foram coletados em um balão com o solvente remanescente. Aromáticos e resinas ficaram adsorvidos na coluna. Em seguida, um solvente de polaridade média foi adicionado (tolueno) e em outro balão a porção de tolueno + aromáticos foi reservada. Por último, bombeou-se uma mistura de DCM e metanol, que possuem alto caráter polar, com o objetivo de recuperar as frações de resina na coluna. As amostras nos três balões foram submetidas a rotoevaporações e postas para secar em uma estufa a 65 °C, tendo suas massas aferidas a cada 24h até que as mesmas estabilizassem.

Figura 11 – Metodologia experimental DBR para fracionamento SARA.



Fonte: Adaptado de Tharanivasan (2012)

4 RESULTADOS

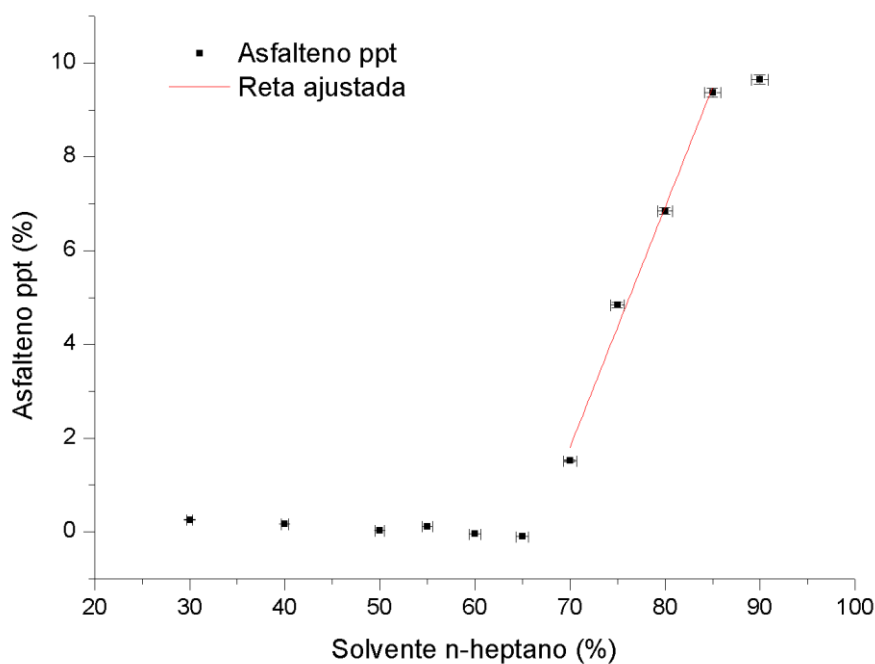
4.1 Determinação do *onset* de precipitação

A curva de precipitação dos asfaltenos do petróleo P1 é mostrada na Figura 12, pode-se constatar que na faixa de fração de n-heptano 30% a 65% a fração mássica de asfalto precipitado é praticamente constante e desprezível. Na faixa de 70% a 85% (fração de n-heptano) é crescente a quantidade de massa de asfalto precipitado, enquanto no último ponto estudado, 90% de solvente, há uma queda no crescimento da fração de precipitado. Com o intuito de obter o *onset* de precipitação foi ajustada uma reta nos pontos intermediários (70 a 85% solvente), a equação da reta e o coeficiente de determinação (R^2) são mostrados a seguir:

$$y = 0,5118x - 34,022 \text{ com } R^2 = 0,98514 \quad (2)$$

Em todas as regressões feitas, pelo menos três pontos foram utilizados. Após zerar o valor de y na Equação 2, encontramos x igual a 66,47, que é o percentual de solvente equivalente ao ponto de *onset* de precipitação do óleo em estudo.

Figura 12 – Curva de precipitação de asfalto do petróleo P1 utilizando n-heptano como solvente.



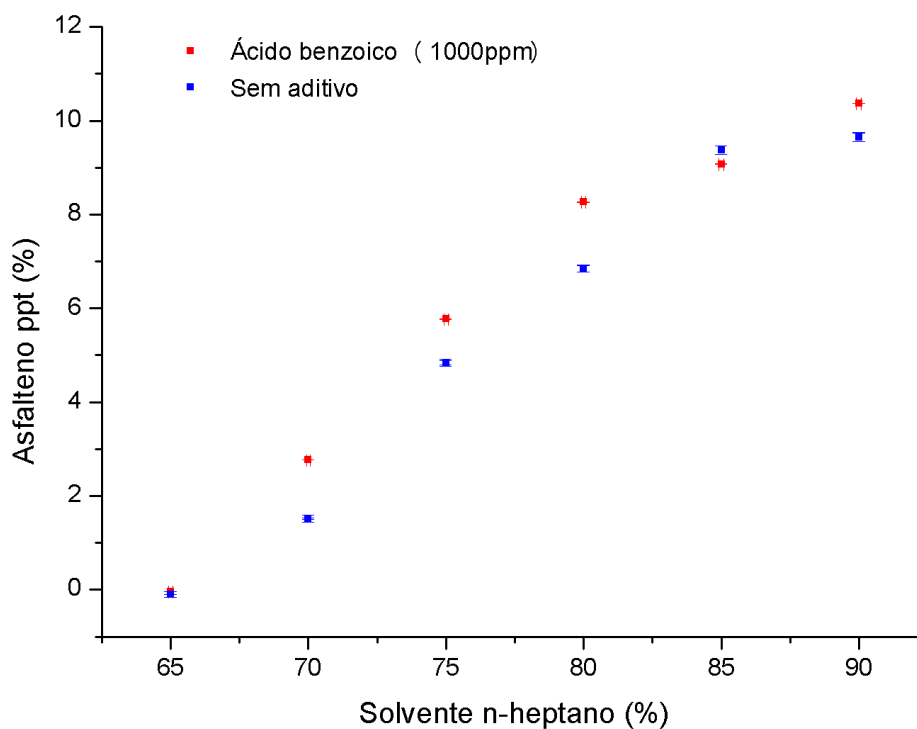
Fonte: Elaborado pelo autor.

Nota-se que o pico de precipitação no intervalo de estudo corresponde ao ponto 90% (em n-heptano), onde observou-se um total de 9,6% de massa de asfalto precipitado, valor típico da faixa esperada para petróleos não-convencionais, de alta densidade.

4.2 Análise de desempenho de inibição dos aditivos

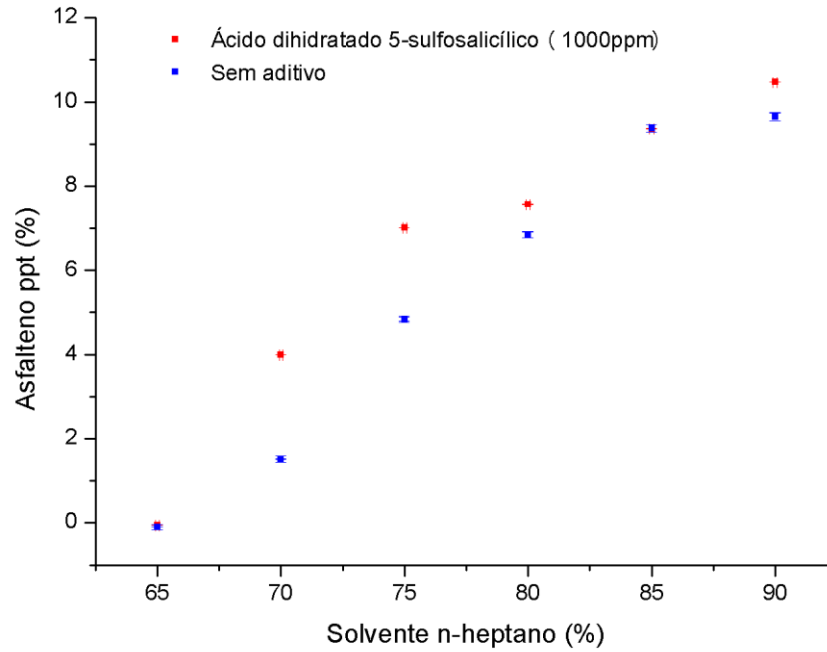
Os resultados de precipitação de asfaltenos na presença dos aditivos químicos em concentração de 1000 ppm são mostrados nas Figuras 13 a 22.

Figura 13 – Avaliação do efeito de inibição na precipitação utilizando Ácido Benzoico a 1000 ppm.



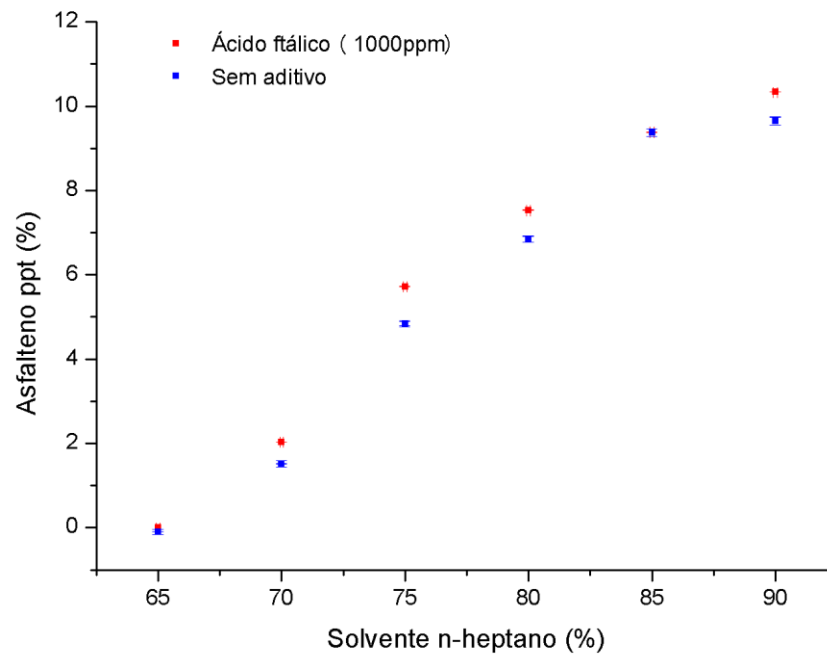
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 14 – Avaliação do efeito de inibição na precipitação utilizando Ácido Dihidratado 5-sulfosalicílico a 1000 ppm



Fonte: Elaborado pelo autor.

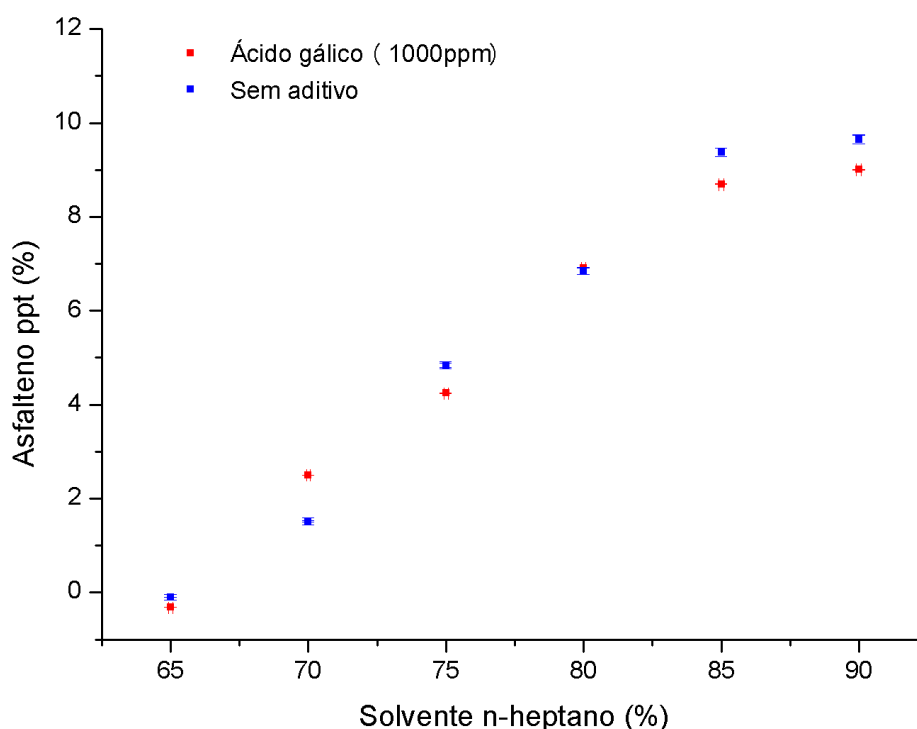
Figura 15 – Avaliação do efeito de inibição na precipitação utilizando Ácido ftálico a 1000 ppm



Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme observado pelas Figuras 13 a 15, o desempenho dos aditivos ácido ftálico, ácido dihidratado 5-sulfosalicílico e ácido benzoico não foram satisfatórios, onde em grande parte dos pontos estudados a adição do inibidor levou a uma elevação da massa de asfalto precipitado. Fazendo uma análise molecular, percebe-se que existe grupo funcional carboxila em todas essas substâncias, que deveria favorecer uma maior adsorção das moléculas de asfalto pelas moléculas de aditivo. Certamente a presença dos grupos carboxila na concentração estudada não ofereceu o efeito de estabilização desejado para evitar a precipitação de moléculas asfálticas. Uma possível explicação para isso seria o uso do aditivo em uma concentração muito maior que a concentração ótima, fazendo com que a autoassociação de moléculas inibidor-inibidor seja maior que a interação inibidor-asfalto.

Figura 16 – Avaliação do efeito de inibição na precipitação utilizando Ácido Gálico a 1000 ppm

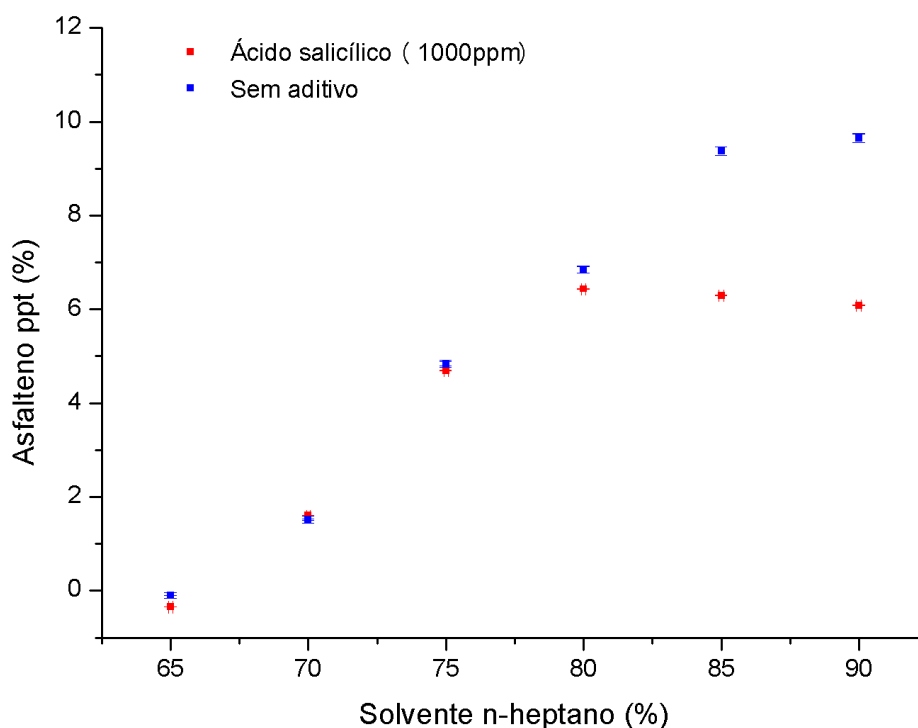


Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando os dados de precipitação na presença de ácido gálico, constata-se que a estabilização nas condições experimentais usadas não foi tão efetiva. Por já apresentar

grupos hidroxila que garantem alta polaridade para a molécula, uma explicação plausível para a sua ineficiência seria a localização destes grupos, uma vez que a molécula está rodeada de grupamentos hidroxila, estes podem ter gerado uma redução da estabilidade das moléculas do próprio aditivo no meio.

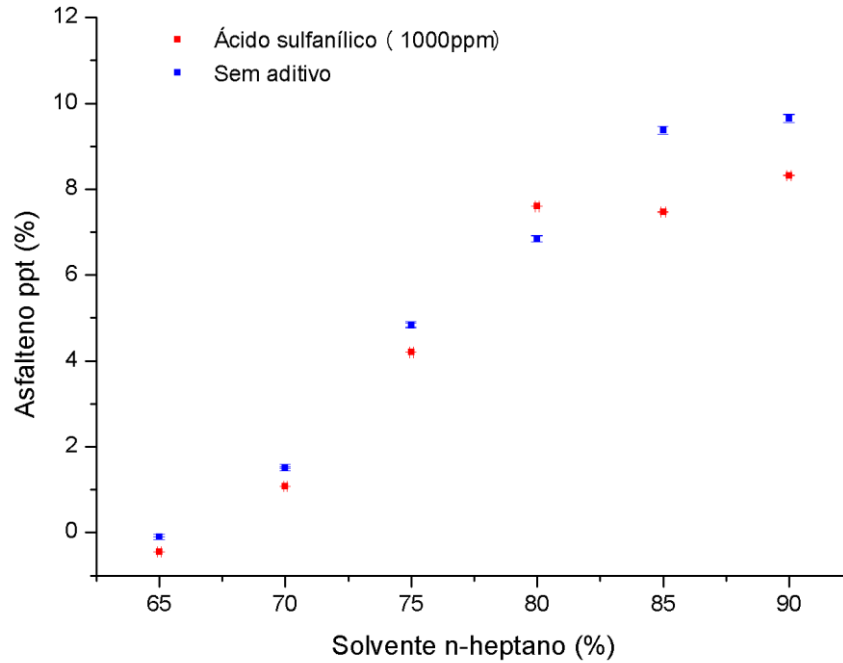
Figura 17 – Avaliação do efeito de inibição na precipitação utilizando Ácido Salicílico a 1000 ppm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

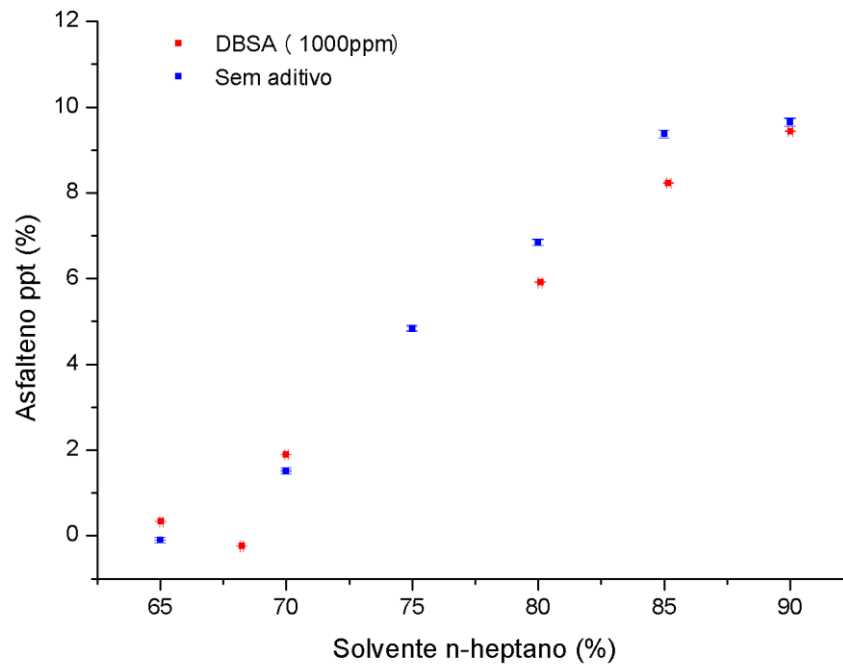
Percebe-se o bom potencial de inibição do ácido salicílico na região de 80 a 90% de concentração de solvente, isso pode ser explicado porque o grupo hidroxila no ácido salicílico cria uma estrutura fenólica planar e compacta que sugere a formação de uma interação π - π com as moléculas de asfalto. Nos demais pontos próximo à região do *onset*, a concentração de ácido salicílico pode não ter sido suficiente para garantir a estabilidade das moléculas asfálticas.

Figura 18 – Avaliação do efeito de inibição na precipitação utilizando Ácido Sulfanílico a 1000 ppm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 19 – Avaliação do efeito de inibição na precipitação utilizando DBSA a 1000 ppm

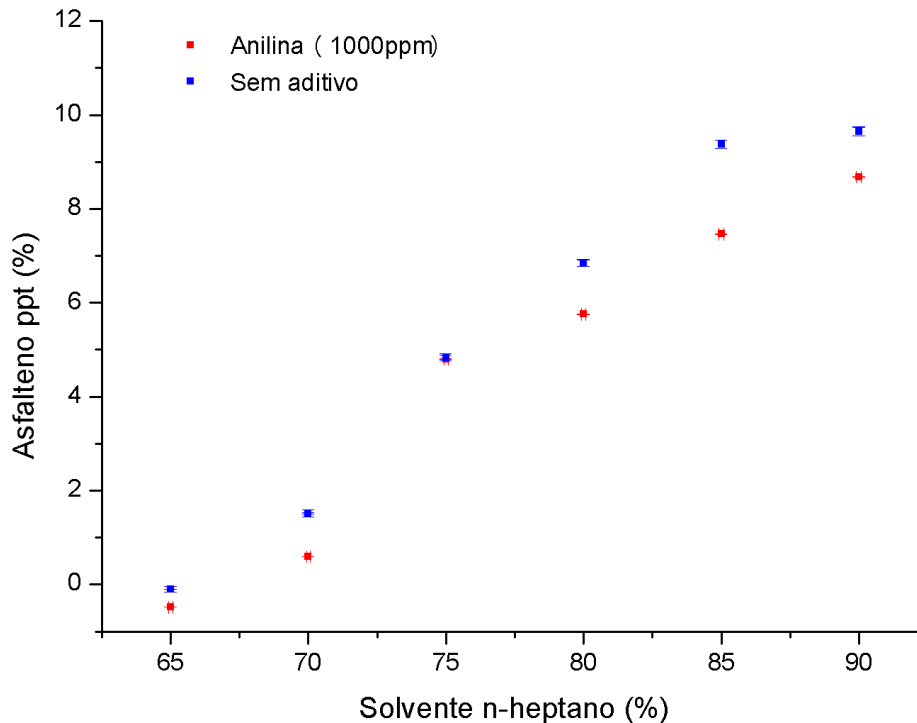


Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados de ácido sulfanílico são satisfatórios na região onde tem-se 85% a 90% de n-heptano. Além do grupo cabeça $-NH_2$, existe também existe um grupamento $-SO_3H$ que conferem boa polaridade para a molécula. Uma análise mais assertiva acerca do potencial de estabilização poderia ser feito se o desempenho do ácido sulfanílico for avaliado em diferentes concentrações, com o objetivo de encontrar o ponto de concentração ótima de aditivo.

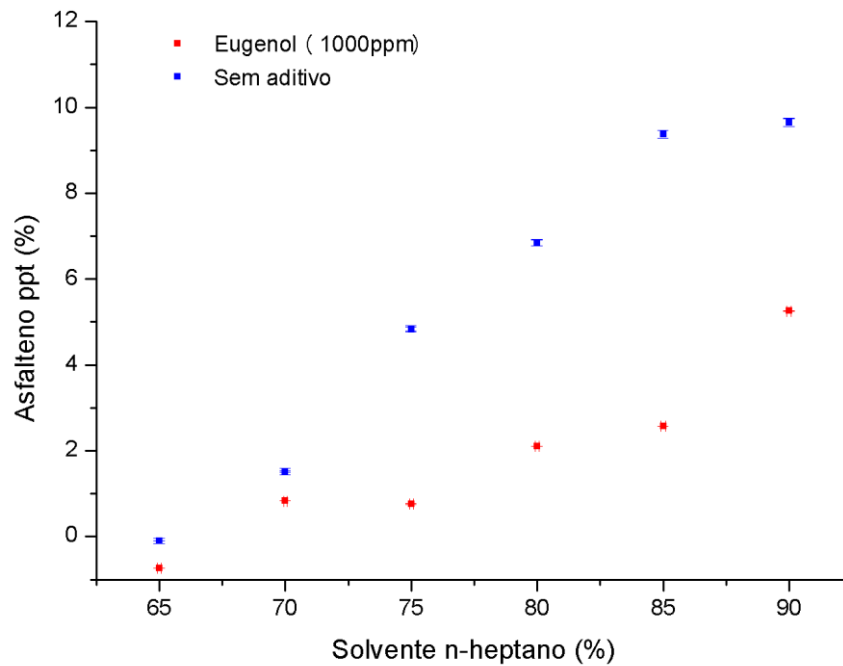
A inibição pela adição de DBSA não foi muito efetiva, no entanto em alguns pontos houve redução da precipitação. Uma explicação plausível para este comportamento seria a presença de um grupo de cadeia longa na calda da molécula e a utilização de um grupo cabeça com alta polaridade, que favorece a estabilização das moléculas de asfalto. Uma análise da inibição utilizando DBSA em concentrações maiores seria interessante para constatar esse efeito.

Figura 20 – Avaliação do efeito de inibição na precipitação utilizando Anilina a 1000 ppm.



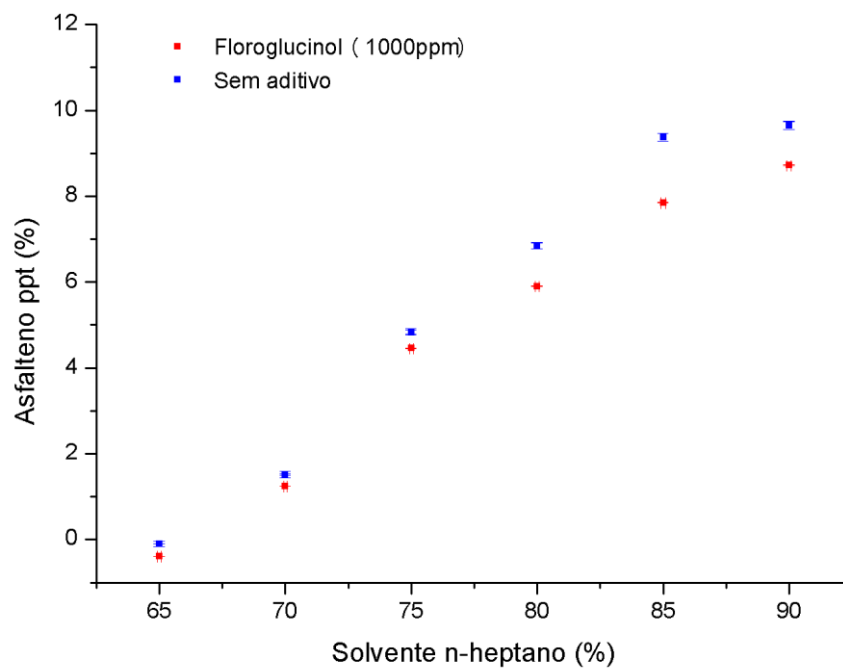
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 21 – Avaliação do efeito de inibição na precipitação utilizando Eugenol a 1000 ppm



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 22 – Avaliação do efeito de inibição na precipitação utilizando Floroglucinol a 1000 ppm

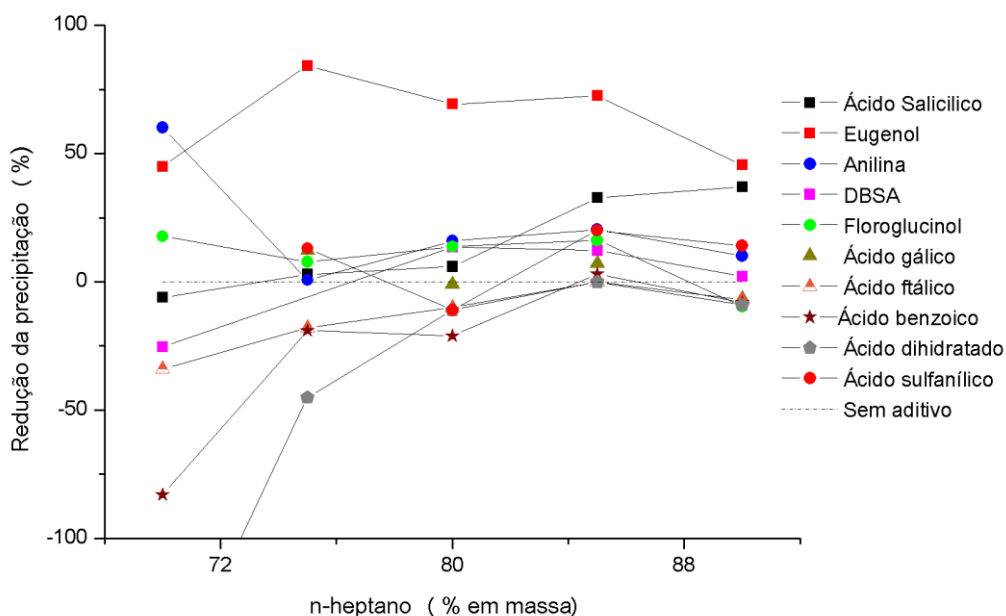


Fonte: Elaborado pelo autor

Os resultados obtidos para floroglucinol e anilina sugerem um potencial de inibição na faixa de 80% a 90% de concentração de solvente. Mesmo apresentando um grupo cabeça com reduzida capacidade de adsorção, nota-se que a molécula de anilina pode apresentar um desempenho maior se utilizada em concentrações maiores que 1000 ppm. A molécula de eugenol apresenta características estruturais semelhantes às de resinas, e por ter um grupo hidroxila e uma carbonila em sua estrutura favorece as interações π - π com moléculas de asfalto, onde estas são envolvidas pelos grupamentos da molécula do aditivo, estabilizando-as e inibindo sua agregação.

Um comparativo com as substâncias que apresentaram os melhores desempenhos pode ser visualizado na Figura 23, onde é possível visualizar o percentual de redução de massa de asfalto precipitado ao longo da faixa de variação de concentração de solvente.

Figura 23 – Redução da precipitação de asfalto (%)



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3 Fracionamento SARA

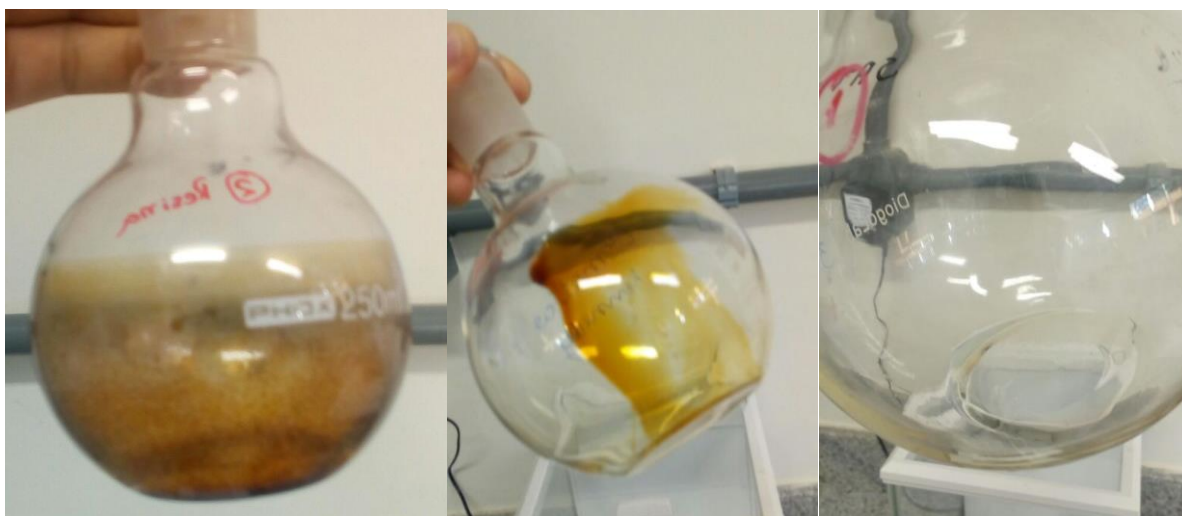
O resultado do fracionamento do óleo em Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos é mostrado em termos de fração mássica na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultado do Fracionamento SARA

Fração	% mássica
Saturados	42,3
Aromáticos	25,8
Resinas	22,1
Asfaltenos	9,8

Pelo observado, pode-se perceber que o óleo estudado tem um alto teor de asfaltenos, correspondendo a quase 10% da sua massa. Mesmo com uma baixa fração de resinas, pelo *onset* de 66,47% pode-se concluir que o petróleo estudado apresenta uma boa estabilidade.

Figura 24– Amostras de Resina, Aromáticos e Saturados, respectivamente, obtidas do fracionamento SARA



Fonte: Autor

5 CONCLUSÃO

Pelo que foi obtido, pode-se concluir que o petróleo P1 apresenta alto teor de precipitação de asfaltenos quando posto em contato com um solvente parafínico, neste caso, utilizando o n-heptano. Verificou-se que o mesmo está localizado na região onde há uma concentração de 66,47% de solvente em massa.

Na análise SARA realizada, verificou-se que o petróleo tem um alto teor de asfaltenos, correspondendo a 9,8% da sua massa. Percebeu-se que o petróleo apresenta uma boa estabilidade, avaliando sua baixa concentração de resinas e ponto de *onset*.

Quanto ao potencial de inibição dos aditivos testados, os que obtiveram resultados mais satisfatórios foram: eugenol, ácido salicílico, anilina e floroglucinol. Eugenol apresentou pico de redução da precipitação de 84% (utilizando 75% de solvente em massa). Ácido salicílico apresentou resultados satisfatórios no intervalo de 80% a 90% de concentração de solvente, isso pode ser justificado pela presença de uma estrutura fenólica planar e compacta. Anilina e floroglucinol tiveram picos de redução de precipitação de 60% e 18%, respectivamente, e certamente podem apresentar resultados mais satisfatórios se testados em concentrações superiores a 1000 ppm.

Percebeu-se que a estrutura molecular que conferiu uma excelente inibição da molécula de eugenol é composta por um grupamento éter como grupo lateral e uma calda com insaturação, e que a polaridade desses grupos conferiu uma boa interação desta molécula com as de asfaltenos, estabilizando-as e evitando sua precipitação.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para pesquisas futuras, recomenda-se avaliar a concentração ótima de cada um dos aditivos testados com o objetivo de encontrar os pontos de melhor ação desses compostos na estabilização dos asfaltenos.

Uma modelagem termodinâmica do dados seria interessante para tentar prever o comportamento da curva de precipitação do petróleo em estudo, e dessa forma, avaliar seu *onset* e sua massa molar.

Buscar outras substâncias orgânicas com estruturas semelhantes à da molécula de eugenol também pode ajudar na busca por outros compostos que apresentem bom potencial de inibição.

REFERÊNCIAS

A lei do Petróleo completa 20 anos. **Agência Nacional do Petróleo**: online. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/wwwanp/noticias/3928-lei-do-petroleo-completa-20-anos>>. Acesso em: 31 março 2018.

AGRAWAL, P.; SCHOEGGL, F.F.; SATYRO, M.A.; TAYLOR, S.D.; YARRANTON, H. W. Measurement and modeling of the phase behavior of solvent diluted bitumens. **Fluid Phase Equilibria**. v. 334, p. 51–64, 2012.

BADAMCHI-ZADEH, A.; YARRANTON, H. W.; MAINI, B. B.; SATYRO, M. A.; “Phase behaviour and physical property measurements for VAPEX solvents: Part II. Propane, carbon dioxide and Athabasca bitumen”, **J. Can. Pet. Technol.**, p. 57-65, 2009.

CHAISSOONTORNYOTIN, W.; BINGHAM, A. W.; HOEPFNER, M. Reversibility of Asphaltene Precipitation Using Temperature-Induced Aggregation. **Energy & Fuels**. p. 3392–3398, Utah, 2017.

FOTLAND, P.; ANFIDSEN, H.; FADNES, F.H. Detection of asphaltene precipitation and amounts precipitated by measurement of electrical conductivity. **Fluid Phase Equilib.** v.82, p.157, 1993.

FUHR, B.J.; CATHREA, L.; COATES, H.; Kalra, H.; Majeed, A.I.; Properties of asphaltenes from a waxy crude. **Fuel** **70**, p. 1293, 1991.

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

HIRSCHBERG, A.; DEJONG, L. N. J.; SCHIPPER, B. A.; MEIJER, J. G. Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation. **Society of Petroleum Engineers Journal**, p.283-293, 1 junho 1984.

ITAA (1936). **Income Tax Assessment Act. Government of the Commonwealth of Australia**. Swain, E.J. 2000. Oil Gas J. (March): 2013.

KARAMBEIGI, M.A.; NIKAZAR, M.; KHARRAT, R. Experimental evaluation of asphaltene inhibitors selection for standard and reservoir conditions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 137, p. 74-86, 2016.

KHARRAT, A. M.; ZACHARIA, J.; CHERIAN, V. J.; ANYATONWU, A., Issues with comparing SARA methodologies. **Energy Fuels**, v. 2, n. 6, p. 3618-3621, 2007.

MULLINS, O. Review of the Molecular Structure and Aggregation of Asphaltenes and Petroleomics. **SPE Journal**, p. 9–12, Outubro 2007.

MURGICH, J.; ABANERO, J.A.; STRAUSZ, O.P. Molecular recognition in aggregates formed by asphaltene and resin molecules from the Athabasca oil sand. **Energy Fuels**, v. 13, 1999.

PERAMANU, S.; SINGH, C.; AGRAWALA, M.; YARRANTON, H. W. Investigation on the Reversibility of Asphaltene Precipitation. **Energy Fuels**, v. 15, p. n. 4, p. 910-917. 2001.

PFEIFFER J.; SAAL, R. Asphaltic Bitumen as Colloid System. **J. Phys. Chem.**, v. 44, n. 2, p. 139-149, 1940.

ROGEL, E.; LEÓN, O.; ESPIDEL, Y.; GONZÁLEZ, Y. Asphaltene stability in crude oils, **SPE Production & Facilities**, 2001.

ROUSSEL, J; BOULET, R. “Composition of crude oil and petroleum products”. Capítulo 01. In: WAUQUIER, J (ed.). Crude oil petroleum products process flowsheets. **Petroleum refining** v. 1. França: TECHNIP, 1995.

SHADMAN, M.M.; DEHAGHANI, A.H.S.; BADIZAD, M.H. How much do you know about the methods for determining onset of asphaltene precipitation?, **Petroleum**, v. 3, p. 287-291, Tehran, 2017.

SHEU, E. Y.; MULLINS, O. C. **Asphaltenes: fundamentals and applications**. Plenum Publishing, Co. New York, 1995.

SPEIGHT, J. G. Thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation. **J. Pet. Sci. Eng.**, v. 22, n. 1-3, p. 50-68, 1999.

_____. The chemical and physical structure of petroleum: effects on recovery operations. **Journal of petroleum science and engineering**, v. 22, p.3,

_____. The concept of asphaltene, **Fuel Science and Technology**, v. 14, 1996. p. 1-12, 1996.

_____. **Handbook of petroleum analysis**. John Wiley and Sons: New York, p. 343-368, 2001.

_____. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. Chemical Industries CRC Press, 4ª edição, 2006.

SPIECKER, M. P.; KEITH, L.; GAWRYS, P. K.; KILPATRICK. Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 267, no 1, p. 178-193, 2003.

TAVAKKOLI, M.; GRIMES, M. R.; LIU, X.; GARCIA, C. K.; CORREA, S.C.; COX, Q.J.; VARGAS, F.M. Indirect Method: A Novel Technique for Experimental Determination of Asphaltene Precipitation. **Energy & Fuels**. v. 29, n. 5, p. 2890-2900, Janeiro 2015.

THARANIVASAN., Asok Kumar. **Asphaltene Precipitation from Crude Oil Blends, Conventional Oils, and Oils with Emulsified Water**. 2012. 211 f. Tese (Doutorado) - Doctor of Philosophy, University Of Calgary, Calgary, 2012.

YEN, T.F., CHILINGARIAN, G.V., 2000. **Asphaltenes and Asphalts**, 2. Elsevier.

_____. - "Asphaltic Material", in: **Enciclopedia of Polymer Science and Engineering**, index, H. M. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, & G. Menges, John Wiley, New York (1990).

WIEHE, I. A. Solvent-Resid Phase Diagram for Tracking Resid Conversion. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 31, n. 2, p. 530-536, 1992.

APÊNDICE A – DADOS DE PRECIPITAÇÃO DOS TESTES DE ADITIVOS

Tabela 4 – Dados de precipitação dos testes de aditivos químicos

Aditivo	Tubo	Massa Tubo (g)	Massa Teórica Óleo (g)	Massa Real Óleo (g)	Massa Real Solvente (g)	% Real Solvente	Massa Asfalteno + Tubo (g)	Asfalteno precipitado (%)
Ácido Ftálico	1	9,3702	2,5	2,5036	4,6554	65%	9,3702	0,000%
	2	9,3795	2,0	2,0458	4,7920	70%	9,4211	2,033%
	3	9,3151	2,0	2,0680	6,7221	76%	9,4334	5,721%
	4	9,3832	1,5	1,5133	6,0831	80%	9,4972	7,533%
	5	9,4147	1,5	1,5084	8,9696	86%	9,5563	9,387%
	6	9,3691	1,5	1,5024	13,6319	90%	9,5244	10,337%
DBSA	7	9,3718	2,5	2,5332	4,7102	65%	9,3803	0,336%
	8	9,4027	2,0	2,0193	4,7246	70%	9,4410	1,897%
	9	9,3554	2,0	2,0167	4,3302	68%	9,3506	-0,238%
	10	9,3641	1,5	1,5345	6,1703	80%	9,4549	5,917%
	11	9,3428	1,5	1,5009	8,6194	85%	9,4664	8,235%
	12	9,3912	1,5	1,5539	14,0138	90%	9,5379	9,441%
Eugenol	13	9,3775	2,5	2,5348	4,7363	65%	9,3590	-0,730%
	14	9,3028	2,0	2,0132	4,7440	70%	9,3196	0,834%
	15	9,3522	2,0	2,0078	6,0270	75%	9,3675	0,763%
	16	9,3178	1,5	1,5017	6,0453	80%	9,3495	2,111%
	17	9,2936	1,5	1,5130	8,6641	85%	9,3326	2,578%
	18	9,3631	1,5	1,5054	13,6883	90%	9,4423	5,261%
Ácido Gálico	19	10,2745	2,5	2,5004	4,6514	65%	10,2665	-0,320%
	20	10,2379	2,0	2,0034	4,8886	71%	10,2881	2,506%
	21	10,3599	2,0	2,0288	6,0844	75%	10,4460	4,244%
	22	10,1484	1,5	1,5054	6,0882	80%	10,2525	6,915%
	23	10,1759	1,5	1,5108	8,5827	85%	10,3073	8,697%
	24	10,3102	1,5	1,5075	13,5778	90%	10,4460	9,008%

Continua

Continuação

Tabela 4 – Dados de precipitação dos testes de aditivos químicos

Aditivo	Tubo	Massa Tubo (g)	Massa Teórica Óleo (g)	Massa Real Óleo (g)	Massa Real Solvente (g)	% Real Solvente	Massa Asfalteno + Tubo (g)	Asfalteno precipitado (%)
Ácido Salicílico	27	10,1575	2,0	2,0426	4,7748	70%	10,1903	1,606%
	28	10,1768	2,0	2,0276	6,0907	75%	10,2720	4,695%
	29	10,2444	1,5	1,5038	6,0388	80%	10,3412	6,437%
	30	10,3189	1,5	1,5018	8,5203	85%	10,3255	0,439%
	31	10,4226	1,5	1,5215	13,7655	90%	10,5152	6,086%
Ácido Sulfanílico	33	10,2184	2,5	2,5049	4,6504	65%	10,2073	-0,443%
	34	10,2201	2,0	2,0103	4,6935	70%	10,2419	1,084%
	35	10,2887	2,0	1,9907	5,9756	75%	10,3724	4,205%
	36	10,3066	1,5	1,5133	6,0438	80%	10,4217	7,606%
	37	10,2354	1,5	1,5056	8,5378	85%	10,3479	7,472%
	38	10,3905	1,5	1,5074	13,5525	90%	10,5159	8,319%
Floroglucinol	40	10,1085	2,5	2,5015	4,6487	65%	10,0989	-0,384%
	41	10,4284	2,0	2,0060	4,7002	70%	10,4534	1,246%
	42	10,3058	2,0	2,0079	6,0206	75%	10,3953	4,457%
	43	10,2357	1,5	1,5026	6,0170	80%	10,3244	5,903%
	44	10,1572	1,5	1,5020	8,5119	85%	10,2751	7,850%
	45	10,3636	1,5	1,5041	13,5387	90%	10,4948	8,723%
Anilina	47	10,2635	2,5	2,5258	4,7112	65%	10,2514	-0,479%
	48	10,3006	2,0	2,0006	4,7070	70%	10,3127	0,605%
	49	10,3893	2,0	2,0124	6,6611	77%	10,4860	4,805%
	50	10,2548	1,5	1,5078	6,0327	80%	10,3416	5,757%
	51	10,2395	1,5	1,5009	8,5993	85%	10,3516	7,469%
	52	10,3483	1,5	1,5023	13,5506	90%	10,4787	8,680%

Continua

Conclusão

Tabela 4 – Dados de precipitação dos testes de aditivos químicos

Aditivo	Tubo	Massa Tubo (g)	Massa Teórica Óleo (g)	Massa Real Óleo (g)	Massa Real Solvente (g)	% Real Solvente	Massa Asfalteno + Tubo (g)	Asfalteno precipitado (%)
Ácido Benzoico	54	10,2710	2,5	2,5086	4,6676	65%	10,2700	-0,040%
	55	10,1348	2,0	2,0013	4,6693	70%	10,1902	2,768%
	56	10,4274	2,0	2,0544	6,2202	75%	10,5460	5,773%
	57	10,3118	1,5	1,5192	6,0716	80%	10,4374	8,268%
	58	10,3693	1,5	1,5113	8,5970	85%	10,5064	9,072%
	59	10,5992	1,5	1,5105	13,6038	90%	10,7559	10,374%
Ácido Dihidratado 5- sulfosalicílico	61	10,5847	2,5	2,5280	4,6989	65%	10,5833	-0,055%
	62	10,1217	2,0	2,0803	4,8625	70%	10,2048	3,995%
	63	10,2902	2,0	2,0096	6,0592	75%	10,4312	7,016%
	64	10,5772	1,5	1,5206	6,1312	80%	10,6923	7,569%
	65	10,3321	1,5	1,5301	6,6928	81%	10,4754	9,365%
	66	10,2470	1,5	1,5220	13,7151	90%	10,4064	10,473%

Fonte: Elaborado pelo autor