

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

LUAN VICTOR FEITOSA SILVA DUARTE

**APLICAÇÃO DE ONDAS ULTRASSÔNICAS NA PREVENÇÃO DA
PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS NA PRODUÇÃO DE PETRÓLEO**

Poços de Caldas/MG

2019

LUAN VICTOR FEITOSA SILVA DUARTE

APLICAÇÃO DE ONDAS ULTRASSÔNICAS NA PREVENÇÃO DA PRECIPITAÇÃO
DE ASFALTENOS NA PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Engenharia de Produtos e Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. Marlus Pinheiro Rolemberg

Coorientador: Prof. Dr. Gian Paulo Giovanni Freschi

Poços de Caldas/MG

2019

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

D812a Duarte, Luan Victor Feitosa Silva.

Aplicação de ondas ultrassônicas na prevenção da precipitação de asfaltenos na produção de petróleo / Luan Victor Feitosa Silva Duarte.
-- Poços de Caldas/MG, 2019.

84 f. –

Orientador(a): Marlus Pinheiro Rolemberg.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2019.

Bibliografia.

1. Petróleo - produtividade. 2. Recuperação do petróleo. 3. Ondas ultrassônicas. 4. Microscopia. 5. Hidrocarbonetos. I. Rolemberg, Marlus Pinheiro. II. Título.

CDD – 660.2

LUAN VICTOR FEITOSA SILVA DUARTE

**APLICAÇÃO DE ONDAS ULTRASSÔNICAS NA PREVENÇÃO DA
PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS NA PRODUÇÃO DE PETRÓLEO**

A Banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Engenharia de Produtos e Processos Químicos.

Aprovada em: 23 de Agosto de 2019

Prof. Dr. Marlus Pinheiro Rolemberg
Universidade Federal de Alfenas

Assinatura: 

Prof. Dr. Rafael Firmani Perna
Universidade Federal de Alfenas

Assinatura: 

Prof. Dr. Henrique Tadeu Castro Cardias
Universidade Federal de São João del-Rei

Assinatura: 

Ao meu pai, pela dedicação, amor e carinho,
DEDICO.

RESUMO

A indústria petrolífera vive uma constante busca para aumentar a sua produtividade e diminuir os seus custos de produção. São lutas opostas que visam uma maior rentabilidade. Assim, o desafio continua em promover uma melhoria substancial na recuperação do petróleo, posto que o EOR – Recuperação de Petróleo Apurado – dos poços petrolíferos é inferior a 40%. No intuito de se proceder uma melhor capacitação na recuperação do petróleo, nos últimos anos, os métodos químicos e alguns métodos físicos são utilizados, dentre eles destaca-se o método de recuperação por ondas ultrassônicas, por ser menos abrasivo ao solo, a tubulação e a qualidade do petróleo recuperado. Neste trabalho, introduz-se a utilização de ferramentas ultrassônicas com o objetivo de melhorar a produtividade e permitir que o poço tenha um aprimoramento quantitativo em sua vida útil e com um custo menor. Não obstante, para que o trabalho fosse realizado, tornou-se necessário a investigação, por meio da microscopia ótica do efeito dos flocculantes hexano e n-heptano sobre a precipitação de asfalto em três amostras de petróleo com o intuito de observar a formação de precipitados e desassociá-los da solução. Com os resultados experimentais, verificou-se que o índice de precipitação dos asfaltos foi reduzido para mais do que a metade após uma exposição à radiação, por 9 minutos, associada a uma amplitude de 85% e a um ciclo de intermitência de 80%, aproximadamente, do aparelho ultrassônico utilizado. Essa técnica visa o aumento das taxas de fluxo de produção do petróleo e gás natural, podendo ser usada em campos petrolíferos para interromper ou desagregar a formação de hidrocarbonetos betuminosos das paredes da tubulação ou dos poros dos poços de petróleo produzidos.

Palavras-chave: Produtividade. Recuperação de petróleo. Amplitude. Ciclo de intermitência.

ABSTRACT

The petroleum industry is constantly seeking to increase their productivity and lower their production costs. These opposing struggles aim to a greater profitability, so the challenge continues to promote a substantial improvement in oil recovery, since the RCO - Recovery of Crude Oil - from the oil wells is less than 40%. In order to carry out a better training in the recovery of petroleum, in recent years, chemical methods and some physical methods such as hydrofracturing, ultrasonic wave treatment and electromagnetic treatment, are still the most used. This project introduces the use of ultrasonic tools with the objective of improving productivity and allowing the well to have a quantitative improvement in its useful life and at a lower cost. However, for the project to be carried out, it was necessary to investigate by optical microscopy the effect of flocculant hexane and n-heptane on asphaltene precipitation in three oil samples in order to observe the formation of precipitates. and disassociate them from the solution. About the experimental results, was possible to see that the asphaltenes precipitation rate was reduced by more than half, after a 9-minute of radiation exposure, associated with an amplitude of 85% and an intermittent cycle of 80%, approximately, of the ultrasonic device used. This technique aims to increase the flow rates of oil and natural gas production and can be used in oil fields to interrupt or disintegrate the formation of bituminous hydrocarbons in the pipe walls or in the pores of the produced oil wells.

Keywords: Productivity. Oil recovery. Amplitude, Intermittent cycle.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Moléculas de Parafinas.....	16
Figura 2 - Molécula de petróleo naftênico com cadeia parafínica	17
Figura 3 - Representação de aromáticos no petróleo	17
Figura 4 - Microscópio ótico utilizado nos experimentos	38
Figura 5 - Fluxograma ilustrando o método usado para a precipitação de asfalteno nas amostras de petróleo	39
Figura 6 - Equipamento ultrassônico visto de frente	41
Figura 7 - Esquema do sistema utilizado para tratar as amostras de asfaltenos	42
Figura 8 - Sonotrodo H3 para amostras de até 200mL	42
Figura 9 - Fluxograma do processo de dissociação de asfaltenos por meio de ondas ultrassônicas utilizado.	43
Figura 10 - 30g de amostra sendo distribuída em 6 partes iguais em balão de fundo chato.	44
Figura 11 - Foto ilustrando o processo de filtração a vácuo.	44
Figura 12 - Ilustração do processo de extração de asfalteno utilizando o Soxhlet. ...	45
Figura 13 - Amostras de petróleo disponibilizadas para análises com uma escala no canto inferior esquerdo de 200µm.....	47
Figura 14 - Amostras do petróleo P01 analisada no microscópio ótico com a adição do floculante hexano	48
Figura 15 - Amostras do petróleo P02 analisada no microscópio ótico com a adição do floculante	49
Figura 16 - Amostras do petróleo P03 analisada no microscópio ótico com a adição do floculante hexano	50
Figura 17 – Amostras do petróleo P01 analisada no microscópio ótico com a adição do floculante n-heptano	51
Figura 18 – Amostras do petróleo P02 analisada no microscópio ótico com a adição do floculante n-heptano	52
Figura 19 – Amostras do petróleo P03 analisada no microscópio ótico com a adição do floculante n-heptano	53
Figura 20 – Diagrama de Pareto para os efeitos estimados (valores absolutos) das variáveis do processo de dissociação de asfaltenos por meio de ondas ultrassônicas referentes a amostra P01 usando hexano como floculante.	

.....	62
Figura 21 – Diagrama de Pareto para os efeitos estimados (valores absolutos) das variáveis do processo de dissociação de asfaltenos por meio de ondas ultrassônicas referentes a amostra P02 usando hexano como floculante.	63
Figura 22 – Diagrama de Pareto para os efeitos estimados (valores absolutos) das variáveis do processo de dissociação de asfaltenos por meio de ondas ultrassônicas referentes a amostra P03 usando hexano como floculante	63
Figura 23 – Diagrama de Pareto para os efeitos estimados (valores absolutos) das variáveis do processo de dissociação de asfaltenos por meio de ondas ultrassônicas referentes a amostra P01 usando n-heptano como floculante.....	64
Figura 24 – Diagrama de Pareto para os efeitos estimados (valores absolutos) das variáveis do processo de dissociação de asfaltenos por meio de ondas ultrassônicas referentes a amostra P02 usando n-heptano como floculante.....	64
Figura 25 – Diagrama de Pareto para os efeitos estimados (valores absolutos) das variáveis do processo de dissociação de asfaltenos por meio de ondas ultrassônicas referentes a amostra P03 usando n-heptano como floculante.....	65
Figura 26 – Superfície de resposta do delineamento fatorial 2^3 completo com uma repetição no ponto central e 17 ensaios da amostra P01 utilizando o hexano como floculante.	66
Figura 27 – Curva de contorno do delineamento fatorial 2^3 completo com uma repetição no ponto central e 17 ensaios da amostra P01 utilizando o hexano como floculante.	66
Figura 28 – Superfície de resposta do delineamento fatorial 2^3 completo com uma repetição no ponto central e 17 ensaios da amostra P02 utilizando o hexano como floculante.	67
Figura 29 – Curva de contorno do delineamento fatorial 2^3 completo com uma repetição no ponto central e 17 ensaios da amostra P02 utilizando o hexano como floculante.	67
Figura 30 – Superfície de resposta do delineamento fatorial 2^3 completo com uma	

	repetição no ponto central e 17 ensaios da amostra P03 utilizando o hexano como floculante.	68
Figura 31	– Curva de contorno do delineamento fatorial 2^3 completo com uma repetição no ponto central e 17 ensaios da amostra P03 utilizando o hexano como floculante.	68
Figura 32	– Superfície de resposta do delineamento fatorial 2^3 completo com uma repetição no ponto central e 17 ensaios da amostra P01 utilizando o n-heptano como floculante.	69
Figura 33	– Curva de contorno do delineamento fatorial 2^3 completo com uma repetição no ponto central e 17 ensaios da amostra P01 utilizando o n-heptano como floculante.	69
Figura 34	– Superfície de resposta do delineamento fatorial 2^3 completo com uma repetição no ponto central e 17 ensaios da amostra P02 utilizando o n-heptano como floculante.	70
Figura 35	– Curva de contorno do delineamento fatorial 2^3 completo com uma repetição no ponto central e 17 ensaios da amostra P02 utilizando o n-heptano como floculante.	70
Figura 36	– Superfície de resposta do delineamento fatorial 2^3 completo com uma repetição no ponto central e 17 ensaios da amostra P03 utilizando o n-heptano como floculante.	71
Figura 37	– Curva de contorno do delineamento fatorial 2^3 completo com uma repetição no ponto central e 17 ensaios da amostra P03 utilizando o n-heptano como floculante.	71
Figura 38	– Amostras das soluções modelo com uma escala no canto inferior esquerdo de 200 μ m precipitadas com hexano	73
Figura 39	– Amostras das soluções modelo com uma escala no canto inferior esquerdo de 200 μ m precipitadas com n-heptano	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores utilizados no planejamento para três fatores analisadas	40
Tabela 2 - Matriz do delineamento experimental DCCR 23 para o processo de dissociação de asfaltenos por ondas ultrassônicas.....	40
Tabela 3 - Valores das variáveis do planejamento experimental e respostas dos volumes obtidos pelo tratamento ultrassônico.....	54
Tabela 4 – Estimativas por ponto, por intervalo e testes de hipóteses para os efeitos das variáveis no processo de dissociação de asfaltenos da amostra P01, tendo o volume de hexano como resposta.....	56
Tabela 5 – Estimativas por ponto, por intervalo e testes de hipóteses para os efeitos das variáveis no processo de dissociação de asfaltenos da amostra P02, tendo o volume de hexano como resposta.....	56
Tabela 6 - Estimativas por ponto, por intervalo e testes de hipóteses para os efeitos das variáveis no processo de dissociação de asfaltenos da amostra P03, tendo o volume hexano como resposta.....	57
Tabela 7 – Estimativas por ponto, por intervalo e testes de hipóteses para os efeitos das variáveis no processo de dissociação de asfaltenos da amostra P01, tendo o volume n-heptano como resposta.....	57
Tabela 8 – Estimativas por ponto, por intervalo e testes de hipóteses para os efeitos das variáveis no processo de dissociação de asfaltenos da amostra P02, tendo o volume n-heptano como resposta.	58
Tabela 9 – Estimativas por ponto, por intervalo e testes de hipóteses para os efeitos das variáveis no processo de dissociação de asfaltenos da amostra P03, tendo o volume n-heptano como resposta.	58
Tabela 10 – Análise ANOVA para a resposta da dissociação de asfaltenos por meio de ondas ultrassônicas referentes a amostra P01 usando hexano como floculante.....	60
Tabela 11 – Análise ANOVA para a resposta da dissociação de asfaltenos por meio de ondas ultrassônicas referentes a amostra P02 usando hexano como floculante.....	60
Tabela 12 – Análise ANOVA para a resposta da dissociação de asfaltenos por meio de ondas ultrassônicas referentes a amostra P03 usando hexano como floculante.....	60

Tabela 13 – Análise ANOVA para a resposta da dissociação de asfaltenos por meio de ondas ultrassônicas referentes a amostra P01 usando n-heptano como floculante.	61
Tabela 14 – Análise ANOVA para a resposta da dissociação de asfaltenos por meio de ondas ultrassônicas referentes a amostra P02 usando n-heptano como floculante.	61
Tabela 15 – Análise ANOVA para a resposta da dissociação de asfaltenos por meio de ondas ultrassônicas referentes a amostra P03 usando n-heptano como floculante.	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	<i>American Society of Testing and Materials</i>
DBSA	<i>Dodecylbenzenesulphonic Acid</i>
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
EOR	<i>Enhanced Oil Recovery</i>
HPA	Hidrocarboneto Policíclico Aromático
IP	Ponto de início de Precipitação
LCC	Líquido da casca da castanha do caju
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
1.1	OBJETIVOS.....	14
1.1.1	Objetivo Geral.....	14
1.1.2	Objetivos Específicos.....	14
2	DESENVOLVIMENTO.....	15
2.1	PETRÓLEO	15
2.2	ASFALTENOS.....	19
2.3	PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE DE HILDEBRAND.....	26
2.4	MÉTODOS DE PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS.....	28
2.5	INIBIDORES/DISPERSANTES DE ASFALTENOS.....	33
2.6	ONDAS ULTRASSÔNICAS NA INIBIÇÃO DE PRECIPITADOS.....	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
3.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PETRÓLEO E PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS.....	38
3.2	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	39
3.3	ESQUEMA DO SISTEMA UTILIZADO PARA DETERMINAR AS CONDIÇÕES ÓTIMAS PARA A DISSOCIAÇÃO DE ASFALTENOS.	41
3.4	EXTRAÇÃO DE ASFALTENOS.....	43
3.5	PREPARO DE SOLUÇÃO MODELO.....	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
4.1	ANÁLISE DE MICROSCOPIA.....	47
4.1.1	Adição de hexano como floculante.....	47
4.1.2	Adição de n-heptano como floculante.....	51
4.2	RESULTADO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	53
4.2.1	Efeito da amplitude.....	72
4.2.2	Efeito do ciclo de pulsação.....	72
4.2.3	Efeito do tratamento ultrassônico no ponto ótimo utilizando a solução modelo	72
5	CONCLUSÃO	75
6	PESQUISAS PROPOSTAS	77
	REFERÊNCIAS.....	78

1 INTRODUÇÃO

A precipitação dos asfaltenos é um óbice na indústria petrolífera. Para sanar ou minimizar este problema e promover a estabilidade do óleo, os inibidores têm demonstrado sua eficácia nesta incumbência. Entrementes, esta eficiência está correlacionada ao grau de estabilidade que os asfaltenos terão no óleo (FEUSTEL; PADILHA, 1997). Os dispersantes são artifícios empregados com este intento, qual seja, promover a estabilidade e dissolução dos asfaltenos então precipitados, limitando, inclusive, o crescimento coloidal.

Tavassoli (2011) sustenta que a precipitação de segmentos pesados do petróleo bruto em sua produção fomenta um grave obstáculo neste processo. Diversos fatores convergem para que haja uma agregação e precipitação de frações pesados do petróleo, dentre os quais a condição do reservatório e as características dos fluidos. Neste último caso tem-se como relevantes a pressão, a taxa de diluição, a temperatura e o massa molar do fluido instilado. Abbasnezhad (2011) aponta outros elementos que atuam negativamente na solubilização das impurezas, como a densidade e viscosidade, atributos inerentes do óleo cru. Nesta linha, os asfaltenos, são, de fato, o abjeto principal destas impurezas, capazes de gerar a precipitação dos resíduos tanto na produção quanto nos derivados petrolíferos.

Recentes estudos aplicaram métodos químicos na regeneração do petróleo e na dissociação dos asfaltenos. A introdução de agentes químicos com elevado grau de corrosão (DBSA, por exemplo) no reservatório de petróleo, tem o condão de propiciar um ganho na produtividade. Contudo, este procedimento gera a adsorção e devastação na formação rochosa. Outro fator negativo envolve a poluição do reservatório pelos agentes químicos, o que culminará com a contaminação do seixo produtor. A utilização de solventes, ainda que atrativa financeiramente, é por demais melindrosa e arriscada, pois solventes como o benzeno, tolueno, DBSA e hidrocarbonetos clorados, são inflamáveis, cancerígenos e extremamente maléficos ao meio ambiente. Procedimentos menos incisivos e com bons resultados empregaram inibidores por recurso físico (CHANG; FOGLER, 1994).

A utilização de ondas ultrassônicas é uma alternativa física que visa estimular o reservatório em suas fases de recuperação ou, até mesmo, no ciclo produtivo do reservatório carbonático. Este método físico, comparativamente aos dispositivos tradicionalmente empregados, tem por princípio promover o incremento

da produtividade, evitar a precipitação das frações asfálticas, gerar a redução da inatividade ou do ciclo não produtor, de forma eficaz e ecologicamente compatível com as leis ambientais, em detrimento aos mecanismos que promovem a estimulação ácida, altamente lesiva ao ecossistema (ABRAMOV, 2008).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar a variação do ponto de precipitação dos asfaltenos sob a influência de ondas ultrassônicas.

1.1.2 Objetivos específicos

- a) Aplicar os agentes floclantes hexano e n-heptano visando identificar condições de precipitação de asfaltenos em amostras de petróleos;
- b) Extrair amostras de asfaltenos precipitados para serem utilizados nos testes de dissociação por meio de ondas ultrassônicas;
- c) Identificar macromoléculas de asfaltenos por microscopia ótica com o propósito de identificar seu início de precipitação;
- d) Aplicar o planejamento experimental para obtenção das superfícies de respostas e curvas de contorno visando obter condições ótimas de aplicação de ondas ultrassônicas para promover maior dissociação;
- e) Verificar o ponto de precipitação de asfaltenos após o tratamento com ondas ultrassônicas aplicando o modelo estatístico elaborado pelo Statistica®.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 PETRÓLEO

Segundo Martins et al. (2015) a palavra petróleo vem do latim *petroleum*, cuja junção das palavras *petrus* (pedra) e *oleum* (óleo) dão origem ao nome, que na tradução livre, seria “óleo da pedra”. Thomas et al. (2004) reporta que os estudos mais aprofundados sobre o petróleo datam do século III a. C. na região a mais ou menos 110 km ao sul de Bagdá, onde hoje seria a região conhecida como Iraque. O petróleo, na época, possuía diversas utilidades, dentre elas estavam: a fabricação de tijolos, na impermeabilização de cerâmicas e também (como nos dias atuais) para a pavimentação urbana.

Como fins de uma fonte de energia, Thomas et al. (2004) ressalta que o petróleo, até meados do século XIX, era pouco explorado. Pode-se citar como exemplo a extração da gordura de baleia para a fabricação de óleo utilizado na iluminação pública e a utilização de carvão e alcatrão como combustível. Os meios que os homens utilizavam para a captação de recursos energéticos antes do século XIX eram muito agressivos ao meio ambiente e bastante primitivo, onde só se pensava na obtenção de energia em âmbito local e não em âmbito global, ignorando qualquer consequência futura que isso poderia gerar (THOMAS, 2004).

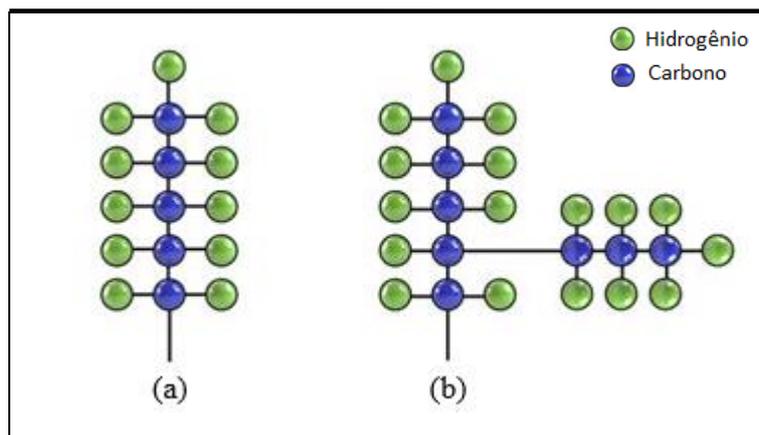
Em solo brasileiro, a maior parte das reservas de petróleos encontram-se nos campos marítimos, em lâminas d'água muito profundas, nestas áreas os conhecimentos e tecnologias para a sua obtenção são bastante avançados. Porém, devido ao cenário inédito, tanto na exploração quanto na obtenção de petróleo na região do pré-sal, o Brasil tornou-se referência mundial na prospecção e perfuração de petróleo (PETROBRÁS, 2013).

O petróleo, em geral, tem sua composição química variada de lugar para lugar. Normalmente, contém elementos de enxofre, nitrogênio, metais, oxigênio e outros elementos. É formado por misturas complexas de hidrocarbonetos e possuem diferentes pontos de ebulição, sendo a matéria-prima de diversos produtos e de grande importância para a economia mundial (MILLIOLI, 2008).

De modo geral, os hidrocarbonetos que compõem o petróleo são divididos em parafinas, naftenos e aromáticos, levando em consideração a sua cadeia e se eles são saturados ou insaturados (MOURA, 2015).

Para Simanzhenkov (2003) os petróleos parafínicos são constituídos de hidrocarbonetos saturados, não possuem anéis aromáticos em sua composição e suas cadeias são consideradas lineares ou até mesmo ramificadas. A Figura 1 abaixo é uma ilustração de moléculas parafínicas lineares e ramificadas.

Figura 1 - Moléculas de Parafinas



Fonte: Do autor.

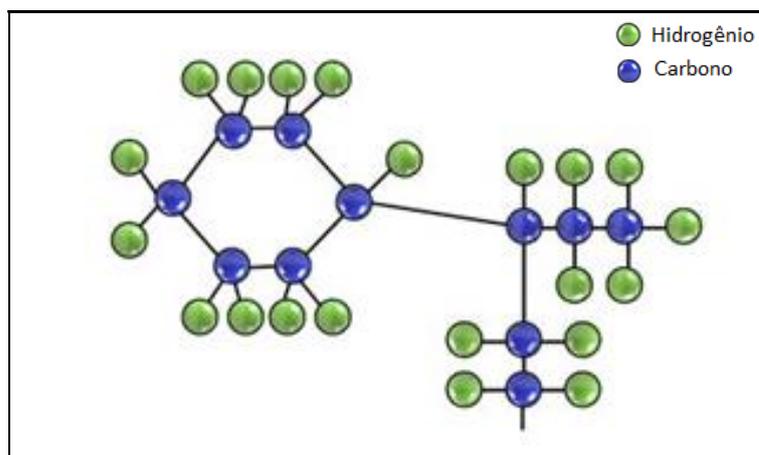
Legenda: a) Moléculas parafínicas simples.

b) Moléculas parafínicas ramificadas.

Na maior parte dos casos, dependendo do seu ponto de ebulição, o volume de hidrocarbonetos parafínicos pode ser alterado, ou seja, quanto menor for seu ponto de ebulição, maior será sua quantidade em massa e vice-versa (SIMANZHENKOV, 2003). O petróleo com uma prevalência em parafina é considerado o mais comum dentre os três grupos, porém, quando ele é refinado pode produzir frações de gasolina com um grau de octanagem menor se comparado aos aromáticos e naftênicos. Todavia, para a produção de ceras, lubrificantes e óleo diesel os petróleos parafínicos são os que mais se adequam (CHIMIN, 2013).

Levando em consideração o petróleo com prevalência em naftênicos, são um grupo que possui hidrocarbonetos saturados com um ou mais anéis em sua composição, habitualmente, este grupo é proveniente do ciclopentano, e do cicloexano (RIAZI, 2005; WINTER, 2007). O interessante é que o petróleo naftênico pode apresentar em sua composição algumas cadeias parafínicas, assim como ilustrado na Figura 2.

Figura 2 - Molécula de petróleo naftênico com cadeia parafínica

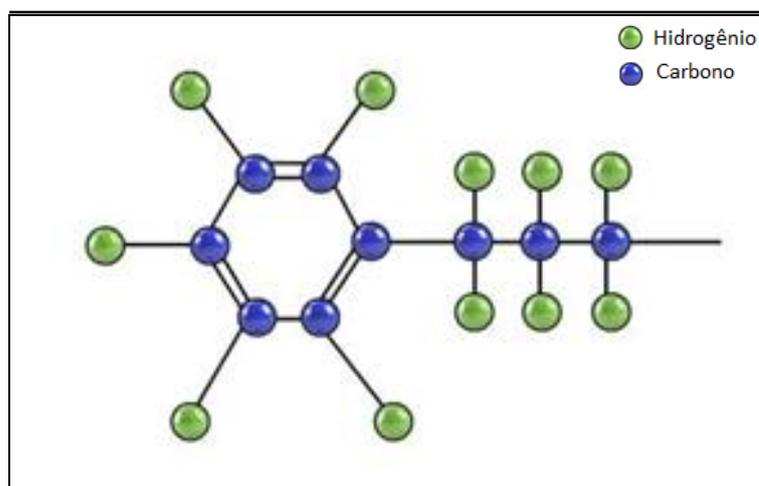


Fonte: Do autor.

Os naftênicos são conhecidos desse modo, em todas as indústrias petroquímicas e no meio acadêmico, por justamente advir da nafta (derivado do petróleo e matéria-prima do eteno, propeno, benzeno, tolueno e xilenos) (WINTER, 2007; RIAZI, 2005), representando em torno de 75 % do total de componentes do petróleo (SIMANZHENKOV, 2003).

Moura (2015), caracteriza o constituinte do tipo aromático como sendo hidrocarbonetos com grande número de insaturações (ligações duplas e triplas) essas insaturações são representadas por ligações duplas e/ou triplas, conforme a Figura 3, estes compostos também podem apresentar substituintes parafínicos.

Figura 3 - Representação de aromáticos no petróleo



Fonte: Do autor.

As diferentes composições dos hidrocarbonetos influenciam na qualidade de

derivados que se pode obter. Sendo esta informação de suma importância, pois com ela é possível determinar o tipo e volume de entrada de petróleo em uma refinaria dependendo do derivado de maior visibilidade e ascensão no mercado (SZKLO, 2005).

Já nas resinas e asfaltenos, frações consideradas como as mais pesadas do petróleo, os compostos de enxofre, nitrogênio, metais, oxigênio e outros, aparecem em maior quantidade, ou seja, quanto mais pesada for a fração de petróleo maior a prevalência desses elementos nele (SPEIGHT, 2002).

A complexidade da composição do petróleo faz com que suas características químicas e físicas sejam únicas, sendo que cada reservatório possui um tipo diferente de petróleo. Não só sua composição o torna singular, pode-se dizer também que o período que ele demorou para se formar na rocha geradora e a profundidade em que ele é encontrado os tornam individuais. Algumas características únicas que podem ser citadas estão relacionadas diretamente com a sua coloração, que pode variar de preto a marrom claro, sua viscosidade e densidade. (PILLON, 2008; SPEIGHT, 1996; ULLER, 2007).

Conhecer e diferenciar as características do petróleo torna-se extremamente importante para realizar diversas atividades, dentre elas seu transporte, processo de refino e seu armazenamento. Moura (2015) reporta que, dependendo da sua composição e de sua natureza, o petróleo comporta-se de diferentes formas e a presença dos componentes considerados incompatíveis para o processo que foi destinado pode causar diversos problemas operacionais. O entupimento de tubulações é um problema operacional causado por este tipo de situação, a precipitação e deposição de elementos dentro da tubulação pode causar sérios danos ao processo e até mesmo ocasionar a danificação de equipamentos envolvidos durante seu processamento (MOURA, 2015).

Portanto, ter o conhecimento da composição do petróleo auxilia na escolha das técnicas que vão ser utilizadas durante o refino e, com isso, definir os derivados economicamente viáveis que podem ser produzidos (MOURA, 2015)

Lobo (2012) afirma que não é tão fácil saber exatamente a composição do petróleo e que a alta complexidade das frações e a falta de técnicas avançadas de medição tornam difícil ter este conhecimento.

O petróleo tem como característica principal a sua viscosidade. Com esta característica a *American Petroleum Institute* (API) criou uma classificação que

define a sua densidade relativa. Chimin (2013) diz que o grau API possui uma escala que define o petróleo e esta unidade é adimensional.

2.2 ASFALTENOS

Tavassoli (2011) afirma que, durante a produção de petróleo, a precipitação de componentes pesados do petróleo bruto gera um grande problema neste procedimento. São diversos fatores que influem no processo e conduzem a uma agregação e precipitação destas partículas pesadas do petróleo. Um dos fatores é a condição do reservatório além das propriedades dos fluídos, tais como a pressão, a temperatura, a taxa de diluição e a massa molar do fluído injetado (AMIN, 2010). De acordo com Abbasnezhad (2011), outros fatores também influenciam de forma negativa na solubilização das impurezas, como as próprias características do óleo cru – densidade e viscosidade. Assim, o grande vilão das impurezas que são a causa da precipitação dos resíduos encontrados na produção do petróleo e também de seus derivados, são os asfaltenos.

Asfaltenos são macromoléculas, constituintes principalmente por carbono e hidrogênio, presentes no petróleo. É um componente pesado e considerado como uma parte inferior do óleo cru. Esta macromolécula é identificada por meio da análise SARA sendo distinguível do óleo desasfaltado por ser insolúvel em um solvente precipitante durante as operações realizadas. Suas moléculas diferem quimicamente em suas características, como: massa molar, quantidade de metais, heteroátomos, aromaticidade, dentre outras.

É comumente aceito que os asfaltenos tratam-se de cadeias aromáticas policíclicas, que podem ser modificadas por cadeias alquílicas longas ($C_{10} - C_{12}$) e conexas por pontes alquílicas e heteroátomos (NETO, 2017; MOSCOL; GIANFRANCO, 2017). O grau de condensação de cada grupo tende a ser mais ou menos elevado, não excedendo, geralmente, a cinco anéis. As dimensões físicas dos asfaltenos estão na faixa de 1 ~ 100 nm (OVERFIELD, 1989; STORM, 1991; SHEU; STORM, 1995; YEN, 1992).

Os principais grupos de compostos por ordem crescente de complexidade são os asfaltenos, os hidrocarbonetos saturados, as resinas e os hidrocarbonetos aromáticos (PETERS, 2005). Química e estruturalmente os asfaltenos se assemelham aos querogênios, o que proporciona uma coleta de dados geoquímicos

comparativas com o óleo original em seu estudo (PAN, 2008).

Os asfaltenos, por não ter um ponto de fusão definido, geralmente intumescem e expandem ao ser aquecido, deixando um resíduo de carbono. Estas propriedades são separadas do petróleo adicionando-se um solvente apolar, neste caso, um hidrocarboneto leve de tensão superficial menor que 25 dyn.cm^{-1} a 25°C , sendo solúveis em solventes com uma tensão superficial maior que 25 dyn.cm^{-1} , como a piridina, o benzeno, o dissulfeto de carbono e o tetracloreto de carbono (QUIRINO, 2009).

Relativamente à deposição dos asfaltenos, a estabilidade do petróleo é definida pelas propriedades de solubilidade do petróleo em si e não pelas propriedades distintas dos asfaltenos (SILVA, 2011), portanto, o estudo do comportamento dos asfaltenos inseridos no petróleo, faz-se necessário, visando coletar dados mais concisos relativamente à agregação das frações asfálticas do petróleo.

Contudo, de acordo com Silva (2011), tem-se uma certa dificuldade em poder mensurar ou identificar os asfaltenos, pois alguns fatores restringem esses estudos, dentre eles podemos citar a presença significativa de partículas em suspensão no petróleo, o petróleo com baixo teor de asfaltenos e os petróleos pesados. Garreto (2006) afirma que a opacidade do petróleo dificulta a visualização do asfaleno precipitado por meio dos métodos visuais, o que, por algumas vezes, resultou na dificuldade na leitura de suas amostras, com base nos equipamentos utilizados, e que precisavam de bastante atenção, para que não houvesse nenhum resultado incorreto.

Esta dificuldade dar-se aos asfaltenos se inserem num sistema coloidal estabilizado, mesmo assim, estão suscetíveis a perturbações físicas e químicas; não possuindo uma estrutura singular e fixa, nem tampouco uma massa molar precisa (SPEIGHT, 1996). Trejo *et al.* (2007), Deo (2004) e Kilpatrick (2003) propõem em seus estudos que são as propriedades de solubilidade da mistura que identificam e associam os asfaltenos. Já Creek (2009) demonstrou que a quantidade de asfaltenos no petróleo está intimamente ligada à formação rochosa de onde derivam, à profundidade do poço, à densidade API do petróleo, bem como, à concentração de enxofre encontrada no petróleo. Ante a sua tendência de agregação e por possuir propriedades pragmáticas, os asfaltenos apresentam um grau de complexidade extremo. Eles também são compostos de cor escura

possuindo solubilidade em solventes aromáticos, mas em solventes parafínicos são insolúveis (SIMANZHENKOV, 2003).

De acordo com a norma ASTM, 2002, os asfaltenos são moléculas de alta massa molar, de uma razão grande entre carbono/hidrogênio (C/H) e englobando heteroátomos. Apesar da classificação contida na norma ora especificada, os asfaltenos, na realidade, são uma classe única de moléculas, bem como os outros componentes do petróleo, possuindo uma grande diversidade, uma vasta disposição de estruturas moleculares e massas molares (MOURA, 2015).

Silva (2011) afirma que as pesquisas que envolvem os asfaltenos e a forma como estes se encontram no petróleo, trouxeram novos conhecimentos sobre o tema e foi possível desenvolver modelos termodinâmicos que demonstram e explicam este fenômeno e, concomitantemente, agem como um instrumento de prevenção à precipitação dos elementos pesados.

Os compêndios registram que foi Jean-Baptiste Boussingault, químico francês, que na década de 1830, propôs o termo asfaleno para classificar certos componentes presentes no betume, que fora encontrado em localidades da França e Peru, componentes estes que se assemelhavam ao asfalto original (KARAMBEIGI; KHARRAT, 2016; LIMA, 2008; MORGADO *et al.*, 2009). Na década de 1920, Nellensteyn, propôs que os asfaltenos são uma parcela do petróleo imiscível em hidrocarbonetos parafínicos que possuem baixo ponto de ebulição, todavia, são solúveis em benzeno e tetraclorometano. Já na década de 1940, foi Pfeiffer quem trouxe a teoria de que os asfaltenos se solubilizam em tolueno, mas são insolúveis em n-heptano (MOURA, 2015), o que serviu para que os estudos de Garreto (2006) e Silva (2011) tivessem êxito.

As frações de asfaltenos do petróleo, citada por Garreto (2006) em seu trabalho, e quantificada pelo método IP143 – Instituto do Petróleo em Londres – é aquela em que há precipitação por meio da adição de excesso de n-heptano, sendo solúvel em benzeno ou tolueno aquecido. Este é um procedimento operacional, por definição e que será utilizado nesta pesquisa, contudo, na prática, é aplicado com certas variantes para separar frações específicas de asfaltenos, como por exemplo, as insolúveis em n-heptano ou n-pentano, mormente reconhecidas como C5I e C7I (GARRETO, 2006).

Moura (2015), apresentou um estudo sobre a extração de asfaltenos com insolubilidade em n-pentano e n-heptano, empregando o método IP143. Neste

estudo, a uma massa conhecida de petróleo, adicionou-se n-heptano na razão de 30 mililitros de n-alcano/1 grama de amostra (30 ml g^{-1}) num balão, sendo aquecido por uma hora sob refluxo. Decorrido este prazo, procedeu-se a filtração da mistura sob vácuo para posterior análise do teor de maltenos. O filtro contendo a amostra foi ao extrator Soxhlet (equipamento utilizado para extrair lipídeos e materiais sólidos), sendo livre de resíduos de petróleo quando o solvente estava límpido. Após o que, substituiu-se o balão contendo o n-heptano do sistema de refluxo por outro com tolueno para a solubilização dos asfaltenos. Constatada a solubilização por meio do extrator Soxhlet, houve a remoção do excedente de tolueno por rotaevaporação. Em seguida teve-se a transferência da amostra residual para um recipiente de massa conhecida e aquecido na estufa com temperatura entre $100\text{-}110^{\circ}\text{C}$ por um tempo de 30-60 min. (até que o solvente seja completamente eliminado), fato constatado por sucessivas pesagens e até que a variação de massa fosse desprezível. Finalizado este procedimento, teve-se a pesagem da amostra seca e realizado o cálculo percentual de asfaltenos com base na massa de petróleo que foi utilizada na extração.

Há abordagens mais simples do que a relatava no tópico anterior, quanto a qualificação do petróleo a partir de sua composição correspondente, a análise SARA. SARA – Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos – tem este nome correspondente aos quatro grupos principais em que se dividem as frações do petróleo. A análise SARA tem por embasamento ao método IP143 conjuntamente com procedimentos cromatográficos de fracionamento do petróleo. Embasados na norma IP143 que tem procedimentos técnicos para extração e quantificação da fração polarizada do petróleo (os asfaltenos), sendo esta a plataforma de análise do SARA. As demais frações são separadas e quantificadas pelo método de cromatografia, que utiliza as diferenças de polaridade entre as frações, correspondendo os saturados – menos polar, seguindo-se os aromáticos e resinas (MOURA, 2015).

Como outras moléculas existentes no petróleo, os asfaltenos diferem em polaridade, parâmetro de solubilidade, aromaticidade e massa molar (CALEMMA *et al.* 1995). Na bibliografia atual ainda não há estudos adequados ou que produza um grau de conhecimento suficiente para descrever com precisão o comportamento dos asfaltenos para diferentes tipos de petróleo de diferentes poços. A maioria dos autores defendem a tese de que os asfaltenos existem no petróleo em forma

coloidal, contudo, seu tamanho é extremamente pequeno, numa escala de nanômetros, só podendo ser observados por meio de equipamentos eletrônicos (LI *et al.*, 1999; SZYMULA, 2000). A partir dos colóides desenvolvidos pode-se formar pequenos flocos, de aspecto fractal, quando se adiciona um floculante, tal como n-heptano (SIROTA, 2005) na solução. Há estudiosos que sustentam que os asfaltenos são totalmente solúveis, enquanto que, em outra linha de pensamento, autores adotam o entendimento de que para modelos dirigidos à precipitação há um equilíbrio no âmbito de moléculas, micelas e colóides dos asfaltenos no petróleo (GARRETO, 2006).

A composição química da fração dos asfaltenos não é totalmente conhecida, mas está convencionado que constitui-se por macromoléculas de alta massa molar - entre 500 e 1500 g/mol, de natureza majoritariamente aromática (50% carbonos aromáticos) e de maior polaridade mediante anéis aromáticos policondensados, com transferências naftênicas e alquílicas e, ainda, cadeias alifáticas laterais, exibindo, em quantitativo mais baixo, grupos funcionais ácidos e básicos contendo heteroátomos, tais como: nitrogênio, oxigênio e enxofre, além disto, traços de elementos metálicos (ferro, níquel, vanádio) dispersos por toda a molécula (ALTGET; BODUSZYNSKI, 1994; LEON, 2000; MURGICH, 1996).

Há dois fatores que são comumente tópicos de discussão entre os estudiosos sobre os compostos de asfaltenos, quais sejam: a estrutura das moléculas e o tamanho do sistema de anéis aromáticos. Não há ainda, um consenso que defina a estrutura química dos asfaltenos, existindo no meio acadêmico duas referências para o tópico: uma é o modelo continental e a outra o modelo arquipélago (SILVA, 2013).

No modelo continental temos a existência de um amplo núcleo aromático condensado, contendo anéis naftênicos e substituintes alquílicas (GROENZIN; MULLINS, 2000). No modelo arquipélago já temos estruturas embasadas em pequenos aglomerados de aromáticos e naftênicos, ligados por cadeias alquílicas e, provavelmente, possuindo pontes polares de heteroátomos (SPEIGHT, 1999; MURGICH, 1996). Alguns autores apontam que a estrutura molecular predominante nas moléculas de asfaltenos seja do tipo continental possuindo um sistema de anel aromático por molécula, sendo que, a massa molar aproxima-se de 750 g/mol (MULLINS, 2010; 2012; RAMIREZ; MORALES 2013).

Pfeifer e Saal (1939) foram os primeiros idealizadores de um estudo que

procurava esclarecer o comportamento coloidal dos asfaltenos. Neste estudo eles sugerem que os asfaltenos convivem e interagem com as macromoléculas que então presentes no petróleo - resinas, por exemplo - formando um núcleo de micelas estabilizadas, processo este denominado peptização.

A peptização decorre da alta polidispersão dos asfaltenos, permitindo o princípio formativo de nanoagregados de asfaltenos com base nas frações moleculares menos solúveis, ao mesmo tempo em que as frações mais solúveis (resinas) asseguram a conclusão do crescimento do nanoagregado, o que gera uma dispersão coloidal estável (GARRETO, 2011).

Os complexos asfaltenos-resinas, por sua vez, gerariam uma concentração crítica sobre a qual se desenvolveria agregados ainda maiores (DICKIE; YEN, 1967). O modelo apresentado por Yen (1967) foi amplamente utilizado nas últimas quatro décadas, por se acreditar em propriedades estruturais de estágios diversos de asfaltenos. Contudo, à época em que tal modelo foi apresentado, existiam muitas incógnitas relacionadas à massa molar dos asfaltenos, sua estrutura e sua arquitetura (GOUAL *et al.* 2011).

Com a evolução da ciência e conseqüentemente ao aprofundamento dos estudos sobre os asfaltenos, Mullins (2010) apresentou um novo modelo. Modificando-se o modelo de Yen (1967), tem-se um tratamento hierárquico das estruturas e propriedades dos asfaltenos, levando-se em consideração a estrutura das moléculas asfaltênicas, os nanoagregados de moléculas e os *clusters* de nanoagregados.

A estrutura molecular dos asfaltenos compreende um hidrocarboneto policíclico aromático (HPA) envolto por alcanos em seu perímetro. Considerando uma agregação aproximada de 6, moléculas de asfaltenos se aglutinam com o intuito de formar os nanoagregados de asfaltenos, observando-se uma determinada desordem dos alcanos em seu perímetro. Os nanoagregados de asfaltenos são capazes de conceber *clusters* de nanoagregados a uma agregação próxima de 8.

Os heteroátomos (N, O, S) que estão presentes no petróleo geralmente situam-se nos asfaltenos, razão esta que os torna fortemente envolvidos nas interações (ligações de hidrogênio e transferência de carga) causadoras da autoassociação destas frações. O teor de nitrogênio que se encontra nos asfaltenos tem uma variável de 0,6% a 3,3% e, geralmente, este elemento químico se faz presente em classes funcionais básicas (aminas e piridinas) e não-básicas (indóis,

profirinas, carbazóis e pirróis), mais comumente em pirróis (MOURA, 2015). Já o oxigênio se apresenta na concentração entre 0,3% a 4,9%, surgindo nas classes de carboxila, cetona e fenol, geralmente nos periféricos de anéis aromáticos (NEZHAD, 2013; QUINTERO, 2009; SPEIGHT, 2006). Finalmente, o enxofre, com o teor variando de 0,3% a 10,3%, se manifesta nos asfaltenos majoritariamente em formato de sulfetos e estruturas tiofênicas (tiofenos, dibenzotiofenos, benzotiofenos), ocorrendo também em estruturas alifáticas, tiolano e tiano, bem como em formas oxidadas (NEZHAD *et al.*, 2013; PILON, 2008; SPEIGHT, 2006).

Aske (2002), afirma que num sistema tal como o petróleo, os asfaltenos subsistem solúveis no volume do óleo e continuam indefinidamente neste estado, ou, podem deslocar o equilíbrio do sistema irreversivelmente, precipitando-se. A sua estabilidade depende de um exato ajuste entre eles e as frações mais leves do petróleo. Por serem de natureza igual, as frações aromáticas agem como solvente dos asfaltenos, contudo, este comportamento é inverso nas parafinas. A precipitação dos asfaltenos é induzida por qualquer tipo de perturbação contrária ao equilíbrio entre as frações aromáticas e parafínicas. A título de exemplo pode-se citar a adição de um solvente parafínico em uma solução contendo asfaltenos que promoverá a baixa de seu poder solvente. As resinas, neste caso, agiram na perturbação do equilíbrio, afastando-se da superfície dos asfaltenos, buscando restabelecer a estabilidade termodinâmica na solução, aumentando a chance da auto agregação dos asfaltenos.

Há uma diversidade de problemas operacionais em decorrência da precipitação inesperada dos asfaltenos, que pode ocorrer nas etapas de processamento, refino, transporte ou estocagem, elevando os custos de produção. Os asfaltenos causam obstrução ao se depositar sobre a superfície da rocha produtiva, impedindo a permeabilidade da rocha e isolando o óleo no interior da mesma (ALI, GHANNAM e RAWI, 1999). Sua floculação, ou seja, a geração de partículas finas em suspensão, causa consequências indesejáveis no decorrer das operações de refino, de transporte e também de estocagem do petróleo, além do mais há a formação de espumas, emulsões e, inclusive, mutação na molhabilidade originária da rocha produtora, o que compromete a eficiência das técnicas de recuperação do óleo (ALI, GHANNAM e RAWI, 1999).

2.3 PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE DE HILDEBRAND

O parâmetro de solubilidade de Hildebrand é um método avaliativo sobre a forma comportamental dos asfaltenos, que é apurado tomando-se por referência as informações experimentais da fase inicial da precipitação dos asfaltenos. Tal metodologia tem por fundamento o pressuposto da precipitação asfáltica no momento em que o petróleo alcança uma grandeza específica no parâmetro de solubilidade, denominada parâmetro de floculação. O parâmetro de floculação possui uma grandeza constante, sendo utilizado como referencial para se determinar o padrão de solubilidade de um petróleo específico (WIEHE e KENNEDY, 2000).

Segundo Moura (2011) e com referência ao parâmetro de solubilidade de Hildebrand, observamos que a precipitação dos asfaltenos é considerada por meio da sua fração de solubilidade, fração esta quantificada no preâmbulo da precipitação dos asfaltenos, a partir da adição de um floculante. A aplicação do parâmetro de solubilidade no petróleo tem o propósito primordial de se antecipar a solubilidade ou a afinidade que há entre os elementos que compõem as frações pesadas e seus meios (ACEVEDO, 2010).

Silva (2014), por sua vez, por meio da microscopia ótica, estabeleceu a faixa de solubilidade dos asfaltenos, procedimento obtido com a incorporação de diversos agentes floculantes, tais como o n-heptano. De acordo com seus experimentos determinou-se o parâmetro de solubilidade do composto floculante-petróleo, culminando com o mapeamento do ponto de solubilidade dos asfaltenos neste composto. Os resultados ostentados ratificam a metodologia utilizada, considerando que o valor do parâmetro de floculação apurado - entre $15,95 \text{ (MPa)}^{1/2}$ e $18,2 \text{ (MPa)}^{1/2}$ - está inserido no perímetro convencionalmente aceito na literatura.

O parâmetro de solubilidade (δ_t) tem por definição: a raiz quadrada da densidade da energia coesiva (ced), que foi apresentado em 1950 por Hildebrand e Scott (HANSEN, 2004).

A densidade da energia coesiva (ced) é calculada dividindo-se a energia latente de vaporização (ΔE_v) pelo volume molar (V) do líquido, como se observa na Equação 1.

$$\delta t = (\text{ced})^{1/2} = \left(\frac{\Delta E_v}{V}\right)^{1/2} \quad (1)$$

A Equação 2 demonstra a variação da energia latente de vaporização (ΔE_v), na qual depreendemos:

- ΔH_v - calor latente de vaporização de uma determinada substância;
- R - constante universal dos gases;
- T - temperatura absoluta.

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

Com base na Equação 2, o parâmetro de solubilidade de Hildebrand poderá ser reproduzido nos moldes expostos na Equação 3.

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

2.4 METODOS DE PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS

A fase inicial da precipitação dos asfaltenos é designada de *onset*, sendo um dos principais parâmetros que determinam a potencialidade da precipitação de asfaltenos no petróleo, retratando o acúmulo de agente floculante indispensável ao início da precipitação no petróleo ou na solução (SILVA, 2013).

Determina-se a precipitação asfáltica por meio da transformação dos componentes do petróleo decorrentes da incorporação de um floculante, sendo que o quantitativo deste floculante está condicionado ao ponto inicial da precipitação dos asfaltenos (CASTRO, 2009). De acordo com Castro, 2009, o IP – ponto de início da precipitação – configura a quantidade mínima de floculante que se faz necessário para o surgimento das partículas asfálticas em amostras de petróleo ou em uma solução modelo. Contudo, para que haja a precipitação de asfaltenos considerando-se o tipo de floculante adotado, pois, dependendo do floculante escolhido há uma variação nos valores de IP então empregados, estando diretamente relacionados ao tamanho da cadeia do hidrocarboneto, sendo que, quanto maior for a cadeia menor será o início da precipitação.

O estudo comportamental das frações no petróleo, bem como dos fatores que envolvem o processo de precipitação, abrangem, além das particularidades já apresentadas, a presença de interações moleculares. São diversas as interações moleculares existentes entre os asfaltenos e as frações do petróleo, das quais citamos: interações de empilhamento e do gênero ácido-base, interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals (CARVALHO, 2012; GRAY *et al.*, 2011; NEZHAD, 2013).

De acordo com Carvalho (2012), ainda não está plenamente esclarecida a influência destas interações moleculares nas ocorrências das precipitações. Alguns estudiosos entendem que as interações de empilhamento e ácido-base contribuem de forma mais efetiva para a precipitação dos asfaltenos. A presença de heteroátomos que criam sítios básicos (piridinas) ou ácidos (carboxilas) são propriedades das interações ácido-base, já o empilhamento refere-se às interações de Van der Waals que se formam nos anéis aromáticos dos asfaltenos dispostos lado a lado no meio (GRAY *et al.*, 2011; HASHMI e FIROOZABADI, 2013). Sem pormenorizar tem-se que, individualmente, as interações são moderadamente fracas, ao passo que, agrupadas, formam estruturas fortemente relacionadas (GRAY

et al., 2011).

Na literatura o uso de n-heptano (PARRABARRAZA *et al.* 2003) e tolueno (ALRASHIDI, AFRA e NASR-EL-DIN, 2019) são descritos como agente precipitante e solvente, conquanto, há outros procedimentos que abarcam o uso de agentes precipitantes distintos, dos quais pode ser citado o n-hexano (BARTH, 2005), floculante este utilizado para a precipitação de asfaltenos nesta pesquisa, e o n-decano e o uso de solventes como a quinolina citado no trabalho de Wiehe e Liang, 1996, como um dos melhores solventes para os asfaltenos e também do solvente xileno (ALRASHIDI; AFRA; NASR-EL-DIN, 2019).

Wang e Gu (2011) apresentaram um trabalho demonstrando a precipitação asfáltica com base em uma amostra de petróleo bruto, empregando como precipitantes o CO₂ e n-pentano. Foi constatado que além da sua aparência, o precipitante então empregado influenciou fortemente nos resultados e propriedades físico-químicas dos asfaltenos e dos óleos desasfaltados. Os asfaltenos precipitados com CO₂ obtiveram valores menores no tocante a densidade, a aromaticidade, a massa molar e ao número mediano de átomos de carbono por cadeia lateral alquílica, comparativamente àqueles precipitados com n-pentano.

A microscopia óptica (ou de luz) é um procedimento de grande valia atualmente utilizado para se avaliar as alterações nos compostos de um petróleo analisado ou, inclusive, as características de sua origem. Este equipamento tem um alto grau de eficiência na determinação do início da precipitação. A identificação da precipitação das frações asfálticas por meio da microscopia óptica é realizada observando-se o aspecto fractal durante o procedimento de formação e crescimento (GARRETO, 2005).

Silva (2011) ratifica que a microscopia óptica, de fato, demonstrou-se bastante eficaz para a avaliação das mudanças nos compostos de um petróleo ou de suas características originárias (petróleo bruto).

Ainda que a microscopia óptica esteja consolidada como um procedimento determinante da fase inicial da precipitação dos asfaltenos, esta é uma técnica subjetiva, tornando-se imperativo o uso de outros meios técnicos para eliminar ou reduzir este problema. Assim, temos a espectroscopia como uma ferramenta auxiliar (SILVA, 2011).

Um método analítico capaz de fornecer resultados céleres e bem satisfatórios é a espectrofotometria na região do infravermelho próximo. Este

procedimento permite a realização de diagnósticos não destrutivos, a coleta de uma gama maior de conjunto de dados e a utilização de técnicas de quimiometria. Ademais, é um processo comparativamente simples, pois os sistemas ópticos são facilmente obtidos e praticamente temos a absorção nesta região dos compostos orgânicos (SIESLER, 1991).

Silva (2011) aponta dois métodos que são amplamente utilizados na aferição do início da precipitação asfáltica, a microscopia óptica (técnica já consolidada neste processo) e a espectroscopia do infravermelho próximo – ferramenta que ganha campo na indústria petrolífera por seus resultados. Utilizando um microscópio óptico de marca MOTIC – modelo BA200 – com aumento de 40 vezes, a autora fez experimentos aplicando o método de microscopia óptica, em três etapas com diferente titulação. A primeira etapa utilizou-se n-heptano para a titulação da amostra de petróleo, na segunda etapa temos um petróleo leve para a titulação da amostra de referência e, na última etapa, aplicou-se n-heptano para uma titulação de mistura de petróleo (P14 mais o petróleo desejado na determinação do início da precipitação).

Aske, Kallevik e Sjobom (2002) fizeram uso da espectrofotometria de infravermelho próximo com o intuito de analisar a estabilidade de emulsões de petróleo, objetivando determinar a grandeza dos agregados de asfaltenos. Os autores então concluíram que as partículas de asfaltenos estão relacionadas a uma densidade ótica a 1600 nm. Estes resultados foram ratificados por outros autores, como por exemplo, o trabalho apresentado por Araújo (2007), que também concluiu que houve um aumento da densidade ótica a 1600 nm nas soluções que continham concentrações determinadas de asfaltenos. Kyeongseok (2004) e seus cooperadores corroboram este entendimento, ao utilizarem um intervalo de comprimento de onda de 1200-2200 nm na avaliação da densidade ótica na mistura de petróleo e tolueno adicionada de n-heptano.

Nos estudos de Araújo (2007) e Gonzaga (2006), em amostras compostas por partículas em suspensão, observou-se que parcela da luz incidente será dissipada por estas e não obrigatoriamente absorvida. Concluindo-se que, nesta técnica, pode-se utilizar a absorbância para identificar e constatar a presença de asfaltenos em suspensão nas amostras de petróleo.

2.5 INIBIDORES/DISPERSANTES DE ASFALTENOS

A prospecção de petróleo, tanto na fase produtiva quanto de processamento, trouxe inúmeros conflitos que precisam de atenção, dentre eles a precipitação de asfaltenos, inclusive em virtude da adição de gases pressurizados nos reservatórios, motivando investimentos em áreas tecnológicas e de procedimentos, que minimizem ou erradiquem por completo estas inserções. Como abordado neste estudo, a utilização dos aditivos é uma das metodologias comumente empregadas para amenizar tais precipitações, considerando-se que estas substâncias têm o condão de erradicar ou, quando muito, reduzir a precipitação dos asfaltenos no meio (LECHUGA, 2008).

Inibidores também vêm sendo empregados para se evitar que haja a precipitação asfáltica, considerando que este promove a estabilidade do óleo. A sua eficiência, contudo, dependerá da sua maestria em estabilizar os asfaltenos no petróleo (FEUSTEL e PADILLA, 1997). Tem-se também a utilização de dispersantes com o intuito de promover a estabilidade e a dissolução dos asfaltenos precipitados, bem como limitar o seu crescimento coloidal. Objetivando limitar o crescimento e a agregação dos asfaltenos, há, em certos casos, a associação da capacidade de fixação do dispersante não-iônico na parte externa coloidal dos asfaltenos (HASHMI; FIRROZABADI, 2013).

Os aditivos se enquadram no rol das medidas preventivas, sendo que, estas medidas, focam em promover a redução tendenciosa dos asfaltenos em se precipitar. Geralmente os aditivos atuam como inibidores ou como dispersantes. Na sua condição inibidora buscam estabelecer o equilíbrio no meio, de tal forma que não permitirá que haja a precipitação dos asfaltenos; enquanto que, na sua condição de dispersante até ocorre a precipitação, não havendo, neste caso, a formação de depósitos, uma vez que ocorrerá a dispersão das partículas no meio (MENA-CERVANTES, 2011).

As ações corretivas e as ações preventivas são duas metodologias aplicadas no trato para as deposições orgânicas. Entrementes algumas técnicas ainda geram a interrupção da produção. Considerando as diversas metodologias, há procedimentos que têm a meta de eliminar ou, quando muito, precaver o acúmulo de sedimentos asfálticos quer seja no processo produtivo, de transporte ou refino do petróleo. Dentre estes procedimentos podemos citar: a remoção mecânica, a

remoção por meio de fluidos quentes ou vapor d'água, as técnicas de ultrassom, a lavagem com a aplicação de solventes e a adição de inibidores e/ou dispersantes. Apesar da técnica de aplicação de solvente ser bem atrativa, muitos dos solventes então empregados – ex.: tolueno, benzeno e hidrocarbonetos clorados – são de manuseio temerário, além de inflamáveis, altamente cancerígenos e extremamente nocivos ao meio ambiente (LECHUCA, 2008; SILVA, 2010).

A indústria petrolífera promove a retirada de depósitos formados por meio de tratamentos mecânicos, tais como: aplicação de solventes químicos, pigs, raspagens, dentre outros. Contudo, este não é um procedimento convencional e de fácil manejo em depósitos situados em grandes profundidades, que demandam ações corretivas em situações preexistentes. Quando o poço possui um proeminente volume de produção as ações corretivas gerarão um contratempo na linha produtiva, haja vista que estas ações demandam a interrupção da produção, culminando com perdas significativas na produtividade e, por conseguinte, na lucratividade deste poço. Visando evitar a interrupção da produção ações preventivas podem ser implementadas, o que evitará ou retardará a formação dos depósitos. Ações preventivas com a aplicação de aditivos químicos produzem um ganho na estabilidade dos asfaltenos no petróleo, uma vez que interferem na agregação destes asfaltenos. Os aditivos químicos, na sua acepção, são produtos sintéticos ou uma combinação destes e, ao serem incorporados a produtos industriais, gerarão um ganho de funcionalidade, desempenho e premissas de qualidade, culminando com o aperfeiçoamento das propriedades preexistentes, a supressão daquelas indesejáveis ou mesmo a inserção de novas propriedades (SILVA, 2013).

Os inibidores de asfaltenos têm a função de liquefazer o asfalteno mantendo-o em solução, sabendo-se que o seu desempenho está concatenado à composição do petróleo. Entretanto há uma defasagem de pesquisas e erudição acerca da ação dos inibidores no tocante à deposição e misturas de asfaltenos, em face da complexidade existente na agregação molecular dos asfaltenos (SILVA, 2013).

Comercialmente falando, os inibidores mais adotados são de origem fóssil e, em sua maioria, não biodegradável. Com o advento de uma política ambiental mais consciente e a crescente demanda por soluções que minimizem a agressão ao meio ambiente, visando a utilização da chamada química verde, há uma necessidade de se implementar novas tecnologias e buscar a inovação de produtos nesta linha mais

clean e que promova a sustentabilidade. Neste contexto, existe uma defasagem em pesquisas e estudos que conciliem esta demanda e cheguem a inibidores de fontes renováveis para a estabilização dos asfaltenos.

O teor total de asfaltenos deixou de ser a referência em processos analíticos de como este influencia na reação dos catalisadores, assim, novos parâmetros precisaram ser adotados para esta avaliação, como a análise das propriedades dos asfaltenos, visando, desta forma, prever a gravidade dos distúrbios que estes podem gerar. Para se idealizar catalisadores que sejam eficientes e propícios no processamento dos compostos pesados, faz-se necessário quantificar a distribuição da massa molar e do teor de heteroátomos dos asfaltenos, isto é, a grandeza ideal de poro de forma que tais moléculas tenham acesso aos sítios catalíticos limitando-se a uma mínima difusão e gerando um aumento de capacidade retentiva de metais (LEYVA, 2013).

Chang e Fogler (1994) detalharam minuciosamente as ações comportamentais dos asfaltenos, qual seja a parcela insolúvel em n-pentano em vista de um conjunto de composição anfifílica oriunda do alquilbenzeno linear. No estudo apresentado, os pesquisadores utilizaram compostos contendo 1/2/4/6/9/12 carbonos para chegar-se ao comprimento da cauda dos anfifílicos; donde se concluiu que há uma melhora na eficiência sobre a precipitação asfaltênica tendo-se por base uma cadeia alquílica de até seis carbonos, ao passo que as cadeias maiores não resultaram em um progresso significativo. Tal comportamento demonstrou que um quantitativo menor de carbonos na cadeia se tornou satisfatório na geração de uma camada de consolidação estérica, camada esta que promove o efeito do comprimento da cadeia anfifílica na precipitação.

Novos estudos apresentados por Chang e Fogler (1996) em que foram sintetizados polímeros coloides líófilos, resina dodecil fenólica e poli (anidrido maleico 1-octadeceno), permitiram estabelecer parâmetros em que se configuraram a sua predisposição em coibir que os asfaltenos se precipitem ao se adicionar h-heptano. A eficiência de tais compostos está intrinsecamente ligada à razão polímero-asfaltenos, sendo que, nas razões mais elevadas mantem-se os asfaltenos em solução, enquanto nas razões diminutas há a precipitação quando associadas aos polímeros.

Boer (1995) estudou a resultância dos ácidos na precipitação asfaltênica em petróleo, donde perscrutou um significativo resultado do ácido sulfônico contendo 18

carbonos nestas precipitações, em detrimento aos seus pares: ácido fosfórico e ácido salicílico. Também foram apresentados testes com o ácido sulfônico, substituindo-se o H⁺ por trietanolamina e também por tributilamina, visando neutralizar a acidez do composto, sem haver, contudo, a atividade do inibidor.

Estudos promovidos por Hashmi e Firoozabadi (2013) demonstraram o impacto das resinas nativas do petróleo, ao esquadrihar a ação do ácido dodecil benzeno sulfônico - DBSA - nos asfaltenos precipitados, incorporando-se heptano para três correntes de petróleo com propriedades díspares. Ao mensurar a dissolução e também as características dos fragmentos coloidais em face do acréscimo do ácido DBSA, percebeu-se que houve a estabilização das dispersões coloidais instáveis e a presença de soluções moleculares dissolutas.

Ao equacionar a eficácia inibidora de certos aditivos, Mohamed *et al.* (1999) constataram que os surfactantes nonilfenoletoxilados - RENEX - com cadeia etoxilada ampliada, tiveram melhor desempenho.

O LCC (Líquido da casca da castanha do caju) é um subproduto da castanha do caju que é diluível em solventes apolares. Esta propriedade do LCC permite a sua utilização em misturas de petróleo por possuir características anfifílicas. Testes de peptização foram realizados com o cardanol e o LCC, concluindo-se que têm propriedades de estabilizantes de asfaltenos, apresentando semelhante desempenho comparativamente com o p-n-nonilfenol. Seus componentes, além de possuir um grupo cabeça polar que exerce interação com as partículas asfálticas, também dispõem de uma cauda hidrocarbônica longa que é capaz de promover a estabilização almejada ao redor das partículas (MOREIRA, 1998).

Oliveira et al (2003) apresentaram um estudo com o objetivo de mensurar a capacidade de compostos alquilbenzênicos, para tanto, utilizaram o cardanol, o poliestireno, o policardanol e também o poliestireno sulfonado, na proporção de 5000 e 10000 mg/L de estabilizante. Nestes experimentos aplicaram-se a dissociação dos asfaltenos em tolueno e consequente precipitação em n-heptano, obtendo a geração do policardanol por meio da polimerização do cardanol. Mediante ao acompanhamento do grau de absorção dos espécies – asfaltenos, tolueno e n-heptano – procederam-se a testes comportamentais dos aditivos como estabilizantes. O cardanol, na concentração de 5000 mg/L, demonstrou-se mais eficaz do que em concentrações superiores, as quais não promoveram a

estabilização dos asfaltenos.

2.5 ONDAS ULTRASSÔNICAS NA INIBIÇÃO DE PRECIPITADOS

Em contrapartida a utilização de métodos químicos na inibição de precipitados tem-se a opção do uso dos métodos físicos para tal feito, uma delas, e instrumento desta pesquisa, foi a utilização de ondas ultrassônicas.

A descoberta do ultrassom é creditada aos irmãos Pierre e Jacques Curie, que em 1880 conceituaram o efeito de piezoelectricidade (piezo - que pressiona). Os irmãos Curie estudavam a variação que existia nas dimensões físicas dos cristais e cerâmicas ao serem subjugados a campos elétricos, ou seja, efeito piezoelétrico. Certos materiais quando recebem uma tensão alternada em faces distintas, geram expansão e contração revezada ante a frequência que foi imposta. Quando esta frequência de compressão e expansão for superior a 20 Hz há a geração de som (STAVARACHE, 2005).

As ondas ultrassônicas são classificadas de alta e baixa potência, as de baixa potência são mais utilizadas na área médica, enquanto que o ultrassom de alta potência gera alterações tanto físicas quanto químicas nas matrizes utilizadas em decorrência do seu efeito de cavitação. Estudos promovidos utilizando-se ondas ultrassônicas em compostos heterogêneos e homogêneos inferiram que as ondas mecânicas possuem efeitos que vão além do sistema de agitação. A gama de energia que se faz necessária ao manuseio do ultrassom é objeto de duas linhas de pensamento, a mais célebre é nomeada de “ponto quente” que assegura que o aumento de temperatura decorrente do colapso das bolhas de cavitação está associado justamente ao montante de energia que é liberada. O segundo princípio afiança que a emancipação da energia decorre do colapso e da fragmentação das bolhas de cavitação, o que gera intenso campo elétrico em fase da fragmentação ocorrida (BRITO, 2011). As duas linhas de pensamento têm sua base na geração das bolhas de cavitação que implodem sob condições extremas, emancipando uma grande parcela de energia, ou seja, há a formação, o desenvolvimento e o colapso destas bolhas (BRITO, 2011).

As bolhas de cavitação são instáveis quando inseridas no líquido. Dependendo de seu tamanho ela poderá flutuar e explodir na superfície, quando possuir um tamanho grande, ou, se dissolver no líquido, quando for de tamanho

pequeno. As bolhas de cavitação ao serem bombardeadas com ondas ultrassônicas sorvem a energia em face da compressão ou expansão das ondas. Este processo de amplificação e constrição gera a estabilidade dinâmica da bolha entre o vapor interno e o líquido externo (STAVARACHE, 2005).

O ultrassom é uma onda mecânica inaudível para os seres humanos e possui frequência superior a 20 kHz (MORAIS *et al.* 2017). Abramov (2008) apresentou um estudo sobre as implicações do ultrassom na cinética do sistema de recuperação de óleos. Para tanto, por intermédio de um reator ultrassônico, demonstrou que é viável o procedimento de separação de areias betuminosas, bem como de misturas modelo formadas por areia contaminada com óleo parafínico ou refugo de óleo combustível, utilizando, como líquido de lavagem, uma solução de silicato de sódio. Tal técnica de inibição de precipitados pode ser utilizada no método de recuperação de petróleo.

Abramov (2008) realizou experimentos em que demonstrou a viabilidade de se recuperar, em poucos minutos, o óleo de baixa viscosidade de um composto com base de areia, atentando que a areia betuminosa fora lavada com uma solução de silicato de sódio. Utilizando-se um óleo combustível com maior viscosidade residual, nas mesmas condições anteriormente descritas, a recuperação ocorreu de três a quatro minutos; já o betume, com sua extração da areia de alcatrão, recuperou de sete a oito minutos.

Em uma recuperação avançada a cavitação acústica tem relevância no processo de deslocamento através do banho ultrassônico. Dependendo da amplitude do ultrassom há a geração de bolhas de cavitação em decorrência da propagação das ondas em meio líquido. Durante o processo e na mesma frequência do campo ultrassônico, tem-se o crescimento e oscilação das bolhas de cavitação, que implodem ao alcançarem um tamanho crítico. Ao aproximar-se de uma superfície sólida estas bolhas implodem assimetricamente produzindo jatos de líquido de grande velocidade em direção ao sólido, que promovem o aumento da velocidade de transição de massa do líquido para a superfície, propiciando o deslocamento do óleo que se encontra na rocha porosa (SANTOS, 2010).

A possibilidade de se utilizar as ondas de micro-ondas e ultrassons para a remoção de asfaltenos e de ceras parafínicas que bloqueiam os poços de petróleo, ao se precipitarem nas seções horizontais destes poços, foi amplamente analisada por Bjorndalen e Islam (2004). A limpeza dos poços petrolíferos aplicando-se ondas

ultrassônicas ou de micro-ondas promove um aumento significativo da produtividade e lucratividade dos poços, haja vista que não há a interrupção da produção para a utilização desta técnica, interrupção que é necessária com a aplicação das técnicas convencionais.

Abramov (2008), ao estudar a cinética da extração de petróleo bruto em campo contaminado com a aplicação do processo ultrassônico chegou a conclusão de que tanto a taxa quanto o grau de petróleo recuperado estão intimamente ligados pela concentração dos reagentes alcalinos, bem como pela temperatura, pela natureza e pelas propriedades dos ingredientes de mistura homogênea. A utilização desta técnica para extração de petróleo bruto em campos contaminados somente é viável porque as ondas ultrassônicas dissipam energia por vibrações, o que permite a ascensão das partículas mais leves, fazendo com que atinjam a superfície do recipiente.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

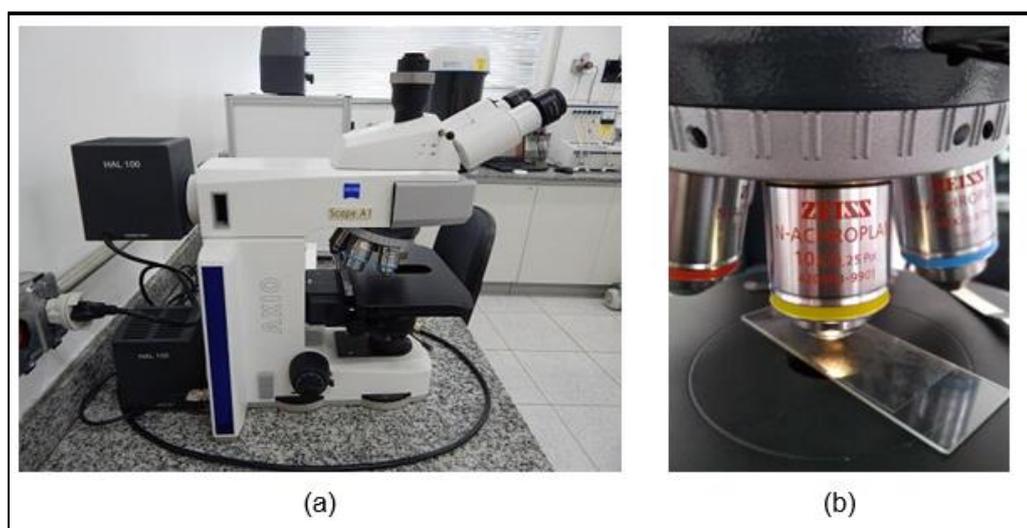
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PETRÓLEO E PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS

As amostras de petróleo utilizadas nos ensaios possuem origens e °API diferentes, fornecidos pela UNIFAL-MG e denominados como P01, P02 e P03.

Para realizar a precipitação do asfalto, pesou-se 1 g do petróleo P01 em um béquer de 50mL e colocado sob agitação constante adicionando-se, com o auxílio de uma pipeta, 0,2 mL do floculante Hexano P.A. ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$) 99,0% da *Alphatec* a cada 3 minutos. Posteriormente, para observar a precipitação dos asfaltos foi colocada uma alíquota da amostra em uma lâmina e por meio de um microscópio ótico conforme a Figura 4, foi possível visualizar e registrar a precipitação do asfalto.

Para a realização da microscopia ótica foi utilizado o microscópio ótico ZEISS Axio Scope.A1, lentes de capacidade de ampliação de 10x50 fornecendo imagens da ordem de grandeza em μm e configurado para oferecer uma imagem latente da luz polarizada sobre a amostra.

Figura 4 - Microscópio ótico utilizado nos experimentos



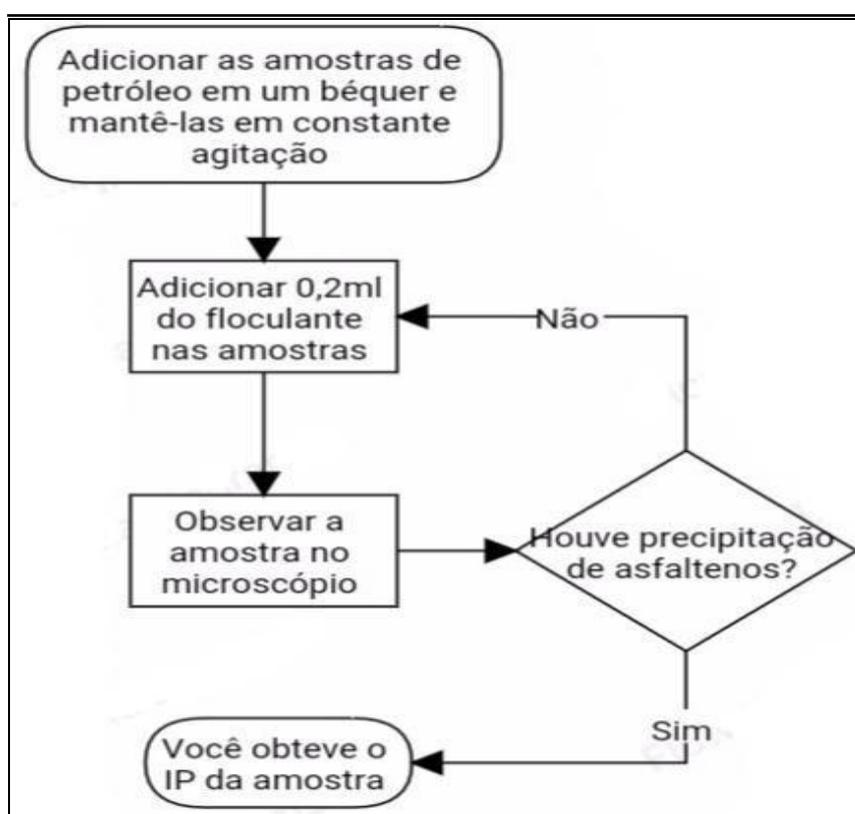
Fonte: Do autor.

Legenda: a) Imagem do microscópio ótico visto de lado;

b) Amostra na lâmina junto com a lente utilizada para a observação.

Para cada adição de 0,2 mL de hexano observou-se no microscópio ótico até a visualização da formação de asfaltenos e, em seguida, realizou-se uma análise confirmativa pela adição de mais 0,2 mL de floculante, sendo assim possível verificar o aumento do precipitado e adquirindo o valor do IP. O procedimento pode ser visto no fluxograma da Figura 5. O mesmo foi feito para as amostras de petróleos P02 e P03.

Figura 5 - Fluxograma ilustrando o método usado para a precipitação de asfalto nas amostras de petróleo



Fonte: Do autor.

Utilizando este procedimento, foi realizada a mesma análise tendo como agente precipitante o n-Heptano P.A. (C₇H₁₆) 99,0% da *Synth*.

3.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para obter as condições ótimas visando retardar a precipitação de asfaltenos nas amostras de petróleo utilizando ondas ultrassônicas utilizou-se a metodologia de

Planejamento Experimental. Os dados foram tratados no software *Statistica 7.0*[®], em seguida foi possível avaliar a influência de cada fator (Amplitude, Ciclo e temperatura) e determinar as melhores condições para a realização dos próximos ensaios de dissociação.

Foi realizado um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) por meio de um fatorial completo 2³, incluindo 6 pontos axiais e 1 repetição no ponto central, totalizando 17 ensaios, e o índice de precipitação foi considerado como resposta. A Tabela 1 apresenta os valores utilizados no planejamento e a Tabela 2 apresenta a matriz do delineamento com os valores codificados e reais de cada ensaio realizado. Utilizando o este planejamento, foi realizado a análise tendo como agente precipitante o Hexano P.A. (CH₃(CH₂)₄CH₃) 99,0% da *Alphatec* e o n-Heptano P.A. (C₇H₁₆) 99,0% da *Synth*.

Tabela 1 - Valores utilizados no planejamento para três fatores analisadas

Fatores	-1,68	-1	0	+1	+1,68
Amplitude (%)	20,00	36,19	60,00	83,81	100,0
Ciclo (%)	00,00	20,24	50,00	79,76	100,0
Temperatura (°C)	22,00	23,21	25,00	26,79	28,00

Fonte: Do autor.

Tabela 2 - Matriz do delineamento experimental DCCR 23 para o processo de dissociação de asfaltenos por ondas ultrassônicas

Ensaio	Amplitude	Ciclo	Temperatura
1	-1 (36,19)	-1 (20,24)	-1 (23,21)
2	+1 (83,81)	-1 (20,24)	-1 (23,21)
3	-1 (36,19)	+1 (79,76)	-1 (23,21)
4	+1 (83,81)	+1 (79,76)	-1 (23,21)
5	-1 (36,19)	-1 (20,24)	+1 (28,00)
6	+1 (83,81)	-1 (20,24)	+1 (28,00)
7	-1 (36,19)	+1 (79,76)	+1 (28,00)
8	+1 (83,81)	+1 (79,76)	+1 (28,00)
9	-1,68 (20,00)	0 (50,00)	0 (25,00)
10	+1,68 (100,0)	0 (50,00)	0 (25,00)
11	0 (60,00)	-1,68 (00,00)	0 (25,00)
12	0 (60,00)	+1,68 (100,0)	0 (25,00)
13	0 (60,00)	0 (50,00)	-1,68 (22,00)
14	0 (60,00)	0 (50,00)	+1,68 (26,79)
15	0 (60,00)	0 (50,00)	0 (25,00)
16	0 (60,00)	0 (50,00)	0 (25,00)
17	0 (60,00)	0 (50,00)	0 (25,00)

Fonte: Do autor.

3.3 ESQUEMA DO SISTEMA UTILIZADO PARA DETERMINAR AS CONDIÇÕES ÓTIMAS PARA A DISSOCIAÇÃO DE ASFALTENOS

Para fazer a montagem do sistema utilizado para determinar as condições ótimas com o intuito de retardar as precipitações de asfaltenos é necessário a utilização dos equipamentos listados abaixo:

- a) Um microscópio ótico da marca zeiss, para observar e registrar as amostras;
- b) Um equipamento ultrassônico da marca Hielscher;
- c) Uma sonda (com potência acústica de 300 W/cm^2);
- d) Um agitador magnético da marca fisatom;
- e) Um termopar da marca R-tek;
- f) Um sistema de titulação composto por: uma proveta de 250mL contendo o floculante, garra, suporte e placa de agitação.

Após descobrir o ponto de precipitação de asfaltenos nas amostras de petróleo, as dissociações desses precipitados foram feitas por meio do equipamento ultrassônico UP400S da Hielscher ilustrado na Figura 6, abaixo seguindo o planejamento experimental elaborado.

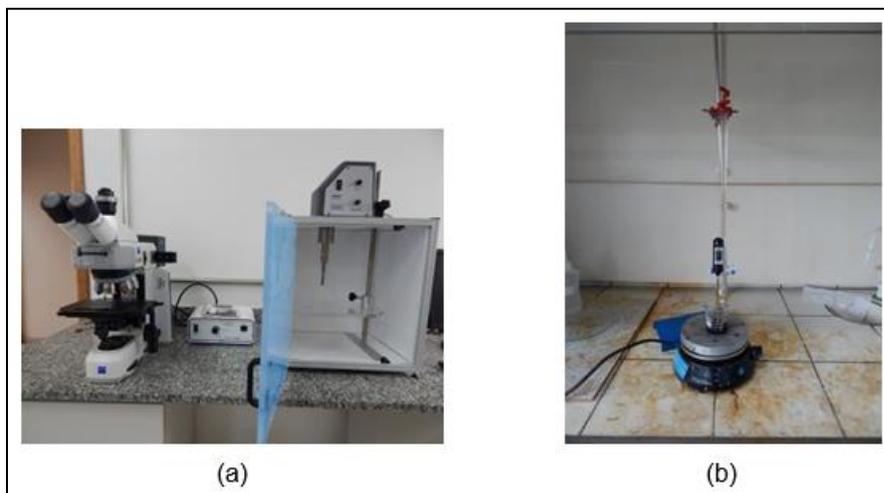
Figura 6 - Equipamento ultrassônico visto de frente



Fonte: Do autor.

O sistema foi posicionado conforme a Figura 7 a seguir, sendo que as amostras foram preparadas dentro de uma capela.

Figura 7 - Esquema do sistema utilizado para tratar as amostras de asfaltenos



Fonte: Do autor.

Legenda: a) O microscópio óptico posicionado ao lado do equipamento ultrassônico;

b) A amostra de petróleo P01 passando pelo processo de precipitação.

O sistema de dissociação de asfaltenos utiliza o sonotrodo H3 com um material de titânico, a ponta possui um diâmetro de 3 milímetros. O comprimento total da sonda é de aproximadamente 100 milímetros e está ilustrado na Figura 8.

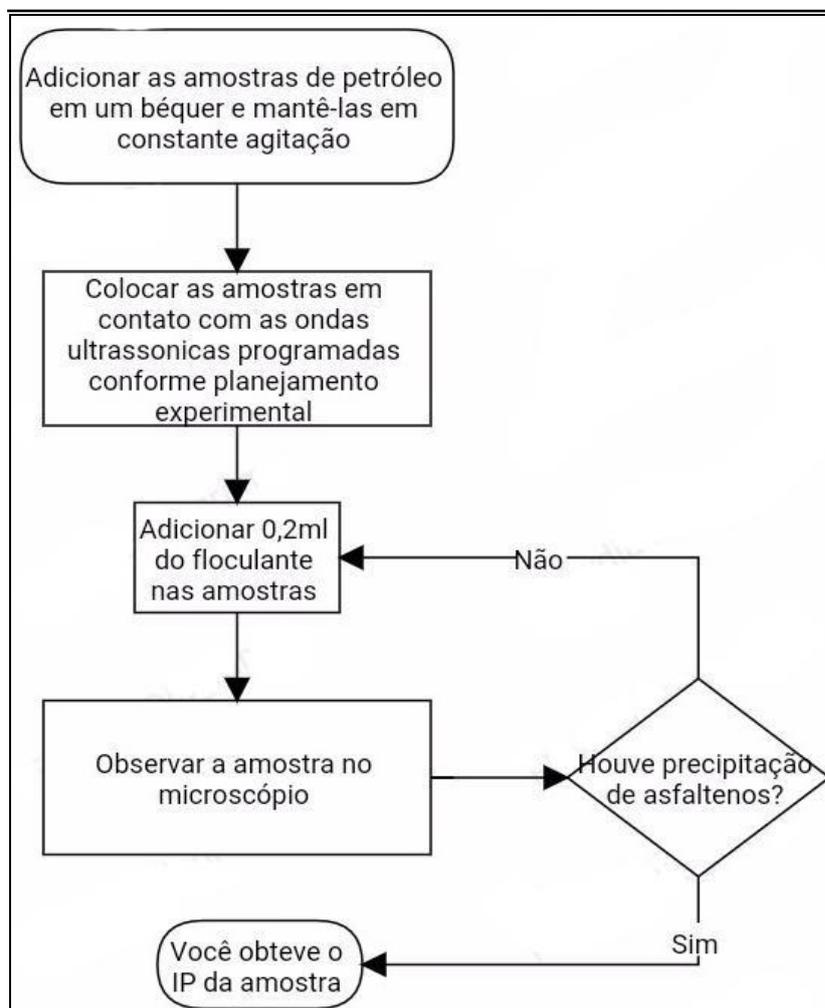
Figura 8 - Sonotrodo H3 para amostras de até 200mL



Fonte: Do autor.

O procedimento pode ser visto no fluxograma da Figura 9, a seguir:

Figura 9 - Fluxograma do processo de dissociação de asfaltenos por meio de ondas ultrassônicas utilizado



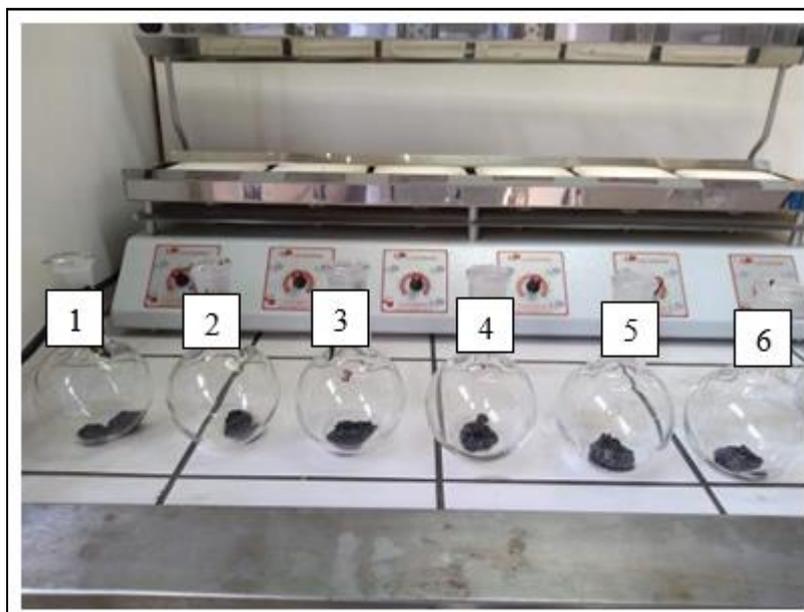
Fonte: Do autor.

3.4 EXTRAÇÃO DE ASFALTENOS

Para a obtenção de asfaltenos foi realizado o método padrão para extração e quantificação de frações pesadas do petróleo, o método IP-143.

De início, foram pesados 30g do petróleo P03, pois este possui um °API mais baixo em relação aos petróleos P01 e P02, e dividido em partes iguais em 5 balões volumétricos de fundo chato de 250mL, ilustrado na Figura 10.

Figura 10 - 30g de amostra sendo distribuída em 6 partes iguais em balão de fundo chato



Fonte: Do autor.

Foi adicionado em cada balão volumétrico a quantidade de 150mL de floculante e colocado em refluxo por 1 hora. Em seguida o material é filtrado em papel de filtro quantitativo de 20 cm de diâmetro, ilustrado na Figura 11.

Figura 11 - Foto ilustrando o processo de filtração a vácuo



Fonte: Do autor.

O material que foi retido no papel filtro foi colocado num cartucho de extração e colocado em um extrator soxhlet. No extrator foi adicionado 150mL de floculante para extração a quente, de tal forma que se garanta a retirada do material solúvel nesse solvente.

Quando o solvente não mais apresenta cor, é trocado por 150mL de tolueno, como mostra a Figura 12. A extração é tida como finalizada quando o tolueno não mais apresenta cor no extrator. O balão contendo tolueno e os asfaltenos dissolvidos são submetidos à evaporação no rotaevaporador a pressão reduzida e temperatura de no máximo 60°C. Posteriormente, o resíduo restante foi posto na estufa numa temperatura de 60°C e a massa final foi denominada de asfaltenos.

Figura 12 - Ilustração do processo de extração de asfaleno utilizando o Soxhlet



Fonte: Do autor.

3.5 PREPARO DA SOLUÇÃO MODELO

Após obter os asfaltenos por meio da metodologia foi possível preparar as soluções modelos. As amostras foram preparadas com uma concentração de 10% em massa, usando o tolueno, (grau de pureza de 99,5% e máximo de impureza

água 0,03%) como solvente. Estas soluções foram analisadas em um microscópio ótico para definir o IP da amostra. No preparo da solução a 10% em massa de asfalto foi pesado em uma balança analítica cerca de 1,0g de asfalto, posteriormente foi adicionado tolueno para obtenção de massa aproximada de 10g. O percentual de asfalto na solução modelo foi determinada por meio da equação:

$$M \% = \frac{\text{Massa de asfalto}}{\text{Massa de asfalto} + \text{Massa de tolueno}} = \frac{1,0g}{10g} = 10\% \quad (5)$$

Tm % = Porcentagem em massa de asfalto na solução (adimensional).

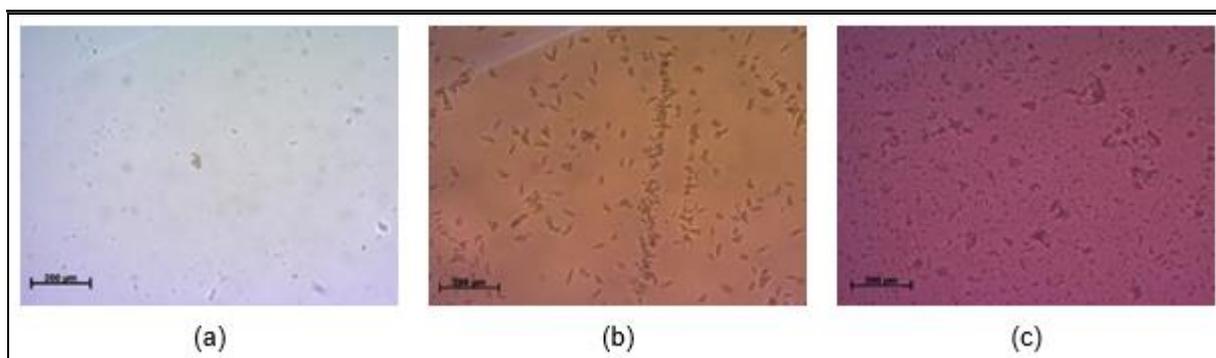
As soluções modelos foram utilizadas como amostra para o teste com ondas ultrassônicas. A sonda ultrassônica foi programada utilizando o ponto ótimo do planejamento experimental realizado com o floculante Hexano e n-Heptano para que fosse demonstrado a interação entre a onda ultrassônica e uma solução contendo apenas asfalto.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE DE MICROSCOPIA

As amostras de petróleo denominados como P01, P02 e P03 foram vistas no microscópio ótico. A Figura 13, ilustra a amostra de petróleo puro, sem a adição de solvente ou floculante. Todos os ensaios foram realizados em triplicata para cada uma das amostras de petróleo utilizada.

Figura 13 - Amostras de petróleo disponibilizadas para análises com uma escala no canto inferior esquerdo de 200 μ m



Fonte: Do autor.

Legenda: a) Petróleo denominado como P01;

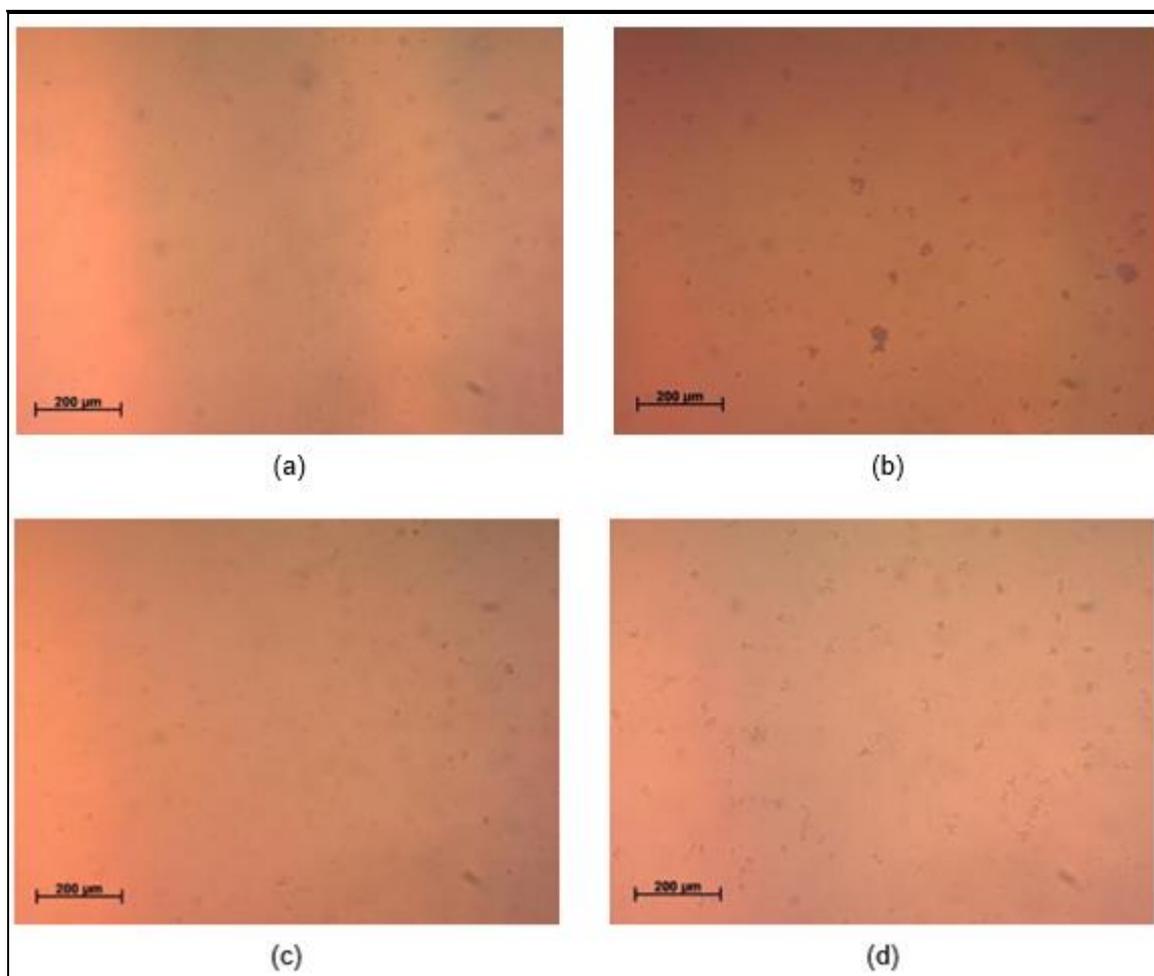
b) Petróleo denominado como P02;

c) Petróleo denominado como P03.

4.1.1 Adição de hexano como floculante

A Figura 14, a seguir, ilustra o aparecimento de precipitados na amostra de petróleo P01 após a adição do floculante hexano.

Figura 14 - Amostras do petróleo P01 analisada no microscópio ótico com a adição do floculante hexano

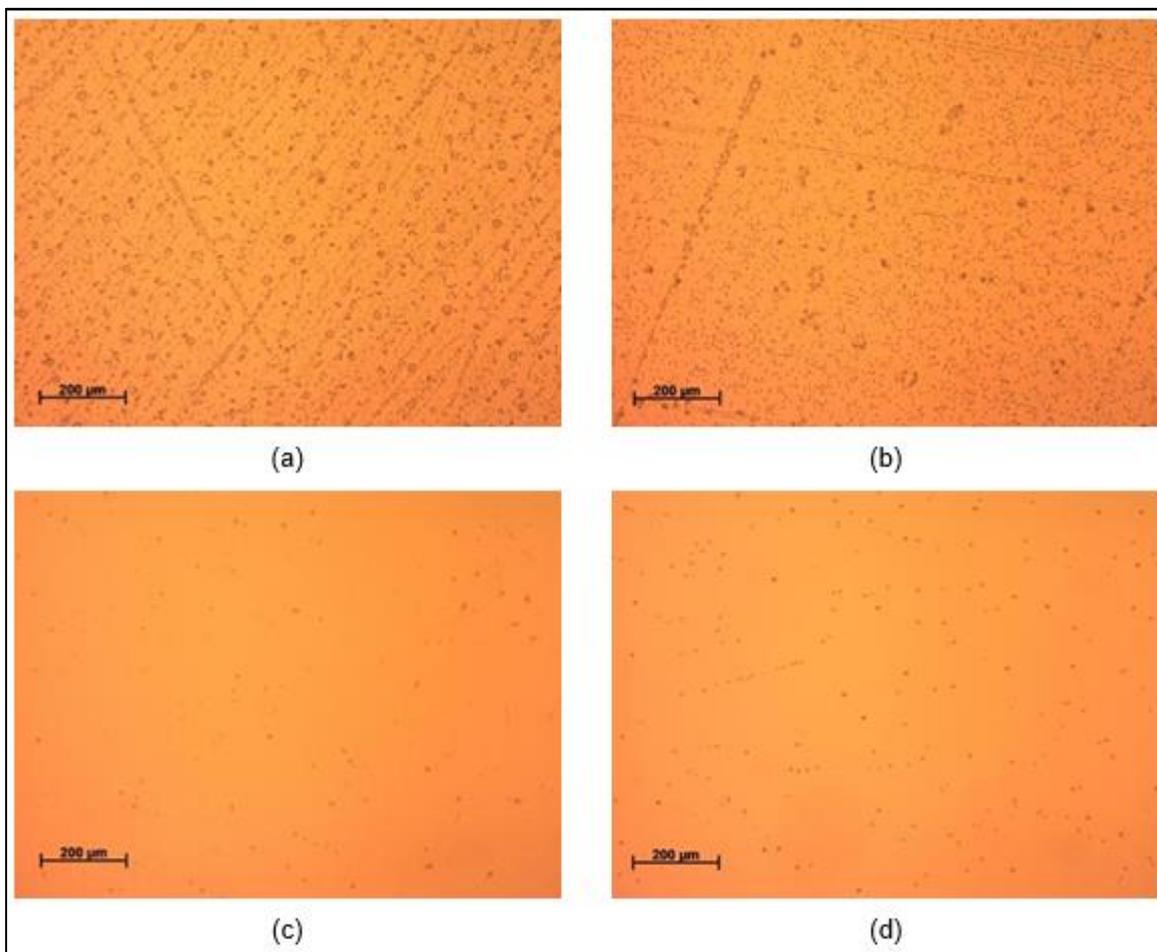


Fonte: Do autor.

Legenda: a) 0,2mL de hexano;
b) 0,4mL de hexano;
c) 0,6mL de hexano;
d) 0,8mL de hexano.

Os mesmos ensaios foram feitos para as amostras P02 e P03, como podem ser vistas na Figura 15 e 16.

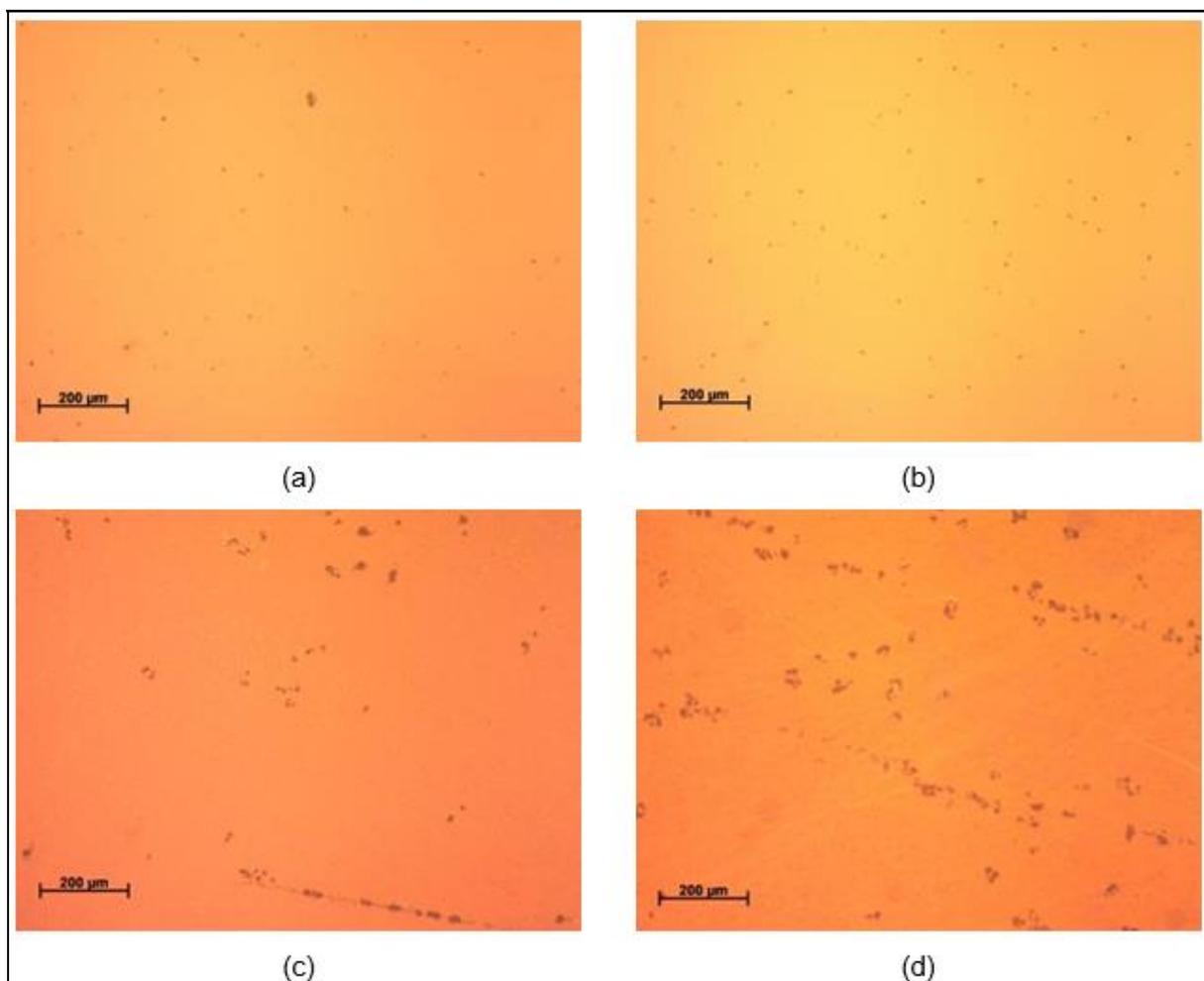
Figura 15 - Amostras do petróleo P02 analisada no microscópio óptico com a adição do floculante



Fonte: Do autor.

Legenda: a) 0,2mL de hexano;
b) 0,4mL de hexano;
c) 0,6mL de hexano;
d) 0,8mL de hexano.

Figura 16 - Amostras do petróleo P03 analisada no microscópio ótico com a adição do floculante hexano



Fonte: Do autor.

Legenda: a) 0,2mL de hexano;

b) 0,4mL de hexano;

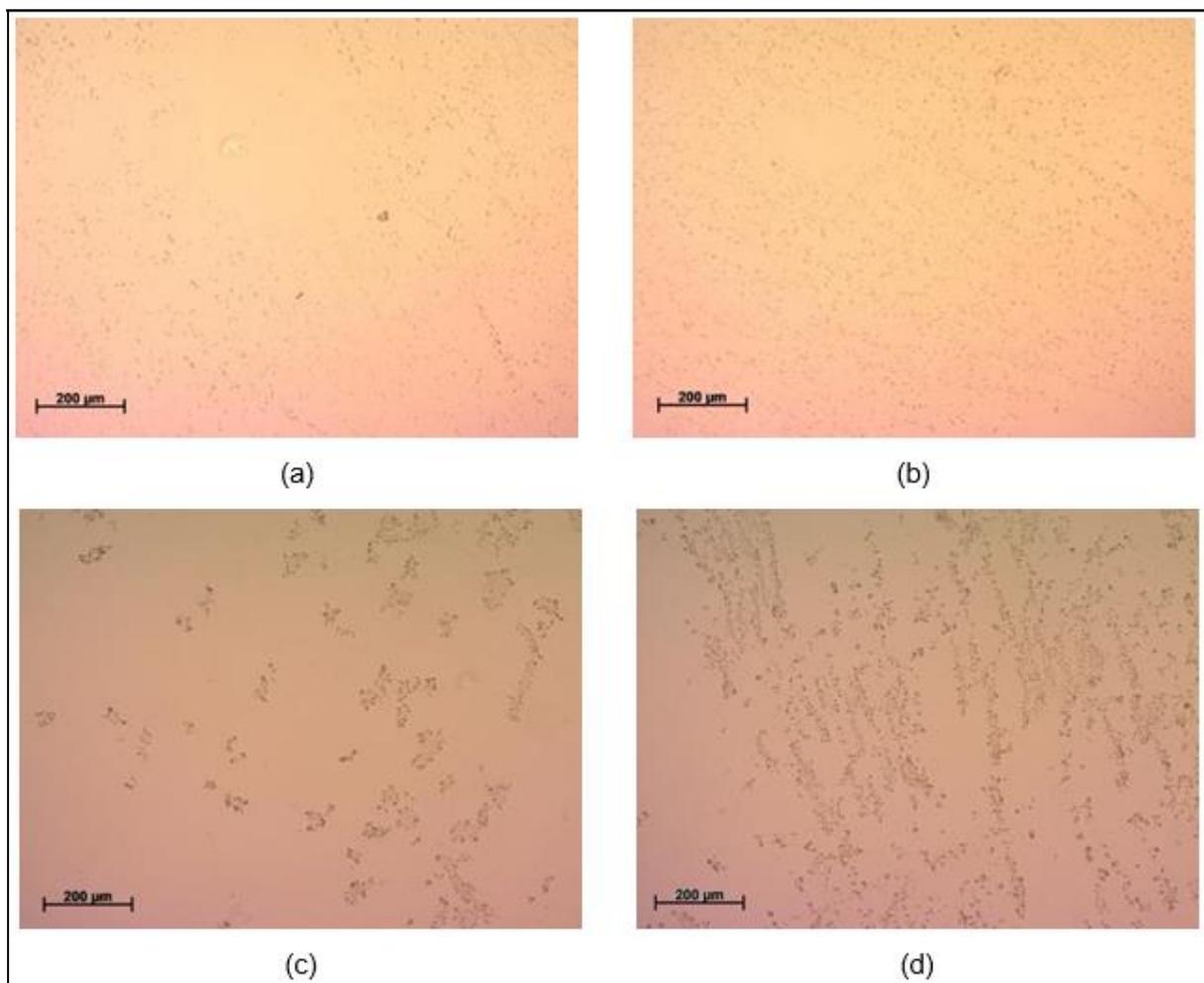
c) 0,6mL de hexano;

d) 0,8mL de hexano.

4.1.1 Adição de hexano como floculante

A Figura 17, a seguir, ilustra o aparecimento de precipitados na amostra de petróleo P01 após a adição do floculante n-heptano.

Figura 17 – Amostras do petróleo P01 analisada no microscópio óptico com a adição do floculante n-heptano

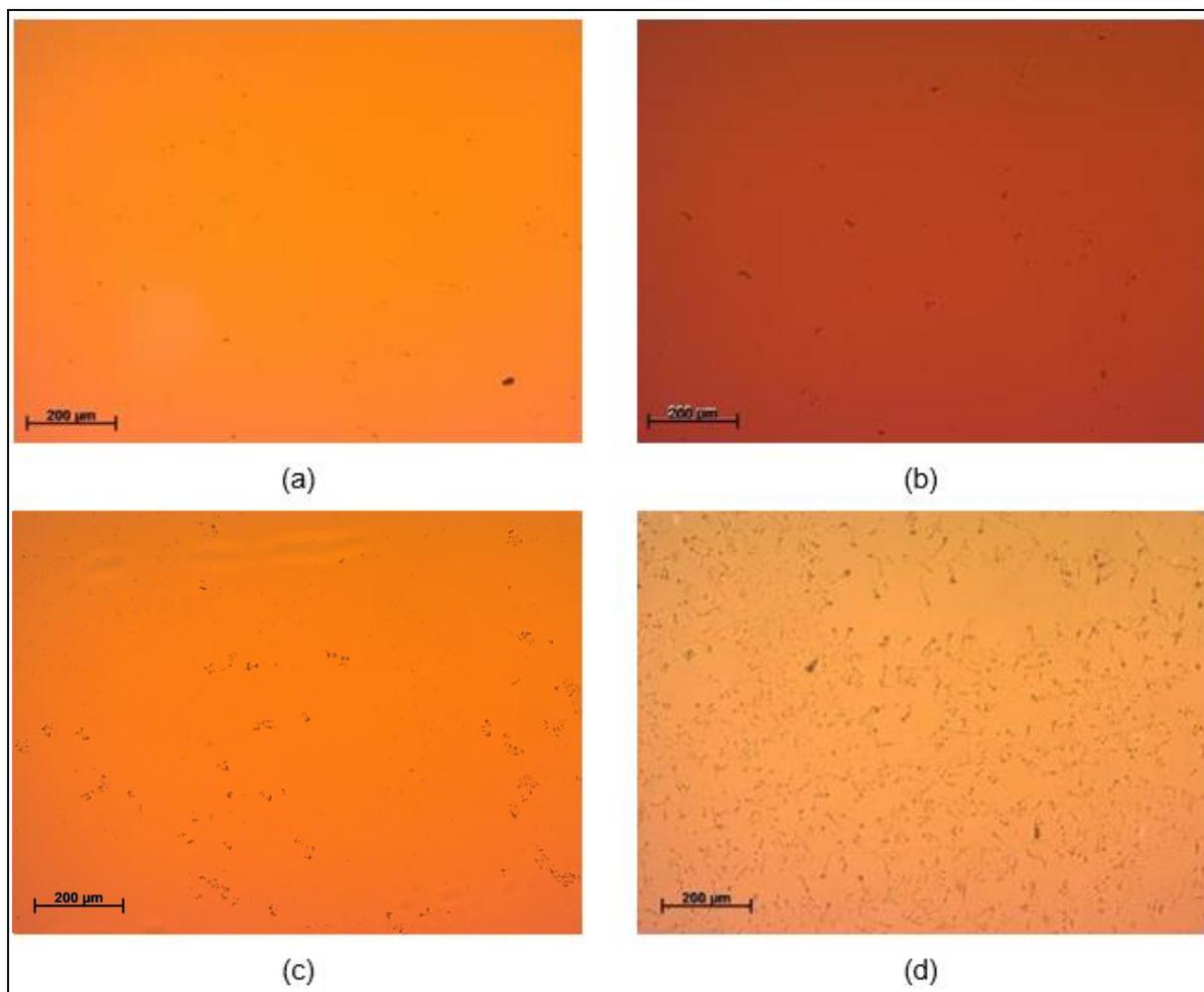


Fonte: Do autor.

Legenda: a) 0,2mL de n-heptano;
b) 0,4mL de n-heptano;
c) 0,6mL de n-heptano;
d) 0,8mL de n-heptano.

Os mesmos ensaios foram feitos para as amostras P02 e P03, como podem ser vistas na Figura 18 e 19.

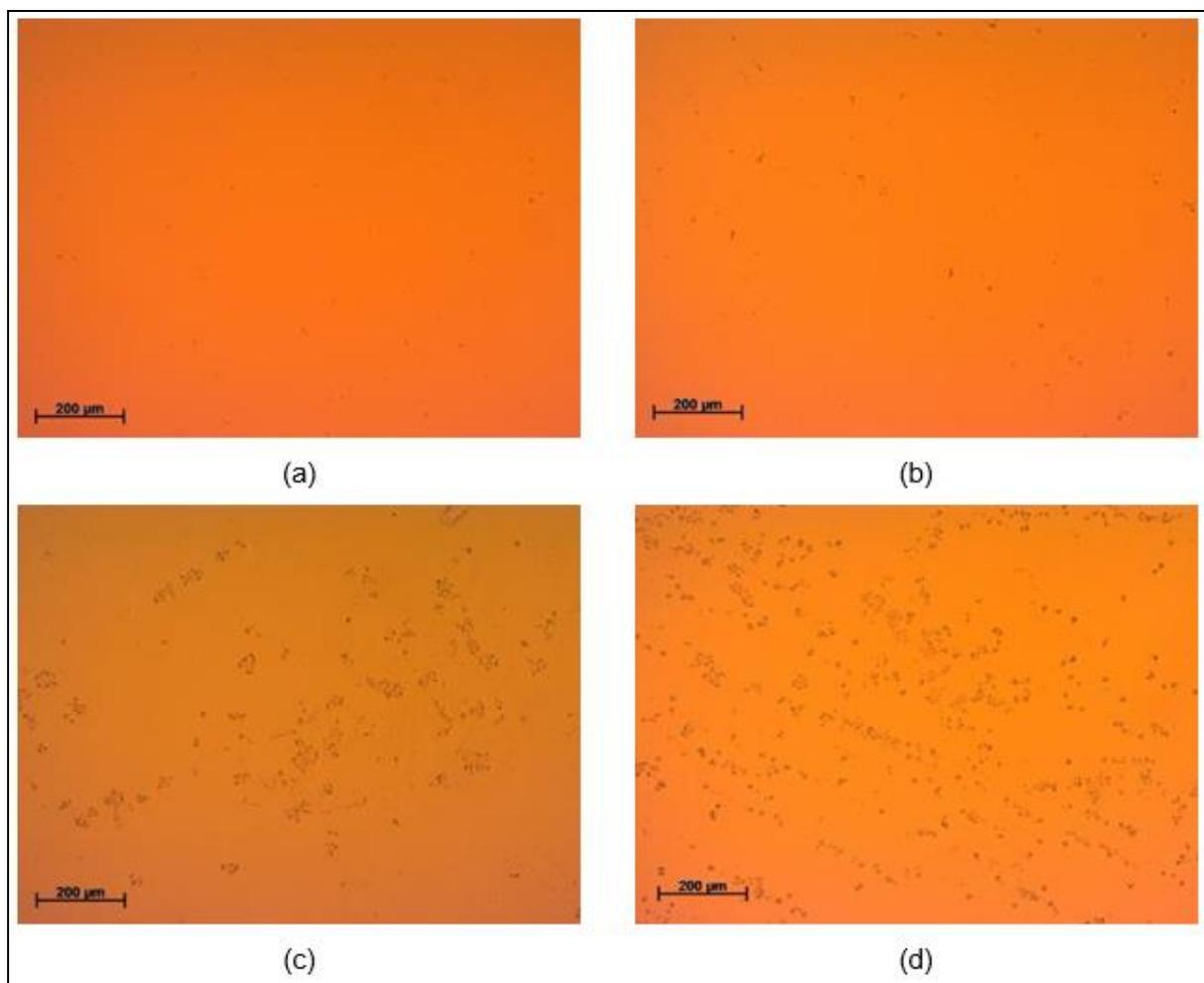
Figura 18 – Amostras do petróleo P02 analisada no microscópio ótico com a adição do floculante n-heptano



Fonte: Do autor.

Legenda: a) 0,2mL de n-heptano;
b) 0,4mL de n-heptano;
c) 0,6mL de n-heptano;
d) 0,8mL de n-heptano.

Figura 19 – Amostras do petróleo P03 analisada no microscópio ótico com a adição do floculante n-heptano



Fonte: Do autor.

Legenda: a) 0,2mL de n-heptano;

b) 0,4mL de n-heptano;

c) 0,6mL de n-heptano;

d) 0,8mL de n-heptano.

4.2 RESULTADO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O processo para a dissociação de asfaltenos por meio de ondas ultrassônicas é consequência de uma combinação entre os tipos de forças físicas envolvidas na quebra das moléculas de asfalto. Por isso, vários fatores influenciam o processo de dissociação, como a amplitude da onda ultrassônica, o ciclo de pulsação da sonda e o tempo de exposição à radiação.

Quando se realiza ensaios para analisar os fatores que influenciam e um

teste de hipótese para dissociação de asfaltenos variando um fator de cada vez e mantendo os outros fixos o resultado pode levar a conclusões inconsistentes ou não atingir o ponto ótimo. Tal fato é explicado pela maneira como os ensaios são realizados, pois não atende a todas as combinações possíveis.

A Tabela 3 apresenta a matriz do planejamento experimental realizado e as respostas do início de precipitação (IP) obtidas pelos testes realizados com a sonda ultrassônica.

Tabela 3 - Valores das variáveis do planejamento experimental e respostas dos volumes obtidos pelo tratamento ultrassônico

Ensaio	Variáveis Codificadas (Reais)			Respostas (mL)					
				Hexano			n-Heptano		
				P01	P02	P03	P01	P02	P03
1	-1 (36,19)	-1 (20,24)	-1 (23,21)	1,0	0,6	0,8	0,8	0,6	0,8
2	+1 (83,81)	-1 (20,24)	-1 (23,21)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
3	-1 (36,19)	+1 (79,76)	-1 (23,21)	0,8	0,6	0,8	1,0	0,8	0,8
4	+1 (83,81)	+1 (79,76)	-1 (23,21)	1,4	0,8	1,2	1,2	1,0	1,0
5	-1 (36,19)	-1 (20,24)	+1 (28,00)	1,0	0,6	0,8	0,8	0,6	0,8
6	+1 (83,81)	-1 (20,24)	+1 (28,00)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
7	-1 (36,19)	+1 (79,76)	+1 (28,00)	0,8	0,8	0,8	1,0	0,8	0,8
8	+1 (83,81)	+1 (79,76)	+1 (28,00)	1,4	1,2	1,2	1,4	1,2	1,0
9	-1,68 (20,00)	0 (50,00)	0 (25,00)	1,0	0,6	0,8	0,6	0,8	0,8
10	+1,68 (100,0)	0 (50,00)	0 (25,00)	1,2	0,6	0,6	1,0	1,0	0,6
11	0 (60,00)	-1,68 (00,00)	0 (25,00)	0,6	0,4	0,4	0,6	0,4	0,4
12	0 (60,00)	+1,68 (100,0)	0 (25,00)	1,2	0,6	0,8	1,2	1,2	0,8
13	0 (60,00)	0 (50,00)	-1,68 (22,00)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,8	0,6
14	0 (60,00)	0 (50,00)	+1,68 (26,79)	0,6	0,6	0,8	0,8	0,6	0,8
15	0 (60,00)	0 (50,00)	0 (25,00)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
16	0 (60,00)	0 (50,00)	0 (25,00)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
17	0 (60,00)	0 (50,00)	0 (25,00)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6

Fonte: Do autor.

Analisando os resultados da Tabela 3 a amostra de petróleo utilizada no tratamento ultrassônico apresentou os maiores valores de volume de hexano para a precipitação de asfaltenos em dez ensaios realizados e em onze ensaios realizados com n-heptano. O ensaio 4, realizado com uma amplitude de 83,81%, ciclo de 79,76 e temperatura de 23,2°C, gerou um volume com o valor de 1,4mL de hexano e de 1,2mL de n-heptano para a amostra de petróleo P01, de 0,8mL de hexano e 1,2mL de n-heptano para a amostra P02 e 1,2mL de hexano e 1,0mL de n-heptano para a

amostra de petróleo P03 e apresentou um bom resultado se comparado com os demais. Todavia, o ensaio 8 realizado com uma amplitude de 83,81%, ciclo de 79,76 e temperatura de 28,00°C apresentou os melhores resultados, criando precipitados a partir de um volume com o valor de 1,4mL e 1,2mL de hexano e n-heptano para a amostra de petróleo P01 e P02, respectivamente, de 1,2 mL de hexano e 1,0mL de n-heptano para a amostra de petróleo P03.

O menor valor de volume de hexano e n-heptano adicionado para a precipitação de asfaltenos nas amostras com o tratamento ultrassônico foi observado no ensaio 11, onde utilizou-se uma amplitude de 60,00 %, ciclo de 00,00% e temperatura de 25,00°C. Este ensaio apresentou o pior resultado, criando precipitados a partir de um volume de hexano e n-heptano iguais aos testes sem a utilização do tratamento ultrassônico para a amostra de petróleo.

Também foi possível observar que os ensaios realizados nos pontos centrais não apresentaram grande discrepância em relação aos valores de precipitação de asfaltenos sem o tratamento ultrassônico sob as amostras, não tendo muita interferência na dissociação dos precipitados, o que indica a má reprodutibilidade do processo utilizando as variáveis escolhidas. A resposta gerada por meio das variáveis manipuladas do ponto central foi de um volume com o valor de 0,6 mL de hexano e n-heptano, todavia, os ensaios no ponto central demonstram que o modelo possui boa repetibilidade.

Esses valores podem ser explicados porque a alta amplitude possui uma particularidade mais positiva na dissociação de asfaltenos, pois essa variável está correlacionada com o consumo médio de energia utilizado durante o processo, isto porque a amplitude da sonda é diretamente proporcional a potência utilizada pelo equipamento. Outro aspecto positivo de relevância foi o ciclo com o menor valor intermitente favorecendo os resultados de purificação das amostras.

Utilizando o Software Statistica® 7.0 e a partir dos valores de resposta da Tabela 3, foi feita uma análise estatística para obter a estimativa dos efeitos de cada variável e suas interações, os seus respectivos erros e também a análise de variância para variável resposta, ou seja, a capacidade de dissociação de asfaltenos. Nas Tabelas de 4 a 9, representando os petróleos P01, P02 e P03 respectivamente, apresentam os valores obtidos a partir da análise estatística.

Tabela 4 – Estimativas por ponto, por intervalo e testes de hipóteses para os efeitos das variáveis no processo de dissociação de asfaltenos da amostra P01, tendo o volume de hexano como resposta

Fatores	Efeitos	Erro Padrão	t Calc	p-valor	Estimativa por Intervalo (95%)	
					-95%	+95%
Média	0,60	0,03	20,77	0,0000	0,53	0,66
Amplitude (L)	0,05	0,01	4,00	0,0052	0,02	0,09
Amplitude (Q)	0,19	0,01	12,93	0,0000	0,16	0,23
Ciclo (L)	0,16	0,01	12,01	0,0000	0,13	0,19
Ciclo (Q)	0,12	0,01	8,16	0,0001	0,09	0,16
Temperatura (L)	0,00	0,01	0,00	1,0000	-0,03	0,03
Temperatura (Q)	0,01	0,01	1,01	0,3480	-0,02	0,05
Amplitude × Ciclo	0,25	0,02	14,21	0,0000	0,21	0,29
Amplitude × Temperatura	0,00	0,02	0,00	1,0000	-0,04	0,04
Ciclo × Temperatura	0,00	0,02	0,00	1,0000	-0,04	0,04

Fonte: Do autor.

Tabela 5 – Estimativas por ponto, por intervalo e testes de hipóteses para os efeitos das variáveis no processo de dissociação de asfaltenos da amostra P02, tendo o volume de hexano como resposta

Fatores	Efeitos	Erro Padrão	t Calc	p-valor	Estimativa por Intervalo (95%)	
					-95%	+95%
Média	0,59	0,09	6,30	0,0004	0,37	0,81
Amplitude (L)	-0,06	0,04	-1,46	0,1884	-0,17	0,04
Amplitude (Q)	0,11	0,05	2,31	0,0542	0,00	0,23
Ciclo (L)	0,12	0,04	2,79	0,0268	0,02	0,23
Ciclo (Q)	0,11	0,05	2,31	0,0542	0,00	0,23
Temperatura (L)	0,01	0,04	0,33	0,7482	-0,09	0,12
Temperatura (Q)	0,04	0,05	0,84	0,4264	-0,07	0,15
Amplitude × Ciclo	0,18	0,06	3,05	0,0185	0,04	0,31
Amplitude × Temperatura	0,08	0,06	1,31	0,2319	-0,06	0,21
Ciclo × Temperatura	0,03	0,06	0,44	0,6757	-0,11	0,16

Fonte: Do autor.

Tabela 6 - Estimativas por ponto, por intervalo e testes de hipóteses para os efeitos das variáveis no processo de dissociação de asfaltenos da amostra P03, tendo o volume hexano como resposta

Fatores	Efeitos	Erro Padrão	t Calc	p-valor	Estimativa por Intervalo (95%)	
					-95%	+95%
Média	0,59	0,09	6,82	0,0002	0,38	0,79
Amplitude (L)	0,00	0,04	0,11	0,9117	-0,09	0,10
Amplitude (Q)	0,08	0,04	1,68	0,1359	-0,03	0,18
Ciclo (L)	0,14	0,04	3,38	0,0117	0,04	0,23
Ciclo (Q)	0,04	0,04	0,89	0,4019	-0,07	0,15
Temperatura (L)	0,02	0,04	0,61	0,5626	-0,07	0,12
Temperatura (Q)	0,08	0,04	1,68	0,1359	-0,03	0,18
Amplitude × Ciclo	0,15	0,05	2,83	0,0253	0,02	0,28
Amplitude × Temperatura	0,00	0,05	0,00	1,0000	-0,13	0,13
Ciclo × Temperatura	0,00	0,05	0,00	1,0000	-0,13	0,13

Fonte: Do autor.

Tabela 7 – Estimativas por ponto, por intervalo e testes de hipóteses para os efeitos das variáveis no processo de dissociação de asfaltenos da amostra P01, tendo o volume n-heptano como resposta

Fatores	Efeitos	Erro Padrão	t Calc	p-valor	Estimativa por Intervalo (95%)	
					-95%	+95%
Média	0,59	0,06	9,28	0,0000	0,44	0,74
Amplitude (L)	0,06	0,02	2,13	0,0706	-0,01	0,13
Amplitude (Q)	0,10	0,03	2,90	0,0229	-0,02	0,17
Ciclo (L)	0,20	0,03	6,86	0,0002	0,13	0,28
Ciclo (Q)	0,13	0,03	3,97	0,0054	-0,05	0,21
Temperatura (L)	0,04	0,03	1,31	0,2317	-0,03	0,11
Temperatura (Q)	0,06	0,03	1,83	0,1099	-0,02	0,13
Amplitude × Ciclo	0,13	0,04	3,20	0,0153	0,03	0,21
Amplitude × Temperatura	0,03	0,04	0,64	0,5437	-0,07	0,12
Ciclo × Temperatura	0,03	0,04	0,64	0,5437	-0,07	0,12

Fonte: Do autor.

Tabela 8 – Estimativas por ponto, por intervalo e testes de hipóteses para os efeitos das variáveis no processo de dissociação de asfaltenos da amostra P02, tendo o volume n-heptano como resposta

Fatores	Efeitos	Erro Padrão	t Calc	p-valor	Estimativa por Intervalo (95%)	
					-95%	+95%
Média	0,60	0,05	12,77	0,0000	0,49	0,71
Amplitude (L)	0,07	0,02	3,09	0,0174	0,02	0,12
Amplitude (Q)	0,10	0,02	4,01	0,0051	0,04	0,16
Ciclo (L)	0,20	0,02	9,07	0,0000	0,15	0,25
Ciclo (Q)	0,06	0,02	2,56	0,0375	0,00	0,12
Temperatura (L)	-0,01	0,02	-0,45	0,6658	-0,06	0,04
Temperatura (Q)	0,03	0,02	1,11	0,3029	-0,03	0,08
Amplitude × Ciclo	0,08	0,03	2,59	0,0359	0,01	0,14
Amplitude × Temperatura	0,03	0,03	0,86	0,4164	-0,04	0,09
Ciclo × Temperatura	0,03	0,03	0,86	0,4164	-0,04	0,09

Fonte: Do autor.

Tabela 9 – Estimativas por ponto, por intervalo e testes de hipóteses para os efeitos das variáveis no processo de dissociação de asfaltenos da amostra P03, tendo o volume n-heptano como resposta

Fatores	Efeitos	Erro Padrão	t Calc	p-valor	Estimativa por Intervalo (95%)	
					-95%	+95%
Média	0,59	0,06	9,73	0,0000	0,45	0,74
Amplitude (L)	-0,02	0,03	-0,86	0,4168	-0,09	0,04
Amplitude (Q)	0,06	0,03	2,04	0,0808	-0,01	0,14
Ciclo (L)	0,11	0,03	3,78	0,0069	0,04	0,18
Ciclo (Q)	0,03	0,03	0,91	0,3913	-0,05	0,10
Temperatura (L)	0,02	0,03	0,86	0,4168	-0,04	0,09
Temperatura (Q)	0,06	0,03	2,04	0,0808	-0,01	0,14
Amplitude × Ciclo	0,10	0,04	2,68	0,0315	0,01	0,19
Amplitude × Temperatura	0,00	0,04	0,00	1,0000	-0,09	0,09
Ciclo × Temperatura	0,00	0,04	0,00	1,0000	-0,09	0,09

Fonte: Do autor.

Na Tabela de 4 a 9 apresentam os resultados dos efeitos estimados das variáveis Amplitude, Ciclo e Temperatura no processo de dissociação de asfaltenos por meio de ondas ultrassônicas, considerando seus termos lineares (L) e quadráticos (Q), além da interação entre as três variáveis. Os valores obtidos para o erro padrão e o p-valor para cada caso avaliado também estão mostrados nestas tabelas.

Este teste de hipótese para os efeitos fornece informações importantes sobre os efeitos das variáveis principais e a interferência de efeitos de 1ª ordem, ou seja, os efeitos causados pela interação entre duas variáveis principais. O efeito principal de uma variável é a variação causada na resposta quando todos os níveis desta variável são percorridos, independentemente dos demais fatores. Estes efeitos de uma variável principal podem ser lineares ou quadráticos.

Nas Tabelas de 4 a 9, pode ser observado que a temperatura não tem influência no processo. Em todas as tabelas verifica-se que o ciclo linear e a interação linear entre a amplitude e o ciclo foram significativos. Na Tabela 7 pode ser observado que as variáveis quadráticas da amplitude e do ciclo também foram significativas.

Para maximizar a dissociação de asfaltenos, consideram-se significativos os parâmetros com p-valor menor que 5% ($p < 0,05$) nível de confiança de 95%. Dessa forma, os termos quadráticos das Tabelas 5 e 6, bem como os termos lineares da amplitude e temperatura das Tabelas 5, 6 e 7 e da interação entre amplitude x temperatura e ciclo x temperatura de todas as tabelas não foram significativos. Contudo, esses valores foram incorporados para obter a análise de variância ANOVA, Tabelas 10 a 15, da resposta da dissociação de asfaltenos por meio de ondas ultrassônicas, com isso foi possível mostrar que modelo foi estatisticamente significativo sendo possível gerar a superfície de resposta e de contorno, representadas na Figura 26 a 37, respectivamente.

Tabela 10 – Análise ANOVA para a resposta da dissociação de asfaltenos por meio de ondas ultrassônicas referentes a amostra P01 usando hexano como floculante

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calc	p-valor	F tab	R²
Regressão	1,4039	8	0,1755	79,7727	0,0001	3,438	0,97258
Resíduos	0,0173	8	0,0022				
Falta de ajuste	0,0173						
Erro puro	0,0000						
Total	1,4212						

Fonte: Do autor.

Tabela 11 – Análise ANOVA para a resposta da dissociação de asfaltenos por meio de ondas ultrassônicas referentes a amostra P02 usando hexano como floculante

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calc	p-valor	F tab	R²
Regressão	0,3039	8	0,0380	5,2055	0,0204	3,438	0,68565
Resíduos	0,1385	8	0,0073				
Falta de ajuste	0,1385						
Erro puro	0,0000						
Total	0,4424						

Fonte: Do autor

Tabela 12 – Análise ANOVA para a resposta da dissociação de asfaltenos por meio de ondas ultrassônicas referentes a amostra P03 usando hexano como floculante

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calc	p-valor	F tab	R²
Regressão	0,5441	8	0,0680	3,4694	0,0992	3,438	0,83218
Resíduos	0,1571	8	0,0196				
Falta de ajuste	0,1571						
Erro puro	0,0000						
Total	0,7012						

Fonte: Do autor.

Tabela 13 – Análise ANOVA para a resposta da dissociação de asfaltenos por meio de ondas ultrassônicas referentes a amostra P01 usando n-heptano como floculante

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calc	p-valor	F tab	R ²
Regressão	1,0246	8	0,1281	11,861	0,0084	3,438	0,92259
Resíduos	0,0860	8	0,0108				
Falta de ajuste	0,0860						
Erro puro	0,0000						
Total	1,1106						

Fonte: Do autor.

Tabela 14 – Análise ANOVA para a resposta da dissociação de asfaltenos por meio de ondas ultrassônicas referentes a amostra P02 usando n-heptano como floculante

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calc	p-valor	F tab	R ²
Regressão	0,3578	8	0,0447	7,576	0,0221	3,438	0,89752
Resíduos	0,0469	8	0,0059				
Falta de ajuste	0,0469						
Erro puro	0,0000						
Total	0,4047						

Fonte: Do autor.

Tabela 15 – Análise ANOVA para a resposta da dissociação de asfaltenos por meio de ondas ultrassônicas referentes a amostra P03 usando n-heptano como floculante

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calc	p-valor	F tab	R ²
Regressão	0,3268	8	0,0409	4,216	0,0702	3,438	0,80752
Resíduos	0,0779	8	0,0097				
Falta de ajuste	0,0779						
Erro puro	0,0000						
Total	0,4047						

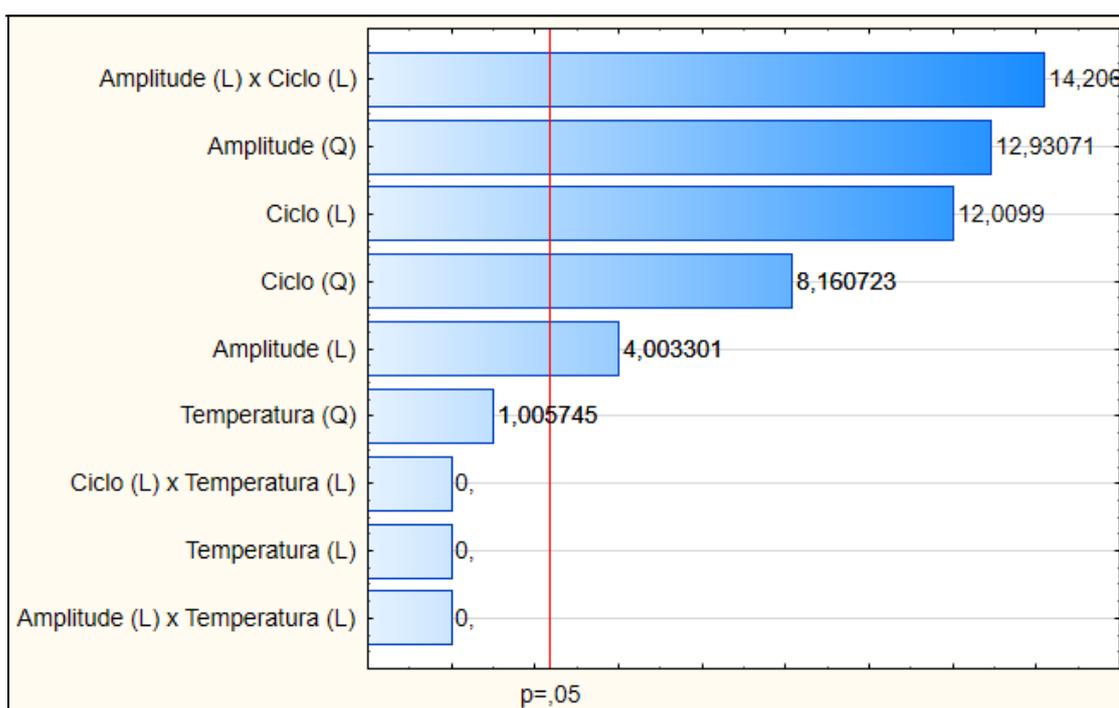
Fonte: Do autor.

Para mostrar que o ciclo e a interação entre a amplitude x ciclo possuem valores significativos para o processo, os diagramas de Pareto, na Figura 20 a 25, mostram a magnitude dos efeitos padrões dessas variáveis na dissociação de

asfaltenos por meio de ondas ultrassônicas e evidencia, mais uma vez, que ao considerar um nível de significância de 0,05, somente o efeito linear do ciclo e a interação entre a amplitude e o ciclo foram significativos no processo para os petróleos P02 usando hexano e P03 utilizando ambos agentes flocculantes. A amostra de petróleo P01, usando o hexano como flocculante, teve como fatores significativos, além do efeito linear do ciclo e a interação entre a amplitude e o ciclo, a amplitude linear e os efeitos quadráticos do ciclo e amplitude. Já as variáveis com efeito quadrático da temperatura, linear da amplitude e temperatura e a interação entre temperatura x ciclo e Temperatura e amplitude não demonstraram um nível de significância na amostra P01 com o n-heptano utilizado para a precipitação de asfaltenos.

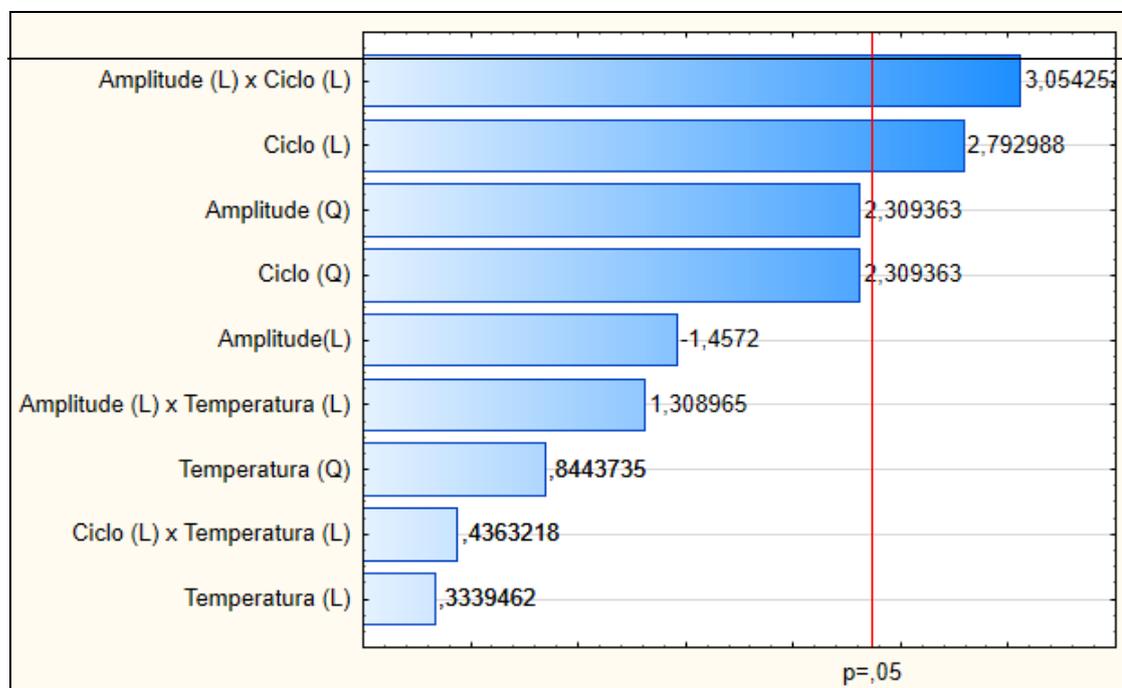
Os valores absolutos dos efeitos de cada variável para o processo de dissociação de asfaltenos por meio de ondas ultrassônicas estão apresentados nos diagramas de Pareto, a seguir.

Figura 20 – Diagrama de Pareto para os efeitos estimados (valores absolutos) das variáveis do processo de dissociação de asfaltenos por meio de ondas ultrassônicas referentes a amostra P01 usando hexano como flocculante



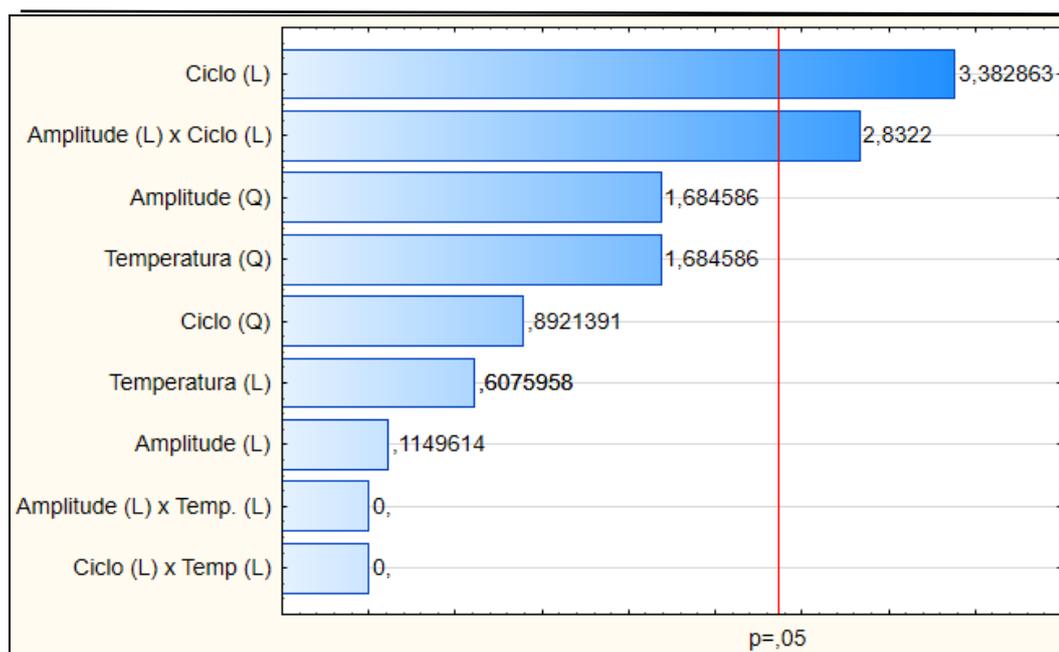
Fonte: Do autor.

Figura 21 – Diagrama de Pareto para os efeitos estimados (valores absolutos) das variáveis do processo de dissociação de asfaltenos por meio de ondas ultrassônicas referentes a amostra P02 usando hexano como floculante



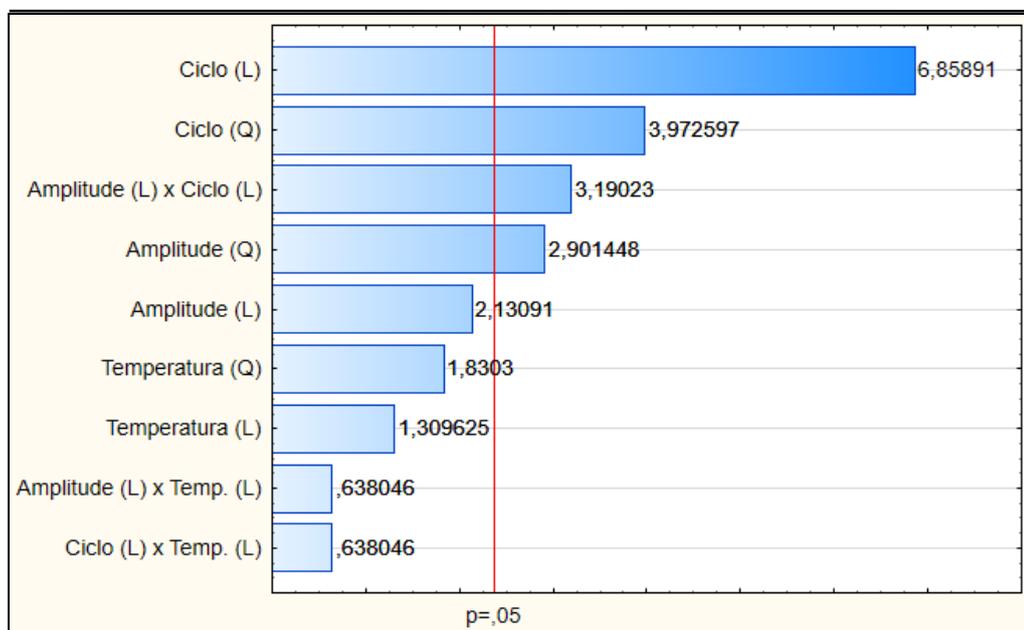
Fonte: Do autor.

Figura 22 – Diagrama de Pareto para os efeitos estimados (valores absolutos) das variáveis do processo de dissociação de asfaltenos por meio de ondas ultrassônicas referentes a amostra P03 usando hexano como floculante



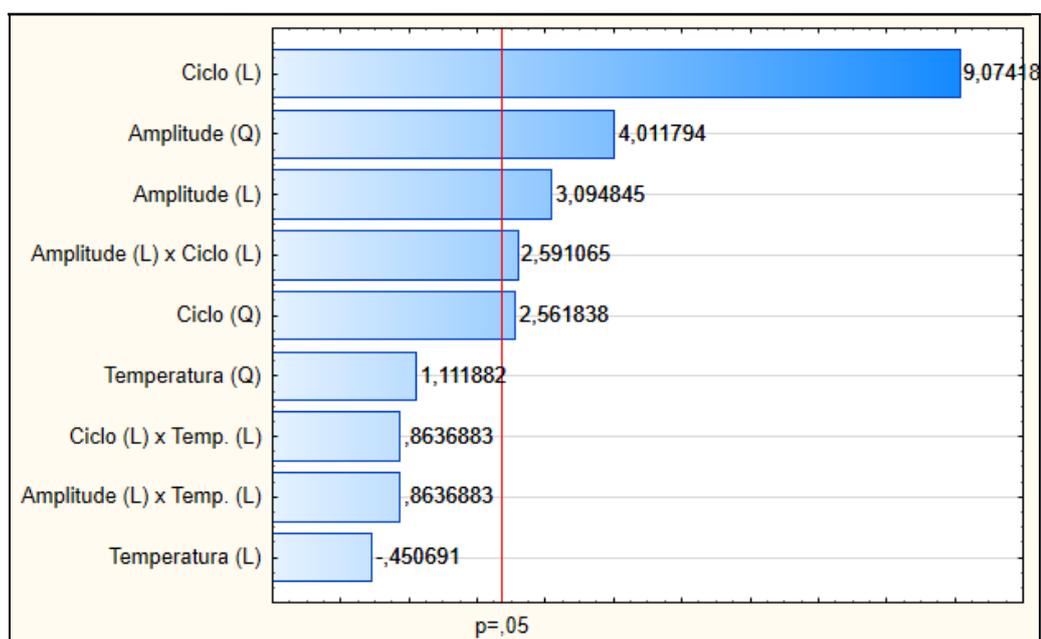
Fonte: Do autor.

Figura 23 – Diagrama de Pareto para os efeitos estimados (valores absolutos) das variáveis do processo de dissociação de asfaltenos por meio de ondas ultrassônicas referentes a amostra P01 usando n-heptano como floculante



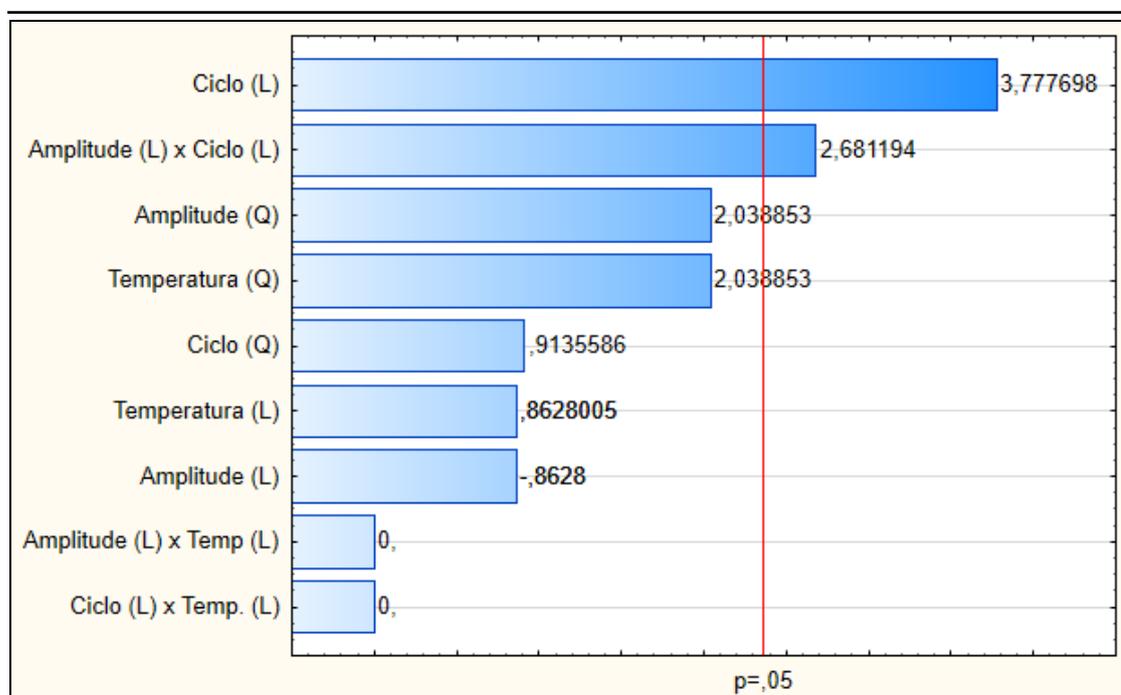
Fonte: Do autor.

Figura 24 – Diagrama de Pareto para os efeitos estimados (valores absolutos) das variáveis do processo de dissociação de asfaltenos por meio de ondas ultrassônicas referentes a amostra P02 usando n-heptano como floculante



Fonte: Do autor.

Figura 25 – Diagrama de Pareto para os efeitos estimados (valores absolutos) das variáveis do processo de dissociação de asfaltenos por meio de ondas ultrassônicas referentes a amostra P03 usando n-heptano como floculante

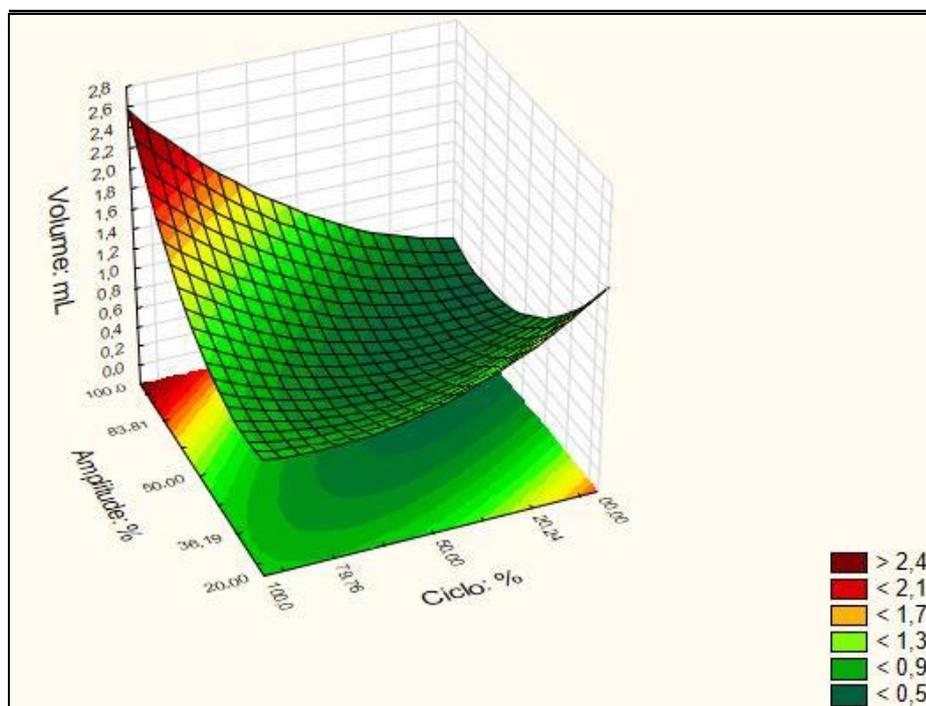


Fonte: Do autor.

Como a análise do DCCR foi feita em computador utilizando o Software Statistica 7.0 um dos *outputs* é o p-valor, que é a probabilidade de significância do teste, isto é, a probabilidade de ocorrência de valores da variável estatística do teste mais extremos que o obtido por meio das amostras. De acordo com RODRIGUES; IEMMA (2009) uma variável é significativa se o p-valor for maior que o nível de significância adotado.

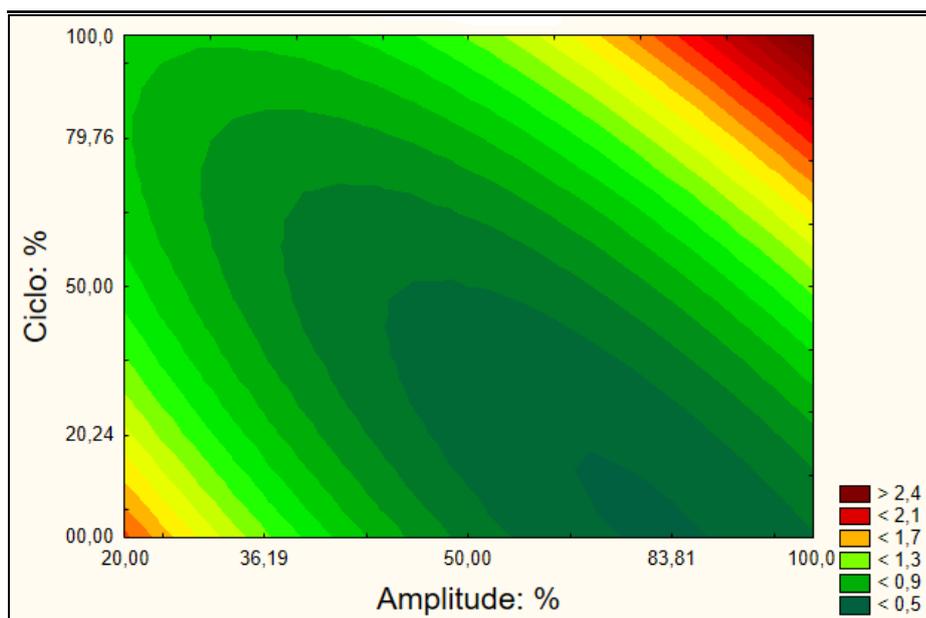
Por meio das Figuras 26 a 37 pode ser observado a formação de uma região ótima que pode ser adotada no processo entre os intervalos 83 a 100% para os ciclos de pulsação e para as amplitudes, nos quais foram obtidos os maiores valores das atividades de dissociação de precipitados nas amostras de petróleo P01.

Figura 26 – Superfície de resposta do delineamento fatorial 2^3 completo com uma repetição no ponto central e 17 ensaios da amostra P01 utilizando o hexano como floculante



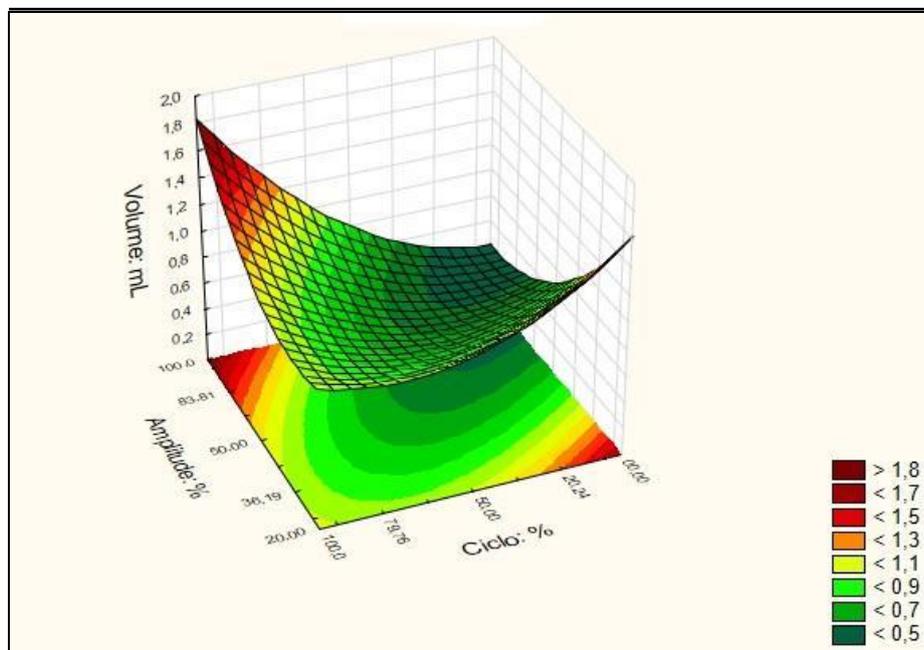
Fonte: Do autor.

Figura 27 – Curva de contorno do delineamento fatorial 2^3 completo com uma repetição no ponto central e 17 ensaios da amostra P01 utilizando o hexano como floculante



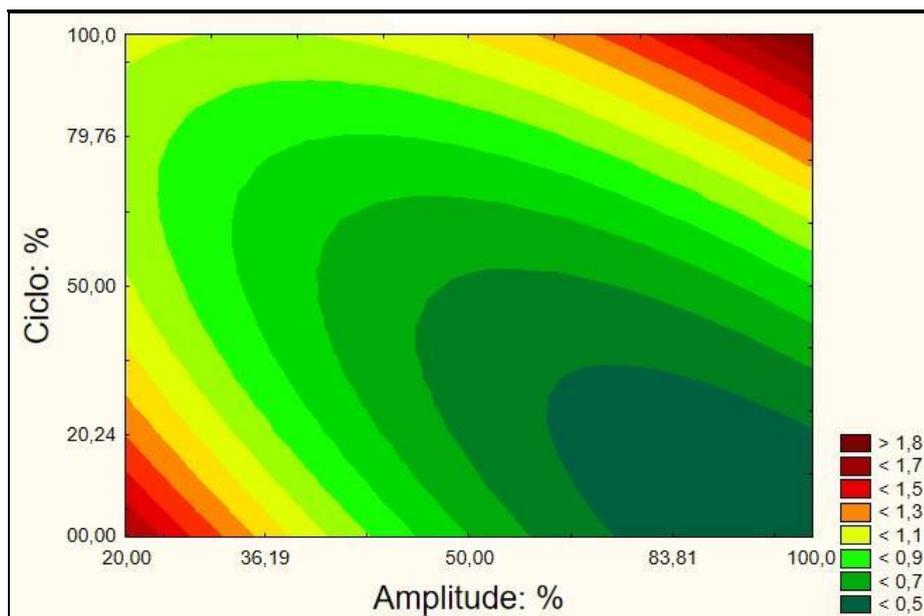
Fonte: Do autor.

Figura 28 - – Superfície de resposta do delineamento fatorial 2^3 completo com uma repetição no ponto central e 17 ensaios da amostra P02 utilizando o hexano como floculante



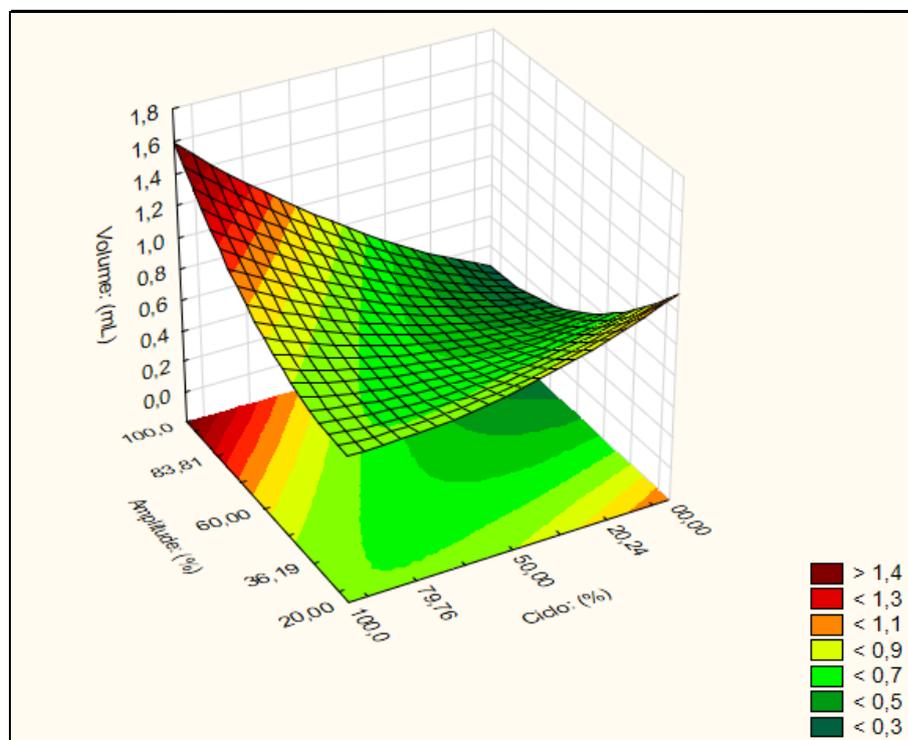
Fonte: Do autor.

Figura 29 – Curva de contorno do delineamento fatorial 2^3 completo com uma repetição no ponto central e 17 ensaios da amostra P02 utilizando o hexano como floculante



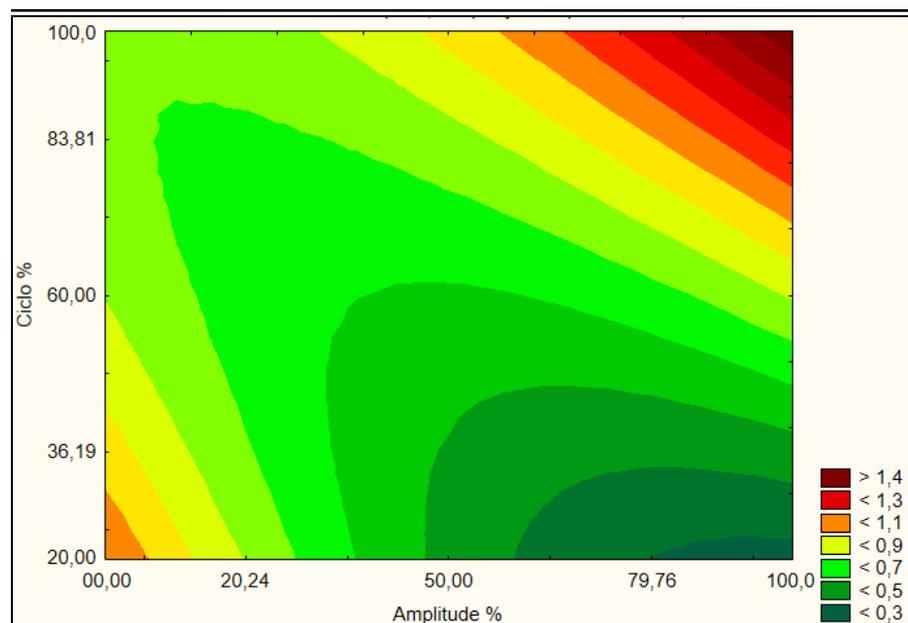
Fonte: Do autor.

Figura 30 – Superfície de resposta do delineamento fatorial 2^3 completo com uma repetição no ponto central e 17 ensaios da amostra P03 utilizando o hexano como floculante



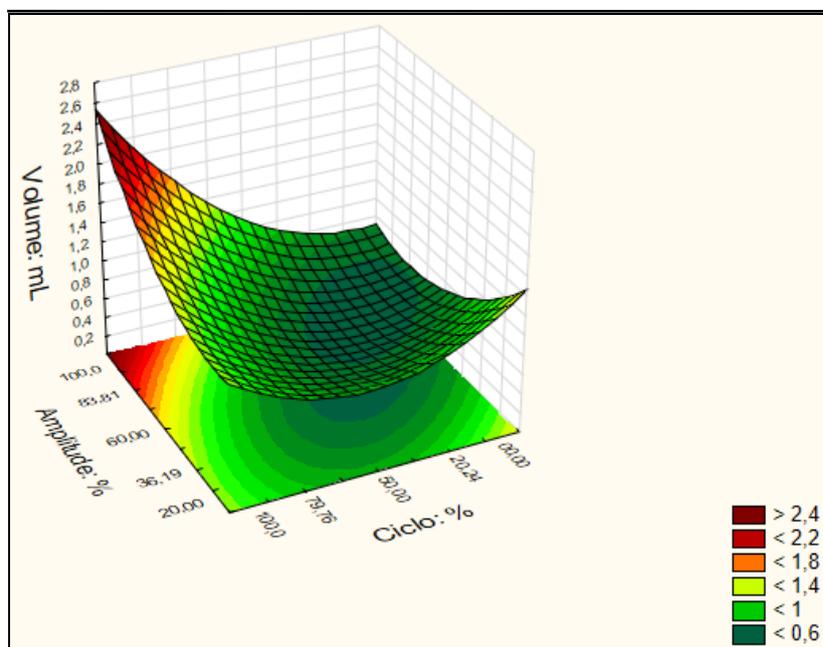
Fonte: Do autor.

Figura 31 – Curva de contorno do delineamento fatorial 2^3 completo com uma repetição no ponto central e 17 ensaios da amostra P03 utilizando o hexano como floculante



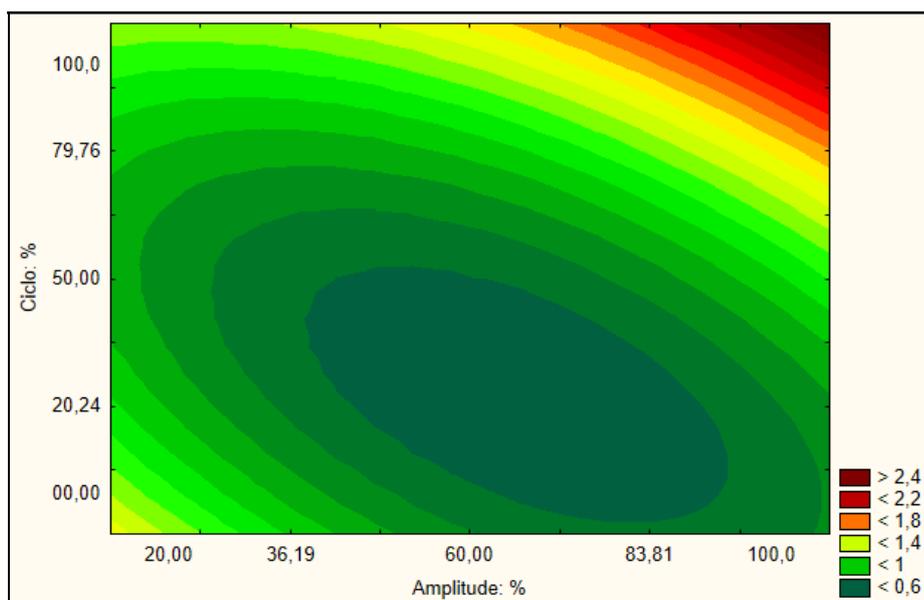
Fonte: Do autor.

Figura 32 – Superfície de resposta do delineamento fatorial 2^3 completo com uma repetição no ponto central e 17 ensaios da amostra P01 utilizando o n-heptano como floculante



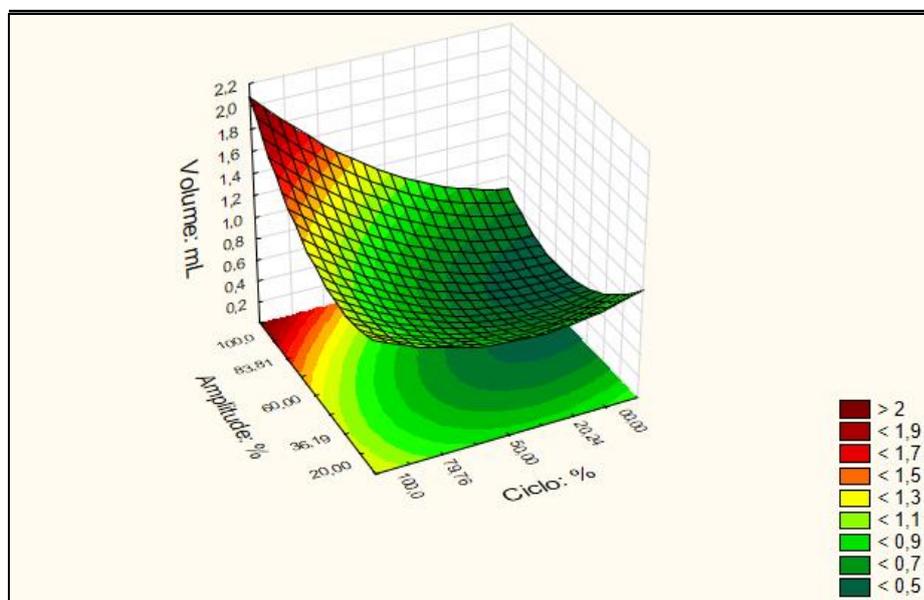
Fonte: Do autor.

Figura 33 – Curva de contorno do delineamento fatorial 2^3 completo com uma repetição no ponto central e 17 ensaios da amostra P01 utilizando o n-heptano como floculante



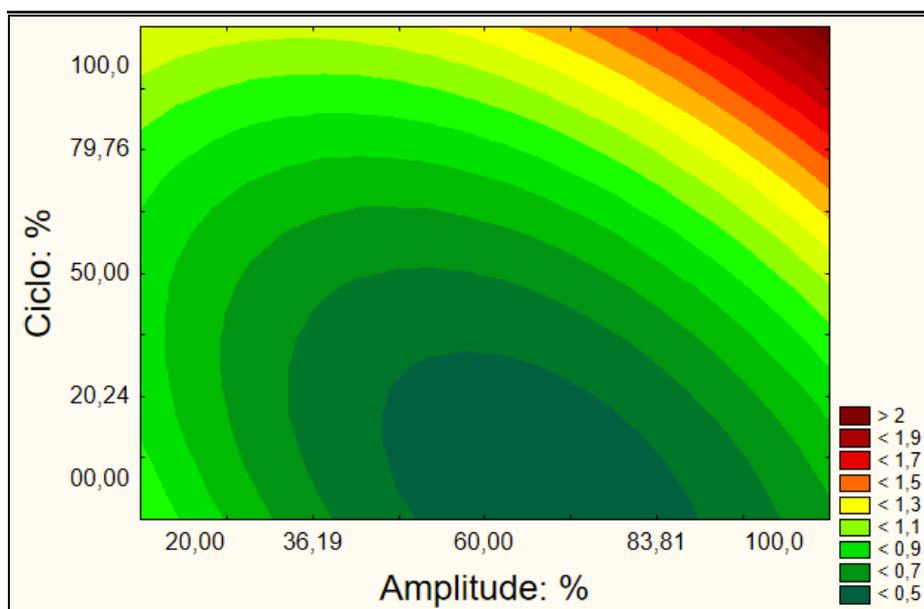
Fonte: Do autor.

Figura 34 – Superfície de resposta do delineamento fatorial 2^3 completo com uma repetição no ponto central e 17 ensaios da amostra P02 utilizando o n-heptano como floculante



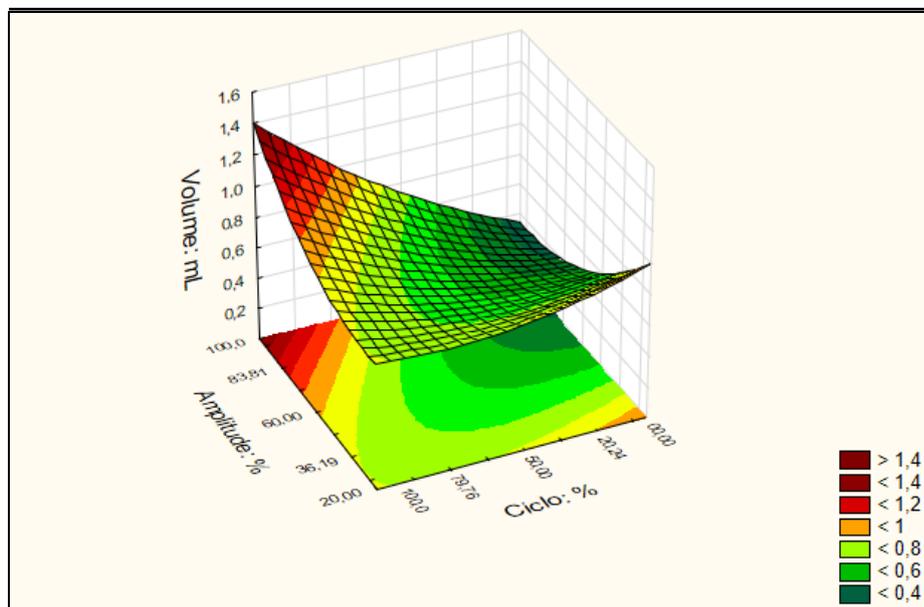
Fonte: Do autor.

Figura 35 – Curva de contorno do delineamento fatorial 2^3 completo com uma repetição no ponto central e 17 ensaios da amostra P02 utilizando o n-heptano como floculante



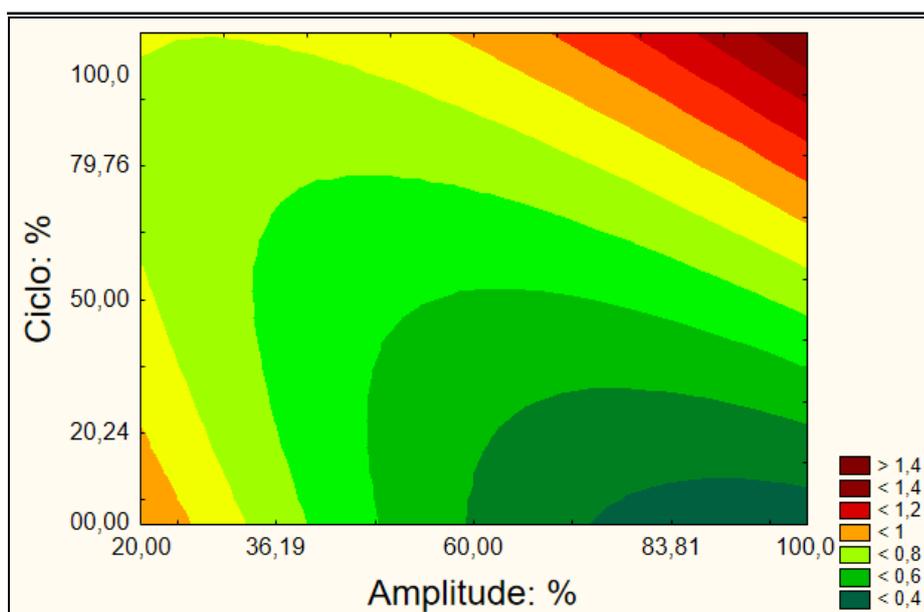
Fonte: Do autor.

Figura 36 – Superfície de resposta do delineamento fatorial 2^3 completo com uma repetição no ponto central e 17 ensaios da amostra P03 utilizando o n-heptano como floculante



Fonte: Do autor.

Figura 37 – Curva de contorno do delineamento fatorial 2^3 completo com uma repetição no ponto central e 17 ensaios da amostra P03 utilizando o n-heptano como floculante



Fonte: Do autor.

4.2.1 Efeito da amplitude

A amplitude do equipamento ultrassônico apresentou efeitos significativos na dissociação de asfaltenos, portanto influencia no processo. Em um estudo realizado por Kunaz e Wolfel (2014) foi comprovado que a amplitude tem efeitos positivos na purificação do material precipitado nas amostras de petróleo, mostrando que quanto maior a amplitude maior foi o grau de purificação. A importância da amplitude na dissociação de asfaltenos também foi evidenciada no trabalho feito por Gollapudi *et al.* (1994) em que a alta amplitude da radiação ultrassônica utilizada possibilitou no máximo de dissociação de asfaltenos nas amostras, o que comprova o modelo da Figura 26 a 37 gerados pelo planejamento experimental.

4.2.2 Efeito do ciclo de pulsação

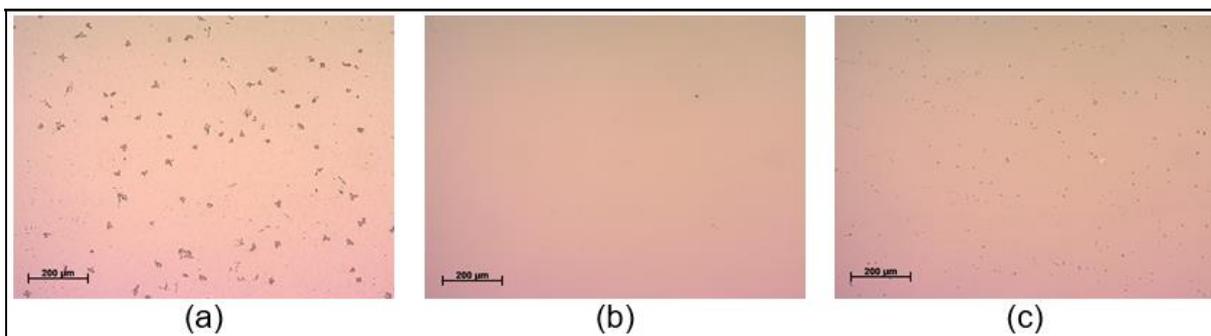
O ciclo de pulsação é uma variável importantíssima para a dissociação de asfaleno, seus valores de intermitência influenciaram na formação do material precipitado. Quanto maior foi a intermitência menor foi a eficiência do tratamento ultrassônico na purificação das amostras, o que pode ser evidenciado no ensaio 11 realizado nas amostras P01, P02 e P03. Dehshibi *et al.* (2018) utilizou o ciclo de intermitência em seu valor mínimo com o objetivo de reduzir a precipitação de asfaltenos nos reservatórios de petróleo e a dissociação dessas partículas e nas camadas de óleo no meio poroso. Kunaz e Wolfel (2014) e Gollapudi *et al.* (1994) também utilizaram o nível de intermitência em seu valor mínimo resultando no êxito dos experimentos realizados.

4.2.2 Efeito do tratamento ultrassônico no ponto ótimo utilizando a solução modelo

Foi realizado o tratamento ultrassônico na região do ponto ótimo com o equipamento programado a uma amplitude de 83,81%, um ciclo de intermitência de 79,76% a uma temperatura de 28,00°C para a solução modelo a concentração de 10% em massa. Os resultados das precipitações foram comparados podendo ser observado na Figura 38 e 39. A Figura 38 (a) representa a precipitação, feita sem o tratamento ultrassônico, na solução modelo com a adição 0,2ml do floculante

hexano, num intervalo de 3 minutos, até que se observasse o aparecimento de asfaltenos na amostra. Os asfaltenos foram precipitados após a adição de 0,8ml de flocculante. Posteriormente, o mesmo teste foi feito com a solução modelo, sendo que a amostra foi exposta ao tratamento ultrassônico. Nela foram adicionadas quantidades de 0,2ml do flocculante hexano, até que o volume de hexano se igualasse as mesmas condições que o ensaio anterior e a comparação pode ser observada na Figura 38 (b). O aparecimento dos primeiros precipitados na solução modelo pôde ser visto após a adição de 1,2ml de hexano e pode ser observado na Figura 38 (c)

Figura 38 – Amostras das soluções modelo com uma escala no canto inferior esquerdo de 200 μ m precipitadas com hexano

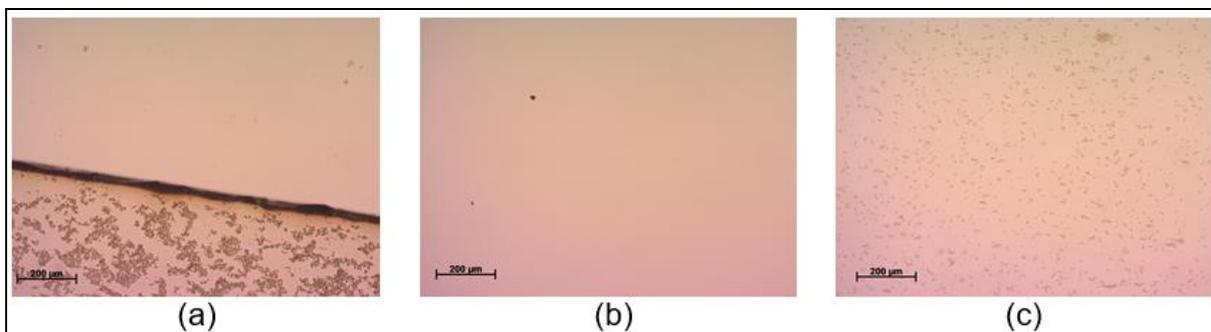


Fonte: Do autor.

- Legenda: a) Amostra da solução modelo sendo precipitada por 0,8mL de hexano sem o tratamento ultrassônico;
- b) Amostra da solução modelo com o tratamento ultrassônico com 0,8ml de hexano;
- c) Amostra da solução modelo sendo precipitada por 1,2mL de hexano com o tratamento ultrassônico.

Os mesmos ensaios foram feitos para a solução modelo com a adição de n-Heptano e os resultados podem ser vistos na Figura 39 (a), 39 (b) e 39 (c).

Figura 39 – Amostras das soluções modelo com uma escala no canto inferior esquerdo de 200 μ m precipitadas com n-heptano



Fonte: Do autor.

- Legenda: a) Amostra da solução modelo sendo precipitada por 0,6mL de n-heptano sem o tratamento ultrassônico;
- b) Amostra da solução modelo com o tratamento ultrassônico com 0,6ml de n-heptano;
- c) Amostra da solução modelo sendo precipitada por 1,0mL de n-heptano com o tratamento ultrassônico.

A Figura 38 a 39, mostram a comparação o teste de precipitação feito sem o tratamento ultrassônico e com o tratamento ultrassônico vistos no microscópio ótico com um aumento de 100x. Os asfaltenos precipitados possuem uma escala amostral de 200 μ m. Pode ser concluído, por meio das imagens que o tratamento ultrassônico na região ótima da reação possibilita a prevenção da precipitação de asfaltenos ou o retardo de sua formação.

5 CONCLUSÃO

Os experimentos realizados neste estudo, até então, demonstraram que a precipitação de asfaltenos, nas amostras de petróleo manuseadas, pode ser removida por meio de ondas ultrassônicas. É fundamental registrar que, nos testes de dissociação de asfaltenos os principais parâmetros que influenciaram no processo foram: o ciclo de intermitência e a amplitude utilizados pela sonda durante o tratamento. Existe outras intercorrências durante o processo que não foram devidamente pontuadas neste estudo, como, por exemplo, o tempo de sonificação utilizado no processo.

Inicialmente observou-se ser possível promover a precipitação dos asfaltenos com base em amostras brutas de petróleo apenas adicionando os flocculantes hexano e n-heptano, sendo que, dependendo do quantitativo de flocculante adicionado obteve-se um valor para mais ou para menos de asfaltenos, do qual a média de aparecimento dos precipitados teve um índice de precipitação de 0,6mL.

O planejamento experimental mostrou condições ideais de amplitude, ciclo de intermitência e de temperatura para que o aparecimento de asfaltenos fosse retardado nas amostras de petróleo, dado que, ao se programar o equipamento ultrassônico com uma amplitude de aproximadamente 85% da sua capacidade e um ciclo de intermitência próximo a 80%, as amostras apresentaram o melhor comportamento, gerando manifestação de asfaltenos à partir da adição de 1,2mL para flocculante n-heptano e 1,4mL de flocculante hexano. Os piores testes foram manifestados quando os valores de amplitude e ciclo de intermitência achavam-se em seus valores mínimos, gerando-se precipitados a partir de 0,4mL à 0,6mL de ambos os flocculantes.

Durante os experimentos, a alteração nos valores da variável temperatura não teve uma influência estatisticamente significativa durante o processo. Contudo, mais pesquisas são necessárias para que esta variável possa ser realmente reportada como pertinente ao processo, para tanto pode-se utilizar uma diferente escalabilidade, com valores discrepantes.

Corroborou-se a validade do experimento por intermédio da utilização da solução modelo, pois estas amostras continham apenas asfaltenos. Observou-se nestas amostras a redução da aparição de asfaltenos nas condições ideais propostas pelo planejamento experimental, qual seja, nas amostras com a solução

modelo sem o tratamento ultrassônico os asfaltenos foram precipitados pela adição de 0,8ml de hexano e 0,6ml de n-heptano, enquanto que, com o tratamento ultrassônico os asfaltenos precipitaram-se com quase o dobro desses valores por meio do uso dessas condições.

6 PESQUISAS PROPOSTAS

- a) Coletar amostras de asfaltenos para determinar quantitativamente a porcentagem de precipitados nas amostras de petróleo pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- b) Misturar as amostras de petróleo estudadas para obter o parâmetro de precipitação mais baixo;
- c) Avaliar o tempo como variável manipulada nos testes de precipitação de asfaltenos por meio de ondas ultrassônicas.

REFERÊNCIAS

- ABBASNEZHAD H, GRAY M, FOGHT JM. Influence of adhesion on aerobic biodegradation and bioremediation of liquid hydrocarbons. **Appl Microbiol Biotechnol** 92:653–675, 2011.
- ALI, L.H.; GHANNAM, K.A.; RAWI, J.M. Chemical structure of asphaltenes in heavy crude oils investigated by NMR. **Fuel**. v.69, p. 519-521, 1990.
- ALRASHIDI, Hessah; AFRA, Salar; NASR-EL-DIN, Hisham A. Application of natural fatty acids as asphaltenes solvents with inhibition and dispersion 2 effects: A mechanistic study. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 2019.
- ABRAMOV, O. V.; ABRAMOV, V. O.; MYASNIKOV, S. K.; MULLAKAEV, M. S. Extraction of bitumen, crude oil and its products from tar sand and contaminated sandy soil under effect of ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry, Moscow**, v. 16, p. 408-416. Out. 2008.
- ANDERSEN, S. I.; SPEIGHT, J. G. Thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 22, p. 53 – 66, 1999.
- ARAUJO, A. M. **Monitoramento de processos em tempo real via espectrofotometria no infravermelho próximo**. 2007. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes - Unit, Aracaju, 2007.
- ASKE, N. **Characterization of crude oil components, asphaltene aggregation and emulsion stability by means of near infrared spectroscopy and multivariate analysis**. Thesis (Doktor Ingenier). Norwegian University of Science and Technology. Department of Chemical Engineering. Trondheim, p 49, 2002.
- ALTGELT, K; BODUSZYNSKI, M. **Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions**. New York: Marcel Dekker Inc., 1994.
- AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **Standard terminology relating to petroleum, petroleum products and lubricants**. West Conshohocken, EUA: ASTM D4175, 2002.
- BARTH, T.; HOILAND, S.; FOTLAND, P.; ASKVIK, K.M.; MYKLEBUST, R.; ERSTAD, K. Relationship between the content of asphaltenes and bases in some crude oils. **Energy & Fuels**, v. 19, p. 1624-1630, 2005.
- BEHNAM TASHAYO, FARIBA ZAREI, HOUMAN ZARRABI, MILAD JANGHORBAN LARICHE, ALIREZA BAGHBAN. (2018). Utilization of RBF-ANN as a novel approach for estimation of asphaltene inhibition efficiency. **Petroleum science and technology**, 1-6.
- BJORNDALLEN, N.; ISLAM, M. R. The effect of microwave and ultrasonic irradiation on crude oil during production with a horizontal well. **Petroleum Science And Engineering**, Halifax, v. 43, p. 139-150, 200.

BRITO, Jeane Quelle Alves. **Obtenção de Biodiesel via Rota Ética Auxiliado por Ondas Ultrassônicas**. 2011. 79 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

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

CARVALHO, M. C. N.. **Estudo da interação asfalteno-inibidor de agregação por métodos de dinâmica molecular e funcional de densidade**. 2012. 134 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

CASTRO, A. K. **Parâmetros de Solubilidade de Hildebrand dos Petróleos e da Mistura Petróleo-Heptano no Limiar da Precipitação dos Asfaltenos Empregando Microscopia Ótica e Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR)**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2009.

CHANG, CHIA-LU; FOGLER, H. SCOTT. **Tabilization of Asphaltenes in Aliphatic Solvents Using Alkylbenzene-Derived Amphiphiles. 1. Effect of the Chemical Structure of Amphiphiles on Asphaltene Stabilization**. *Langmuir*, 1749–1757, 1994.

CHIA-LU CHANG, H. SCOTT FOGLER. (1996). **Peptization and coagulation of asphaltenes in apolar media using oil-soluble polymers**. *Fuel Science and Technology International*, 75-100.

CHIMIN, Roberta Quintino Frinhani. **Estudo da Evolução de Cloretos no Processo de Destilação de Petróleo**. Dissertação (Mestrado em Química). Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo- Vitória, 2013.

DE BOER, R. B., LEERLOOYER, K., EIGNER, M. R. P., AND VAN BERGEN, A. R. D. Screening of crude oils for asphalt precipitation: Theory, practice, and the selection of inhibitors. Paper No. SPE PF10. **SPE Production and Facilities** 10:55–61, 1995;

DEHSHIBI, Reza Rezaei; MOHEBBI, Ali; RIAZI, Masoud; NIAKOUSARI, Mehrdad. Experimental investigation on the effect of ultrasonic waves on reducing asphaltene deposition and improving oil recovery under temperature control. **Ultrasonics Sonochemistry** 45. 2018. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2018.03.023.

DEO, M. D.; OH, K.; RING, T. A., **Asphaltenes aggregation in organic solvents**. *Journal of Colloid and Interface Science*, p. 212-219, 271, 2004.

DICKIE, J.P; YEN, T.F. Macrostructures of asphaltic fractions by various instrumental methods. **Analytical Chemistry**. V. 39 (14), pp 1847–1852, 1967. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ac50157a057>.

FEUSTEL, M.; J. PADILLA; RICHARDS, G.: **Asphaltene Dispersants for the Improvements on Combustion. 2nd International Symposium on Colloidal Chemistry in Oil Production IS COP97**, Rio de Janeiro, 1997.

GARRETO, M. S. E., **Determinação do início de precipitação dos asfaltenos em petróleo brasileiros e implicações na estabilidade de misturas de petróleos**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Maranhão, - São Luís, 2006.

GOUAL, L.; SEDGHI, M.; ZENG, H. ; MOSTOWFI, F. ; MCFARLANE, R. ; MULLINS, O. C. On the formation and properties of asphaltene nanoaggregates and clusters by DC-conductivity and centrifugation. **Fuel**, v.90, p. 2480-2490, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2011.02.025>.

GRAY, M.R.; TYKWINSKI, R.R.; STRYKER, J.M.; TAN, X. Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltene. **Energy & Fuels**, v. 25, p. 3125-3134, 2011.

GROEZIN, H., MULLINS, O. Molecular Size and Structure of Asphaltene from Various Sources. **Energy & Fuels**, v 14 N°3; p 677-684, 2000;

HASHMI, FIROOZABADI A. Self-assembly of resins and asphaltene facilitates asphaltene dissolution by an organic acid. **J Colloid Interface Sci.**, 115-123, 2013.

KARAMBEIGI, Mohammad Ali, NIKAZAR, Manouchehr e KHARRAT, Riyaz. A novel approach for asphaltene inhibitor modeling. **Journal Petroleum Science and Technology**, Volume 34, 2016 - Issue 3. <https://doi.org/10.1080/10916466.2015.1136950>.

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

KUNANZ, Hartwig; WOLFEL, Sylvia. Scale Removal with Ultrasonic Waves. **SPE International Oilfield Scale Conference**, Aberdeen, United Kingdom, 2014.

KYEONGSEOK, O.; RING, T. A.; DEO, M. D. Asphaltene Aggregation in organic solvents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 271, p. 212-219, 2004.

LEON, V. Composición y Estructura de un Crudo Pesado. **Codicic**, v. 2, p. 36-45, 2000.

LI, S., LIU, C., QUE, G., LIANG, W., YAJIE, Z., Colloidal structures of three Chinese petroleum vacuum residues. **Fuel**, v. 75 n. 8, p. 1025-1029, 1996.

LIMA, V.de S. **Avaliação Da Influência Da Temperatura De Corte Sobre As Frações Asfálticas**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

LOBO, L. C., **Biodegradação Parcial de Asfaltenos por *Yarrowia lipolytica* como Estratégia de Agregação de Valor a Resíduos de Petróleo**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

LUIZ FERNANDO B. MOREIRA, GASPAR GONZÁLEZ, ELIZABETE F. LUCAS. (1998). Estudo da Interatividade entre Macromoléculas Asfálticas e Compostos Estabilizantes: LCC e Cardanol. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 46-54.

MILLIOLLI, V. S. **Avaliação da potencialidade da utilização de surfactantes na biorremediação de solo contaminado com hidrocarbonetos de petróleo**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2008.

MOFIDI, A.M.; EDALAT, M. A simplified thermodynamic modeling procedure for predicting asphaltene precipitation. **Fuel**, v. 85, p. 2616-2621, 2006.

MORAIS, Douglas; RODRIGUES, Daniel Lyra; POSSANI, Diego; CORREIA, FABIO CONTE. Ondas Ultrassônicas: teoria e aplicações industriais em ensaios não-destrutivos. **Revista Brasileira de Física Tecnológica Aplicada**, 2017.

MOURA, Lyzette Gonçalves de. **Precipitação de asfaltenos em petróleo induzida por n-alcenos na presença ou ausência de dióxido de carbono (CO₂)** - Campinas, sp: [s.n.] 2015.

MOSCOL, Cardenas; GIANFRANCO, Paul. **Biodegradación de hidrocarburos totales de petróleo por bioestimulación con Cachaza y Guano de Islas en suelos de la Refinería Conchan**. Petro Perú . Universidad César Vallejo. Lima-Peru, 2017.

MURGICH, J. RODRIGUEZ, J. ARAY, Y. Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins. **Energy & Fuels**, v10, p68-76, 1996.

MULLINS, O. C. The Modified Yen Model. **Energy & Fuels**. v. 24, p. 2179- 2207, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ef900975e>.

NETO, Dorval M. Coelho, **Estudo Reológico de Emulsões Água em Óleo de Petróleos Pesados**. Universidade Federal do Espírito Santo - Centro de Ciências Exatas Programa de Pós-graduação em Química. Vitória, 2017.

NEZHAD, E.R.; HEIDARIZADEH, F.; SAJJADIFAR, S.; ABBASI, Z. Dispersing of petroleum asphaltenes by acidic ionic liquid and determination by UV-visible spectroscopy. **Journal of Petroleum Engineering**, v. 2013.

OLIVEIRA, G. E., MANSUR, C. R. E., GONZÁLEZ, G., LUCAS, E. F. Avaliação da Estabilização de Macromoléculas Asfálticas por Compostos Alquilbenzênicos. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS*, 2., 2003 Rio de

Janeiro.

OVERFIELD, R.E., SHEU, E.Y., SINHA, S.K., LIANG, K.S. Study of Asphaltene Aggregation. **Fuel Science and Technology International**, v.7(5-6), p.611-624, 1989.

PAN, C.; GENG, A.; ZHONG, N.; LIU, J.; YU, L. Kerogen Pyrolysis in the Presence and Absence of Water and Minerals. **1. Gas Components. Energy & Fuels**, n. 22, p. 416–427, 2008.

PETERS, K.E.; WALTERS, C.C.; MOLDOWAN, J.M.. **The biomarker guide, biomarkers and isotopes in petroleum exploration and earth history**. v. 2. Cambridge university press, 2005.

PFEIFFER, J.Ph., SAAL, R.N.J. Asphaltic Bitumen as Colloid System. **Journal of Physical Chemistry**, v. 44, n. 2, p. 139-149, 1940.

PILLON, L.Z. Interfacial properties of petroleum products. **Boca Raton: Taylon & Francis**, 2008.

QUIRINO, Filipe Augusto Barral. **Simulação do processo de desasfaltação de petróleo pesado para obtenção de asfaltenos e óleo lubrificante**. Filipe Augusto Barral Quirino. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Ramírez, F.A.; Moralez, Y.R. **Island versus Archipelago Architecture for Asphaltenes: Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Dimer Theoretical Studies**. *Energy Fuels*, 27 (4), pp 1791–1808, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ef301522m>.

RIAZI, M. R. Characterization and Properties of Petroleum Fractions. **1ª Ed. Philadelphia: ASTM International**, 2005.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos: uma estratégia seqüencial de planejamentos**, Campinas, SP, Casa do Pão Editora, 2005.

SANTOS, Joselisse Soares de Carvalho. **Aplicação de Ultrassons no Deslocamento de Petróleo em Meio Poroso**. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2010.

SHEU, E.Y. e STORM, D.A. **Colloidal Properties of Asphaltenes in Organic Solvents, in Asphaltenes Fundamentals and Applications**. Sheu E.Y. and O.C. Mullins,eds, NY, Plenum Press,1-52, 1995.

SIESLER, H. W. Near-Infrared Spectroscopy Of Polymers, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 52, p. 113-129, 1991.

SILVA, F. B. **Extração, caracterização e estabilização de asfaltenos oriundos de petróleos médio, pesado e extrapesado**. 2013. 201 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de

Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

SILVA, Leydy Daiana Frazão da. **Aplicação da técnica FT-NIR no estudo do comportamento de frações pesadas do petróleo.** Universidade Federal do Maranhão. São Luiz, 2011.

SIMANZHENKOV, V.; IDEM, R. **Crude Oil Chemistry.** New York: Marcel Dekker, Inc, 2003.

SPEIGHT, J.G.; LONG, R.B. Concept of asphaltenes revisited. **Fuel Science & Technology International**, v.14, n.I-2, p.1-12, 1996.

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

SPEIGHT, J. G. **Handbook of Petroleum Product Analysis.** New Jersey: Editora Wiley-Interscience, 2002.

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

STORM, D. et al., Colloidal Nature of Vacuum Residue. **Fuel**, v. 70, p 779-782, 1991.

SZKLO, A. S. Fundamentos do refino de petróleo. **1ª Ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência**, 2005.

S. S. S. MARTINS, M. P. SILVA, M. O. AZEVEDO e V. P. SILVA. **Produção de petróleo e impactos ambientais: algumas considerações**, 2015. HOLOS, ISSN 1807 - 1600 DOI: 10.15628/holos.2015.2201.

SZYMULA, M. JANUSZ, W., JABLONSKI, J. **Electrochemical properties of asphaltene particles in aqueous solutions. Journal of Dispersion Science and Technology.** v. 21, p. 785–802, 2000.

TAVASSOLI, T. et al. Asphaltene biodegradation using microorganisms isolated from oil samples. **Fuel**, 2011, doi:10.1016/j.fuel.2011.10.021.

THOMAS, J. E. et al. **Fundamentos de engenharia de petróleo.** Rio de Janeiro: ed. Interciência, 2004.

TREJO, F.; ANCHEYTA, J., MORGAN, T. J.; HEROD, A., KANDIYOTI, R. Characterization of asphaltene from hydrotreated products by sec, LDMS, MALDI, NMR, and XRD. **Energy & Fuels**, 2007.

U.K. GOLLAPUDI, S.S. BANG, AND M.R. ISLAM. Ultrasonic Treatment for Removal of Asphaltene Deposits During Petroleum Production. **Symposium on Formation Damage Control held in Lafayette**, Louisiana, 7-10 February 1994.

ULLER, V.C. **Oportunidades e desafios da colocação de óleos brasileiros no mercado internacional: o refino e o mercado norte-americano de combustíveis.**

2007. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

WANG, X.; GU, Y. Characterization of precipitated asphaltenes and deasphalted oils of the medium crude oil-CO₂ and medium crude oil-n-pentane systems. **Energy & Fuels**, v. 25, p. 5232-5241, 2011.

WIEHE, I.A.; LIANG, K.S. Asphaltene, resins, and other petroleum macromolecules. **Fluid Phase Equilibria**, v. 117, p. 201-210, 1996.

WINTER, A. **Caracterização de Frações Ultra-Pesadas de Petróleo Nacional por meio do Processo de Destilação Molecular**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2007.

YEN, T.F., WU, W.H., and CHILINGAR, G.V. A Study of the Structure of Petroleum Asphaltenes and Related Substances by Proton Nuclear Magnetic Resonance. *Energy Source*, v.7, n.3, p.275-304, 1984. YEN, T.F. The Colloidal Aspect of a Macrostructure of Petroleum Asphalt. **Fuel Science and Technology International**, p.723-733, 1992.