

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RUBIA MARTIGNAGO MARIATH

**ANÁLISE DO PROCESSO DE AGREGAÇÃO DOS ASFALTENOS E SUAS
FRAÇÕES E APLICAÇÃO DE INIBIDORES PARA CONTROLE DE
PRECIPITAÇÃO.**

CURITIBA

2017

RUBIA MARTIGNAGO MARIATH

**ANÁLISE DO PROCESSO DE AGREGAÇÃO DOS ASFALTENOS E SUAS
FRAÇÕES E APLICAÇÃO DE INIBIDORES PARA CONTROLE DE
PRECIPITAÇÃO.**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutor. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto
Co-orientador: Prof^a. Dra. Agnes de Paula Scheer

CURITIBA

2017

M333a

Mariath, Rubia Martignago

Análise do processo de agregação dos asfaltenos e suas frações e aplicação de inibidores para controle de precipitação / Rubia Martignago Mariath. – Curitiba, 2017. 122 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2017.

Orientador: Carlos Itsuo

Yamamoto. Coorientadora:

Agnes de Paula Scheer.

1. Asfaltenos. 2. Petróleo bruto. 3. Inibidor de precipitação de asfaltenos. 4. Fracionamento de asfaltenos. I. Universidade Federal do Paraná. II. Yamamoto, Carlos Itsuo. III. Scheer, Agnes de Paula. IV. Título.

CDD: 620.118




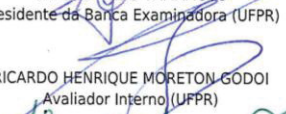
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor CIÊNCIAS EXATAS
Programa de Pós Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS
Código CAPES: 40001016033P9


TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Tese de Doutorado de **RUBIA MARTIGNAGO MARIATH**, intitulada: "**ANÁLISE DO PROCESSO DE AGREGAÇÃO DOS ASFALTENOS E SUAS FRAÇÕES E APLICAÇÃO DE INIBIDORES PARA CONTROLE DE PRECIPITAÇÃO**", após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.
A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.


CURITIBA, 24 de Novembro de 2017.


CARLOS TSUO YAMAMOTO
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


RICARDO HENRIQUE MORETON GODOI
Avaliador Interno (UFPR)


ALEXANDRE FERREIRA SANTOS
Avaliador Externo (UFPR)


WANDERSON ROMÃO
Avaliador Externo (IFES)


FERNANDO APARECIDO SIGOLI
Avaliador Externo (UNICAMP)

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente todo o apoio que recebi até chegar na conclusão do meu trabalho, esta trajetória não foi fácil, mas todos aqueles que diretamente estiveram ao meu lado foram muito importantes para que eu pudesse vencer este desafio.

Em especial gostaria de agradecer ao meu marido Lucas pela compreensão e apoio durante as madrugadas em claro, finais de semana trabalhando e viagens para conseguir fechar as análises. Sempre me mostrando que era capaz de conseguir realizar este trabalho.

Aos meus pais, pelo apoio em toda a minha vida, pelos conselhos que tu me deste pai para conseguir realizar minhas tarefas, pela disponibilidade em me ouvir somente para que eu pudesse desabafar, e todo o carinho de sempre.

Ao professor Johan Sjöblom e ao Sebastien Simon por me receberem em seu laboratório na Noruega e me permitirem finalizar minhas análises.

A todos os alunos e funcionários do Laboratório Ugelstad pela recepção e apoio durante a minha estadia.

Aos professor da UFPR que disponibilizaram seus laboratórios para a realização de algumas análises.

Aos meus orientadores, professor Carlos Itsuo Yamamoto e professora Agnes de Paula Scheer pelas orientações e apoio durante meu trabalho.

Aos meus colegas e amigos do Lacaut, pelos almoços, companhia, auxílio nas discussões dos resultados e por todo o apoio nas demais atividades.

A Capes pelo apoio financeiro.

RESUMO

Os asfaltenos estão entre os grandes responsáveis pelos problemas de incrustações durante a extração, transporte e processamento do petróleo, ocasionando redução do fluxo de produção, sedimentação e até mesmo corrosão. Sua estrutura complexa possui partes poliaromáticas ligadas a cadeias alifáticas, que facilitam o processo de auto agregação, devido à grande presença de áreas ativas na sua estrutura. Como a composição dos asfaltenos pode alterar conforme a região de exploração do petróleo, o arranjo das cadeias pode apresentar variações. Para que esta estrutura seja melhor investigada realizou-se o fracionamento dos asfaltenos, provenientes de três diferentes petróleos, através de coluna de leito fixo preenchida com sílica. Três frações foram obtidas, e através das análises de difração de raio X (DRX), pode-se verificar que a Fração 3 (irreversivelmente adsorvida) apresentou maior polaridade e maior número de camadas aromáticas. O asfalteno PB e as suas frações 1 e 3 apresentaram estruturas mais cristalinas, assim como a Fração 3 do asfalteno PN1, segundo a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Através da interação dos asfaltenos com uma solução aquosa salina, simulando a água de produção introduzida nos reservatórios, foi possível identificar que a fração 3, a qual apresentou mais compostos polares na sua composição e uma tendência a possuir maior número de camadas aromáticas, obteve uma maior interação com o meio aquoso, com exceção da Fração 3 do asfalteno PN2. Porém, ao realizar o estudo do processo de agregação dos asfaltenos, as frações 3 para os três tipos de asfaltenos estudados apresentaram a maior facilidade em agregar, tendo o início desse processo com apenas a adição de 39% em volume de heptano na solução. Além disso, as ligações entre os agregados dessas frações são fortes o suficiente para que o processo de dissociação não seja identificado através da titulometria calorimétrica isotérmica (ITC). Com a intenção de controlar esse processo de agregação, aplicou-se um inibidor formado a partir de uma amina básica derivada de ácidos graxos. A interação do inibidor se mostrou mais eficaz com a fração 3 devido a maior polaridade dessa fração, o que gera mais áreas ativas em suas cadeias. Através da utilização do inibidor, foi possível aumentar a interação com a solução aquosa, adiando a formação de multicamadas na interface, e assim o processo de precipitação dos asfaltenos foi controlado por mais tempo.

Palavras-chave: Asfaltenos. Fracionamento. Agregação. Inibidor. Processo de Dissociação.

ABSTRACT

Asphaltenes are one of the major cause of problems during the extraction, transportation, and processing of crude oil, resulting in the reduced production flow, sedimentation and even corrosion. Its complex structure has polyaromatic parts attached to aliphatic chains, which facilitate self-aggregation process, due to a large presence of active areas in its structure. As the composition of the asphaltenes may change according to crude oil exploration region, the arrangement of the chains could present differences. Therefore, to investigate this structure better, a fractionation of these asphaltenes was carried out through a fixed bed column filled with silica. Three fractions were obtained, and X-ray diffraction (XRD) analysis showed that Fraction 3 (irreversibly adsorbed) had higher polarity and a greater number of aromatic layers, between 5 (for asphaltenes PN1) and 6 layers (for asphaltenes PB and PN2). Asphaltenes PB and its fractions 1 and 3 showed more crystalline structures, as well as Fraction 3 of asphaltene PN1, according to differential scanning calorimetry (DSC) technique. Through the interaction of the asphaltenes with an aqueous solution, simulating the water of production in the reservoirs, it was possible to identify that fraction 3, which presented more polar compounds in its composition and a tendency to have a higher aromaticity, has a higher interaction with the aqueous solution, with the exception of Fraction 3 of asphaltene PN2. However, when studying the aggregation process of asphaltenes and their fractions, the fractions 3 for the three types of asphaltenes studied, presented the greatest tendency to aggregate, beginning with the addition of 39% of heptane in the solution. In addition, the bonds between the aggregates of these fractions are strong enough to hinder the identification of the dissociation process by isothermal calorimetric titration (ITC). In order to control this aggregation process, an inhibitor formed from a basic amine derived from fatty acids was applied. The interaction of the inhibitor proved to be more efficient with fraction 3 due to the greater polarity and aromaticity of this fraction, which generates more active areas in its chains. By using the inhibitor, it was possible to increase the interaction with the aqueous solution, postponing the multilayer formation at the interface, and because of this the asphaltenes precipitation process was controlled for a longer period of time.

Keywords: Asphaltenes. Fractionation. Aggregation. Inhibitor. Dissociation process.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ESQUEMA DE UMA TORRE DE PERFURAÇÃO UTILIZANDO O MÉTODO ROTATIVO.	19
FIGURA 2 – DEPOSIÇÃO E INCRUSTAÇÃO DE ASFALTENOS AO LONGO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO E ARMAZENAMENTO DO PETRÓLEO.....	21
FIGURA 3 – LOCAIS ONDE PODE OCORRER DEPOSIÇÃO DE ASFALTENO DURANTE O PROCESSAMENTO E REFINO DO PETRÓLEO.....	22
FIGURA 4 - ESQUEMA GERAL DO FRACIONAMENTO DO PETRÓLEO PELO MÉTODO SARA.	24
FIGURA 5 - ESTRUTURA DE CONTINENTE (A) E ESTRUTURA DE ARQUIPÉLAGO (B) DOS ASFALTENOS.	26
FIGURA 6 - MODELOS DAS POSSÍVEIS ESTRUTURAS DOS ASFALTENOS, ONDE AS SIGLAS REPRESENTAM OS GRUPOS PRINCIPAIS PRESENTES EM CADA ESTRUTURA, COMO: C5 PE PARA ÁCIDO HEXANÓICO, PAP PARA FENILALANINE, TP PARA TRIPTOFANO, E BISA PARA PERILENO.....	26
FIGURA 7 – ESQUEMA DO EQUIPAMENTO DSC.....	30
FIGURA 8 – CURVA DA TAXA DE CALOR PELA VARIAÇÃO DE TEMPERATURA ATRAVÉS DA TÉCNICA DE DSC.....	31
FIGURA 9 – TERMOGRAMA DO DSC PARA OS COMPOSTOS PARAFÍNICOS PARA 3 AMOSTRAS DE PETRÓLEOS, CONTENDO 0,6% MÁSSICA (1 – CÍRCULO CHEIO), 1,4% MÁSSICA (2 - TRIÂNGULOS) E 1,8% MÁSSICA (3 – LINHA CONTÍNUA) DE ASFALTENOS.....	32
FIGURA 10 – TERMOGRAMA DE DSC COM A PRESENÇA DE TRANSIÇÃO VÍTREA DOS ASFALTENOS.....	32
FIGURA 11 – PICO EXOTÉRMICO PARA A MISTURA DE UM SOLVENTE N-ALCANO E ASFALTENO.....	33
FIGURA 12 – ESTRUTURA DE UM TITULADOR CALORIMÉTRICO ISOTÉRMICO (ITC).....	34
FIGURA 13 - TAXA DE CALOR DA TITULAÇÃO DOS ASFALTENOS EM XILENO..	35
FIGURA 14 - QUANTIDADE DE CALOR EM RELAÇÃO ÀS CONCENTRAÇÕES DE ASFALTENOS EM XILENO COM O MODELO DE DÍMERO.....	36
FIGURA 15 – ESTRUTURA QUÍMICA DOS INIBIDORES (A) NONILFENOL NP, (B) DODECIL RESORCINOL DR E (C) ÁCIDO DODECILBENZENO SULFÔNICO DBSA.....	37
FIGURA 16 - TITULAÇÃO DO PIRENO EM TOLUENO NA CONCENTRAÇÃO DE 20 G/L. GRÁFICO SUPERIOR ILUSTRA O CALOR GERADO EM CADA INJEÇÃO, E O GRÁFICO INFERIOR MOSTRA O VALOR DE CADA PICO INTEGRADO..	39
FIGURA 17 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS DO PETRÓLEO.....	43
FIGURA 18 - PROCEDIMENTO DE FRACIONAMENTO DOS ASFALTENOS.....	45
FIGURA 19 – ESTÉREO MICROSCÓPIO LEICA, MODELO M165 FC.....	46
FIGURA 20 – MICROSCÓPIO LEICA, MODELO DMR.....	47
FIGURA 21 – LEI DE BRAGG PARA MOSTRAR O EFEITO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X AO ATINGIR UM OBJETO.....	47
FIGURA 22 – VISTA TRANSVERSAL DE UM MODELO DE ASFALTENO. AS LINHAS RETAS CORRESPONDEM AO ANÉIS AROMÁTICOS CONDENSADOS, E AS PARTES EM ZIG-ZAG CORRESPONDEM AS CADEIAS ALIFÁTICAS OU OS ANÉIS NAFTÊNICOS.....	48

FIGURA 23 – MODELO DE DIFRATOGRAMA OBTIDO ATRAVÉS DA TÉCNICA DE DRX.....	49
FIGURA 24 - EQUIPAMENTO NANO ITC DE VOLUME PADRÃO, DA MARCA TA INSTRUMENTS.	52
FIGURA 25 – TENSÍOMETRO PAT-1 DA MARCA SINTERFACE TECHNOLOGIES.	52
FIGURA 26 – ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DO TENSÍOMETRO PAT-1 DE GOTA PENDENTE COM SERINGA EM FORMA DE U, DA MARCA SINTERFACE TECHNOLOGIES.....	53
FIGURA 27 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DE ASFALTENOS EM TOLUENO UTILIZANDO O ESPECTRÔMETRO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA, COM MODELO LINEAR APLICADO PARA A CURVA.	56
FIGURA 28 - VERIFICAÇÃO DA MÁXIMA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE ASFALTENO PELA SÍLICA ATRAVÉS DA ESPECTROMETRIA NA REGIÃO DO UV VISÍVEL.....	57
FIGURA 29 – MICROSCOPIA ÓPTICA DE ESTÉREO MICROSCÓPIO, COM UMA AMPLIAÇÃO EM 16X DO (A) ASFALTENO PB, E SUAS (B) FRAÇÃO 1(NÃO ADSORVIDA), (C) FRAÇÃO 2 (ADSORVIDA), E (D) FRAÇÃO 3 (IRREV. ADSORVIDA).....	60
FIGURA 30 – MICROSCOPIA ÓPTICA DE ESTÉREO MICROSCÓPIO, COM UMA AMPLIAÇÃO EM 16X DO (A) ASFALTENO PN1, E SUAS (B) FRAÇÃO 1 (NÃO ADSORVIDA), (C) FRAÇÃO 2 (ADSORVIDA), E (D) FRAÇÃO 3 (IRREV. ADSORVIDA).....	61
FIGURA 31 – MICROSCOPIA ÓPTICA DE ESTÉREO MICROSCÓPIO COM UMA AMPLIAÇÃO EM 16X DO (A) ASFALTENO PN2, E SUAS (B) FRAÇÃO 1 (NÃO ADSORVIDA), (C) FRAÇÃO 2 (ADSORVIDA), E (D) FRAÇÃO 3 (IRREV. ADSORVIDA).....	62
FIGURA 32 – DIFRATOGRAMA, OBTIDO PELA ANÁLISE DE DRX, DO ASFALTENO PB E SUAS FRAÇÕES EM RELAÇÃO AO ÂNGULO DE INCIDÊNCIA NA AMOSTRA COM A INTENSIDADE APÓS A DIFRAÇÃO.	63
FIGURA 33 – DIFRATOGRAMA, OBTIDO PELA ANÁLISE DE DRX, DO ASFALTENO PN1 E SUAS FRAÇÕES EM RELAÇÃO AO ÂNGULO DE INCIDÊNCIA NA AMOSTRA COM A INTENSIDADE APÓS A DIFRAÇÃO.	65
FIGURA 34 – DIFRATOGRAMA, OBTIDO PELA ANÁLISE DE DRX, DO ASFALTENO PN1 E SUAS FRAÇÕES EM RELAÇÃO AO ÂNGULO DE INCIDÊNCIA NA AMOSTRA COM A INTENSIDADE APÓS A DIFRAÇÃO.	67
FIGURA 35 - ESPECTROS DE FTIR PARA OS ASFALTENO PB E SUAS FRAÇÕES, FRAÇÃO 1 (NÃO ADSORVIDA), FRAÇÃO 2 (ADSORVIDA) E FRAÇÃO 3 (IRREV. ADSORVIDA).....	69
FIGURA 36 - ESPECTROS DE FTIR PARA OS ASFALTENO PN1 E SUAS FRAÇÕES, FRAÇÃO 1 (NÃO ADSORVIDA), FRAÇÃO 2 (ADSORVIDA) E FRAÇÃO 3 (IRREV. ADSORVIDA).....	70
FIGURA 37 - ESPECTROS DE FTIR PARA OS ASFALTENO PN2 E SUAS FRAÇÕES, FRAÇÃO 1 (NÃO ADSORVIDA), FRAÇÃO 2 (ADSORVIDA) E FRAÇÃO 3 (IRREV. ADSORVIDA).....	71
FIGURA 38 – CURVA DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO NO DSC DO ASFALTENO PB, FRAÇÃO 1, 2 E 3.	72
FIGURA 39 – CURVA DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO NO DSC DO ASFALTENO PN1, FRAÇÃO 1, 2 E 3.	73

FIGURA 40 – CURVA DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO NO DSC DO ASFALTENO PN2, FRAÇÃO 1, 2 E 3.	75
FIGURA 41 – FOTOMICROGRAFIAS DO (A) ASFALTENO PB, (B) FRAÇÃO 1 PB, (C) FRAÇÃO 2 PB E (D) FRAÇÃO 3 PB EM SOLUÇÃO (10 G/L) UTILIZANDO O MICROSCOPIO DE LUZ TRANSMITIDA COM AUMENTO DE 10X.	76
FIGURA 42 – FOTOMICROGRAFIAS DA (A) FRAÇÃO 3 DO ASFALTENO PN1 E DA (B) FRAÇÃO 3 DO ASFALTENO PN2 EM SOLUÇÃO (10 G/L) UTILIZANDO O MICROSCOPIO DE LUZ TRANSMITIDA COM AUMENTO DE 10X.	77
FIGURA 43 - CURVA DA TAXA DE CALOR POR INJEÇÃO REALIZADA PARA O ASFALTENO PB NO ITC.....	79
FIGURA 44 - CURVA INTEGRADA DO ΔH POR INJEÇÃO PELA RAZÃO MOLAR DA SOLUÇÃO DE 10 G/L DE ASFALTENO INJETADO PELA QUANTIDADE PRESENTE NA CÉLULA, PARA O ASFALTENO PB. MODELO DE DÍMERO APLICADO, ILUSTRADO PELAS LINHAS CONTÍNUAS EM CADA AMOSTRA.	79
FIGURA 45 - CURVA INTEGRADA DO ΔH POR INJEÇÃO PELA RAZÃO MOLAR DA SOLUÇÃO DE 10 G/L DE ASFALTENO INJETADO PELA QUANTIDADE PRESENTE NA CÉLULA, PARA O ASFALTENO PN1, FRAÇÃO 1, FRAÇÃO 2 E FRAÇÃO 3. MODELO DE DÍMERO APLICADO, ILUSTRADO PELAS LINHAS CONTÍNUAS EM CADA AMOSTRA.	81
FIGURA 46 - CURVA INTEGRADA DO ΔH POR INJEÇÃO PELA RAZÃO MOLAR DA SOLUÇÃO DE 10 G/L DE ASFALTENO INJETADO PELA QUANTIDADE PRESENTE NA CÉLULA, PARA O ASFALTENO PN2, FRAÇÃO 1, FRAÇÃO 2 E FRAÇÃO 3. MODELO DE DÍMERO APLICADO, ILUSTRADO PELAS LINHAS CONTÍNUAS EM CADA AMOSTRA.	83
FIGURA 47 – TENSÃO INTERFACIAL (IFT) EM RELAÇÃO AO TEMPO DO ASFALTENO PB E AS SUAS FRAÇÕES 1, 2 E 3 MEDIDAS EM SOLUÇÃO SALINA (3,5% DE NaCl).	84
FIGURA 48 – TENSÃO INTERFACIAL (IFT) EM RELAÇÃO A RAIZ QUADRADA DO TEMPO PARA O ASFALTENO PB E AS SUAS FRAÇÕES 1, 2 E 3 MEDIDAS EM SOLUÇÃO SALINA (3,5% DE NaCl).	85
FIGURA 49 – TENSÃO INTERFACIAL (IFT) EM RELAÇÃO A RAIZ QUADRADA DO TEMPO PARA O ASFALTENO PN1 E AS SUAS FRAÇÕES 1, 2 E 3 MEDIDAS EM SOLUÇÃO SALINA (3,5% DE NaCl).	86
FIGURA 50 – TENSÃO INTERFACIAL (IFT) EM RELAÇÃO A RAIZ QUADRADA DO TEMPO PARA O ASFALTENO PN2 E AS SUAS FRAÇÕES 1, 2 E 3 MEDIDAS EM SOLUÇÃO SALINA (3,5% DE NaCl).	86
FIGURA 51 – CURVA DE DLS DO RAIOS HIDRODINÂMICO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA OS ASFALTENOS BRUTOS PB, PN1 E PN2 EM SOLUÇÃO DE 65% DE HEPTANO EM TOLUENO (HEPTOL).	88
FIGURA 52 – CURVA DE DLS DO RAIOS HIDRODINÂMICO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA AS FRAÇÕES 1, 2 E 3 DO ASFALTENOS PB COM VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE HEPTANO EM TOLUENO (HEPTOL) ADICIONADO.	89
FIGURA 53 – CURVA DE DLS DO RAIOS HIDRODINÂMICO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA AS FRAÇÕES 1, 2 E 3 DO ASFALTENOS PN1 COM VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE HEPTANO EM TOLUENO (HEPTOL) ADICIONADO.	91
FIGURA 55 – APRESENTAÇÃO DAS CONTRIBUIÇÕES DOS PROCESOS QUE OCORREM QUANDO O INIBIDOR É INJETADO NA SOLUÇÃO DE ASFALTENO PB: O CALOR TOTAL DA INJEÇÃO DA SOLUÇÃO DE INIBIDOR NA SOLUÇÃO DE ASFALTENO (AZUL), O CALOR DA INJEÇÃO DA SOLUÇÃO DE	

ASFALTENO EM XILENO (LARANJA), O CALOR GERADO PELA INJEÇÃO DA SOLUÇÃO DE INIBIDOR EM XILENO (VERDE) E O CALOR DA INTERAÇÃO REAL DA INJEÇÃO DO INIBIDOR NA SOLUÇÃO DE ASFALTENO (PRETO)..	93
FIGURA 56 – CALOR DE INTERAÇÃO ENTRE O INIBIDOR E O ASFALTENO BRUTO PB EM RELAÇÃO A RAZÃO MOLAR DA QUANTIDADE INJETADA DE INIBIDOR PELA QUANTIDADE DE ASFALTENO PRESENTES NA CÉLULA DO ITC.	94
FIGURA 57 – CALOR DE INTERAÇÃO ENTRE O INIBIDOR E: O ASFALTENO BRUTO PB (PRETO), A FRAÇÃO 1 (F1 ASF.PB – AZUL), A FRAÇÃO 2 (F2 ASF.PB – VERDE) E A FRAÇÃO 3 (F3 ASF.PB – ROSA), EM RELAÇÃO A RAZÃO MOLAR DA QUANTIDADE INJETADA DE INIBIDOR PELA QUANTIDADE DE ASFALTENO PRESENTES NA CÉLULA DO ITC.	95
FIGURA 58 – APRESENTAÇÃO DAS CONTRIBUIÇÕES DOS PROCESOS QUE OCORREM QUANDO O INIBIDOR É INJETADO NA SOLUÇÃO DE ASFALTENO PN1: O CALOR TOTAL DA INJEÇÃO DA SOLUÇÃO DE INIBIDOR NA SOLUÇÃO DE ASFALTENO (AZUL), O CALOR DA INJEÇÃO DA SOLUÇÃO DE ASFALTENO EM XILENO (LARANJA), O CALOR GERADO PELA INJEÇÃO DA SOLUÇÃO DE INIBIDOR EM XILENO (VERDE) E O CALOR DA INTERAÇÃO REAL DA INJEÇÃO DO INIBIDOR NA SOLUÇÃO DE ASFALTENO (PRETO)..	95
FIGURA 59 – CALOR DE INTERAÇÃO ENTRE O INIBIDOR E: O ASFALTENO BRUTO PN1 (PRETO), A FRAÇÃO 1 (F1 ASF.PN1 – AZUL), A FRAÇÃO 2 (F2 ASF.PN1 – VERDE) E A FRAÇÃO 3 (F3 ASF.PN1 – ROSA), EM RELAÇÃO A RAZÃO MOLAR DA QUANTIDADE INJETADA DE INIBIDOR PELA QUANTIDADE DE ASFALTENO PRESENTES NA CÉLULA DO ITC.	96
FIGURA 60 – APRESENTAÇÃO DAS CONTRIBUIÇÕES DOS PROCESOS QUE OCORREM QUANDO O INIBIDOR É INJETADO NA SOLUÇÃO DE ASFALTENO PN2: O CALOR TOTAL DA INJEÇÃO DA SOLUÇÃO DE INIBIDOR NA SOLUÇÃO DE ASFALTENO (AZUL), O CALOR DA INJEÇÃO DA SOLUÇÃO DE ASFALTENO EM XILENO (LARANJA), O CALOR GERADO PELA INJEÇÃO DA SOLUÇÃO DE INIBIDOR EM XILENO (VERDE) E O CALOR DA INTERAÇÃO REAL DA INJEÇÃO DO INIBIDOR NA SOLUÇÃO DE ASFALTENO (PRETO)..	97
FIGURA 61 – CALOR DE INTERAÇÃO ENTRE O INIBIDOR E: O ASFALTENO BRUTO PN2 (PRETO), A FRAÇÃO 1 (F1 ASF.PN2 – AZUL), A FRAÇÃO 2 (F2 ASF.PN2 – VERDE) E A FRAÇÃO 3 (F3 ASF.PN2 – ROSA), EM RELAÇÃO A RAZÃO MOLAR DA QUANTIDADE INJETADA DE INIBIDOR PELA QUANTIDADE DE ASFALTENO PRESENTES NA CÉLULA DO ITC.	98
FIGURA 62 - TENSÃO INTERFACIAL (IFT) ENTRE O ASFALTENO PB BRUTO (CINZA), O ASFALTENO PB COM 10 PPM DE SOLUÇÃO DE INIBIDOR (PRETO) E O INIBIDOR (VERDE) COM A SOLUÇÃO SALINA (3,5% DE NA ₂ CO ₃) EM FUNÇÃO DO TEMPO (EM SEGUNDOS).....	100
FIGURA 63 - TENSÃO INTERFACIAL (IFT) DO ASFALTENO PB BRUTO (PRETO), DA SUA FRAÇÃO 1 - NÃO ADSORVIDA (F1 ASF.PB) (AZUL ESCURO), DA FRAÇÃO 2 – ADSORVIDA (F2 ASF.PB) (VERDE ESCURO), DA FRAÇÃO 3 – IRREV. ADSORVIDA (F3 ASF.PB) (ROSA), E COM 10 PPM DE SOLUÇÃO INIBIDOR: ASFALTENO PB BRUTO (ASF.PB-INIBIDOR) (CINZA), A FRAÇÃO 1 (F1 ASF.PB-INIBIDOR) (AZUL CLARO), FRAÇÃO 2 (F2 ASF.PB-INIBIDOR) (VERDE CLARO), FRAÇÃO 3 (F3 ASF.PB-INIBIDOR) (ROSA CLARO) EM FUNÇÃO DA RAIZ QUADRADA DO TEMPO.....	100
FIGURA 64 - TENSÃO INTERFACIAL (IFT) DO ASFALTENO PN1 BRUTO (PRETO), DA SUA FRAÇÃO 1 - NÃO ADSORVIDA (F1 ASF.PN1) (AZUL ESCURO), DA FRAÇÃO 2 – ADSORVIDA (F2 ASF.PN1) (VERDE ESCURO), DA FRAÇÃO 3 –	

IRREV. ADSORVIDA (F3 ASF.PN1) (ROSA), E COM 10 PPM DE INIBIDOR: ASFALTENO PN1 BRUTO (ASF.PN1-INIBIDOR) (CINZA), A FRAÇÃO 1 (F1 ASF.PN1-INIBIDOR) (AZUL CLARO), FRAÇÃO 2 (F2 ASF.PN1-INIBIDOR) (VERDE CLARO), FRAÇÃO 3 (F3 ASF.PN1-INIBIDOR) (ROSA CLARO) EM FUNÇÃO DA RAIZ QUADRADA DO TEMPO.....	101
FIGURA 65 - TENSÃO INTERFACIAL (IFT) DO ASFALTENO PN2 BRUTO (PRETO), DA SUA FRAÇÃO 1 - NÃO ADSORVIDA (F1 ASF.PN2) (AZUL ESCURO), DA FRAÇÃO 2 – ADSORVIDA (F2 ASF.PN2) (VERDE ESCURO), DA FRAÇÃO 3 – IRREV. ADSORVIDA (F3 ASF.PN2) (ROSA), E COM 10 PPM DE INIBIDOR: ASFALTENO PN2 BRUTO (ASF.PN2-INIBIDOR) (CINZA), A FRAÇÃO 1 (F1 ASF.PN2-INIBIDOR) (AZUL CLARO), FRAÇÃO 2 (F2 ASF.PN2-INIBIDOR) (VERDE CLARO), FRAÇÃO 3 (F3 ASF.PN2-INIBIDOR) (ROSA CLARO) EM FUNÇÃO DA RAIZ QUADRADA DO TEMPO.....	103

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - DIVISÃO DAS ATIVIDADES DO PROJETO PARA CADA MEMBRO DO PROJETO	16
TABELA 2 – RESUMO DE MÉTODOS DE PRECIPITAÇÃO E FRACIONAMENTO DOS ASFALTENOS ENCONTRADOS NA LITERATURA.....	27
(CONTINUA).....	28
(CONCLUSÃO)	28
TABELA 3 - CARACTERIZAÇÃO DOS PETRÓLEOS UTILIZADOS	41
TABELA 4 - CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA HIDROFÍLICA UTILIZADA NO PROCESSO DE FRACIONAMENTO DOS ASFALTENOS.....	42
TABELA 5 - FREQUÊNCIAS DO ESPECTRÔMETRO DE INFRAVERMELHO PARA OS ASFALTENOS.	50
TABELA 6 - RENDIMENTO DO PROCESSO DE FRACIONAMENTO DOS ASFALTENOS.	59
TABELA 7 - CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA DO ASFALTENO PB E SUAS FRAÇÕES UTILIZANDO A LEI DE BRAGG.	63
TABELA 8 - CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA DO ASFALTENO PN1 E SUAS FRAÇÕES UTILIZANDO A LEI DE BRAGG.	66
TABELA 9 - CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA DO ASFALTENO PN2 E SUAS FRAÇÕES UTILIZANDO A LEI DE BRAGG.	68
TABELA 10 - PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DO MODELO DE DÍMERO NO ASFALTENO PB E SUAS FRAÇÕES.....	80
TABELA 11 - PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DO MODELO DE DÍMERO NO ASFALTENO PN1 E SUAS FRAÇÕES.	82
TABELA 12 - PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DO MODELO DE DÍMERO NO ASFALTENO PN2 E SUAS FRAÇÕES.	83

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1. OBJETIVO GERAL	18
2. REVISÃO DA LITERATURA	19
2.1. PETRÓLEO BRUTO	19
2.1.1. <i>Processo de extração do petróleo</i>	19
2.1.2. <i>Incrustação das tubulações de petróleo</i>	20
2.1.3. <i>Fracionamento do petróleo (SARA)</i>	23
2.2. ASFALTENOS.....	24
2.2.1. <i>Métodos de precipitação e fracionamento dos asfaltenos</i>	27
2.3. ESTUDOS SOBRE A CARACTERIZAÇÃO DOS ASFALTENOS E AS TÉCNICAS UTILIZADAS	29
2.3.1. <i>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i>	30
2.3.2. <i>Análise de Titulometria Calorimétrica Isotérmica (ITC)</i>	33
2.4. ESTUDOS SOBRE INIBIÇÃO E/OU REDUÇÃO DO PROCESSO DE AGREGAÇÃO DOS ASFALTENOS	37
3. MATERIAL E MÉTODOS	41
3.1. PETRÓLEOS UTILIZADOS.....	41
3.2. SÍLICA	41
3.3. INIBIDOR DE PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS	42
3.4. PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS	42
3.5. CURVA DE CALIBRAÇÃO DOS ASFALTENOS	43
3.6. CURVA DE ADSORÇÃO DOS ASFALTENOS EM SÍLICA.....	44
3.7. PROCEDIMENTO DE FRACIONAMENTO	44
3.8. CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES DOS ASFALTENOS.....	46
3.8.1. <i>Microscopia Óptica</i>	46
3.8.2. <i>Difração de Raios X (DRX)</i>	47
3.8.3. <i>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i> ...	50
3.8.4. <i>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i>	51
3.8.5. <i>Titulação calorimétrica isotérmica (ITC)</i>	51
3.8.6. <i>Análise de Tensão Interfacial (IFT)</i>	52
3.8.7. <i>Espalhamento de luz dinâmico (DLS)</i>	54

3.9. ESTUDOS SOBRE INIBIÇÃO E/OU REDUÇÃO DO PROCESSO DE AGREGAÇÃO DOS ASFALTENOS	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
4.1. CURVA DE CALIBRAÇÃO DOS ASFALTENOS	56
4.2. CURVA DE ADSORÇÃO DOS ASFALTENOS EM SÍLICA	57
4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS ASFALTENOS	58
4.3.1. <i>Asfaltenos e suas frações</i>	58
4.3.1.1. <i>Precipitação dos asfaltenos</i>	58
4.3.1.2. <i>Fracionamento dos asfaltenos</i>	58
4.3.2. <i>Análise microscópica</i>	59
4.3.3. <i>Difração de Raio X</i>	62
4.3.4. <i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i> ...	68
4.3.5. <i>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i>	72
4.3.6. <i>Titulação calorimétrica isotérmica (ITC)</i>	76
4.3.6.1. <i>Teste de solubilidade dos asfaltenos</i>	76
4.3.6.2. <i>Análises do processo de dissociação dos asfaltenos</i>	78
4.3.7. <i>Análises da Tensão interfacial (IFT)</i>	84
4.3.8. <i>Espalhamento de luz dinâmico (DLS)</i>	88
4.4. ESTUDOS SOBRE INIBIÇÃO E/OU REDUÇÃO DO PROCESSO DE AGREGAÇÃO DOS ASFALTENOS	92
4.4.1. <i>Titulação Calorimétrica Isotérmica (ITC)</i>	92
4.4.2. <i>Tensão interfacial (IFT)</i>	99
5. CONCLUSÃO	104
REFERÊNCIAS.....	107

1. INTRODUÇÃO

Na indústria do Petróleo, um dos grandes problemas existente nas etapas de extração, transporte e processamento é a precipitação dos asfaltenos. Os asfaltenos são considerados uma das frações mais pesadas do petróleo bruto. O processo de deposição desses compostos ocorre em reservatórios, tubulações e equipamentos devido à alteração de permeabilidade e molhabilidade desses reservatórios, bem como variação na pressão e temperatura. Essas mudanças no meio em que se encontra o petróleo podem levar a restrição de fluxo de produção, sedimentação e até mesmo corrosão.

Como a estrutura dos asfaltenos é bastante complexa, com núcleos poliaromáticos ligados a cadeias alifáticas, podendo ainda apresentar heteroátomos na sua cadeia, ainda não se tem conhecimento exato da real estrutura desses compostos. Sabe-se que os asfaltenos são solúveis em solventes aromáticos (tolueno e xileno) e insolúveis em solventes alifáticos (n-pentano, n-hexano e n-heptano), ou seja, sua classificação, atualmente, é somente em relação à sua solubilidade.

Os asfaltenos vem sendo motivo de estudos, com a intenção de entender melhor a sua estrutura, o seu comportamento termodinâmico e por consequência, o seu processo de agregação. Com estes resultados, busca-se realizar ações preventivas contra a deposição desses compostos durante o processo de extração, transporte e processamento do petróleo.

Este trabalho faz parte de um projeto internacional, em conjunto com a Universidade de Ciência e Tecnologia da Noruega, através do laboratório Ugelstad, da Universidade de Pau na França, da Universidade de Alberta no Canadá e da Universidade Federal do Paraná, denominado “Improved Mechanisms of Asphaltene Precipitation, Deposition and Fouling to Minimize Irregularities in Production and Transport – A Cost Effective and Environmentally Friendly Approach”.

Para cada universidade foi designada uma parte do projeto para ser investigada, como mostra a Tabela 1.

TABELA 1 - DIVISÃO DAS ATIVIDADES DO PROJETO PARA CADA MEMBRO DO PROJETO

Membros do Projeto	Atividades
Universidade da Noruega	<ul style="list-style-type: none"> -Fracionar os asfaltenos através da utilização de coluna de leito fixo composta de carbonato de cálcio; -Caracterização dos asfaltenos e suas subfrações para determinação das suas estruturas; -Desenvolvimento da técnica da titulometria calorimétrica isotérmica (ITC) para utilização nos asfaltenos; -Determinação das isotermas de adsorção dos asfaltenos modelos em cristal quartzo (QCM); -Modelo teórico da estrutura dos asfaltenos através de simulação.
Universidade da França	<ul style="list-style-type: none"> -Estudos de precipitação dos asfaltenos utilizando alta pressão; -Avaliar o efeito dos gases CO₂ e CH₄ no processo de precipitação dos asfaltenos; -Entender o mecanismo de qual parte/fração dos asfaltenos se torna estável/instável com mudanças rápidas na pressão do sistema.
Universidade do Canadá	<ul style="list-style-type: none"> -Determinar a adsorção/deposição dos asfaltenos e suas subfrações em superfícies metálicas; -Verificar as interações moleculares dos asfaltenos e após adição dos inibidores através da técnica de Espalhamento de luz Dinâmico (DLS) e ESI-MS.
Universidade Federal do Paraná	<ul style="list-style-type: none"> -Fracionar os asfaltenos através da utilização de coluna de leito fixo composta de sílica hidrofílica; -Caracterizar as propriedades interfaciais dos asfaltenos e suas subfrações; -Estudo termodinâmico do processo de dissociação dos asfaltenos e interação com o inibidor através do ITC;
Universidade Federal do Espírito Santo	<ul style="list-style-type: none"> -Caracterização química da composição dos asfaltenos através da técnica de FT-ICR MS (espectrometria de massas de ressonância ciclôtrônica de íons por transformada de Fourier).

FONTE: O autor (2017).

Portanto, o objetivo da participação neste projeto, pela Universidade Federal do Paraná, é complementar a investigação sobre a estrutura e o comportamento dos asfaltenos em relação ao seu processo de agregação. Para este trabalho de doutorado, especificamente, foi utilizado uma coluna de leito fixo, preenchida com sílica como adsorvente, para a realização do fracionamento dos asfaltenos, para comparação com os resultados obtidos usando carbonato (CaCO₃) e metal. Os três materiais utilizados para estudar a adsorção representam os principais sólidos encontrados no processamento destes petróleos. Desta forma, com as caracterizações já realizadas, este trabalho de doutorado procurou aprofundar mais o conhecimento da estrutura dos asfaltenos, seu comportamento, tanto

termodinâmico como das interações interfaciais, bem como, a interação dos asfaltenos com compostos inibidores para redução do processo de agregação. Este estudo, visa uma contribuição nas formas de redução e/ou inibição do processo de agregação e deposição dos asfaltenos, para que, conseqüentemente, os custos e maiores problemas operacionais com as incrustações sejam evitadas.

1.1. OBJETIVO GERAL

Analisar a composição dos asfaltenos e suas frações e a relação entre essa estrutura com os seus comportamentos termodinâmicos e interfaciais, para conhecer suas influências no processo de precipitação.

Objetivos específicos:

- Aplicar o procedimento de fracionamento em coluna preenchida com sílica, obtendo três subfrações diferentes;
- Caracterizar os asfaltenos e suas subfrações obtidas por adsorção em sílica pela aplicação de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), microscopia óptica, difração de raios X (DRX), e calorimetria diferencial de varredura (DSC);
- Estudar o processo de agregação dos asfaltenos e suas subfrações, bem como as interações formadas com a adição de um composto inibidor utilizando a técnica de calorimetria de titulação isotérmica (ITC);
- Análisar a interação interfacial (IFT) dos asfaltenos e suas subfrações em meio salino, simulando o contato com a água de produção injetada nos reservatórios, e o comportamento dos materiais ao introduzir um inibidor no sistema;
- Estudar o processo de agregação utilizando a técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS).

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. PETRÓLEO BRUTO

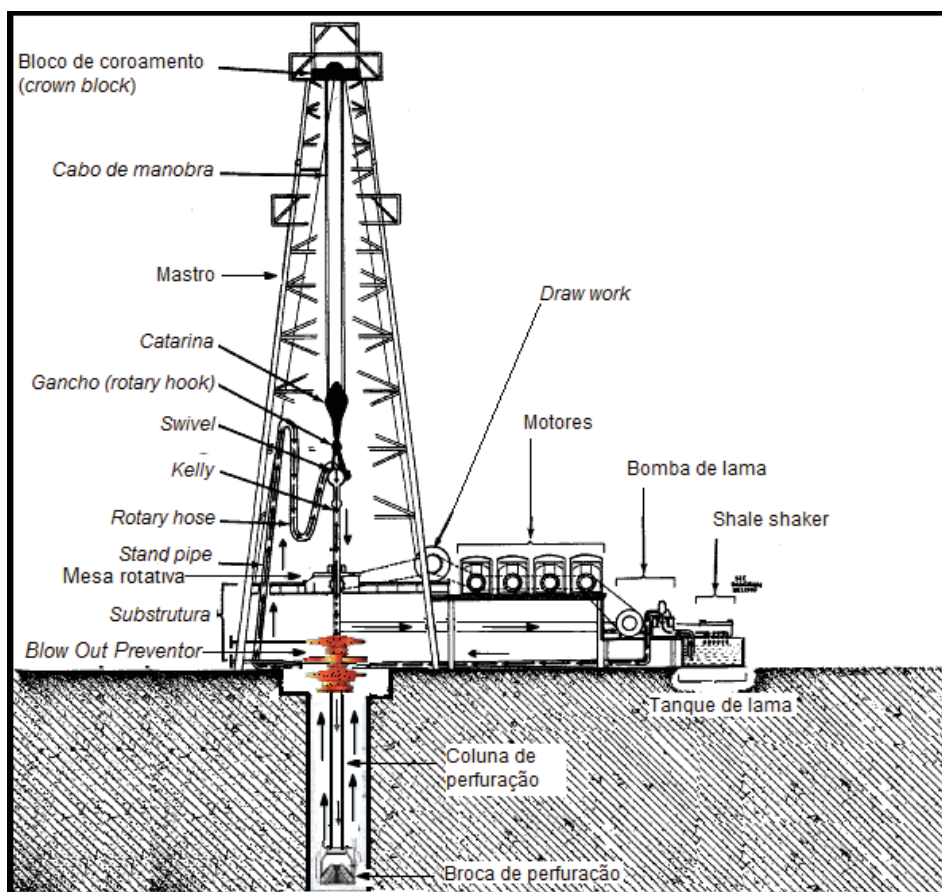
O petróleo é constituído, basicamente, de uma mistura de hidrocarbonetos (carbono e hidrogênio) e possui uma grande variação na sua estrutura molecular. A sua composição, além de complexa, varia de acordo com a localização e o tempo de extração do poço, bem como o tipo de solo, que altera suas características. O petróleo apresenta, desde parafinas até compostos com vários anéis aromáticos, como os naftalenos e asfaltenos. Outros compostos também estão presentes no petróleo, tais como os derivados de enxofre, oxigênio e nitrogênio. Da mesma forma, em sua estrutura se encontram alguns metais, como níquel e vanádio (TOMREN e BARTH, 2014; SPEIGHT, 2006).

2.1.1. Processo de extração do petróleo

O processo de extração do petróleo ocorre tanto em terra como no mar, como no caso da grande maioria das jazidas de petróleo do Brasil. Mesmo com as análises gravimétricas, magnéticas e sísmicas realizadas na fase de prospecção, apenas com a perfuração é que se obtém a certeza da existência de petróleo no solo, e o indicativo da quantidade presente neste reservatório (CHIPALAVELA, 2013).

Basicamente existem dois métodos de perfuração: rotativo e percussivo. O mais utilizado pela indústria do petróleo é o rotativo. Este método consiste em uma torre de perfuração, onde se encontra a coluna de perfuração, normalmente feita de aço inoxidável, vinculada a uma mesa rotativa (Figura 1). Na ponta desta coluna localiza-se uma broca, que juntamente com o auxílio da mesa rotativa, é capaz de escavar as formações geológicas do local e formar a tubulação condutora até o poço (THOMAS, 2004). Para auxiliar no processo de escavação um fluido é lançado da broca, chamado fluido de perfuração, que auxilia na remoção dos cascalhos durante o processo (PIRES, 2009). As paredes da tubulação são instaladas e cimentadas ao longo da perfuração, para que não ocorra nenhum tipo de desmoronamento, bem como realizar a proteção de possíveis aquíferos e bacias hidrográficas.

FIGURA 1 – ESQUEMA DE UMA TORRE DE PERFURAÇÃO UTILIZANDO O MÉTODO ROTATIVO.



FONTE: Chipalavela (2013).

Para a extração do petróleo no mar, a estrutura é basicamente a mesma, porém a estrutura da tubulação é instalada desde a base do solo marinho para que a coluna de perfuração seja fixada e a perfuração possa ser iniciada (MALOUF, 2013).

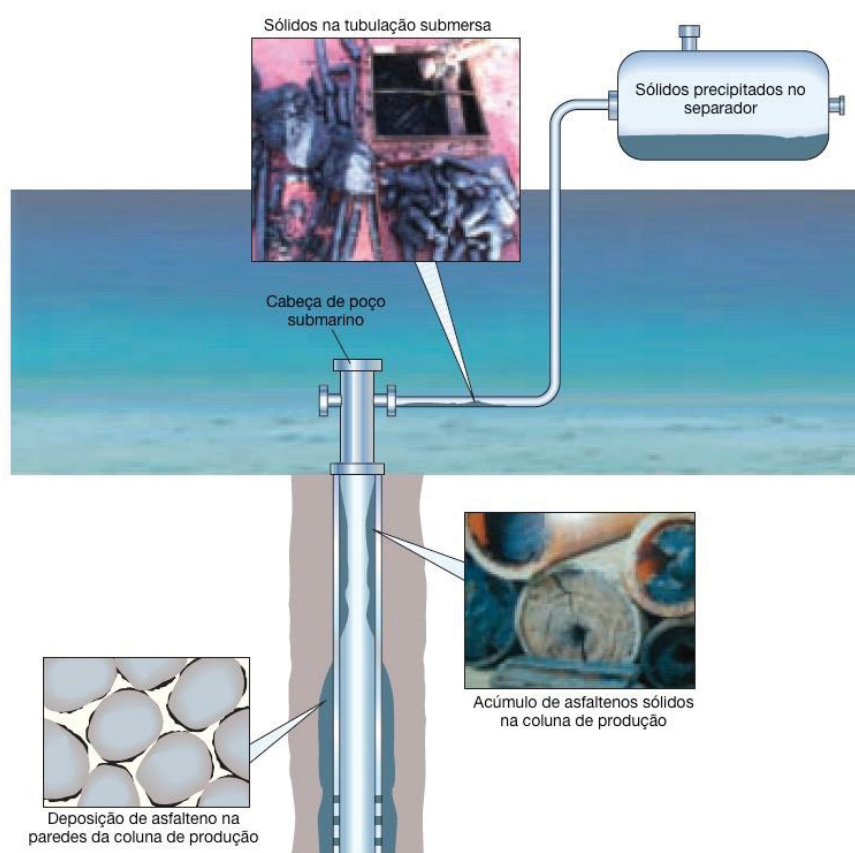
Existem quatro tipos de estruturas que podem ser utilizadas para extração do petróleo no mar: plataformas fixas, plataformas eleváveis, plataformas submersíveis e plataformas flutuantes. A escolha do tipo de plataforma irá depender da finalidade para qual será utilizada, da profundidade da lâmina de água, do relevo do subsolo marinho e do custo benefício (ALMEIDA, 2006).

2.1.2. Incrustação das tubulações de petróleo

Um dos grandes problemas da indústria do petróleo são as incrustações das tubulações, que ocorrem durante o processo de extração, transporte e processamento do petróleo. Um dos compostos responsáveis por esses problemas são os asfaltenos (GONZALEZ, 2003). A deposição dos asfaltenos nas paredes das tubulações ocorre

devido a uma mudança de permeabilidade do sistema ao longo do tempo, o que resulta em uma mudança na matriz do petróleo, liberando os asfaltenos para o meio externo, como é ilustrado na Figura 2. Esta mudança de permeabilidade ocorre devido à injeção de água de produção e aditivos para que a pressão no reservatório se mantenha constante ao longo do processo de extração do petróleo.

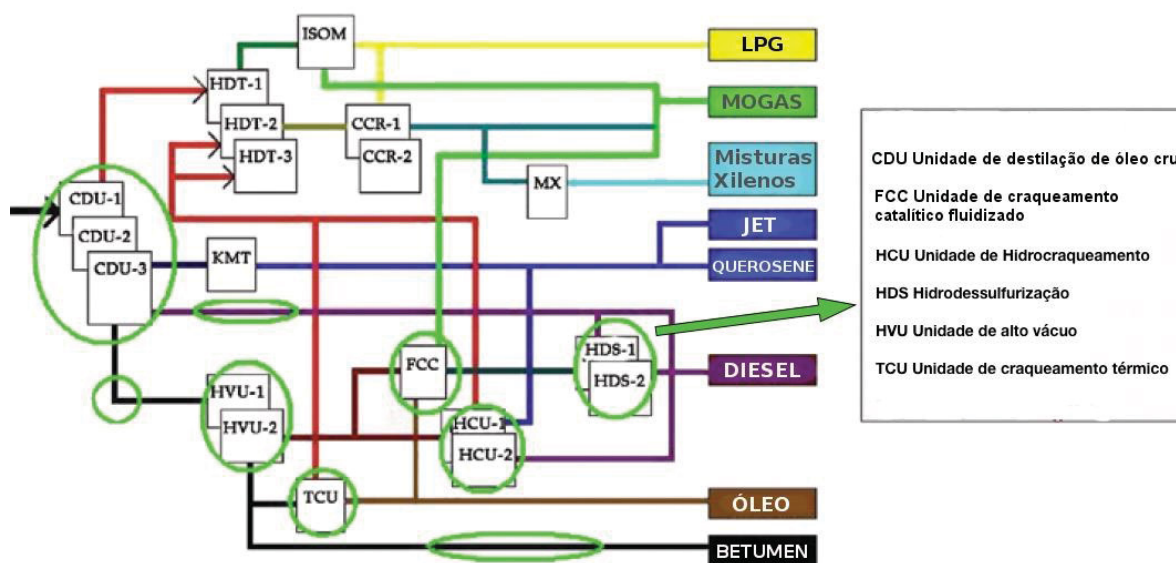
FIGURA 2 – DEPOSIÇÃO E INCRUSTAÇÃO DE ASFALTENOS AO LONGO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO E ARMAZENAMENTO DO PETRÓLEO.



FONTE: Akbarzadeh (2007).

Estes asfaltenos, por sua vez, possuem a característica de auto agregação. Portanto, as mudanças de pressão, temperatura e composição do petróleo podem facilitar o início da deposição nas paredes das tubulações (GHOSH, 2015), que também pode ocorrer durante o processo de refino do petróleo, como mudanças de pressão, temperatura, regime de fluxo e fenômenos eletrostáticos, como nas etapas ilustradas pela Figura 3.

FIGURA 3 – LOCAIS ONDE PODE OCORRER DEPOSIÇÃO DE ASFALTEÑO DURANTE O PROCESSAMENTO E REFINO DO PETRÓLEO.



FONTE: Mansoori (2010).

Em estudos anteriores, foi estabelecido que se as resinas presentes no petróleo possuírem uma maior polaridade, comparada com os asfaltenos, estes compostos serão capazes de evitar a precipitação dos asfaltenos através do controle inicial do processo de agregação. Isto ocorre através da formação de uma camada protetora de resina entre os asfaltenos pela interação dessas resinas com as partes ativas dos asfaltenos, impedindo a sua agregação. Esta formação ocorre devido à atração das cargas opostas presentes nas estruturas destes dois compostos (KOKAL, 1995; TAYLOR, 1998).

Evdokimov e Losev (2010) estudaram a condutividade dos asfaltenos no estado sólido e verificaram que, com o aumento da temperatura, os asfaltenos são capazes de conduzir eletricidade, provavelmente devido à transição de fase que ocorre nesses compostos. Já os asfaltenos em solução podem apresentar cargas na superfície, formadas pela protonação e reações de dissociação, o que leva a um processo de eletroforese, ou seja, o movimento dessas partículas dispersas em um fluido através de uma aplicação de um campo elétrico uniforme. Utilizando solventes polares é possível alterar a mobilidade eletroforética das moléculas de asfaltenos desemparelhadas, tanto para cargas positivas como negativas (HASHMI, 2012). Os asfaltenos apresentam cargas positivas para solventes não aquosos através dos grupos ácidos presentes em sua estrutura (GONZALEZ, 2003), mas também podem

ter cargas negativas, devido aos grupos SH ligados aos mercaptanos, e também a ácidos carboxílicos ou grupos álcoois e fenóis que contenham cadeias alquilas, que podem ser determinados pelo processo de eletrodeposição (BELHAJ, 2013). Além disso, Leontaritis e Mansoori (1988) evidenciaram que as cargas negativas na superfície dos asfaltenos podem ser as grandes responsáveis pela deposição destes compostos nas tubulações, tanto na extração como no transporte e processamento.

Estas deposições dos asfaltenos nas paredes da tubulação acarretam em redução de permeabilidade e de molhabilidade do petróleo. Além de causar falhas nas bombas responsáveis por conduzir o petróleo dos reservatórios até a superfície, envenenamento dos catalisadores durante o seu processamento e entupimento nos trocadores de calor das refinarias. Além do alto custo para remover os asfaltenos das tubulações, cerca de U\$ 200.000,00 por procedimento de limpeza, existem também danos ao meio ambiente e à saúde, devido aos solventes utilizados para a sua remoção (BELHAJ, 2013).

2.1.3. Fracionamento do petróleo (SARA)

O petróleo extraído dos poços é levado para as refinarias, onde pode ser caracterizado através da separação de quatro classes de compostos químicos de acordo com sua polaridade, aromaticidade e solubilidade em solventes aromáticos, parafínicos e álcool. As frações conhecidas como SARA são: saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A) (Figura 4) (SJOBLOM, 2003).

As principais frações que são obtidas no petróleo possuem algumas características específicas, que serão resumidas a seguir.

Saturados: compostos não polares, sem ligações duplas. Os compostos presentes neste grupo vão das parafinas até os cicloalcanos. As ceras são um dos compostos presentes neste grupo, e sua formação ocorre em temperaturas baixas.

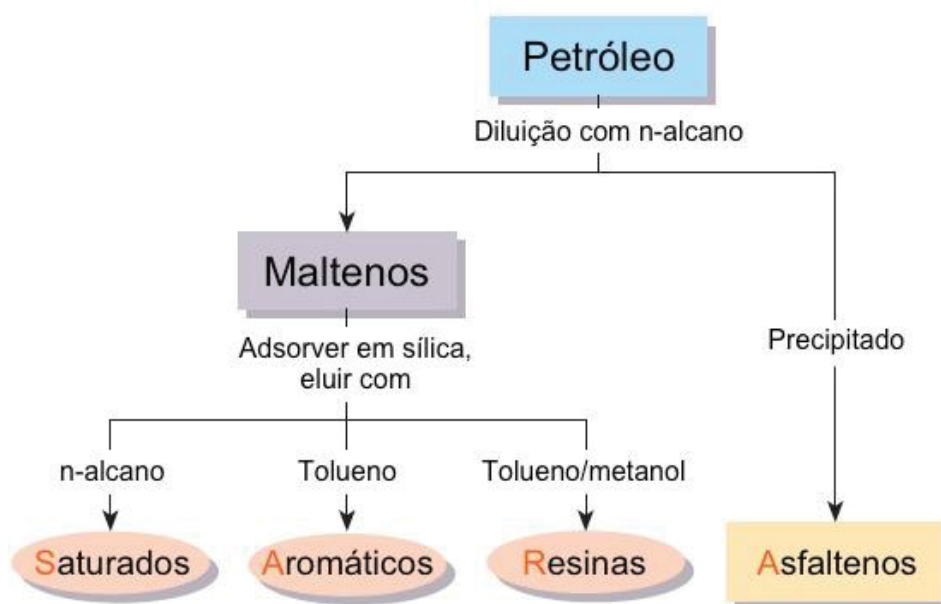
Aromáticos: todos os compostos que contém um ou mais anéis benzênicos em suas moléculas, isolados ou condensados com ramificações parafínicas e naftênicas. Moléculas polares com alta massa molecular, podem ser encontradas nas frações de asfaltenos e resinas.

Resinas: estruturalmente são constituídas de uma extremidade hidrofílica, contendo grupos funcionais polares, com heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre e outra extremidade lipofílica, contendo cadeias alifáticas (SJOBLOM, 2003).

Estes compostos são solúveis em n-alcenos leves, porém insolúveis em propano líquido. A estrutura química destas moléculas é semelhante à dos asfaltenos, apenas com menor massa molecular (< 1000 g/mol).

Asfaltenos: também são moléculas polares. Possuem a maior quantidade de heteroátomos e constituintes organometálicos e serão descritos a seguir.

FIGURA 4 - ESQUEMA GERAL DO FRACIONAMENTO DO PETRÓLEO PELO MÉTODO SARA.



FONTE: Akbarzadeh (2007).

2.2. ASFALTENOS

Os asfaltenos constituem uma classe ampla e de caracterização complexa de hidrocarbonetos. Esta fração é responsável por diferentes problemas na indústria petrolífera, tanto na extração, no transporte, quanto no processamento, podendo causar precipitação, deposição, formação de emulsões, corrosão e envenenamento dos catalisadores (WEI, 2015; ASOODEH, GHOLAMI e BAGHERIPOUR, 2014). O conteúdo total de asfaltenos no petróleo varia de uma quase ausência total, até dezenas de unidades em porcentagem. São muito resistentes ao oxigênio devido a sua alta massa molecular, sendo afetados somente em elevadas temperaturas (GUNDOGAR e KOK, 2014). Os asfaltenos são normalmente definidos, devido a sua complexidade, com base na solubilidade em diferentes solventes. Portanto, como a fração do petróleo insolúvel em n-alcenos (normalmente heptano, mas também em

hexano ou pentano), porém solúvel em solventes aromáticos, tais como tolueno, xileno e piridina (SJÖBLOM, 2003; SPEIGHT, 2004).

A adsorção dos asfaltenos nas rochas de formação alteram a molhabilidade destas rochas, reduzindo a produção de petróleo nos reservatórios e alteram suas propriedades (MARCZEWSKI e SZYMULA, 2002; DUDASOVA, 2008). A adsorção dos asfaltenos é influenciada pelos seguintes fatores (ARCINIEGAS e BABADAGLI, 2014):

- A origem química do óleo bruto;
- Massa molecular dos asfaltenos;
- A quantidade de resina presente nos asfaltenos;
- A polaridade do solvente utilizado;
- Tempo de contato e temperatura.

Devido aos grandes problemas de incrustação causados pelos asfaltenos no processo de extração do petróleo, busca-se determinar suas estruturas, para melhor prevenir as incrustações, deposições e precipitações (CASTILLO, 2017).

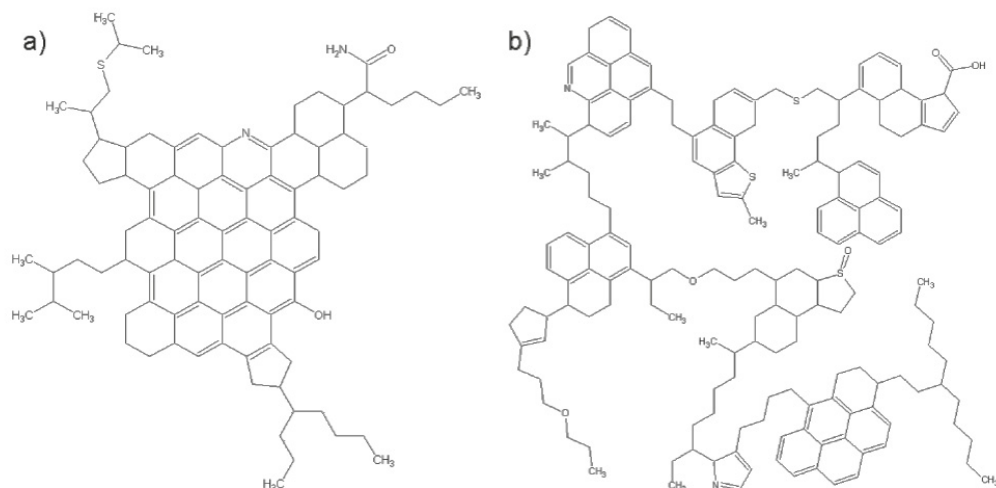
Os asfaltenos, quanto à composição, são constituídos de anéis aromáticos policondensados ligados a cadeias cíclicas e alifáticas, além de conter heteroátomos, tais como enxofre, nitrogênio e oxigênio e alguns metais, como ferro e vanádio (DUDASOVA, 2008).

Ao longo do tempo, estudos foram realizados para determinar como os asfaltenos eram capazes de agrupar grande quantidade de compostos aromáticos juntamente com grupos alifáticos, e então conseguiram determinar dois tipos de modelos que justificam esta forma de agregação. O primeiro modelo é chamado de continente, composto por um núcleo central de anéis aromáticos rodeado por cadeias alifáticas (Figura 5a). E o segundo modelo foi chamado de arquipélago, onde os núcleos poliaromáticos são menores e interligados por cadeias alifáticas (Figura 5b) (MERINO-GARCIA, 2004; ADAMS, 2014; SJÖBLOM, 2015; PRADILLA, 2016).

As estruturas chamadas de continente apresentam um processo de atração entre os anéis aromáticos maior que a estrutura de arquipélago, aumentando sua polaridade, porém as cadeias alifáticas presentes nas extremidades realizam a repulsão por impedimento estérico de novas estruturas que se aproximam. Este processo de repulsão, por parte das cadeias alifáticas, controla o processo de agregação dos asfaltenos (MULLINS, 2010). Para a estrutura de arquipélago, as ligações entre os anéis aromáticos se tornam mais difíceis, devido às cadeias

alifáticas estarem realizando o impedimento estérico entre os núcleos policondensados. A atração predominante da estrutura arquipélago é através das ligações de hidrogênio (DURAND, 2010).

FIGURA 5 - ESTRUTURA DE CONTINENTE (A) E ESTRUTURA DE ARQUIPÉLAGO (B) DOS ASFALTENOS.



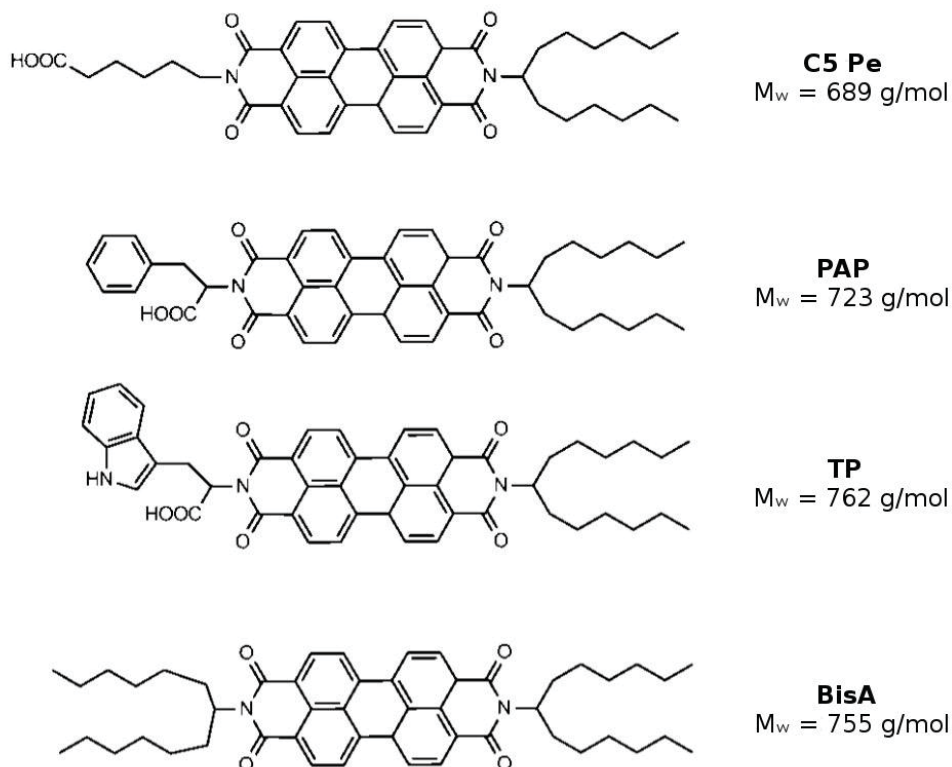
FONTE: Durand (2010).

Nos últimos dez anos, pesquisadores vem estudando diferentes modelos das possíveis estruturas dos asfaltenos. Sjöblom, *et. al.* (2015) desenvolveram uma estrutura para os asfaltenos, onde a parte central seria poliaromática e fixa, somente as cadeias adjacentes teriam variações nas suas composições, como mostra a Figura 6 (NORDGARD, 2008).

A variação dos compostos presentes nas cadeias adjacentes à estrutura aromática dos asfaltenos (como C5 Pe em relação ao PAP indicados na Figura 6) e a dificuldade de se determinar a massa molar dos asfaltenos, estão vinculados à grande capacidade de se auto associar, formando agregados com outras moléculas asfálticas, alterando o valor real da massa molar do asfalto isolado (EKHOLM, 2002). Esta agregação ocorre quando há mudanças de temperatura, pressão e solvente alifático no meio, tanto nos reservatórios, como ao longo do processamento do petróleo (FOSSEN, 2011; SJÖBLOM, 2003).

FIGURA 6 - MODELOS DAS POSSÍVEIS ESTRUTURAS DOS ASFALTENOS, ONDE AS SIGLAS REPRESENTAM OS GRUPOS PRINCIPAIS PRESENTES EM CADA ESTRUTURA, COMO: C5 PE

PARA ÁCIDO HEXANÓICO, PAP PARA FENILALANINE, TP PARA TRIPTOFANO, E BISA PARA PERILENO.



FONTE: Nordgard (2008).

2.2.1. Métodos de precipitação e fracionamento dos asfaltenos

A precipitação dos asfaltenos ocorre devido à despressurização da solução durante o processo de remoção do petróleo, e da adição de água de produção que é utilizada para manter a pressão nos reservatórios (SJÖBLOM, 2003). Para simular esta perda de pressão, utiliza-se solventes alcanos, como pentano, hexano e heptano (CALLES, 2008), pois através das suas baixas massas moleculares, são capazes de reduzir a solubilidade dos asfaltenos no petróleo e, assim, possibilitam a sua separação (BJOROY, 2012). Além disso, como a estrutura dos asfaltenos é muito complexa, para que se obtenha uma melhor caracterização é realizado o fracionamento desses asfaltenos usando diferentes métodos de separação (ROGEL, 2015). Alguns métodos para precipitar e fracionar esses asfaltenos já vem sendo estudados e são apresentados na Tabela 2.

TABELA 2 – RESUMO DE MÉTODOS DE PRECIPITAÇÃO E FRACIONAMENTO DOS ASFALTENOS ENCONTRADOS NA LITERATURA

(Continua)

Pesquisadores	Método de Precipitação	Método de Fracionamento	Resultados
Nalwaya <i>et. al.</i> , 1999	O procedimento de precipitação seguiu a norma ASTM 2007D, onde a proporção 1:10 de petróleo/heptano é deixada sob agitação por cerca de 1 h. Para a extração dos asfaltenos da solução foi realizada uma filtração.	Para o fracionamento, uma mistura de cloreto de metileno (CH ₂ Cl ₂) com n-pentano foi utilizada. A Fração 1 foi obtida através da centrifugação de uma proporção volumétrica 30/70 de CH ₂ Cl ₂ /pentano adicionada ao asfalto bruto. Para a Fração 2 foram adicionados 25/75 de CH ₂ Cl ₂ /pentano ao sobrenadante e centrifugado. A Fração 3 foi obtida pela adição de 20/80 de CH ₂ Cl ₂ /pentano ao sobrenadante da fração 2, e para a Fração 4 a proporção 10/90 de CH ₂ Cl ₂ /pentano foi adicionada ao sobrenadante da fração 3.	A Fração 1 apresentou uma dissolução menor que a Fração 4, quando adicionado DBSA em n-heptano, apesar destas duas frações indicarem massas moleculares semelhantes. Além disso, a quantidade de metais (níquel, vanádio e ferro) para a Fração 1 foi maior que a Fração 4. Frações mais polares indicam níveis maiores de metais presentes em suas estruturas.
Spiecker <i>et. al.</i> , 2003	Para precipitação dos asfaltenos uma proporção de 40:1 de n-heptano/petróleo foi utilizada. A mistura foi deixada sob agitação por 24 h. Para a separação dos asfaltenos da solução foi feita uma filtração a vácuo.	O fracionamento foi realizado para a obtenção de duas frações: uma fração menos solúvel (precipitado) e outra fração mais solúvel. A relação da quantidade de heptano adicionado na solução de asfalto em tolueno foi estabelecida para se manter a razão 2:1 da fração solúvel/precipitado. As soluções foram centrifugadas e filtradas para a obtenção das duas frações.	A fração menos solúvel apresentou tendência à precipitação. Portanto, a fração solúvel impede as ligações polares e de hidrogênio da fração menos solúvel, controlando o processo de agregação. Além disso, a maior tendência a formação de agregados ocorre com a maior presença de ligações π aromáticas, a menor relação H/C e a menor quantidade de nitrogênio na sua estrutura.
Trejo <i>et. al.</i> , 2004	A obtenção dos asfaltenos foi através da adição de n-heptano 60:1 em petróleo. Esta mistura foi deixada sob agitação por 20 min e filtrado para a extração dos asfaltenos.	O fracionamento foi através do método Soxhlet. Três diferentes proporções de tolueno/heptano foram usadas para obter as frações: Fração 1 - 35/65; Fração 2 - 25/75 e Fração 3 - 18/82. Para o processo foram utilizados 15 g de asfaltenos e para cada fração o refluxo foi mantido por 4 h.	A Fração 1 apresentou uma estrutura mais complexa que as demais frações, apresentando a menor solubilidade. Além disso, as frações obtiveram uma média do número de carbonos por cadeia alquila maior que o asfalto bruto.
Fossen <i>et. al.</i> , 2007	Preparo de uma solução 40:1 de pentano/petróleo sob agitação por 24 h. Para obtenção dos asfaltenos, foi realizado uma filtração sob vácuo.	O fracionamento foi através de diferentes proporções do pentano em petróleo: Fração 1 – mistura 3:1 de pentano/petróleo; Fração 2 – adição de uma razão 18:1 de pentano à solução filtrada proveniente da primeira fração.	A Fração 2 apresentou a melhor tensão interfacial em relação ao asfalto total e a Fração 1. Porém a Fração 1 obteve o maior e mais rápido caimento da curva, indicando processo inicial de difusão até a interface e sequência da adsorção com a organização das moléculas na interface.

FONTE: O autor (2017).

(Conclusão)

Pesquisadores	Método de Precipitação	Método de Fracionamento	Resultados
Wang <i>et. al.</i> , 2013	Sistema de refluxo com proporção 1:40 de petróleo:heptano. Após 30 min foi realizado a filtração para remoção do asfalteno precipitado. Este asfalteno foi solubilizado em tolueno e realizado o refluxo com heptano novamente para limpeza dos asfaltenos.	Foi utilizado o método extrográfico: coluna de leito fixo preenchida com asfaltenos adsorvidos em sílica gel. Foram obtidas 5 frações por sequência de solventes: Fração 1 – heptano/ tolueno 2:1; Fração 2 – heptano/tolueno 1:1; Fração 3 – tolueno; Fração 4 – tolueno/tetrahidrofurano (THF) 3:1 e Fração 5 – THF	Fração 1 e 2 apresentaram maior quantidade de compostos nitrogenados, indicando frações com menor polaridade. As frações 4 e 5 indicaram a presença de compostos mais oxigenados, devido a maior polaridade dos solventes usados para a obtenção dessas frações.
Tumanyan <i>et. al.</i> , 2014	Foi utilizado uma proporção 40:1 de éter de petróleo/petróleo, seguido de uma filtração e lavagem com o mesmo solvente até a remoção total do restante dos compostos do petróleo (maltenos).	Para obtenção das frações o asfalteno bruto foi solubilizado em tolueno em uma razão 1:10. Para a Fração 1 foi adicionado a esta solução uma razão de 3:1 éter de petróleo/solução de asfalteno. Fração 2 obtida a partir da lavagem do resíduo da Fração 1 com éter de petróleo.	Asfaltenos com alta polaridade e alto grau de condensação podem obter maior estabilidade com a adição de baixas concentrações de resinas. A estabilidade da Fração 1 aumentou com a adição de compostos parafínicos, porém a presença de resinas na sua estrutura foi prejudicial para a estabilidade do sistema. A Fração 2 não apresentou variação da sua estabilidade com a adição de resina no sistema.
Subramanian <i>et. al.</i> , 2016	Para extração dos asfaltenos do petróleo foi utilizado uma proporção 40:1 de hexano/petróleo. A mistura foi agitada por 24 h, filtrada e lavada com n-hexano até a remoção total do petróleo excedente.	O fracionamento foi realizado através do carbonato de cálcio (CaCO ₃) com a utilização de diferentes solventes para a remoção das frações. Fração 1, chamada de asfalteno total, foi obtida do sobrenadante após a centrifugação da solução de asfalteno com o carbonato. Fração 2 foi obtida com a adição de THF no precipitado de carbonato com asfaltenos adsorvidos. Fração 3 foi obtida com a adição de 50/50 de THF/CHCl ₃ e HCl no restante do carbonato.	A Fração 3 apresentou uma maior concentração de carbonil, ácidos carboxílicos ou derivados. E também apresentou maior habilidade de adsorver na superfície metálica, comparada com as demais frações obtidas.

FONTE: O autor (2017).

2.3. ESTUDOS SOBRE A CARACTERIZAÇÃO DOS ASFALTENOS E AS TÉCNICAS UTILIZADAS

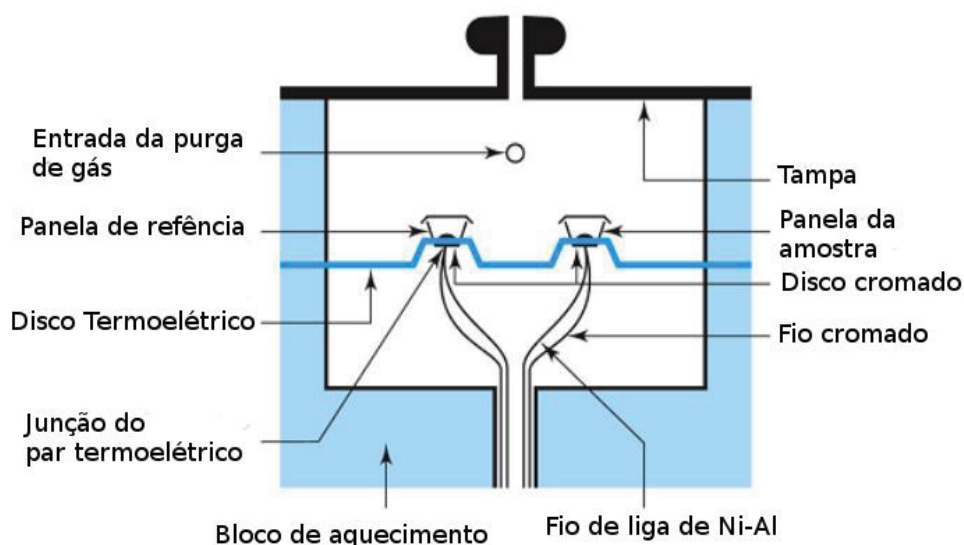
Para entender como ocorre o processo de agregação dos asfaltenos, vários estudos tem sido realizados. Os pesquisadores relatam que primeiro é necessário verificar a composição estrutural desses compostos, assim como as suas forças de ligações, utilizando técnicas que serão apresentadas a seguir. Os resultados da caracterização química, apresentados em trabalho anterior serão rerepresentados nas

discussões dos resultados para fins comparativos e de elucidação das principais conclusões.

2.3.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A técnica é utilizada para se determinar a presença de estrutura cristalina nos asfaltenos e a entalpia de fusão desta fase cristalina (GANEEVA, 2008), assim como a estabilidade das formações dos asfaltenos sob influência da temperatura (EKULU, 2005). Esta técnica se baseia na leitura da variação de temperatura causada por uma rampa de aquecimento ou resfriamento, com uma taxa de calor já pré-estabelecida. As medidas são realizadas com base em uma amostra de referência vazia, para que a influência da panela de alumínio não cause interferência na análise, como mostra a Figura 7 (ZODRE, 2014).

FIGURA 7 – ESQUEMA DO EQUIPAMENTO DSC.



FONTE: Zodre (2014).

Como, tanto a panela da amostra como a da referência permanecem submetidas a uma mesma taxa de aquecimento/resfriamento, e a diferença entre elas está apenas na quantidade de amostra (m), a taxa de calor gerada em função do tempo é dada pela equação 1, onde C_p indica o calor específico por unidade de massa (BOWER, 2002).

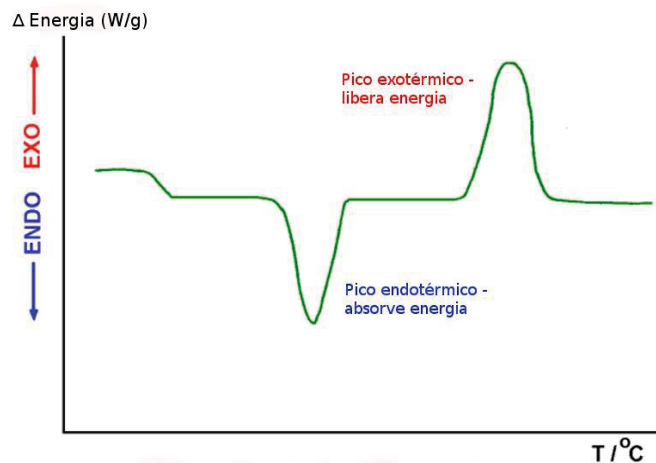
$$\frac{dQ}{dt} = m \cdot C_p \quad (1)$$

A taxa de calor é utilizada para se determinar a transição de primeira ordem, geralmente o ponto de fusão do material, e de segunda ordem, referente ao ponto de transição vítrea (GREGOROVA, 2013). Quando uma amostra passa pela transição de primeira ordem, por exemplo, é necessária o fornecimento de calor, sem alteração na temperatura, até que a transição esteja completa. Como os experimentos, na sua grande maioria, são realizados a pressão constante (atmosférica), essa variação de calor ocasionada na transição é a entalpia de transição (ΔH) (BOWER, 2002), e a taxa de calor é obtida através da equação 2.

$$\frac{dQ}{dt} = k \cdot \Delta T = k \cdot T(t - t_0) + \frac{dQ}{dt_0} \quad (2)$$

Onde, ΔT seria a diferença de temperatura entre a amostra e a referência, e k é a condutividade térmica entre a amostra e a referência. A variação da entalpia também pode ser calculada através da área gerada abaixo dos picos, como mostra a Figura 8.

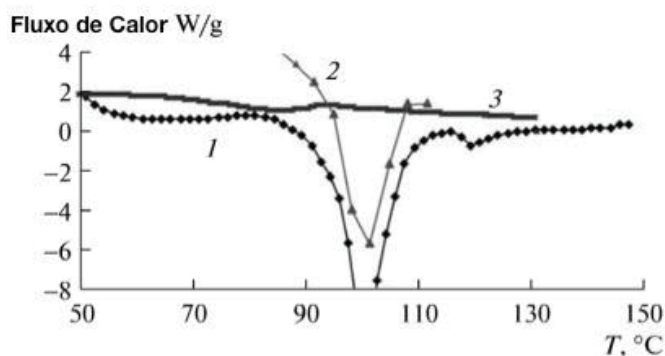
FIGURA 8 – CURVA DA TAXA DE CALOR PELA VARIAÇÃO DE TEMPERATURA ATRAVÉS DA TÉCNICA DE DSC.



FONTE: Gregorova (2013).

Para os asfaltenos, a presença de um pico endotérmico, em uma temperatura próxima a 100 °C esta vinculada a fusão da fase cristalina (Figura 9), co-precipitada com hidrocarbonetos parafínicos (GANNEVA, 2010). Segundo os autores, a redução da intensidade dos picos (curva 3 da Figura 9) está relacionado com o aumento da distribuição da massa molecular desses hidrocarbonetos parafínicos. Nalwaya, *et. al.* (1999) mostraram que uma fração de asfaltenos com maior polaridade apresenta pico endotérmico definido, indicando cristalinidade na sua estrutura. Já para a fração com menor polaridade não houve presença de pico endotérmico definido no termograma, indicando comportamento amorfo. Ganeeva, *et. al.* (2010) ainda incluem que a presença de uma maior quantidade de hidrocarbonetos parafínicos leva a uma redução na temperatura da fase cristalina, podendo ficar entre 30 e 40 °C.

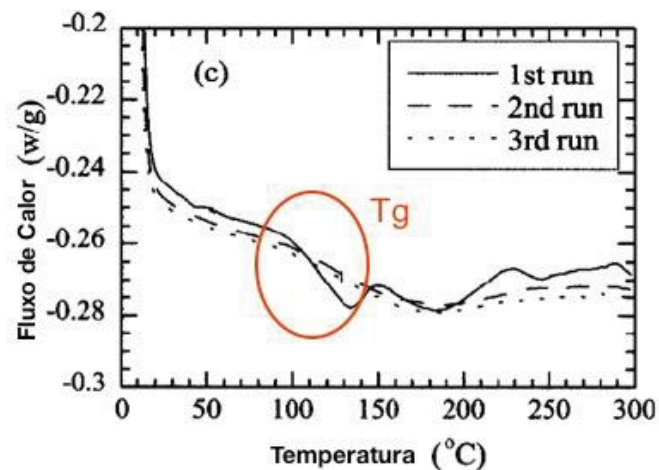
FIGURA 9 – TERMOGRAMA DO DSC PARA OS COMPOSTOS PARAFÍNICOS PARA 3 AMOSTRAS DE PETRÓLEOS, CONTENDO 0,6% MÁSSICA (1 – CÍRCULO CHEIO), 1,4% MÁSSICA (2 - TRIÂNGULOS) E 1,8% MÁSSICA (3 – LINHA CONTÍNUA) DE ASFALTENOS.



FONTE: Ganeeva (2010).

Segundo Zhang, *et. al.* (2004), os asfaltenos apresentam tanto parte cristalina como amorfa em sua estrutura. A parte amorfa é possível verificar através da temperatura de transição vítrea (T_g), evidenciada pela mudança repentina da linha de base do termograma, como mostra a Figura 10. A transição vítrea é um processo reversível onde o material passa do seu estado duro e quebradiço para um estado de borracha fundida (ZODRE, 2014).

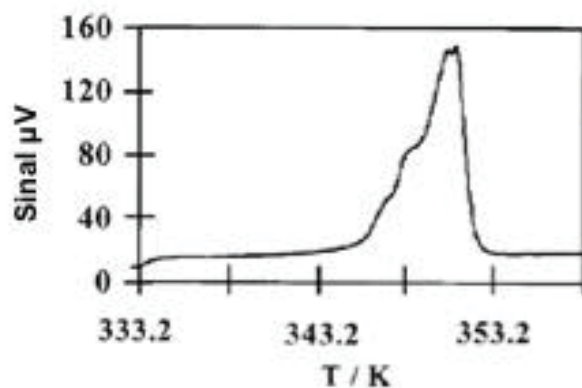
FIGURA 10 – TERMOGRAMA DE DSC COM A PRESENÇA DE TRANSIÇÃO VÍTREA DOS ASFALTENOS.



FONTE: Zhang (2004).

Ainda é possível analisar o comportamento dos asfaltenos ao se adicionar um solvente alcano, como hexano ou heptano. Segundo Mahmoud, *et. al.* (2005), a mistura de um solvente alcano pode aumentar as interações, por parte das moléculas do solvente adicionado, com as cadeias alifáticas dos asfaltenos, levando a um processo de quase cristalização do próprio solvente juntamente com o asfalteno. Este processo faz com que surja um pico exotérmico no termograma (Figura 11), porém este fenômeno também é influenciado pela quantidade adicionada desse solvente. Além disso, é possível ocasionar mudanças de conformações e orientações moleculares entre o *n*-alcano adicionado e os asfaltenos (STACHOWIAK, 2005).

FIGURA 11 – PICO EXOTÉRMICO PARA A MISTURA DE UM SOLVENTE N-ALCANO E ASFALTENO.



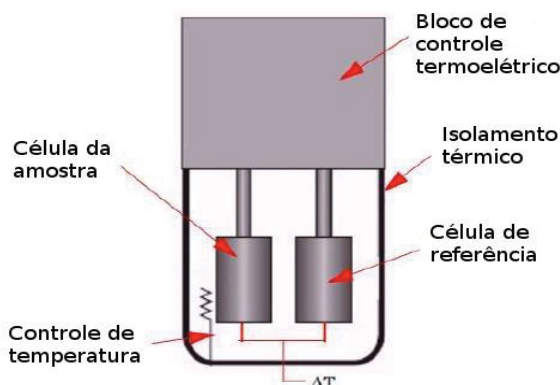
FONTE: Mahmoud (2005).

2.3.2. Análise de Titulometria Calorimétrica Isotérmica (ITC)

É uma técnica muito utilizada para detecção de baixas energias de transição, como um equilíbrio líquido-líquido, ou mudanças de estruturas dos compostos, como a formação de micelas (VERDIER, 2007). Os experimentos são conduzidos em condições isotérmicas, onde um reagente é titulado em uma solução, ou o oposto. O equipamento consiste em um bloco calorimétrico com duas células fixas, uma de referência e outra para a amostra, como mostra a Figura 12.

Esta análise é muito aplicada em bioquímica, para analisar a interação ligante-proteína, onde é possível conhecer a quantidade de sítios interagidos da proteína e a entalpia dessa associação. Além disso, também pode ser utilizado para investigar o comportamento micelar de surfatantes em água, determinando a concentração micelar crítica (CMC) e a entalpia de formação, em um único experimento (MERINO-GARCIA, 2004).

FIGURA 12 – ESTRUTURA DE UM TITULADOR CALORIMÉTRICO ISOTÉRMICO (ITC).



FONTE: Subramanian (2017).

Através dos dados termodinâmicos obtidos, pode-se determinar o valor da constante de equilíbrio (K) e a razão das espécies envolvidas na titulação. E ainda, utilizando as equações (3) e (4), a seguir, pode-se calcular a energia livre (ΔG^0) e a entropia (ΔS^0) da interação proteína-ligante, ou qualquer outra combinação de dois compostos (ALVES, 2007):

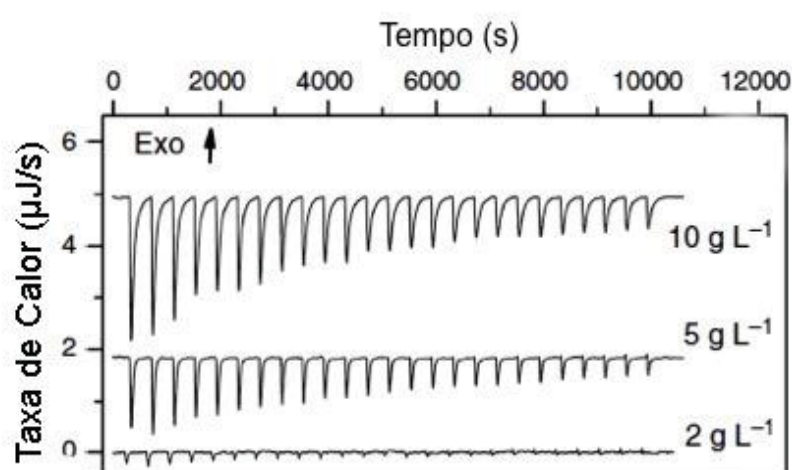
$$\Delta G^0 = - RT \cdot \ln K \quad (3)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (4)$$

Porém, estudos anteriores realizados por Wei, *et. al.* (2015), mostraram que os asfaltenos não formam estas micelas, e sim, sofrem um processo de auto associação por etapas, gerando uma fina camada na interface (BAUGET, 2001). Simon, *et. al.* (2016) verificaram que este processo de agregação das moléculas pode apresentar variação no seu comportamento, devido aos diferentes tipos de estruturas que os asfaltenos possuem, conforme a origem do petróleo. Também perceberam que o calor gerado para cada injeção é endotérmico, o que corresponde a quebra das ligações devido à dissociação dessas moléculas durante a diluição, o que também foi evidenciado por Verdier *et. al.* (2007). Além disso, a concentração utilizada varia a intensidade do calor gerado, pois quanto maior a concentração maior a quantidade de asfaltenos presente em cada injeção, e conseqüentemente maior a energia de dissociação, como mostra a Figura 13.

Como a taxa de calor apresentou uma redução de forma gradual, mesmo em diferentes concentrações, isto indica que não há nenhuma concentração de agregação crítica que predomine no processo, o que levaria a uma mudança repentina no valor e até mesmo a inversão do sentido da taxa de calor gerada. Então, a formação de agregados foi considerada progressiva (SIMON, 2016).

FIGURA 13 - TAXA DE CALOR DA TITULAÇÃO DOS ASFALTENOS EM XILENO.



FONTE: Wei (2015).

Como o processo que ocorre com os asfaltenos durante a sua injeção no solvente é de desagregação, um modelo simples de dímero (equação 5) foi aplicado por Merino-Garcia e Andersen (2003a). Este modelo também apresentou a melhor

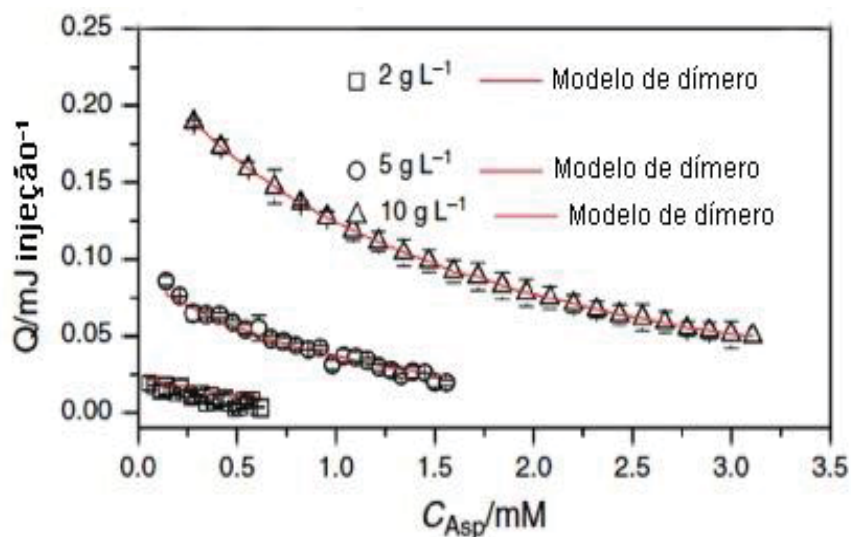
reprodução das curvas de dissociação estudados por Wei, *et. al.* (2015), como mostra a Figura 14, que também obtiveram a constante de dissociação utilizando a razão da concentração de monômeros pela concentração de dímeros, através da equação 6 (SIMON, 2016; WEI, 2015).



$$K_{asf} = \frac{[\text{Asf}]^2}{[\text{Asf}_2]} \quad (6)$$

Como resultado desses estudos, foi observado que os asfaltenos se encontram em forma molecular com cerca de 1,5 nm de diâmetro. A formação de nanoagregados ocorre a partir de 2 nm, e com o aumento da agregação, estes nanoagregados se agrupam, formando quase esferas, chamadas de clusters com tamanho em torno de 5 nm (GOUAL, 2011).

FIGURA 14 - QUANTIDADE DE CALOR EM RELAÇÃO ÀS CONCENTRAÇÕES DE ASFALTENOS EM XILENO COM O MODELO DE DÍMERO.



FONTE: Wei (2015).

Os resultados destas duas técnicas em relação aos asfaltenos estudados serão discutidos em outra seção, bem como serão reapresentados os resultados da caracterização química realizada em trabalho anterior para elucidação e fundamentação das conclusões a serem tiradas.

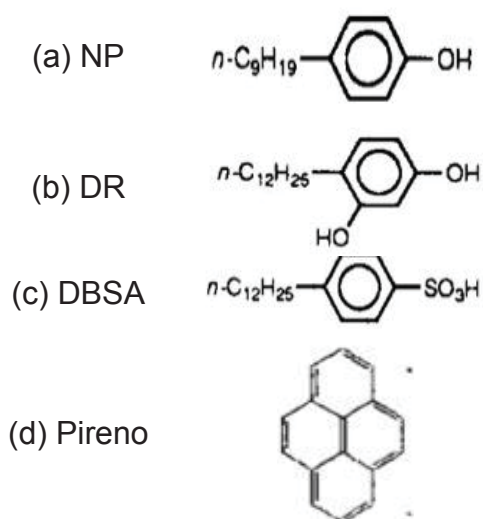
2.4. ESTUDOS SOBRE INIBIÇÃO E/OU REDUÇÃO DO PROCESSO DE AGREGAÇÃO DOS ASFALTENOS

Para evitar ou diminuir o processo de agregação dos asfaltenos, o qual gera a sua precipitação, estudos com compostos chamados de inibidores de precipitação de asfaltenos, ou dispersantes, estão sendo realizados. A efetividade dos inibidores pode ser medida através da interação ácido-base, que é responsável pela adsorção desses inibidores nas moléculas de asfalto (AL-SAHHAF, 2002).

Rogel e León (2001) verificaram que a superfície dos asfaltenos tem preferência por compostos anfífilos. Estes compostos se alojam paralelamente aos asfaltenos, indicando atuação das forças de Van der Waals. Isto já não ocorre quando utiliza-se o ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA), pois este reage de forma perpendicular aos asfaltenos, indicando um momento dipolo maior devido a sua parte polar na extremidade da sua cadeia.

Al-Sahhaf *et. al.* (2002) analisaram a efetividade de três tipos de inibidores, o DBSA, nonilfenol (NP) e dodecil resorcinol (DR) (Figura 15) para os asfaltenos extraídos do petróleo proveniente do Kuwait. Segundo os autores, devido à presença de dois grupos hidroxilas no anel benzênico do DR, sua capacidade de estabilização dos asfaltenos é maior que o do grupo ácido sulfônico (DBSA) e o do grupo fenol (NP), o que está de acordo com o estudo de Rogel e León (2001). Além disso, León *et. al.* (2002) que estudaram os asfaltenos provenientes do petróleo venezuelano, também evidenciaram que compostos como hidrocarbonetos aromáticos, possuem maior afinidade com a estrutura dos asfaltenos. Estas interações não estão somente vinculadas com os grupos polares, mas também com os elétrons das porções naftalênicas e aromáticas que podem atuar como doadores de elétrons para as ligações de hidrogênio (GONZÁLEZ e MIDDEA, 1991).

FIGURA 15 – ESTRUTURA QUÍMICA DOS INIBIDORES (A) NONILFENOL NP, (B) DODECIL RESORCINOL DR E (C) ÁCIDO DODECILBENZENO SULFÔNICO DBSA.

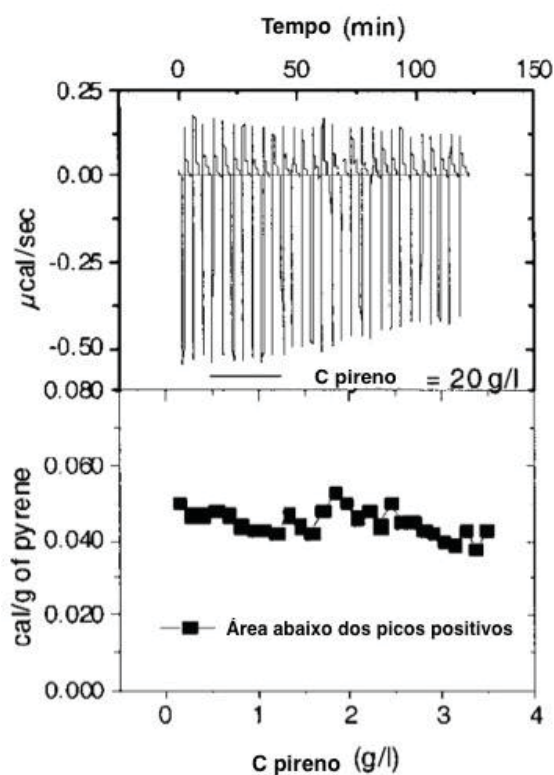


FONTE: Chang (1994) e Merino-Garcia (2003b).

Além do nonilfenol, o pireno também foi utilizado (Figura 15(d)) como agente dispersante nos asfaltenos por Merino-Garcia e Andersen (2003b). Porém, a interação com o pireno não se mostrou muito eficaz, pois o calor de reação foi muito baixo (em torno de 0,04 cal/g de pireno), e praticamente constante (Figura 16). Segundo os autores as explicações podem estar relacionadas com a força da ligação das moléculas de pireno no solvente (tolueno), a diluição realizada durante o procedimento que não foi suficiente para quebrar essas ligações, ou o calor de reação de dissociação foi abaixo da capacidade de leitura do equipamento.

Adicionalmente, pode ser verificado o comportamento dos inibidores através da variação do raio das partículas de asfalto. Conforme ocorre o aumento da polidispersão dos asfaltenos agregados, o raio desses agregados é reduzido, indicando a formação de partículas menores de asfalto. Os inibidores, por sua vez, ficam entre essas partículas polidispersas, evitando um novo rearranjo dos asfaltenos (WANG, 2009). A concentração em que o inibidor é utilizado também deve ser levado em consideração. Polímeros que contenham grupos de ácido fenólico, como o cardanol, são capazes de estabilizar os asfaltenos com maior facilidade. Quando um grupo de ácido fenólico interage com um grupo polar dos asfaltenos, a aproximação de um novo grupo de ácido fenólico se torna mais difícil, pois suas ramificações estão muito próximas na molécula. Isto acaba favorecendo para que estas moléculas fiquem livres no meio, auxiliando na dispersão dos asfaltenos (LIMA, 2010).

FIGURA 16 - TITULAÇÃO DO PIRENO EM TOLUENO NA CONCENTRAÇÃO DE 20 G/L. GRÁFICO SUPERIOR ILUSTRA O CALOR GERADO EM CADA INJEÇÃO, E O GRÁFICO INFERIOR MOSTRA O VALOR DE CADA PICO INTEGRADO.



FONTE: Merino-Garcia (2003b).

Tumanyan, *et. al.* (2014) verificaram que a metilação (substituição do hidrogênio dos grupos $-\text{NH}$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ e $-\text{SH}$ por uma metila) dos asfaltenos reduz a sua capacidade de agregação, devido ao fato de ocorrer uma redução do número de ligações de hidrogênio nos compostos. Este fato mostra que, normalmente estes grupos que reagem com as resinas e ácidos naftênicos são os maiores responsáveis pela agregação dos asfaltenos no petróleo. Do mesmo modo, Kashefi, *et. al.* (2016) verificaram, através da análise de turbidez por luz infravermelha pulsada, que a presença de um inibidor polimérico sintetizado pode aumentar a estabilidade dos asfaltenos se for colocado na concentração ideal. Salimi, *et. al.* (2016) utilizaram o ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) linear e ramificado como inibidor para a verificação do processo de deposição através das condições de fluxo dinâmico. Eles evidenciaram que a presença de ramificações no DBSA dificulta a interação com os asfaltenos pelo impedimento estérico, levando a um menor rendimento na redução da deposição dos asfaltenos nas paredes do tubo. Porém, utilizando o DBSA linear foi

possível prevenir a agregação das partículas de asfalto, e postergar o início da deposição.

Wei, *et. al.* (2016), constataram que o ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) possui uma interação mais forte com os asfaltos, quando comparado ao nonilfenol NP. Esta maior interação está vinculada a maior disponibilidade de elétrons para formar as ligações de hidrogênio entre os dois compostos.

Anos de pesquisa foram dedicados para se obter um maior conhecimento da estrutura e mecanismo de agregação dos asfaltos, um composto importante na extração, transporte e processamento do petróleo, pois gera problemas de incrustações, aumentando os custos de manutenção. Como atualmente ainda não se tem certeza da estrutura completa desse composto, este projeto de doutorado busca dar uma pequena contribuição na caracterização da estrutura dos asfaltos para ajudar na compreensão do processo de agregação. Para que seja possível determinar qual parte dos asfaltos é a responsável pelo início da agregação, foi importante, inicialmente, a realização do fracionamento dos asfaltos. Em seguida, aplicou-se um inibidor de precipitação de asfaltos que resultou em melhores resultados em testes preliminares. Desta forma, pode-se verificar seu comportamento na prevenção da agregação das três frações estudadas. Além disso, como mencionado, os resultados da caracterização química, obtidos em etapa anterior deste trabalho serão reapresentadas para enriquecer a discussão dos resultados ora apresentados.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. PETRÓLEOS UTILIZADOS

Neste trabalho foram utilizados três petróleos de diferentes origens. Dois petróleos provenientes de regiões distintas da Noruega, fornecidos pela Statoil, denominados Petróleo PN1 e PN2, e um petróleo da Petrobras, denominado PB. Segue na Tabela 3 as suas características fornecidas pelas empresas.

TABELA 3 - CARACTERIZAÇÃO DOS PETRÓLEOS UTILIZADOS

Parâmetros	Petróleo Noruega 1 (PN1)	Petróleo Noruega 2 (PN2)	Petróleo Petrobras (PB)
Densidade a 15 °C (g/cm ³)	0,9388	0,8923	0,8899
°API	19,2	27,1	27,5
Viscosidade a 15 °C (mPa.s)	471	84	280
Viscosidade a 60 °C (mPa.s)	31	10	12
Saturados (wt %)	37	53	63
Aromáticos (wt %)	44	32	18
SARA Resinas (wt %)	16	11	17
Asfaltenos (hexano) (wt %)	3	4	2
TAN (mg/g)	2,2	0,3	0,2
Quantidade de água (ppm)	1094	393	9000
Instabilidade coloidal Index (asf+Sat)/(Res+Aro)	0,7	1,3	1,9

FONTE: Laboratório Ugelstad, Noruega (2017).

3.2. SÍLICA

Para a realização do fracionamento dos asfaltenos, foi utilizada sílica hidrofílica, cujas características e propriedades estão apresentadas na Tabela 4. A sílica Aerosil 200 foi fornecida pela empresa Evonick Industries AG.

TABELA 4 - CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA HIDROFÍLICA UTILIZADA NO PROCESSO DE FRACIONAMENTO DOS ASFALTENOS

Propriedades	Sílica Aerosil 200
Teor de umidade (105 °C) % em massa	≤ 1,5
pH (em dispersão 4%)	3,7 – 4,5
Área superficial específica (BET) (m ² /g)	200 ± 25
Área de mesoporos (m ² /g)	576
Área de microporos (m ² /g)	223

FONTE: Nascimento (2016).

A sílica foi escolhida por ser um dos compostos além dos carbonatos e metais que entram em contato com o petróleo, e que poderia influenciar o início do processo de deposição dos asfaltenos.

3.3. INIBIDOR DE PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS

O inibidor comercial utilizado foi fornecido pela Akzo Nobel Surface Chemistry, composto por uma amina básica derivada de ácidos graxos saturados. A escolha deste inibidor foi baseada em estudos anteriores de Subramanian (2017) que mostraram que este inibidor possuía a melhor interação com os asfaltenos.

Para o preparo das soluções o inibidor foi dissolvido diretamente em xileno, da marca VWR Chemicals (98,5%), e colocado em banho sônico por 30 min para melhor solubilização e remoção de possíveis bolhas.

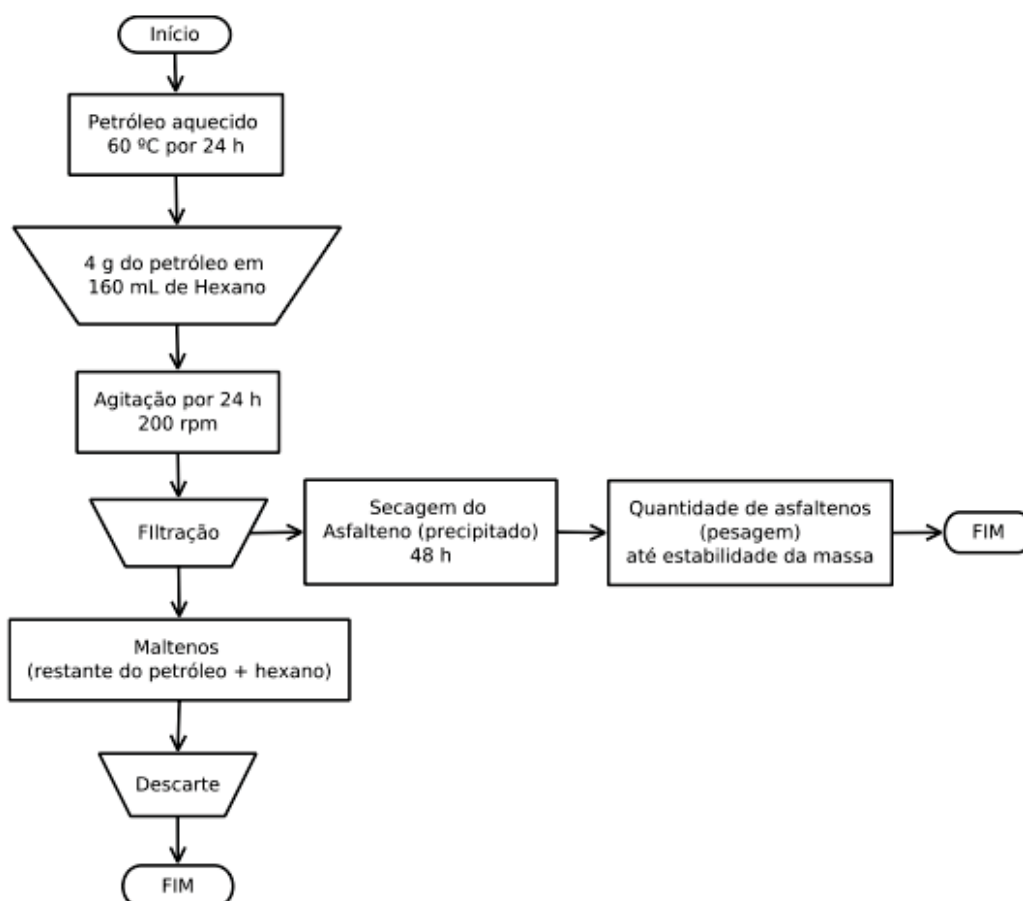
3.4. PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS

O procedimento de precipitação dos asfaltenos segue como base a norma ASTM 7996-15 com adaptações e validações de Wei, *et. al.* (2015) e Subramanian, *et. al.* (2016). Neste trabalho apenas houve alteração nos equipamentos utilizados. Segundo a literatura, quanto maior a cadeia do solvente alifático utilizado, menor é a quantidade de asfaleno precipitado. Além disso, utilizando o pentano, uma maior quantidade de resina pode ser precipitada juntamente com os asfaltenos (CALLES, 2008). Portanto, para evitar a precipitação das resinas, e obter uma

quantidade maior de asfalteno, neste trabalho foi utilizado o n-hexano como solvente alifático, fornecido pela Alphatec com 99,5% de pureza.

O fluxograma do procedimento utilizado para a extração dos asfaltenos está indicado na Figura 17, e foi realizado para os três petróleos estudados.

FIGURA 17 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS DO PETRÓLEO.



FONTE: ASTM 7996-15 (2015).

Para o procedimento de agitação foi utilizado o agitador orbital tipo Shaker modelo MA 410, da marca Marconi, em 200 rpm. Os asfaltenos foram filtrados com papel filtro de 0,45 μm conforme metodologia já adotada (NASCIMENTO, 2016).

3.5. CURVA DE CALIBRAÇÃO DOS ASFALTENOS

A curva de calibração foi determinada através de Espectrofotômetro na região do UV-visível, modelo Varian Cary 50. Foram preparadas soluções de asfalteno em

tolueno (marca Emsure, com 99,5% de pureza) de 0,01 a 0,06 g/L. As soluções foram homogeneizadas em banho sônico por 30 min antes de serem utilizadas no equipamento. O comprimento de onda utilizado para a realização das leituras foi de 336 nm, como nos trabalhos de Subramanian, et. al. (2016) e Dudasova, et. al. (2008).

3.6. CURVA DE ADSORÇÃO DOS ASFALTENOS EM SÍLICA

Para determinar a quantidade de sílica utilizada na coluna de fracionamento, foram preparadas soluções de 4 g/L de asfalto em tolueno e adicionadas quantidades de 1,6 g a 4 g de sílica em cada solução de asfaltos. As soluções foram deixadas sob agitação constante de 200 rpm por 24 h. Em seguida, as soluções foram centrifugadas a 3600 rpm durante 30 min, o sobrenadante foi analisado no espectrofotômetro na região do UV-visível, modelo Varian Cary 50, utilizando o mesmo comprimento de onda da calibração, de 336 nm.

3.7. PROCEDIMENTO DE FRACIONAMENTO

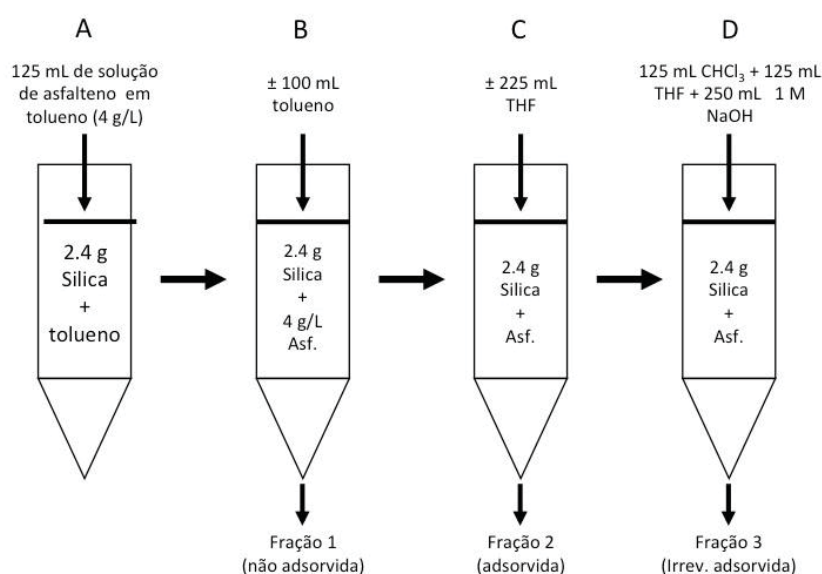
O processo de fracionamento dos asfaltos foi baseado em dois trabalhos anteriores, o de Nascimento, *et. al.* (2016) utilizando sílica, em batelada, e o de Subramanian, *et al.* (2017) utilizando o carbonato de cálcio, em coluna de leito fixo. As quantidades de sílica e solventes adicionados foram adaptadas aos métodos citados anteriormente, assim como a solução para remoção da Fração 3, a qual também necessitou de adaptação para a sílica.

Para realizar o fracionamento dos asfaltos, primeiramente a coluna foi preparada com 2,4 g de sílica e adicionado tolueno até a imersão total da sílica para que ocorresse o empacotamento da coluna. Após 8 h, uma solução de 4 g/L de asfalto em tolueno (Emsure, 99,5%) foi preparada e colocada em banho sônico por 30 min, para então, ser adicionada à coluna (Figura 18 A).

A fração 1, chamada de não adsorvida, foi obtida pela passagem da solução de asfalto pela coluna de sílica, e mais um excesso de 100 mL de tolueno, para que todo o asfalto não adsorvido fosse removido (Figura 18 B). Para a fração 2, chamada de fração adsorvida, 225 mL de tetrahidrofurano (THF), fornecido pela Panreac com 99,5% de pureza, foi adicionado à coluna para solubilizar o asfalto que estava adsorvido na sílica (Figura 18 C). A fração 3, chamada de

irreversivelmente adsorvida, foi obtida pela mistura de 125 mL de THF, 125 mL de clorofórmio (Emsure, 99,5%) e 250 mL de hidróxido de sódio (NaOH) 1 M (Neon, 97%), que auxilia na neutralização da solução e também reagem com a sílica facilitando a remoção dos asfaltenos adsorvidos (Figura 18 D). Esta mistura foi adicionada na coluna para que fosse possível a solubilização, tanto da sílica como dos asfaltenos, e para que a separação dos dois materiais fosse realizada.

FIGURA 18 - PROCEDIMENTO DE FRACIONAMENTO DOS ASFALTENOS.



FONTE: O autor (2017).

Esta solução preparada na etapa D, foi deixada sob agitação por 24 h, para uma melhor efetivação da separação, e então transferida para um funil de separação de fase, para obter a fase orgânica (Fração 3).

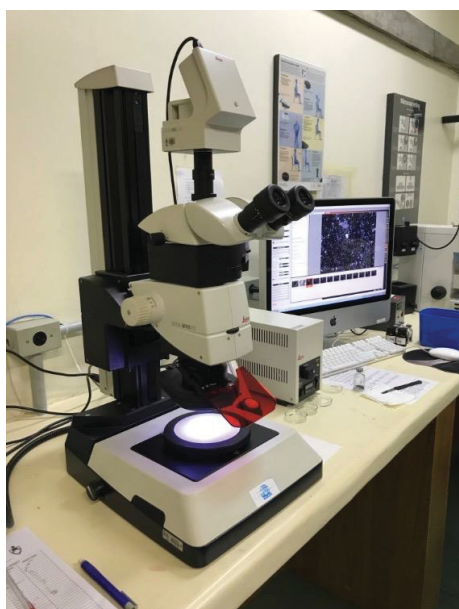
Para todas as frações, o excesso de solvente foi removido através de um rotaevaporador, para depois as amostras serem transferidas para dessecador em atmosfera de nitrogênio até a estabilidade da massa. Esta estabilidade foi estabelecida através da pesagem das amostras em balança analítica da marca Precisa, modelo XB220A.

3.8. CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES DOS ASFALTENOS

3.8.1. Microscopia Óptica

As análises da superfície dos grãos em estado sólido foram analisadas através do estéreo microscópio com luz incidente Leica, modelo M165FC, câmera digital DFC500 e o software Montage do Leica Application Suite v.4.6 (Figura 19), que traz uma melhor visualização da profundidade dos grãos das amostras.

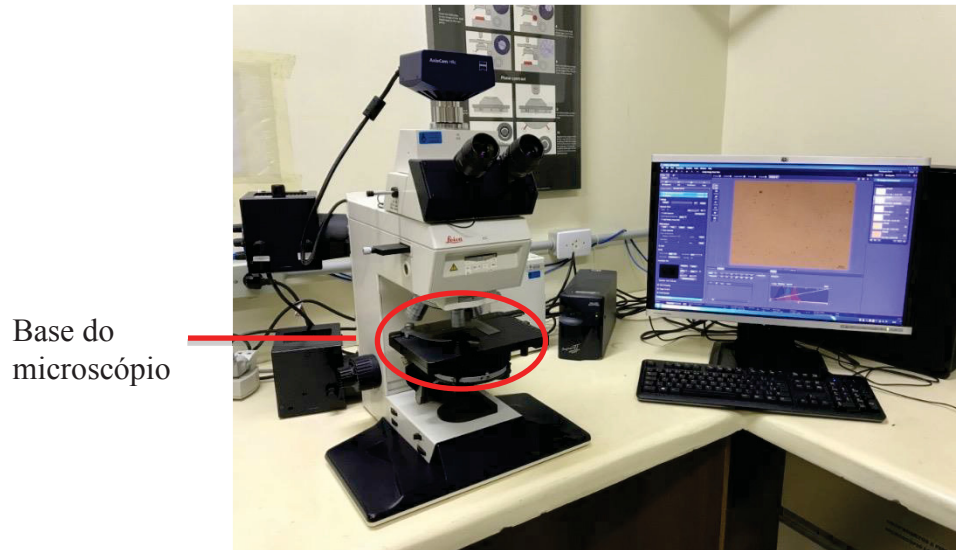
FIGURA 19 – ESTÉREO MICROSCÓPIO LEICA, MODELO M165 FC.



FONTE: Laveg, UFRGS (2017).

Para a verificar a formação de agregação em solução, foram preparadas soluções de 10 g/L de asfalto em xileno, da marca VWR Chemicals com 98,5% de pureza. As soluções foram deixadas sob agitação por 8 h antes de serem analisadas no microscópio de luz transmitida Leica, modelo DMR HC com câmera digital Zeiss AxioCam HRc e software Zen Lite 2012 (Figura 20). Para as análises, de 2 a 3 gotas das soluções foram depositadas em lâminas de vidro e colocadas na base do microscópio para a realização das leituras.

FIGURA 20 – MICROSCÓPIO LEICA, MODELO DMR.

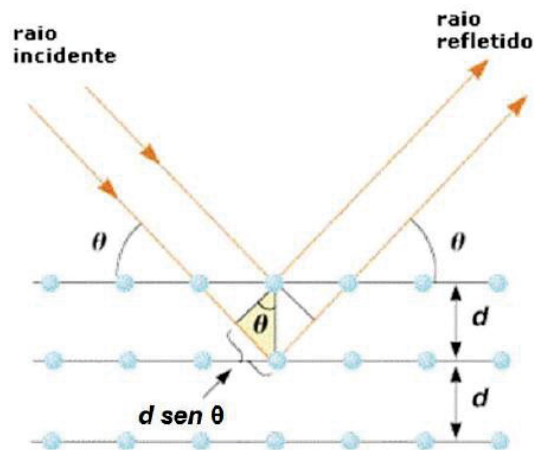


FONTE: Laveg, UFRGS (2017).

3.8.2. Difração de Raios X (DRX)

A difração é uma técnica utilizada para identificação da estrutura cristalina interna dos asfaltenos e cristalinidade do material, através da emissão de radiação eletromagnética na região de raios X. Esta emissão ao atingir a amostra gera o fenômeno de difração, ilustrada pela Figura 21, e interpretada pela Lei de Bragg (Equação 7) (SILVA, 2013).

FIGURA 21 – LEI DE BRAGG PARA MOSTRAR O EFEITO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X AO ATINGIR UM OBJETO.

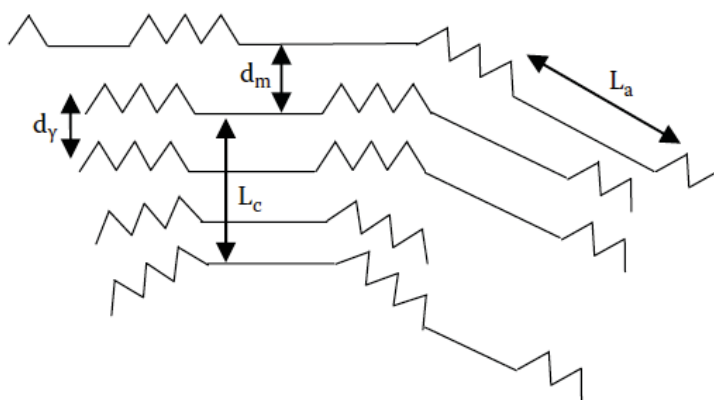


FONTE: Silva (2013).

$$\lambda = 2d_x \sin \theta_B \quad (7)$$

sendo λ o comprimento de onda, d_x a distância interplanar entre as camadas alifáticas (d_a) ou aromáticas (d_m) (Figura 22) e θ_B o ângulo de Bragg, relacionado ao ângulo de difração ($2\theta_B$).

FIGURA 22 – VISTA TRANSVERSAL DE UM MODELO DE ASFALTENO. AS LINHAS RETAS CORRESPONDEM AO ANÉIS AROMÁTICOS CONDENSADOS, E AS PARTES EM ZIG-ZAG CORRESPONDEM AS CADEIAS ALIFÁTICAS OU OS ANÉIS NAFTÊNICOS.

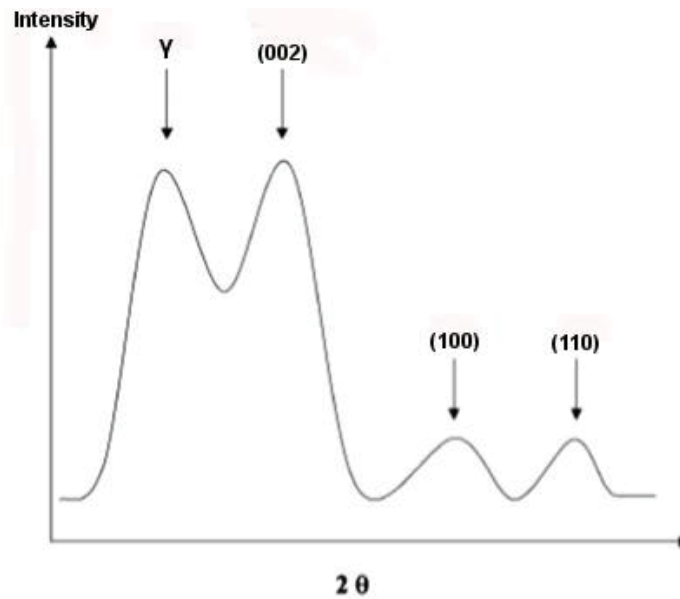


FONTE: Ancheyta (2009).

Cada objeto possui fatores característicos, que resultam em mudanças de alargamentos ou alteração da intensidade dos picos de difração (BRINATTI, 2001). Estes parâmetros de estrutura podem ser obtidos através da intensidade dos picos gerados e a posição em que eles são apresentados no difratograma, como mostra a Figura 23 (ALHUMAIDAN, 2015).

Através do difratograma, tem-se o pico referente as camadas aromáticas presentes nos asfaltos (002) em torno de $2\theta = 26^\circ$, assim como o pico das camadas alifáticas (γ) em torno de $2\theta = 20^\circ$. Os outros dois picos menores, (100) e (110), referem-se ao tamanho dos compostos presentes ao redor das camadas policondensadas principais (002 e γ), e se encontram em $2\theta = 40^\circ$ para o pico (100) e 2θ acima de 50° para o pico (110) (SCHWAGER, 1983; ANCHEYTA, 2009).

FIGURA 23 – MODELO DE DIFRATOGRAMA OBTIDO ATRAVÉS DA TÉCNICA DE DRX.



FONTE: AlHumaidan (2015).

Pode-se estimar o número de camadas aromáticas presentes no material, através da Equação 8 (TANAKA, 2004).

$$M = \frac{L_c}{d_m} + 1 \quad (8)$$

onde d_m é a distância entre as camadas aromáticas, e L_c é a média da espessura dessas camadas aromáticas, calculada pela Equação 9.

$$L_c = \frac{0,9\lambda}{\omega \cos\theta} \quad (9)$$

onde, 0,9 é o fator de forma da função de Scherrer, λ é a radiação do tubo de raios x feito de cobre ($\lambda=1,542 \text{ \AA}$), ω é a largura do pico referente ao grafeno (002), medida a partir da metade da altura deste pico (KANANPANA, 2016). Também é possível estimar o diâmetro médio dessas camadas aromáticas, através da Equação 10 (ALHUMAIDAN, 2015).

$$L_{\lambda} = \frac{1,84\lambda}{\omega \cos \theta} \quad (10)$$

Para realizar as análises, foi utilizado um difratômetro Empyrean, da marca PANalytical, com o software Highscore plus. Previamente, as amostras foram maceradas para formação de pastilhas compactadas, para uma melhor incidência do feixe de raios X na amostra. A faixa angular utilizada na varredura das amostras foi de 3,5° até 70°.

3.8.3. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para a obtenção do espectro, uma mistura de 100:1 de KBr e asfalto foi pesada e macerada para a obtenção de uma pastilha. Esta pastilha foi obtida através da aplicação de uma força de 10 N utilizando um pastilhador.

Quando o feixe de luz incide na amostra, um espectro característico dos asfaltos é formado, indicando a presença de alguns grupos funcionais, já verificados anteriormente na literatura, como mostra a Tabela 5.

TABELA 5 - FREQUÊNCIAS DO ESPECTRÔMETRO DE INFRAVERMELHO PARA OS ASFALTENOS.

Grupo funcional	Banda do espectro (cm ⁻¹)	Literatura
Grupos alifáticos –CH ₃ e –CH ₂	2950 e 2830	Subramanian, 2016; Pernyeszi, 2001;
Grupos –NH e –OH	3600 a 3100	Subramanian, 2016; Fossen, 2011;
Grupo ácido carboxílico e derivados	1700	Subramanian, 2016; Pernyeszi, 2001;
Estiramento de C=C aromático	1600	Subramanian, 2016; Kashefi, 2016;
Estiramento –CH ₂ -	1460	Subramanian, 2016;
Grupo carbonato	1409, 1410 e 860	Subramanian, 2016;
Grupo sulfóxido	1030	Subramanian, 2016; Fossen, 2011;
Deformações na ligação C-H aromática	900 e 700	Subramanian, 2016; Kashefi, 2016;
Estrutura aromática altamente substituída	880	Subramanian, 2016;
Grupo amida (C=N)	1648	Fossen, 2011;
Grupo amina (C-N)	1260	Fossen, 2011;

FONTE: O autor (2017).

A espectroscopia no infravermelho é utilizada para identificar a constituição química de compostos orgânicos, fornecendo informações sobre os grupos funcionais presentes no material, assim como a sua estrutura de carbono e hidrogênio. O espectro gerado pelo equipamento é expresso em absorbância (A) ou transmitância (T) e cada tipo de composto pertencente à amostra é identificado por bandas específicas (SPEIGHT, 2006).

3.8.4. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A análise de DSC foi realizada com o equipamento NETZSCH DSC, modelo 200 F3. As amostras foram utilizadas de forma seca, e pesadas em panelinhas de alumínio com tampa furada. A faixa de temperatura utilizada no aquecimento foi de 20 a 300 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Para o resfriamento a faixa de temperatura variou de 300 °C a -20 °C, com a mesma taxa utilizada anteriormente no aquecimento.

3.8.5. Titulação calorimétrica isotérmica (ITC)

As análises de ITC foram realizadas com o equipamento Nano ITC com volume padrão, da marca TA Instruments (Figura 24), a uma temperatura constante de 25 °C. As soluções de asfaltenos em xileno (VWR Chemicals, 98,5%) utilizadas para as injeções no equipamento foram preparadas a uma concentração de 10 g/L (WEI, 2015). Estas soluções foram colocadas por 30 min em banho sônico para uma melhor solubilização e remoção de qualquer bolha, para na sequência serem utilizadas para preencher a seringa de injeção. As soluções de asfalteno foram tituladas em xileno. A velocidade de rotação da seringa que ficou estabelecida foi de 250 rpm. A quantidade injetada pela seringa foi de 10 µL a cada 400 s, totalizando 25 injeções (WEI, 2016).

FIGURA 24 - EQUIPAMENTO NANO ITC DE VOLUME PADRÃO, DA MARCA TA INSTRUMENTS.



FONTE: Ugelstad Lab, Noruega (2017).

Para os estudos com o inibidor, a proporção utilizada entre as soluções de inibidor de precipitação de asfaltenos e a solução de asfalteno foi de 1:1. A seringa foi preenchida com a solução do inibidor de precipitação de asfaltenos, e na célula foi colocada a solução de asfalteno. Novamente, todas as soluções eram sonificadas por 30 min antes de iniciar as análises para homogeneização e remoção de bolhas. O intervalo de injeção passou para 1500 s (WEI, 2015), e as demais variáveis não foram alteradas.

3.8.6. Análise de Tensão Interfacial (IFT)

Para as análises de tensão interfacial foi utilizado o tensiômetro PAT-1 de gota pendente, da marca Sinterface Technologies (Figura 25).

FIGURA 25 – TENSIOÔMETRO PAT-1 DA MARCA SINTERFACE TECHNOLOGIES.

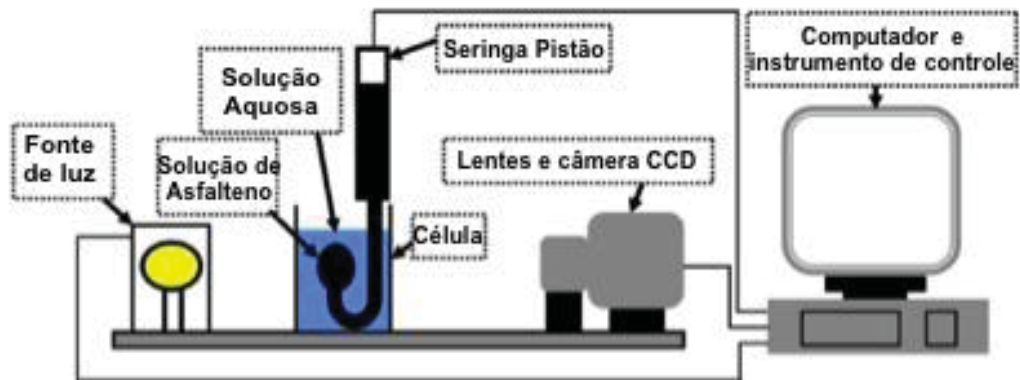


FONTE: Ugelstad Lab, Noruega (2017).

O equipamento determina a tensão interfacial de uma gota de líquido coberta por um surfatante através de uma câmera com dispositivo de carga acoplada (CCD), como mostra a Figura 26. As imagens geradas foram analisadas pela equação de Young-Laplace (Equação 11) através do software do próprio equipamento, com uma variação de $\pm 0,1$ mN/m (PRADILLA, 2016).

$$\gamma = \frac{\Delta\rho g D^2}{H} \quad (11)$$

FIGURA 26 – ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DO TENSÍÔMETRO PAT-1 DE GOTA PENDENTE COM SERINGA EM FORMA DE U, DA MARCA SINTERFACE TECHNOLOGIES.



FONTE: Lashkarbolooki (2016).

Esta equação relaciona a curvatura da gota com a tensão interfacial (γ), onde D é o diâmetro máximo da gota, $\Delta\rho$ é a diferença de densidades entre a solução aquosa e a solução de asfalto em xileno, e H é o parâmetro de forma, que depende do fator de forma $S = d/D$, onde d é o diâmetro na base da seringa e D é o diâmetro máximo da gota (HIEMENZ, 1997; LASHKARBOLOOKI, 2016).

Antes de dar início às análises, uma medição em água deionizada foi realizada para que fosse verificada a limpeza do equipamento. Após estabelecida a limpeza do equipamento, a calibração foi realizada com a utilização de xileno injetado em solução salina (3,5% em massa de NaCl, da marca Emsure, 99,5%). Foi estabelecido um volume de gota de $15 \mu\text{L}$ e um tempo de envelhecimento de 3600 s para estabilização da tensão interfacial (NENNINGSLAND, 2014).

Para o estudo com o inibidor, foi acrescentado 10 ppm de inibidor na solução de 1 g/L de asfalto em xileno. A solução foi deixada por 30 min em banho sônico antes de iniciar as análises, para eliminação de qualquer possível bolha na solução.

3.8.7. Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

A técnica de espalhamento de luz dinâmico é utilizada para caracterização dos asfaltenos em solução. O método analisa o tamanho e a distribuição do tamanho das partículas em dispersões coloidais através da medição do coeficiente de difusão obtido a partir da variação da intensidade de luz espalhada pela amostra em um determinado período de tempo (HIEMENZ, 1997). O coeficiente de difusão, e também o raio hidrodinâmico, das partículas em solução são medidos através da equação de Stokes-Einstein (Equação 11) (RANE, 2012).

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R} \quad (11)$$

Nesta equação, D é o coeficiente de difusão, k_B é a constante de Boltzmann, η é a viscosidade da fase óleo na temperatura T , e o raio hidrodinâmico das moléculas de asfalto é dado por R .

Para os experimentos, tolueno (99,5% da Fisher Scientific) foi utilizado para solubilizar uma quantidade conhecida de asfaltenos, que variou de 0,1 a 1 g/L. Todas as soluções foram sonificadas e filtradas com filtro PTFE de 0,2 μm . Heptano (99,5% da Fisher Scientific) foi utilizado para o preparo das soluções heptano/tolueno que foram analisadas no DLS. O processo de agregação foi monitorado em função da razão heptano/tolueno das soluções ao longo do tempo. Estes experimentos foram realizados através de um Dispersor de Luz a laser, modelo ALV 5022, equipado com um laser de He-Ne, modelo 1145p-3083, com 22 mW.

Todos os experimentos foram realizados a uma temperatura de 22 °C, com um ângulo de varredura de 75° para minimizar os efeitos de retrodifusão das amostras. O tempo de aquisição de cada leitura foi de 60 s, para maximizar a precisão das medições sem alterar o raio hidrodinâmico. O tempo total de cada análise foi de 2 h, evitando assim alguma mudança no meio devido à sedimentação.

3.9. ESTUDOS SOBRE INIBIÇÃO E/OU REDUÇÃO DO PROCESSO DE AGREGAÇÃO DOS ASFALTENOS

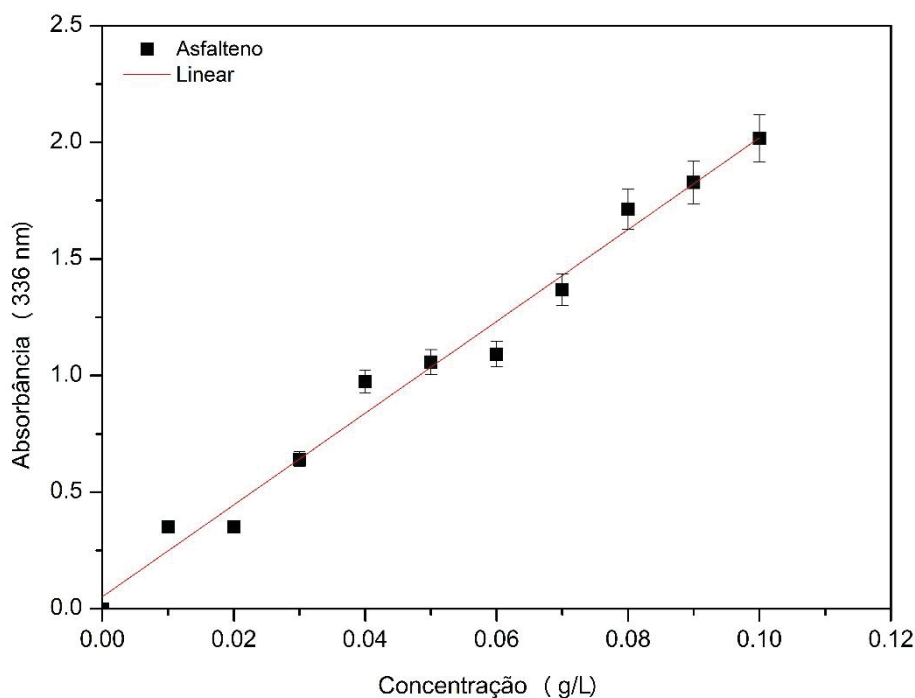
Para realizar as análises com o inibidor, primeiramente uma solução base foi preparada, dissolvendo-se o inibidor em xileno, nas quantidades adequadas para obter uma concentração de 10 g/L. A partir dessa solução, era retirada a alíquota necessária para cada experimento, tanto para as análises de ITC como para as análises de tensão interfacial. A solução base era preparada a cada 5 dias, para que não ocorresse nenhuma alteração na estrutura do composto na solução.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. CURVA DE CALIBRAÇÃO DOS ASFALTENOS

A variação de concentração de asfalto em tolueno utilizada para a obtenção da curva de calibração foi de 0,01 a 0,1 g/L (Figura 27), e o comprimento de onda utilizado para as leituras das amostras foi de 336 nm, o mesmo utilizado por Subramanian, *et. al.* (2016) e Nascimento, *et. al.* (2016).

FIGURA 27 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DE ASFALTENOS EM TOLUENO UTILIZANDO O ESPECTRÔMETRO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA, COM MODELO LINEAR APLICADO PARA A CURVA.



FONTE: O autor (2017).

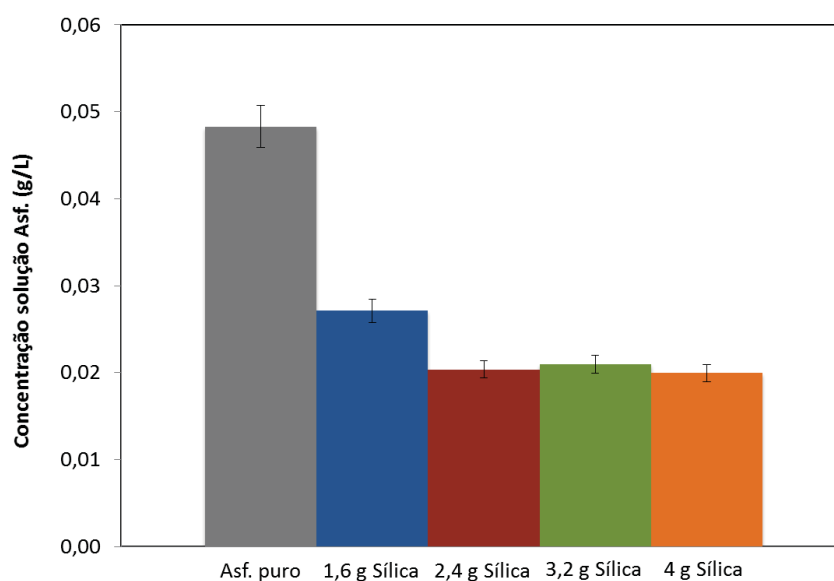
A curva de calibração, não apresentou um patamar de saturação, pelo contrário, com o aumento da concentração da solução de asfaltos, os valores de absorbância apresentaram um crescimento constante. Este fato pode estar vinculado com a capacidade de auto agregação das moléculas de asfalto, assim como evidenciado por Castillo *et. al.* (2013). É possível observar uma quebra de inclinação da curva entre 0,04 e 0,06 g/L, que pode estar relacionada com a alteração do coeficiente de absorção (GONCALVES, 2004). Segundo León, *et. al.* (2002) a

alteração da inclinação da curva está ligada a adsorção em multicamadas, ocasionando o rearranjo de algumas estruturas dos asfaltenos para a formação de outras na superfície, que é demonstrado através do crescimento contínuo da absorvância, após a concentração de 0,06 g/L. Esta relação entre o aumento da concentração de asfaltenos e a absorvância é considerada linear.

4.2. CURVA DE ADSORÇÃO DOS ASFALTENOS EM SÍLICA

Para determinar a quantidade de sílica que seria utilizada na coluna de leito fixo para o fracionamento, foi necessário a verificação da sua capacidade de adsorção máxima em relação aos asfaltenos. A concentração final da solução de asfalto, após o processo de adsorção pela sílica está indicado na Figura 28.

FIGURA 28 - VERIFICAÇÃO DA MÁXIMA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE ASFALTO PELA SÍLICA ATRAVÉS DA ESPECTROMETRIA NA REGIÃO DO UV VISÍVEL.



FONTE: O autor (2017).

A partir de 2,4 g de sílica na solução, a diferença entre a quantidade adsorvida de asfalto pela sílica não apresentou uma variação significativa. Portanto, esta quantidade de 2,4 g de sílica foi escolhida para o preenchimento da coluna de fracionamento, pois a saturação da sílica já havia sido atingida, e com isso não houve a necessidade de utilizar uma quantidade maior de material.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS ASFALTENOS

4.3.1. Asfaltenos e suas frações

4.3.1.1. Precipitação dos asfaltenos

Através do método de precipitação utilizando n-hexano como agente precipitante, foram extraídos em % mássica: $2,3 \pm 0,3$ de asfaltenos do petróleo da Petrobras (PB), $2,3 \pm 0,2$ de asfaltenos do petróleo PN1, e $3,6 \pm 0,2$ para o petróleo PN2.

As quantidades precipitadas dos asfaltenos utilizando a metodologia descrita no item 3.4. foram semelhantes às fornecidas pela caracterização do petróleo, ilustrada pela Tabela 3 da seção 3.1. Isso indica que as duas regiões de extração de petróleo na Noruega possuem quantidades diferentes de asfaltenos nas suas composições, e o petróleo PN1 possui a mesma quantidade de asfalteno que o petróleo PB.

4.3.1.2. Fracionamento dos asfaltenos

No processo de fracionamento, foram obtidas as três frações para cada petróleo, mostrados na Tabela 6. Pode-se observar que, para o asfalteno PB obteve-se uma quantidade maior na Fração 2, onde $39,7 \pm 1,0\%$ da quantidade total de asfalteno foi adsorvida pela sílica, porém através do procedimento em batelada realizado por Nascimento, *et. al.* (2016), com o mesmo petróleo, a fração que apresentou a maior quantidade neste processo foi a Fração 1, com cerca de $48,1 \pm 1,1\%$. diferença Já para o asfalteno PN1, a Fração 1 foi a que apresentou a maior quantidade, $57,7\%$. Esta quantidade apresentada pela Fração 1 esta maior que a quantidade obtida por Subramanian, *et. al.* (2016), cerca de $49,1 \pm 0,3\%$. As demais frações obtidas por estes autores para o PN1 também apresentam valores diferentes ($29,4 \pm 0,7\%$ para a Fração 2 e $20,6 \pm 1,2\%$ para a Fração 3), o que deve estar relacionado com a utilização do carbonato de cálcio (CaCO_3) como adsorvente.

Em relação ao asfalteno PN2, apesar das características do seu petróleo de origem serem semelhantes ao petróleo PB, no fracionamento as quantidades obtidas

de cada fração foram bastante distintas. Isto indica que as diferenças na composição dos asfaltenos podem influenciar na capacidade de adsorção da sílica.

TABELA 6 - RENDIMENTO DO PROCESSO DE FRACIONAMENTO DOS ASFALTENOS.

		PB (%)	PN1 (%)	PN2 (%)
Fração 1	Não Adsorvida	39,7 ± 1,0	57,7 ± 0,6	69,9 ± 1,4
Fração 2	Adsorvida	44,6 ± 0,8	45,7 ± 1,2	21,6 ± 1,5
Fração 3	Irrev. Adsorvida	15,4 ± 0,5	5,6 ± 0,1	10,7 ± 0,3
Total		99,7 ± 0,6	109,0 ± 0,8	102,2 ± 0,8

FONTE: O autor (2017).

O processo de fracionamento apresentou boa reprodutibilidade e as variações nas quantidades de cada fração adsorvida e não adsorvida pela sílica estão relacionadas com a composição de cada asfaleno. Observa-se, no entanto, que para os três asfaltenos estudados, as Frações 3 que apresentam uma maior interação com a sílica, foram as obtidas em menores quantidades em relação às demais frações. Para os asfaltenos do petróleo PB houve adsorção de aproximadamente 60%, para o PN1 de 52% e para o PN2 de 32%. Os valores totais do fracionamento dos asfaltenos mostram que todo o asfaleno inicialmente obtido foi recuperado em uma das três frações propostas.

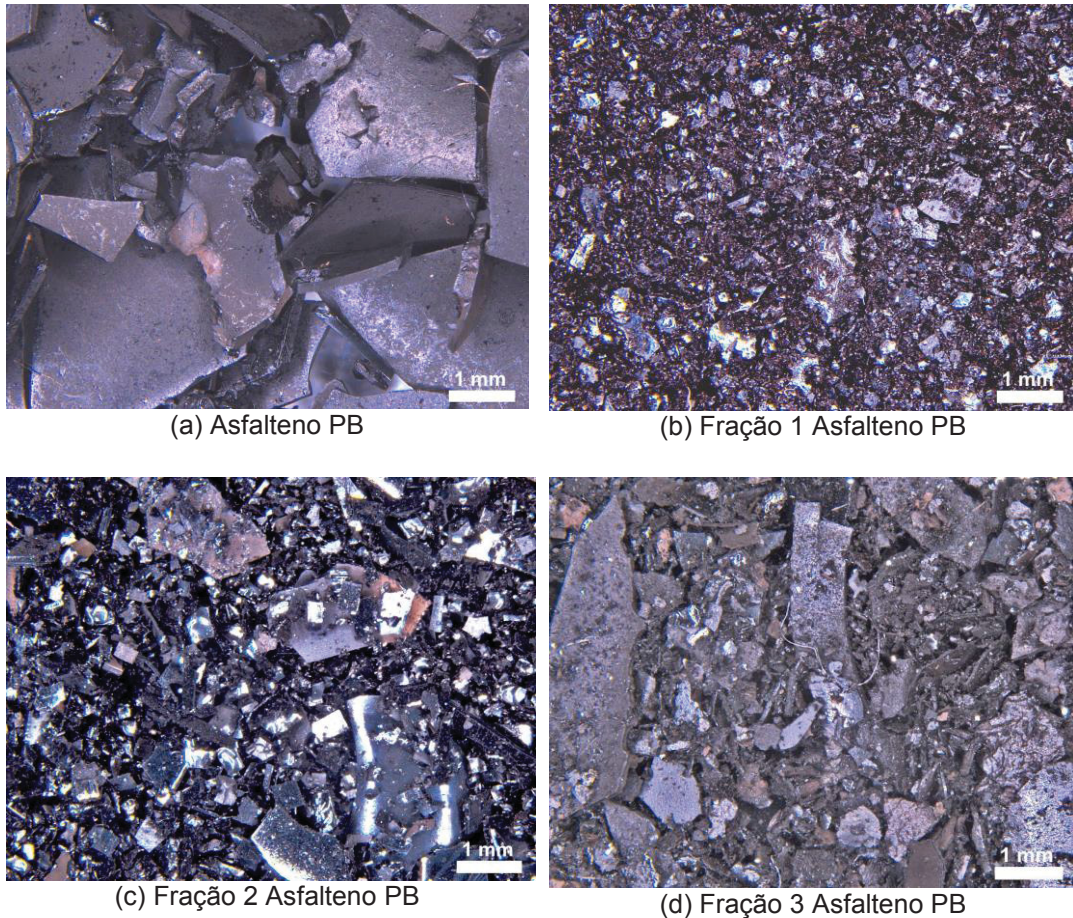
4.3.2. Análise microscópica

A análise microscópica foi realizada com o objetivo de verificar opticamente as características morfológicas de cada asfaleno e de suas frações, para posteriormente relacionar suas estruturas com a polaridade e cristalinidade.

Na Figura 29 é apresentado o asfaleno PB e as suas frações 1, 2 e 3. Comparando o asfaleno PB e suas frações, é possível verificar que as amostras possuem características superficiais diferentes umas das outras. O asfaleno bruto (PB) e a Fração 3 apresentaram mais opacidade, e estruturas planares nas suas morfologias. Segundo Nalwaya, et. al. (1999), as frações mais polares apresentam estas superfícies mais planares, indicando uma certa ordem nas suas estruturas. Contudo, a Fração 1 revelou mais brilho em sua superfície, assim como a Fração 2,

que além do brilho, indica estruturas mais planas. O brilho presente nas amostras pode indicar a cristalinidade dos compostos (KAMINSKI, 2000), porém deve ser confirmada com uma análise de DRX ou DSC.

FIGURA 29 – MICROSCOPIA ÓPTICA DE ESTÉREO MICROSCÓPIO, COM UMA AMPLIAÇÃO EM 16X DO (A) ASFALTENO PB, E SUAS (B) FRAÇÃO 1(NÃO ADSORVIDA), (C) FRAÇÃO 2 (ADSORVIDA), E (D) FRAÇÃO 3 (IRREV. ADSORVIDA).

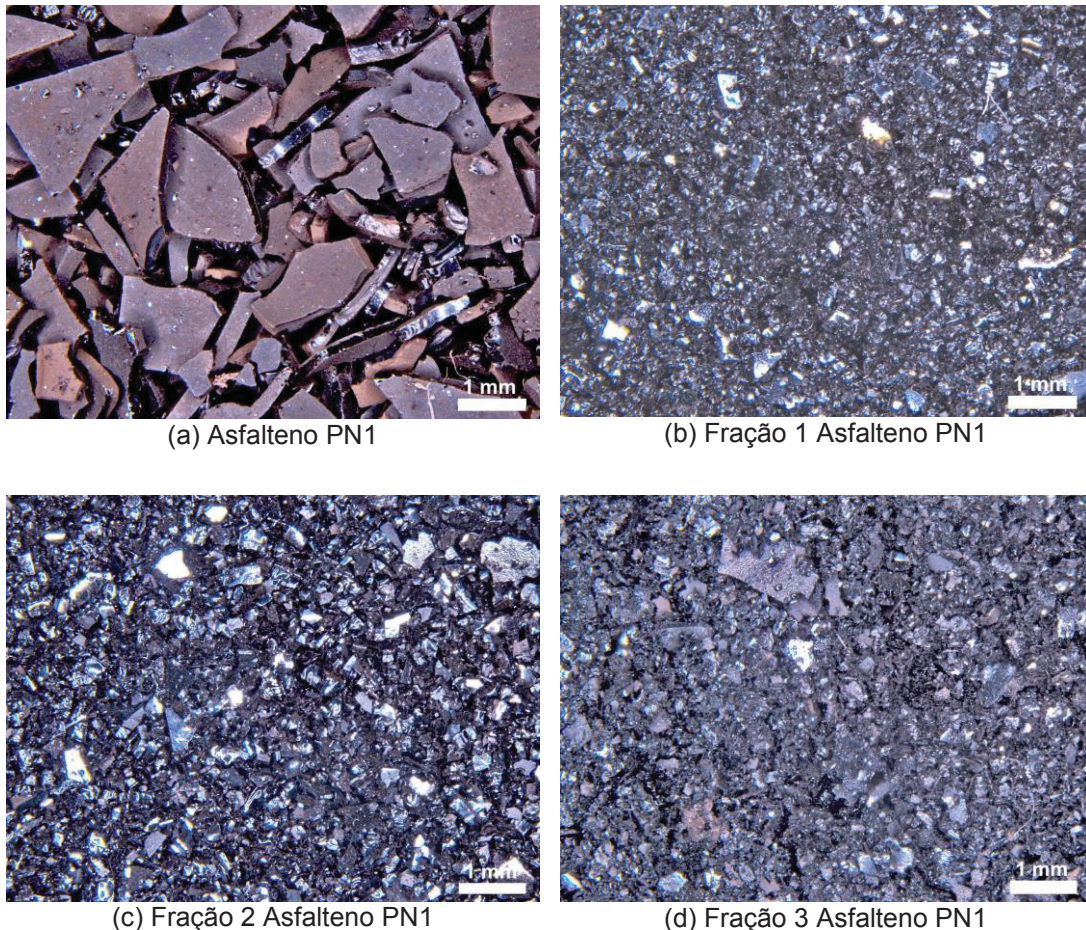


FONTE: O Autor (2017).

Para o petróleo PN1, a Figura 30 mostra as suas características e de suas frações. O asfalteno PN1 bruto, apresentou diferença nas suas características superficiais em relação às suas frações, com estrutura planar e opaca. Por outro lado, suas frações, principalmente em relação a Fração 1 e 2, apresentaram estruturas mais irregulares, o que revela uma estrutura amorfa segundo Kaminski, *et. al.* (2000), apesar da superfície dessas frações possuírem brilho superficial, o que se assemelha as mesmas frações do asfalteno PB. E a fração 3 revelou uma estrutura mais plana,

com uma certa opacidade, comparando com as demais frações, o que sugere uma combinação de parte de sua estrutura com cristalinidade e parte amorfa.

FIGURA 30 – MICROSCOPIA ÓPTICA DE ESTÉREO MICROSCÓPIO, COM UMA AMPLIAÇÃO EM 16X DO (A) ASFALTENO PN1, E SUAS (B) FRAÇÃO 1 (NÃO ADSORVIDA), (C) FRAÇÃO 2 (ADSORVIDA), E (D) FRAÇÃO 3 (IRREV. ADSORVIDA).



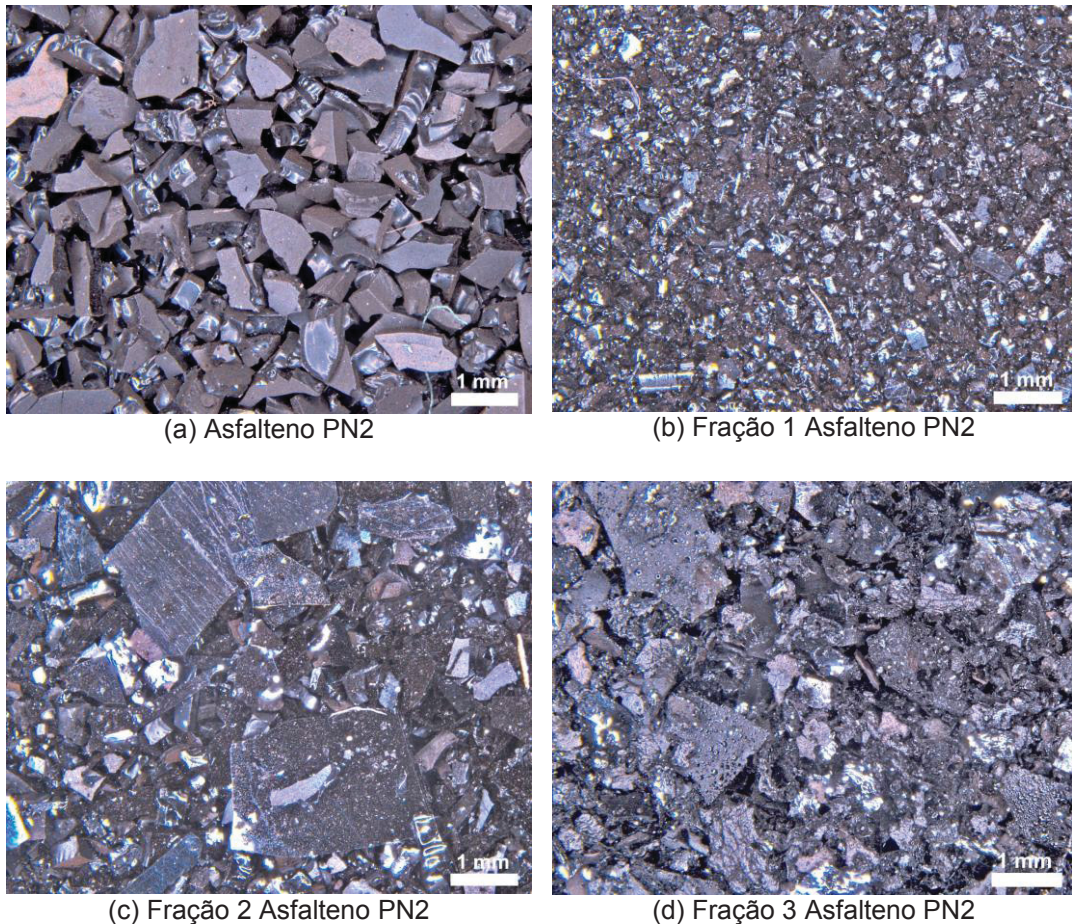
FONTE: O Autor (2017).

Realizando a análise com o petróleo PN2, a Figura 31 ilustra as diferentes características que o asfalto bruto possui em relação às suas subfrações.

O asfalto PN2, demonstrou uma estrutura muito próxima ao asfalto PB, com a opacidade na superfície e as suas formas regulares e planas, o que condiz com a semelhança entre as propriedades dos seus respectivos petróleos verificados através da Tabela 3. A Fração 1 apresentou estrutura irregular, evidenciando uma estrutura mais amorfa. A Fração 2 exibiu uma estrutura mais planar, que pode indicar a presença de uma maior polaridade nessa fração segundo estudos realizados por Nalwaya, *et. al.* (1999), bem como cristalinidade, devido ao brilho evidenciado em

seus grãos. E a Fração 3 apresentou uma mistura de grãos opacos e com brilho, mas também com estrutura dos grãos planares.

FIGURA 31 – MICROSCOPIA ÓPTICA DE ESTÉREO MICROSCÓPIO COM UMA AMPLIAÇÃO EM 16X DO (A) ASFALTENO PN2, E SUAS (B) FRAÇÃO 1 (NÃO ADSORVIDA), (C) FRAÇÃO 2 (ADSORVIDA), E (D) FRAÇÃO 3 (IRREV. ADSORVIDA).



FONTE: O Autor (2017).

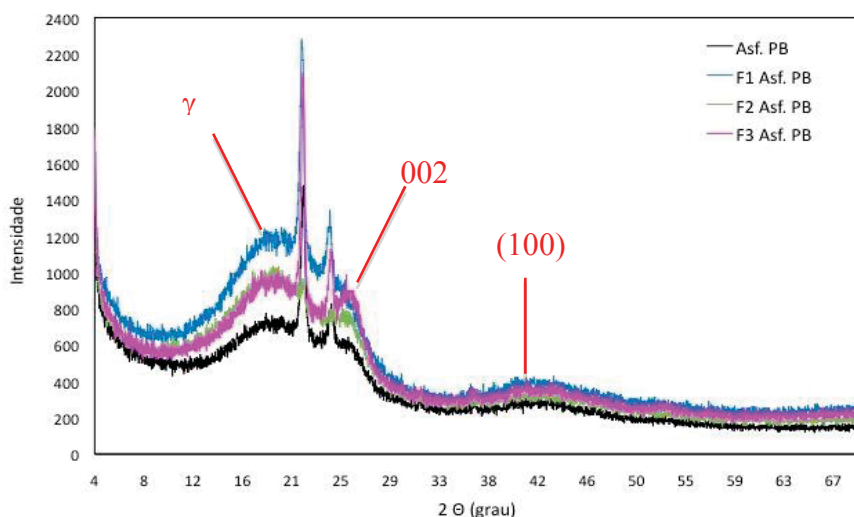
Como as análises microscópicas realizadas apresentam características qualitativas, para verificar a relação entre a estrutura planar e a polaridade, assim como verificar a cristalinidade das amostras, foi realizado a análise de DRX como complemento às análises de microscopia.

4.3.3. Difração de Raio X

Através desta análise, pode-se determinar a cristalinidade, bem como a tendência a maior aromaticidade do material utilizando os dados obtidos no

difratograma, o qual relaciona o ângulo de incidência do feixe na amostra, com a intensidade difratada deste mesmo feixe. O difratograma do asfalteno PB e suas frações está ilustrado da Figura 32.

FIGURA 32 – DIFRATOGRAMA, OBTIDO PELA ANÁLISE DE DRX, DO ASFALTENO PB E SUAS FRAÇÕES EM RELAÇÃO AO ÂNGULO DE INCIDÊNCIA NA AMOSTRA COM A INTENSIDADE APÓS A DIFRAÇÃO.



FONTE: O Autor (2017).

Pode-se observar que apenas a Fração 2 não apresentou pico cristalino em sua estrutura, ou seja, o brilho verificado pela análise de microscopia estava apenas na superfície. No entanto, a Fração 1 apresentou brilho na sua estrutura, e a análise de DRX confirmou a estrutura cristalina. O asfalteno PB foi o que apresentou a menor cristalinidade em comparação com a Frações 1 e 3, como mostra a intensidade dos picos da Figura 33, o que também está de acordo com a microscopia.

Além da cristalinidade, através da difração de raios X é possível analisar as estruturas aromáticas (pico 002) e alifáticas (pico γ), assim como o tamanho dos compostos presentes ao redor dessas camadas policondensadas (100), indicado na Figura 29, utilizando a Lei de Bragg. Aplicando as equações 7, 9 e 10 apresentadas na seção 3.8.2., obtem-se as características de espaçamento entre camadas e diâmetro das camadas aromáticas e alifáticas, respectivamente. Aplicando a equação 8 obtem-se o valor do número de camadas aromáticas (M) presente em cada amostra. Os valores estão apresentados na Tabela 7 para o asfalteno PB e suas frações.

TABELA 7 - CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA DO ASFALTENO PB E SUAS FRAÇÕES UTILIZANDO A LEI DE BRAGG.

	Asf.PB	F1 Asf.PB	F2 Asf.PB	F3 Asf.PB
Espaçamento entre camadas alifáticas (d_V) (Å)	4,5 ± 0,2	4,7 ± 0,2	4,7 ± 0,2	4,7 ± 0,2
Espaçamento entre camadas aromáticas (d_{002}) (Å)	3,7 ± 0,2	3,8 ± 0,2	3,6 ± 0,2	3,5 ± 0,2
Diâmetro das camadas aromáticas (L_c) (Å)	14,7 ± 0,7	12,5 ± 0,6	16,3 ± 0,8	20,3 ± 1,0
Diâmetro das camadas alifáticas (L_a) (Å)	12,2 ± 0,6	14,9 ± 0,7	16,4 ± 0,8	14,9 ± 0,7
Número de camadas aromáticas (M)	5,0 ± 0,3	4,3 ± 0,2	5,6 ± 0,3	6,8 ± 0,3

FONTE: O autor (2017).

O pico 002, referente as cadeias aromáticas, foi bem evidenciado para todas as amostras, em torno de $2\theta = 25^\circ$, o que leva a um espaçamento entre essas camadas (d_{002}) de 3,5 a 3,8 Å (ANDERSEN, 2005). O diâmetro das camadas aromáticas (L_c) apresentou um aumento progressivo do asfalto PB, com 14,7 Å, a Fração 3, a qual demonstrou o maior diâmetro com 20,3 Å, assim como o número de camadas aromáticas em sua estrutura (M), de 6,8 Å, indicando que a Fração 3 pode conter uma estrutura mais aromática (TANAKA, 2004), e também mais polar devido ao procedimento de fracionamento utilizado. Apenas para a Fração 1, o pico 002 não foi muito evidente, em comparação às demais amostras, e pode ser comprovado pelo menor valor do número de camadas aromáticas (M) de 4,3 Å.

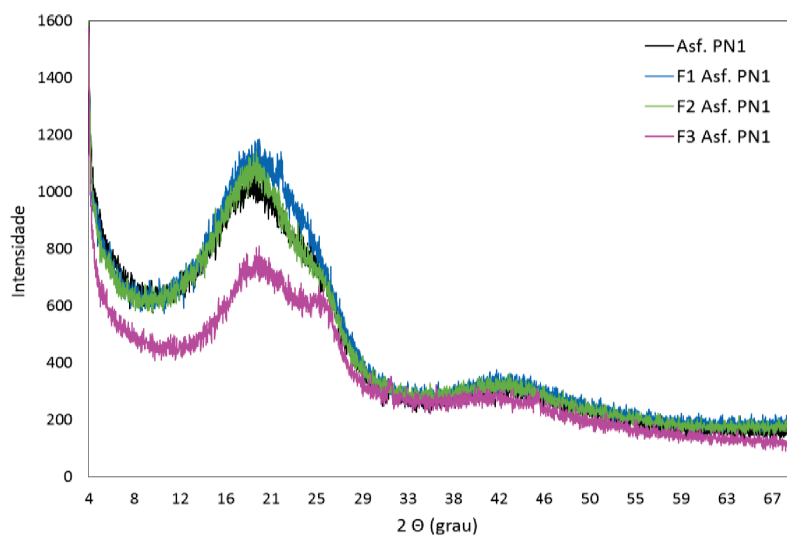
Segundo Subramanian, *et. al.* (2016), que realizaram o procedimento de fracionamento através de uma coluna de leito fixo preenchida com CaCO_3 , houve um crescimento da polaridade do asfalto bruto para a Fração 3, devido a maior presença de oxigênio na sua estrutura verificada através da análise elementar. Porém, por esta mesma análise, a Fração 3 apresentou a menor tendência à aromaticidade, devido à menor presença de hidrogênios aromáticos na estrutura dessa fração ($H/C = 0,84$) em relação às demais frações (H/C Fração 1 = 0,88 e H/C Fração 2 = 0,88). Através das análises realizadas por Pinto, *et. al.* (2017), foi evidenciado que a Fração 3 possui cadeias menores que as demais frações, e maior presença de compostos nitrogenados, indicando a maior presença de heteroátomos, os quais aumentam a polaridade da fração.

Esta relação de menor tendência à aromaticidade também foi discutida por Nascimento, *et. al.* (2016), onde a fração não adsorvida (Fração 1) apresentou caráter

mais aromático ($H/C = 0,79$), e a fração irreversivelmente adsorvida (Fração 3) indicou a menor tendência à aromaticidade ($H/C = 0,72$). Portanto, com base nesses resultados, a Fração 3 obtida através do método de fracionamento em coluna de leito fixo preenchida com sílica apresentou o mesmo comportamento em relação a presença de maior polaridade nesta fração, porém o caráter de aromaticidade não apresentou a mesma tendência. Esta técnica para esta aplicação deve ser revista e provavelmente não seria a mais indicada pela complexidade dos compostos trabalhados e não permitiu obter uma conclusão das causas dessa possível variação.

Em relação as cadeias alifáticas da estrutura dos asfaltenos, a distância entre as camadas alifáticas (d_{γ}) variou de 4,5 a 4,7 Å, o que também está de acordo com a literatura (ALHUMAIDAN, 2015), assim como a média do diâmetro das cadeias (L_a), onde apenas o asfalto PB bruto apresentou uma diferença mais significativa entre suas frações, com o valor de 12,2 Å, enquanto as frações variaram de 14,9 a 16,3 Å.

FIGURA 33 – DIFRATOGRAMA, OBTIDO PELA ANÁLISE DE DRX, DO ASFALTENO PN1 E SUAS FRAÇÕES EM RELAÇÃO AO ÂNGULO DE INCIDÊNCIA NA AMOSTRA COM A INTENSIDADE APÓS A DIFRAÇÃO.



FONTE: O Autor (2017).

No entanto, o asfalto PN1 e suas frações não apresentaram picos de cristalinidade, como mostra o difratograma na Figura 33, mesmo as frações 1 e 2 tendo apresentado brilho na sua superfície, como mostrado na Figura 30 da Seção 4.2.2., o que indica que o brilho estava presente somente na superfície dessas amostras.

A Fração 1 não revelou com clareza o pico 002, como mostra a Figura 33, referente as cadeias aromáticas, já a Fração 3 foi a que demonstrou com maior clareza o pico 002, indicando a maior presença de camadas aromáticas, como é indicado na Tabela 8.

TABELA 8 - CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA DO ASFALTENO PN1 E SUAS FRAÇÕES UTILIZANDO A LEI DE BRAGG.

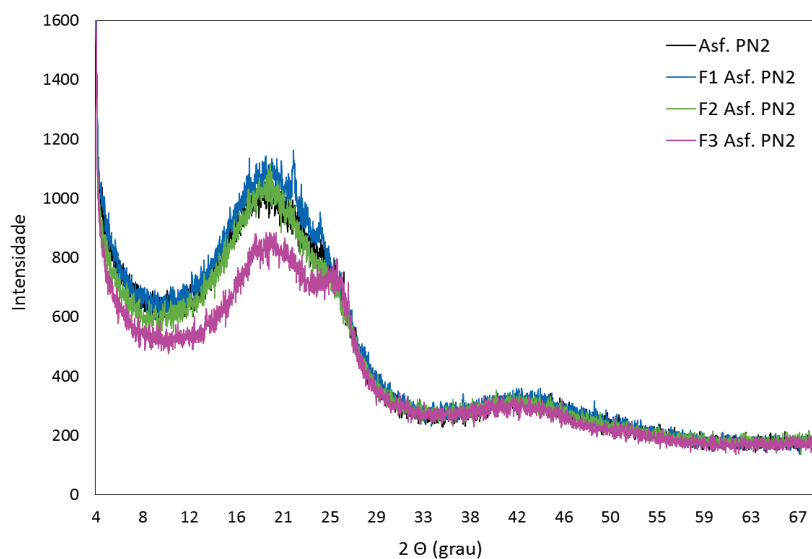
	Asf.PN1	F1 Asf.PN1	F2 Asf.PN1	F3 Asf.PN1
Espaçamento entre camadas alifáticas (d_V) (Å)	4,7 ± 0,2	4,4 ± 0,2	4,7 ± 0,2	4,4 ± 0,2
Espaçamento entre camadas aromáticas (d_{002}) (Å)	3,9 ± 0,2	3,9 ± 0,2	3,8 ± 0,2	3,6 ± 0,2
Diâmetro das camadas aromáticas (L_c) (Å)	11,6 ± 0,6	12,5 ± 0,6	10,8 ± 0,5	14,8 ± 0,7
Diâmetro das camadas alifáticas (L_a) (Å)	14,3 ± 0,7	12,7 ± 0,6	15,7 ± 0,8	15,7 ± 0,8
Número de camadas aromáticas (M)	4,0 ± 0,2	4,2 ± 0,2	3,9 ± 0,2	5,2 ± 0,3

FONTE: O autor (2017).

O espaçamento entre as cadeias, tanto aromáticas (d_{002}) como alifáticas (d_V), não mostrou diferença significativa entre todas as amostras, assim como evidenciado por AlHumaidan, *et. al.* (2015). Além disso, segundo Andersen, *et. al.* (2005), a distância entre as camadas aromáticas abaixo de 4 Å indica a formação de estruturas de armadilha achatada, ou estrutura beta, onde os núcleos poliaromáticos são deslocados uns dos outros, e assim, as camadas ficam mais próximas umas das outras. Porém, em relação ao diâmetro médio das cadeias aromáticas (L_c), a diferença entre o diâmetro da Fração 1 (12,5 Å) para a Fração 3 (14,8 Å) foi menor ao se comparar com esta mesma diferença para o asfalto PB. Mas a Fração 3 novamente foi a que obteve um número levemente maior de camadas aromáticas (M) de 5,2 Å, sugerindo que a determinação do grau de aromaticidade das frações está mais vinculada ao diâmetro das cadeias aromáticas (L_c) do que ao espaçamento entre essas cadeias (d_{002}) (TANAKA, 2004). Contudo, ao avaliar o diâmetro médio das cadeias alifáticas (L_a), a Fração 1 foi a que apresentou o menor diâmetro, com 12,7 Å, semelhante ao valor do diâmetro das suas cadeias aromáticas.

Analisando o asfalteno PN2 e suas frações, o comportamento foi semelhante em relação ao comportamento do asfalteno PN1 e as frações, como mostra a Figura 34.

FIGURA 34 – DIFRATOGRAMA, OBTIDO PELA ANÁLISE DE DRX, DO ASFALTENO PN1 E SUAS FRAÇÕES EM RELAÇÃO AO ÂNGULO DE INCIDÊNCIA NA AMOSTRA COM A INTENSIDADE APÓS A DIFRAÇÃO.



FONTE: O Autor (2017).

A semelhança em relação a distância entre as camadas aromáticas (d_{002}) e alifáticas (d_y), também foi identificada no asfalteno PN2 e suas frações, o que indica similaridade entre as estruturas formadas pelas cadeias aromáticas e alifáticas, como a estrutura achatada mencionada por Andersen, *et. al.* (2005), dos dois tipos de asfaltenos (Tabela 9). A diferença se encontra no diâmetro das cadeias de cada fração, onde o diâmetro médio das camadas alifáticas (L_a), para as três frações, obtiveram valores mais altos que o asfalteno PN2 bruto, porém entre as frações o mesmo valor foi obtido. Isto indica que a formação do tamanho dos núcleos poliaromáticos das frações é semelhante uma das outras, o que irá diferenciá-las é a distribuição das cadeias alifáticas nessas estruturas. E o maior diâmetro médio das cadeias aromáticas (L_c) foi evidenciado para a Fração 3, conseqüentemente o número de camadas aromáticas (M) também foi o maior em relação às demais amostras. Isto de acordo com o maior diâmetro das cadeias aromáticas encontrado para essa fração ($L_c = 20,3 \text{ \AA}$), que segundo Tanaka, *et. al.* (2004) é o fator determinante para a quantidade de cadeias aromáticas presente nos asfaltenos.

TABELA 9 - CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA DO ASFALTENO PN2 E SUAS FRAÇÕES UTILIZANDO A LEI DE BRAGG.

	Asf.PN2	F1 Asf.PN2	F2 Asf.PN2	F3 Asf.PN2
Espaçamento entre camadas alifáticas (d_{γ}) (Å)	4,7 ± 0,2	4,5 ± 0,2	4,7 ± 0,2	4,4 ± 0,2
Espaçamento entre camadas aromáticas (d_{002}) (Å)	3,9 ± 0,2	3,8 ± 0,2	3,7 ± 0,2	3,5 ± 0,2
Diâmetro das camadas aromáticas (L_c) (Å)	8,1 ± 0,4	9,0 ± 0,5	13,5 ± 0,7	20,3 ± 1,0
Diâmetro das camadas alifáticas (L_a) (Å)	9,6 ± 0,5	15,7 ± 0,8	15,7 ± 0,8	15,7 ± 0,8
Número de camadas aromáticas (M)	3,1 ± 0,2	3,4 ± 0,2	4,7 ± 0,2	6,8 ± 0,3

FONTE: O autor (2017).

Através da técnica de DRX foi possível verificar a maior presença de camadas aromáticas na Fração 3 dos três asfaltenos estudados. Contudo, a quantidade de cadeias alifáticas também deve ser considerada. Portanto, pode-se indicar que a Fração 3 possua uma estrutura de arquipélago, onde núcleos poliaromáticos são ligados através das cadeias alifáticas, pois as quantidades de cadeias alifáticas presente nas suas estruturas são próximas às quantidades de cadeias aromáticas. Em relação a tendência à aromaticidade, os resultados não foram conclusivos nem coerentes à luz da análise química, no entanto, auxiliam no entendimento da estrutura destes compostos em relação a espaçamento, diâmetro e quantidade de camadas aromáticas e alifáticas.

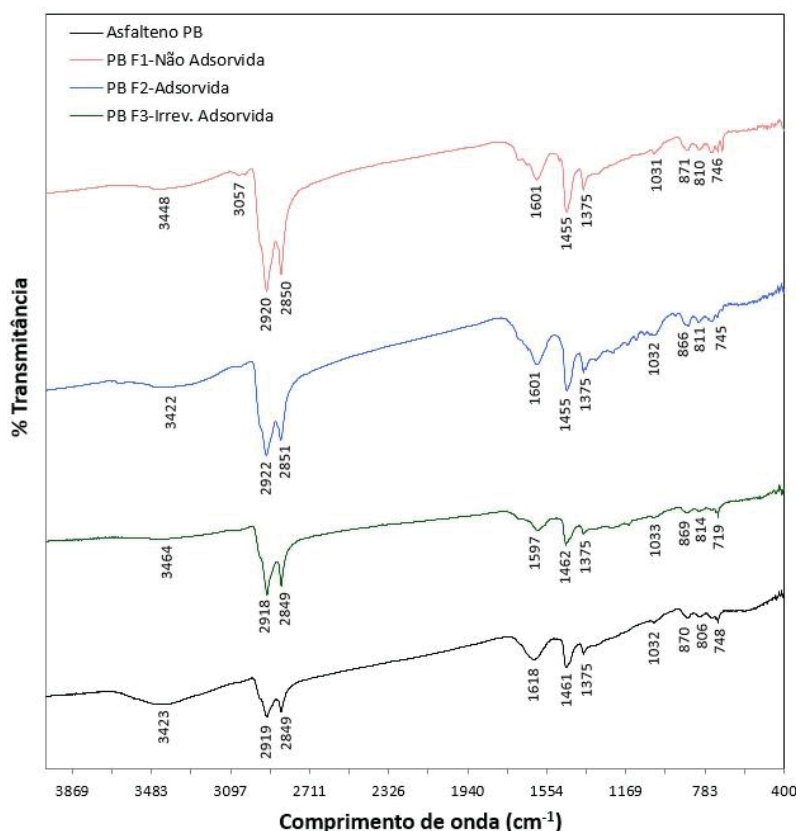
4.3.4. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi feita para identificação de possíveis diferenças em relação aos grupos funcionais presentes em cada amostra. Como as análises foram realizadas com as amostras secas, em pastilhas com KBr, não houve interferência de solventes.

O asfalteno PB e suas frações (Figura 35), apresentaram no espectro de FTIR bandas na região entre 2950 e 2830 cm^{-1} correspondentes ao estiramento relativo aos grupos alifáticos alquil $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$. Nas bandas entre 3600 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} ,

referente a presença de moléculas que contenham grupos com $-NH$ e $-OH$, apenas a Fração 3 não indicou a presença desses grupos funcionais. A banda em torno de 1700 cm^{-1} não foi evidenciada, o que indica que as amostras não possuem grupos carbonil em suas estruturas (SUBRAMANIAM, 2016). Já a banda em torno de 1600 cm^{-1} , que corresponde a presença de $C=C$ dos anéis aromáticos, foi identificada em todas as amostras (ARENAS-ALATORRE, 2016; ROGEL, 2015). Assim como o estiramento em torno de 1030 cm^{-1} , que demonstra a presença de grupo sulfóxido, podendo indicar uma oxidação da amostra devido aos solventes utilizados, como o THF (SUBRAMANIAM, 2016). As bandas de 1377 e 1446 cm^{-1} mostram a presença dos grupos alifáticos. E a presença de bandas entre 900 e 700 cm^{-1} indica a deformação da ligação $C-H$ nos anéis aromáticos em todas as amostras (GAWEL, 2014).

FIGURA 35 - ESPECTROS DE FTIR PARA OS ASFALTENO PB E SUAS FRAÇÕES, FRAÇÃO 1 (NÃO ADSORVIDA), FRAÇÃO 2 (ADSORVIDA) E FRAÇÃO 3 (IRREV. ADSORVIDA).

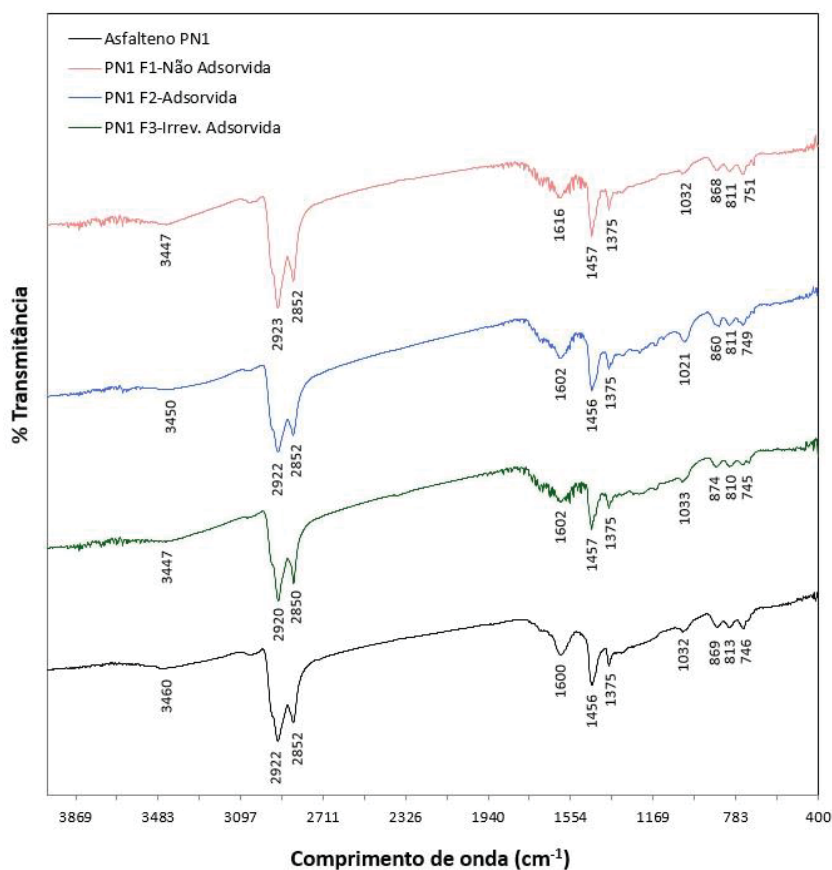


FONTE: O Autor (2017).

Para o asfalto PN1 e suas frações as estruturas foram muito semelhantes ao apresentado pelo asfalto PB (Figura 36). Para todas as amostras o estiramento na região de 2950 e 2830 cm^{-1} , referente a presença de grupos alifáticos alquil $-CH_2$

e $-\text{CH}_3$, foram evidenciados, assim como as bandas entre 3600 e 3100 cm^{-1} , referente a presença dos grupos $-\text{NH}$ e $-\text{OH}$. Também houve a presença das bandas na região de 730 cm^{-1} , referente a cadeias alifáticas longas. O estiramento na região de 1600 cm^{-1} , pertencente as ligações $\text{C}=\text{C}$ dos anéis aromáticos também foi evidenciado em todas as amostras, da mesma forma a banda em 1030 cm^{-1} , indicando a presença de grupos sulfóxidos nas amostras. As bandas na região de 1377 e 1446 cm^{-1} indicativas dos grupos alifáticos, foram identificadas em todas as amostras, como os estiramentos entre 900 cm^{-1} e 700 cm^{-1} , referente a deformação da ligação $\text{C}-\text{H}$ dos anéis aromáticos.

FIGURA 36 - ESPECTROS DE FTIR PARA OS ASFALTENO PN1 E SUAS FRAÇÕES, FRAÇÃO 1 (NÃO ADSORVIDA), FRAÇÃO 2 (ADSORVIDA) E FRAÇÃO 3 (IRREV. ADSORVIDA).

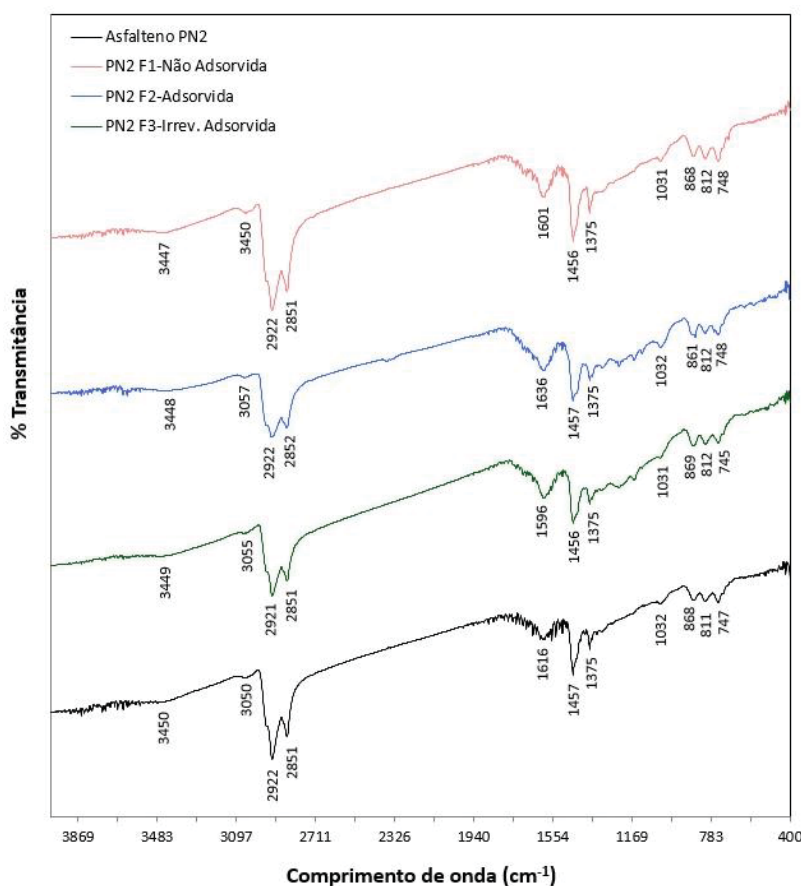


FONTE: O Autor (2017).

O asfalto PN2 e suas frações (Figura 37), não apresentaram alterações em relação aos grupos funcionais presentes nas suas estruturas. A presença dos estiramentos de 2950 e 2830 cm^{-1} , referente aos grupos alifáticos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$, foi evidenciada em todas as amostras, assim como a banda de 1600 cm^{-1} , a qual

representa os anéis aromáticos. As bandas de 900 e 700 cm^{-1} , indicando presença de deformações da ligação C-H dos anéis aromáticos, bem como os estiramentos de 1377 e 1446 cm^{-1} , referente a presença de grupos alifáticos na sua estrutura, também foram evidenciadas. A presença do estiramento na região de 2950 e 2830 cm^{-1} , vinculado com os grupos -NH e -OH, não foi verificado na Fração 2. Houve a presença da banda em 730 cm^{-1} , relacionada às cadeias alifáticas longas. Novamente, foi evidenciado um estiramento na região de 1030 cm^{-1} , indicando a presença dos grupos sulfóxidos.

FIGURA 37 - ESPECTROS DE FTIR PARA OS ASFALTENO PN2 E SUAS FRAÇÕES, FRAÇÃO 1 (NÃO ADSORVIDA), FRAÇÃO 2 (ADSORVIDA) E FRAÇÃO 3 (IRREV. ADSORVIDA).



FONTE: O Autor (2017).

Desse modo, em relação aos grupos funcionais presentes nas estruturas dos asfaltos e suas frações, através da técnica de FTIR não foi possível realizar uma distinção significativa entre eles.

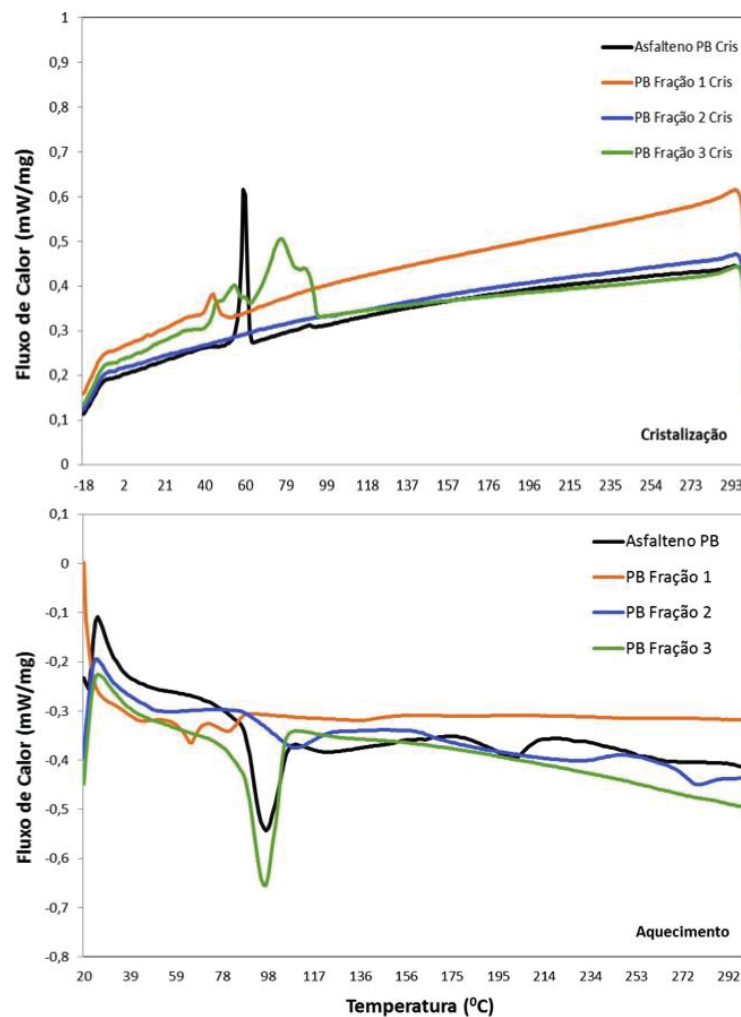
4.3.5. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A análise de DSC foi utilizada para obtenção das propriedades térmicas dos asfaltenos. A variação de calor apresentada por cada amostra está vinculada com as diferenças estruturais, e as suas possíveis composições.

O procedimento adotado, como já detalhado, foi inicialmente aquecer a amostra até 300 °C, após estabilidade da temperatura, iniciar o processo de cristalização até a temperatura de -20 °C, como indica a Figura 38 para o asfalto PB e suas frações. Os picos endotérmicos entre 65 °C e 96 °C apresentados pelo asfalto PB, a Fração 1 e a Fração 3, indicam a presença de compostos saturados nas suas estruturas (GANEEVA, 2010), o que pode estar vinculado com as cadeias alifáticas longas apresentadas pela análise de FTIR. A alta temperatura de fusão em torno de 100 °C, evidenciada pelos picos endotérmicos, indica que estas ligações entre as cadeias saturadas e os asfaltenos é forte (GANEEVA, 2008). Além disso, é possível verificar uma variação na capacidade calorífica da Fração 2 em torno de 100 °C, o que indica a presença de uma transição vítrea (T_g) (TAREFDER, 2011).

Na cristalização pode-se verificar que para o asfalto PB e a Fração 3 os picos de cristalização foram bem evidentes, assim como a presença dessa cristalinidade na análise de DRX ilustrada na Figura 32 na seção 4.3.3. Para a Fração 1 houve a formação de um pequeno pico, porém, a Fração 2 não apresentou pico de cristalização, o que pode estar vinculado com a presença de cadeias mais amorfas na sua estrutura, assim como verificado na análise de DRX, porém possui uma certa organização das suas cadeias (NALWAYA, 1999).

FIGURA 38 – CURVA DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO NO DSC DO ASFALTO PB, FRAÇÃO 1, 2 E 3.

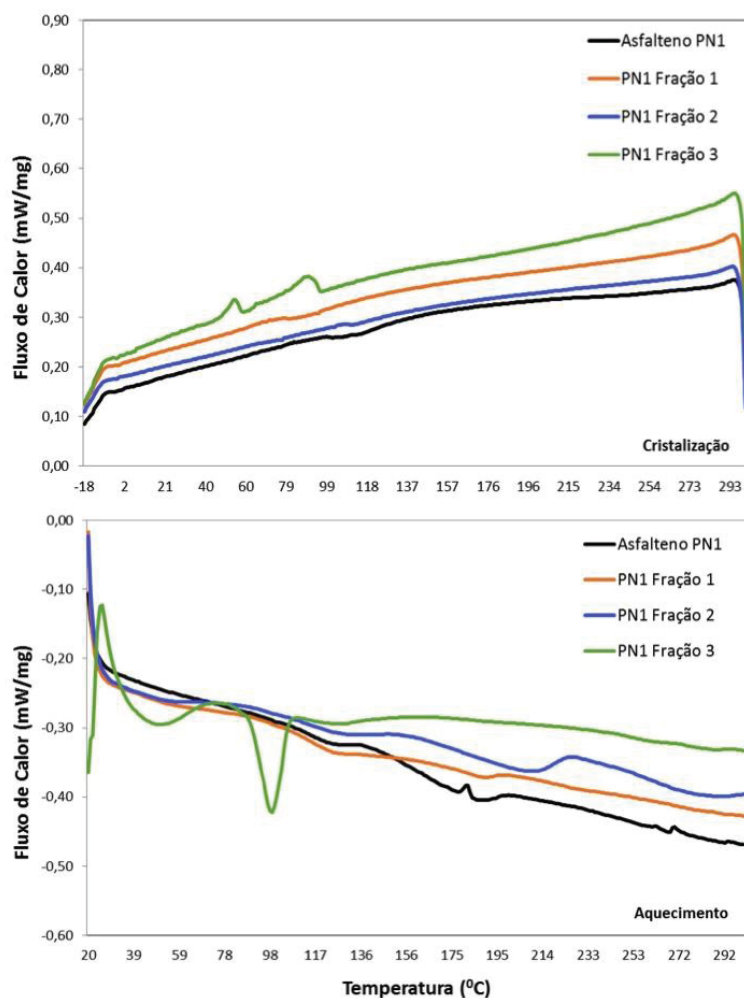


FONTE: O autor (2017).

Nas temperaturas de 200 °C e 278 °C picos endotérmicos pequenos também são evidenciados no asfalteno PB e na Fração 2. Estes picos podem estar vinculados a evaporação de algum componente volátil, alguma flexibilização de componentes do asfalteno ou uma variação da microestrutura do material (ZHANG, 2005).

O asfalteno PN1 e suas frações apresentaram algumas diferenças em seus comportamentos, em relação ao asfalteno PB (Figura 39).

FIGURA 39 – CURVA DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO NO DSC DO ASFALTENO PN1, FRAÇÃO 1, 2 E 3.

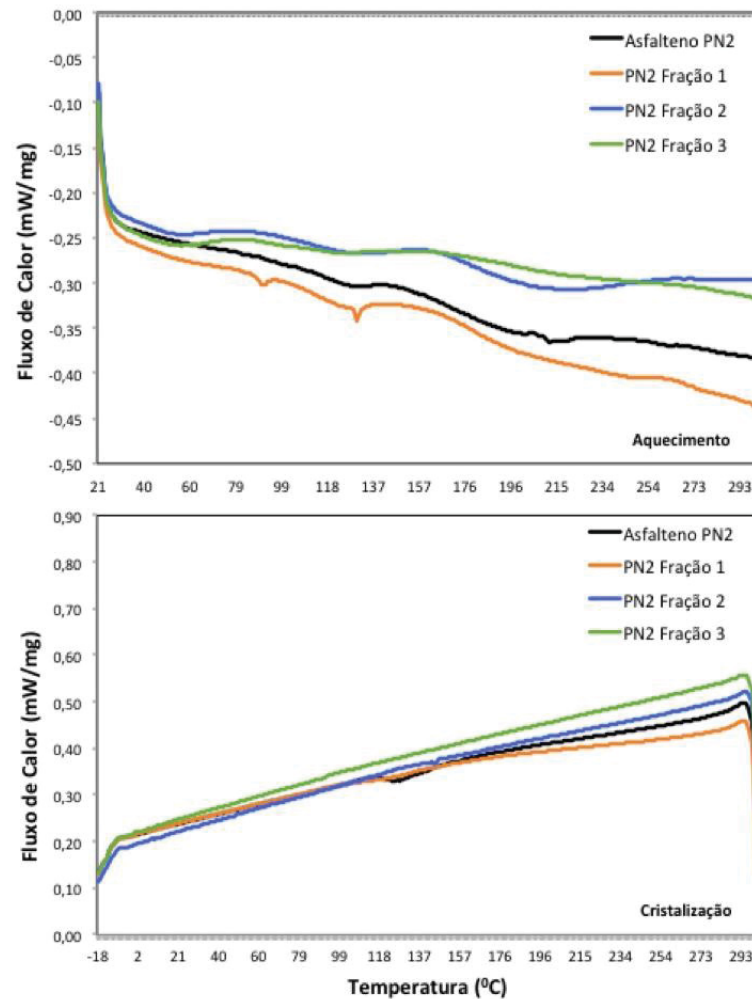


FONTE: O autor (2017).

Para o asfalteno PN1, apenas a Fração 3 apresentou pico endotérmico em torno de 98 °C. Nas análises de FTIR, a presença de cadeias alifáticas longas foi evidenciada não só para a Fração 3, como também para a Fração 1, porém através do DRX foi possível verificar uma maior presença de cadeias alifáticas na Fração 3, o que confirma o pico endotérmico encontrado. Para o asfalteno PN1 e as Frações 1 e 2, houve uma variação na capacidade calorífica dessas amostras, indicando uma possível transição vítrea, entre 120 °C a 130 °C (TAREFDER, 2011). O que está de acordo com o difratograma apresentado na Figura 33 na seção 4.1.2., onde tanto o asfalteno PN1 como as suas frações não apresentaram estruturas cristalinas.

Pela análise do DSC, ainda houve um pico em torno de 200 °C para a Fração 2, o que pode estar vinculado com uma mudança na estrutura da fração, como visto tanto para o asfalteno PB como para a sua Fração 2.

FIGURA 40 – CURVA DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO NO DSC DO ASFALTENO PN2, FRAÇÃO 1, 2 E 3.



FONTE: O autor (2017).

O terceiro petróleo (PN2), não apresentou nenhum pico endotérmico, com a exceção da Fração 1 que apresentou dois pequenos picos endotérmicos, o primeiro em torno de 90 °C e o segundo em torno de 120 °C (Figura 40), isto indica que uma pequena quantidade de cadeias presente na estrutura dessa fração apresenta caráter cristalino, o que não foi evidenciado pela análise de DRX. Porém, existe um indício de transição vítrea, em torno de 160 °C, para o Asfalteno PN2 e a Fração 2, indicando este caráter mais amorfo apresentado pelo DRX.

Na faixa de temperatura utilizada para a análise de DSC, não foi possível verificar um processo de cristalização, nenhuma das amostras apresentou alguma evidência de cristalinidade, podendo comprovar que as amostras provenientes do

segundo petróleo da Noruega possuem um caráter mais amorfo, assim como discutido por Nalwaya, *et. al.* (1999).

Os resultados mostram que os asfaltenos possuem uma certa ordem na sua estrutura, indicada pelas distâncias semelhantes entre camadas, tanto aromáticas como alifáticas, dos asfaltenos através do DRX. Mas para que haja um pico endotérmico e a presença de cristalização desses asfaltenos é necessário a presença de cadeias saturadas. Pelo DSC foi verificado que as amostras que obtiveram pico endotérmico não necessariamente apresentam maior diâmetro de cadeias alifáticas, o que indica que a quantidade dessas cadeias não influencia, mas sim a sua composição.

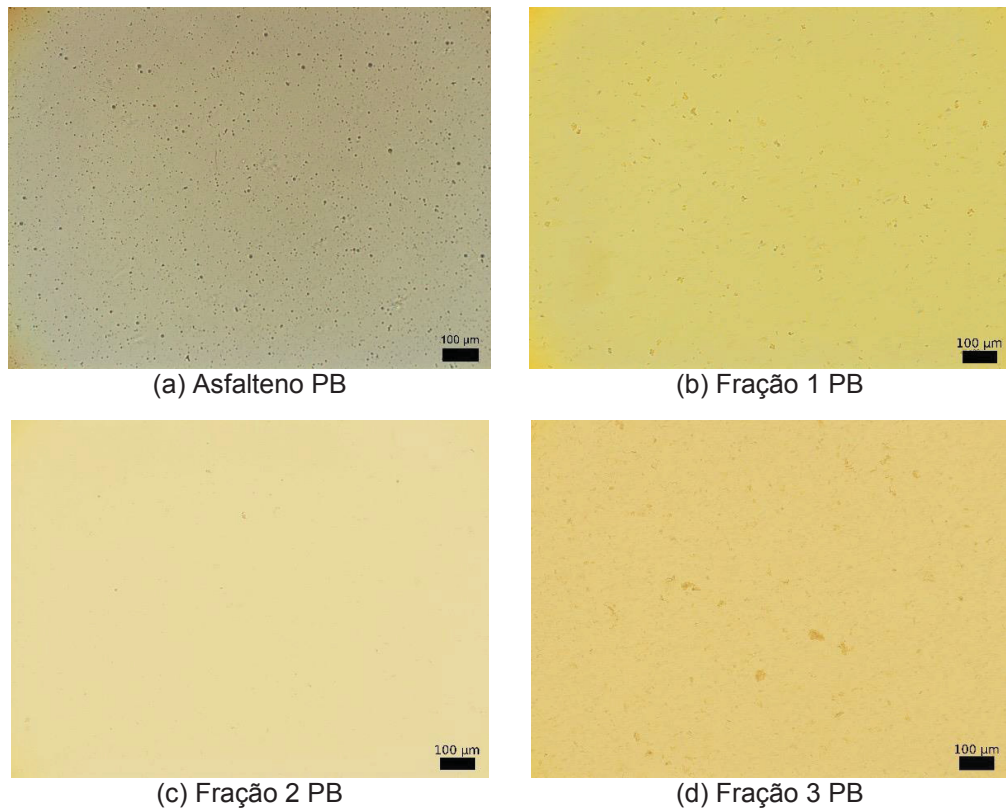
4.3.6. Titulação calorimétrica isotérmica (ITC)

4.3.6.1. Teste de solubilidade dos asfaltenos

Antes da realização das medições no ITC, um estudo de solubilidade dos asfaltenos em xileno foi realizado, utilizando a técnica de microscopia de luz transmitida. Este estudo preliminar tem como objetivo verificar a presença de agregados na solução, pois como as concentrações utilizadas são concentradas, 10 g/L, uma quantidade excessiva de agregados na solução pode alterar a taxa real de calor de dissociação das moléculas de asfalto, ou até mesmo impossibilitar este processo de dissociação. A concentração dessas soluções foi definida, anteriormente, por Wei, *et. al.* (2015) devido à resolução do ITC utilizado para as análises. A Figura 41 mostra fotomicrografias das soluções de 10 g/L do asfalto PB e suas frações.

A partir das fotomicrografias das soluções dos asfaltenos, pode-se perceber que apenas a Fração 3, apresentou a formação de pequenas agregações na solução, menores que 100 μm . Esta maior facilidade em formar agregados, pode estar vinculado ao fato da Fração 3 apresentar uma maior polaridade (KANANPANA, 2016), e a tendência a possuir maior número de cadeias aromáticas, como indicado pela análise de DRX.

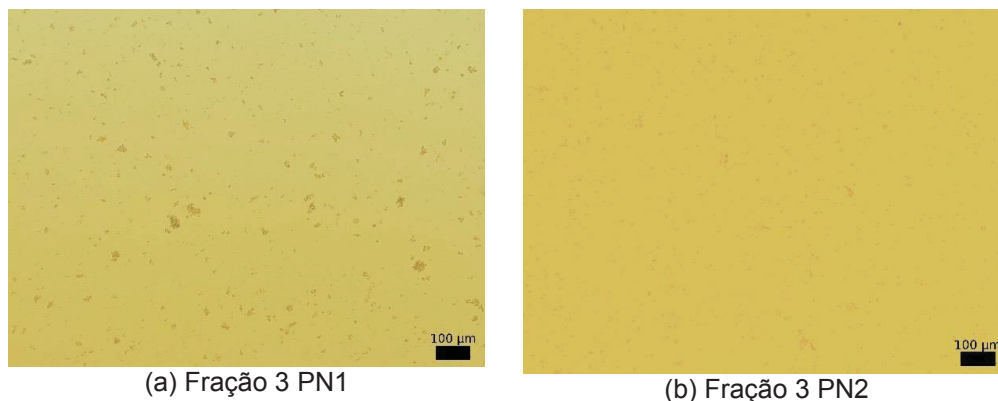
FIGURA 41 – FOTOMICROGRAFIAS DO (A) ASFALTENO PB, (B) FRAÇÃO 1 PB, (C) FRAÇÃO 2 PB E (D) FRAÇÃO 3 PB EM SOLUÇÃO (10 G/L) UTILIZANDO O MICROSCOPIO DE LUZ TRANSMITIDA COM AUMENTO DE 10X.



FONTE: O Autor (2017).

Analisando as soluções dos asfaltos PN1 e PN2 e suas frações, também foi evidenciado o mesmo comportamento apresentado pelas amostras do asfalto PB, onde apenas as frações 3 de cada asfalto indicou a formação de agregados, como mostra a Figura 42. O fato da Fração 3 apresentar maior facilidade para a formação de agregados mostra que as ligações entre as moléculas dessa fração também apresentam maior força de interação que as demais, o que, segundo Nalwaya, *et. al.* (1999) indica esta polaridade maior, o que condiz com o procedimento de fracionamento dos asfaltos realizado nesse trabalho, onde as frações foram obtidas por diferença de polaridade relacionada com a capacidade adsortiva da sílica.

FIGURA 42 – FOTOMICROGRAFIAS DA (A) FRAÇÃO 3 DO ASFALTO PN1 E DA (B) FRAÇÃO 3 DO ASFALTO PN2 EM SOLUÇÃO (10 G/L) UTILIZANDO O MICROSCOPIO DE LUZ TRANSMITIDA COM AUMENTO DE 10X.



FONTE: O Autor (2017).

Esta maior facilidade em formar agregados por parte da Fração 3 de cada asfaleno está de acordo com as análises de DRX, a qual mostra que estas frações possuem a tendência a obter uma maior quantidade de camadas aromáticas e apresentam maior polaridade em suas estruturas, pelo procedimento de fracionamento em coluna preenchida com sílica, pois esta fração é a última a ser removida da sílica, o que indica esta maior polaridade.

Portanto, como as Frações 3 dos três asfaltenos demonstraram esta maior facilidade em iniciar o processo de agregação, para verificar se a concentração de 10 g/L poderia alterar o comportamento dessa fração nas análises, foi realizado um teste preliminar no ITC com a solução de 5 g/L. Como não houve alteração nos resultados obtidos entre as duas concentrações testadas, pode-se manter a concentração de 10 g/L para as análises.

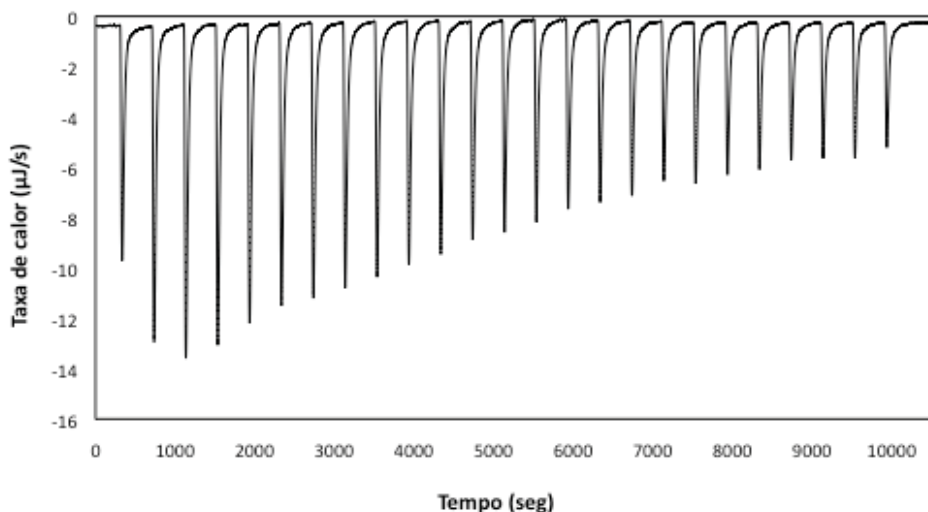
4.3.6.2. Análises do processo de dissociação dos asfaltenos

Para verificar a dissociação dos agregados dos asfaltenos, foi realizado o estudo de titulometria calorimétrica isotérmica (ITC), e através dessa técnica, um modelo de dissociação foi proposto.

Para cada análise, uma sequência de injeções foram realizadas, para que fosse possível a medição do processo de dissociação das moléculas ao longo do tempo. A Figura 43 demonstra que para cada injeção da solução de asfaleno, um pico é apresentado. Este pico indica a taxa de calor gerada no sistema, devido ao contato da solução de asfaleno (seringa) com o solvente (célula) ao longo do tempo. Para eliminar o efeito do solvente, o valor do calor gerado em cada injeção de xileno

em xileno foi medido e descontado dos valores obtidos na injeção da solução de asfalteno em xileno.

FIGURA 43 - CURVA DA TAXA DE CALOR POR INJEÇÃO REALIZADA PARA O ASFALTENO PB NO ITC.



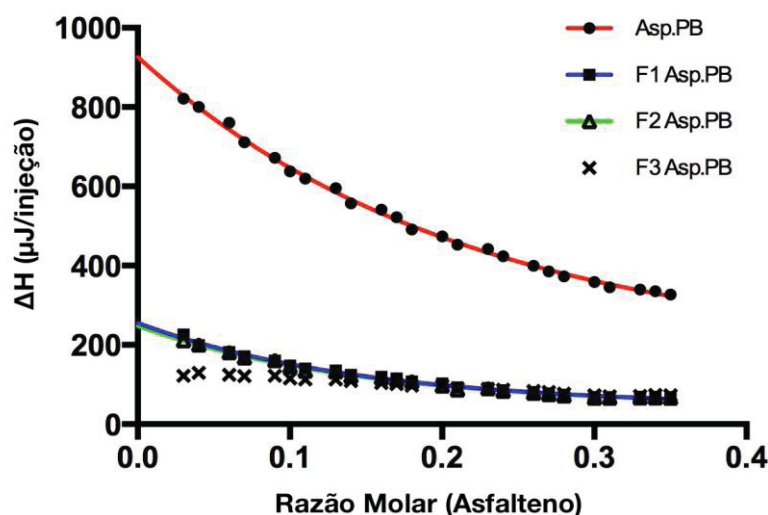
FONTE: O Autor (2017).

Os picos negativos indicam que a dissociação dos asfaltenos em xileno é endotérmica. Isto ocorre porque, é necessário uma certa quantidade de energia para realizar esta dissociação das moléculas. Conforme a concentração de asfaltenos aumenta na célula, a taxa de calor diminui, pois quanto maior a quantidade de asfaltenos já presente na célula, menor será o espaço livre para os asfaltenos injetados conseguirem de dissociar. Esses valores de energia diminuem de forma contínua, o que indica que não há um ponto de agregação crítica (WEI, 2015).

Integrando cada pico, o calor para cada injeção é expresso em valores de ΔH em μJ indicado pela Figura 44.

É possível perceber que o calor de dissociação para o asfalteno PB bruto é muito maior que as suas Frações, o que pode estar vinculado à formação das suas cadeias, às forças de ligação e repulsão na solução, e aos efeitos de solvatação (MERINO-GARCIA e ANDERSEN, 2004).

FIGURA 44 - CURVA INTEGRADA DO ΔH POR INJEÇÃO PELA RAZÃO MOLAR DA SOLUÇÃO DE 10 G/L DE ASFALTENO INJETADO PELA QUANTIDADE PRESENTE NA CÉLULA, PARA O ASFALTENO PB. MODELO DE DÍMERO APLICADO, ILUSTRADO PELAS LINHAS CONTÍNUAS EM CADA AMOSTRA.



FONTE: O Autor (2017).

O modelo de dissociação de dímero aplicado em todas as amostras (linhas contínuas na Figura 44), apesar de ser um modelo simples, mostrou-se bastante eficiente, exceto para a Fração 3 que não apresentou dissociação entre as moléculas. Isto pode estar vinculado a força das ligações dessa fração, onde se encontram um maior número de camadas aromáticas ($M = 6,8$) segundo a análise de DRX, e também uma maior polaridade devido ao processo de fracionamento. Este comportamento está de acordo com as análises de FT-ICR MS realizadas por Pinto, *et. al.* (2017) e Nascimento, *et. al.* (2016), em que é evidenciado uma maior polaridade para a Fração 3, pois apresenta cadeias menores e uma razão entre os compostos nitrogenados e a quantidade de carbonos (N/C) maior que as demais frações, o que indica grande quantidade de heteroátomos presente na sua estrutura. Isto pode levar a uma maior quantidade de ligações de hidrogênio e, por consequência, uma maior dificuldade de dissociação dessas 6 camadas aromáticas presente na sua estrutura. Os parâmetros obtidos através do modelo de dímero é apresentado na Tabela 10.

TABELA 10 - PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DO MODELO DE DÍMERO NO ASFALTENO PB E SUAS FRAÇÕES.

ΔH (kJ/mol)

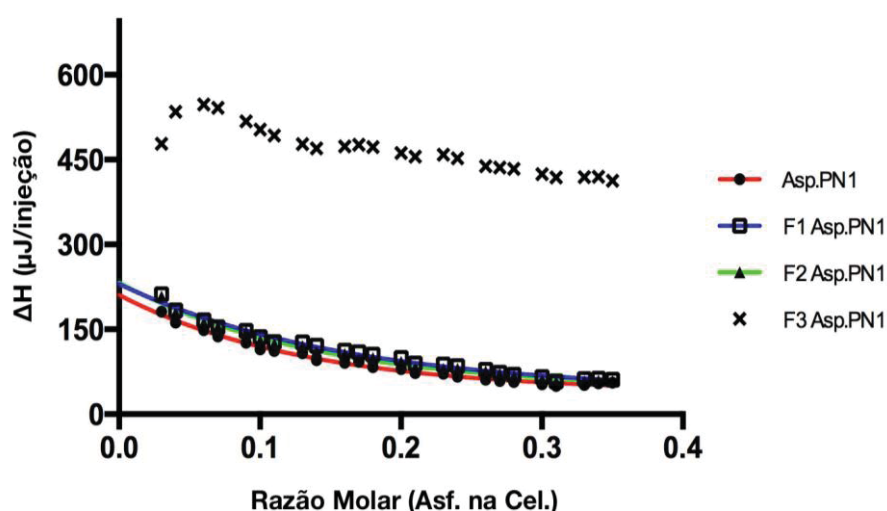
Asfalteno PB	35,11 ± 3,74
Fração 1 PB	7,15 ± 0,03
Fração 2 PB	7,00 ± 0,32

FONTE: O Autor (2017).

Pelos valores de entalpia apresentados, comprova-se que as ligações entre as moléculas, em sua maioria, não são provenientes das Forças de van der Waals (< 5kJ), e sim de ligações de hidrogênio e as ligações π - π da estrutura poliaromática dos compostos (SIMON, 2016).

Para o asfalteno PN1 e suas frações (Figura 45) o calor gerado por injeção da Fração 3 foi bem maior que as demais amostras, e novamente, a Fração 3 não apresentou comportamento de dissociação das moléculas.

FIGURA 45 - CURVA INTEGRADA DO ΔH POR INJEÇÃO PELA RAZÃO MOLAR DA SOLUÇÃO DE 10 G/L DE ASFALTENO INJETADO PELA QUANTIDADE PRESENTE NA CÉLULA, PARA O ASFALTENO PN1, FRAÇÃO 1, FRAÇÃO 2 E FRAÇÃO 3. MODELO DE DÍMERO APLICADO, ILUSTRADO PELAS LINHAS CONTÍNUAS EM CADA AMOSTRA.



FONTE: O Autor (2017).

Este fato também está de acordo com a análise de DRX realizada, em que é evidenciado um maior número de camadas aromáticas na sua estrutura, cerca de 5 camadas. Além disso, esta Fração 3 foi a que apresentou uma quantidade de cadeias alifáticas próxima à quantidade de cadeias aromáticas, indicando uma estrutura em arquipélago para essa fração. Segundo Simon, *et. al.* (2016) essas cadeias alifáticas

podem realizar ligações fortes com as partes poliaromáticas dos asfaltenos, o que acarretaria uma grande quantidade de energia para conseguir separá-las.

Para o asfalto PN1 e as Frações 1 e 2, o comportamento foi semelhante, obtendo-se valores muito próximos de entalpia (Tabela 11). O modelo de dímero novamente mostrou boa representação dos resultados.

TABELA 11 - PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DO MODELO DE DÍMERO NO ASFALTENO PN1 E SUAS FRAÇÕES.

	ΔH (kJ/mol)
Asfalto PN1	5,67 \pm 0,05
Fração 1 PN1	6,68 \pm 0,02
Fração 2 PN1	6,43 \pm 0,09

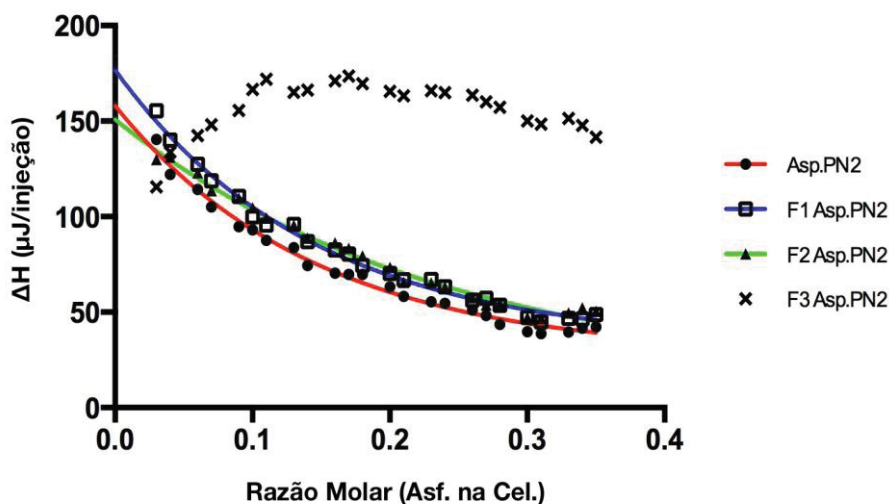
FONTE: O Autor (2017).

Para as três amostras que obtiveram o comportamento de dissociação, os valores das entalpias calculadas foram bem próxima ao valor considerado para as ligações de van der Waals (< 5 kJ) (WEI, 2015), o que indica ligações mais fáceis de serem separadas, do que as ligações de hidrogênio que possivelmente são predominantes na Fração 3. Além disso, esta Fração 3 apresenta cerca de 6 camadas aromáticas na sua estrutura, similar ao encontrado na Fração 3 do asfalto PB. Porém, como o valor da energia dessa fração é superior à Fração 3 do asfalto PB, isto indica que as forças de ligação são mais fortes, ou seja, pode-se possuir uma quantidade maior de heteroátomos nessa fração que dificulta a dissociação das suas camadas.

E para o asfalto PN2, e as suas Frações 1 e 2, o comportamento foi semelhante ao apresentado pelo asfalto PN1 (Figura 46). Porém, a Fração 3 do asfalto PN2 obteve uma entalpia menor que o asfalto PN1, mas similar a entalpia da Fração 3 do asfalto PB, apresentado na Figura 48. As análises de FTIR realizadas anteriormente não apresentaram diferença significativa na estrutura da Fração 3 que pudesse justificar este comportamento. Porém, o comportamento não dissociativo desta fração é condizente com as análises de DRX, onde é evidenciado a presença de cerca de 6 camadas de cadeias aromáticas na sua estrutura, o que torna bastante difícil a sua dissociação. Além disso, a Fração 3 apresenta maior polaridade, proveniente do processo de fracionamento realizado, e também pode

conter uma maior quantidade de heteroátomos, assim como verificado por Pinto, *et. al.* (2017), aumentando as forças de ligação da sua estrutura.

FIGURA 46 - CURVA INTEGRADA DO ΔH POR INJEÇÃO PELA RAZÃO MOLAR DA SOLUÇÃO DE 10 G/L DE ASFALTENO INJETADO PELA QUANTIDADE PRESENTE NA CÉLULA, PARA O ASFALTENO PN2, FRAÇÃO 1, FRAÇÃO 2 E FRAÇÃO 3. MODELO DE DÍMERO APLICADO, ILUSTRADO PELAS LINHAS CONTÍNUAS EM CADA AMOSTRA.



FORNTE: O Autor (2017).

A aplicação do modelo de dímero apresentou uma boa representação dos dados. Os valores de entalpia, obtidos através do modelo estão na Tabela 12.

TABELA 12 - PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DO MODELO DE DÍMERO NO ASFALTENO PN2 E SUAS FRAÇÕES.

	ΔH (kJ/mol)
Asfalto PN2	$4,41 \pm 0,09$
Fração 1 PN2	$4,99 \pm 0,06$
Fração 2 PN2	$5,09 \pm 0,11$

FORNTE: O Autor (2017).

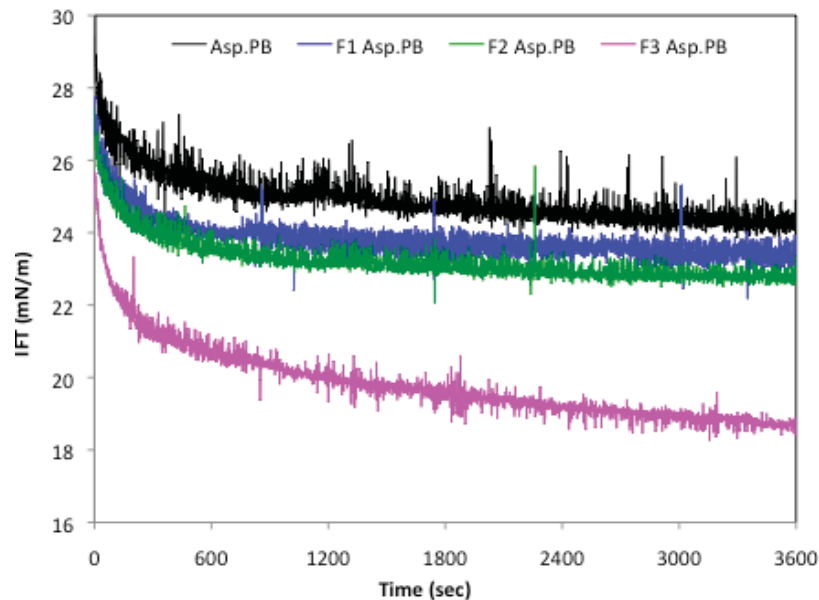
Os valores das entalpias novamente estão similares aos valores relacionados com as Forças de van der Waals, o que comprova o processo de dissociação mais fácil que a Fração 3. Segundo Rogel, *et. al.* (2011), o modelo simplificado do dímero não leva em consideração as ligações de hidrogênio e as ligações ácido-base que

ocorrem nos asfaltenos, e por isso não é capaz de prever o comportamento verificado para as Frações 3.

4.3.7. Análises da Tensão interfacial (IFT)

Através da tensão interfacial, como mostra a Figura 47, pode-se observar que para o asfalto PB e suas frações (soluções de 1 g/L de asfalto em xileno), a amostra que apresentou maior interação com o meio (solução de NaCl 3,5%) foi a Fração 3, com uma IFT de $19,0 \pm 0,7$ mN/m.

FIGURA 47 – TENSÃO INTERFACIAL (IFT) EM RELAÇÃO AO TEMPO DO ASFALTO PB E AS SUAS FRAÇÕES 1, 2 E 3 MEDIDAS EM SOLUÇÃO SALINA (3,5% DE NaCl).



FONTE: O autor (2017).

A tensão interfacial inicial (os primeiros 100 segundos) dos asfaltenos com a água salina foi considerada como uma cinética controlada por difusão, que segue a equação de Gibbs-Duhem:

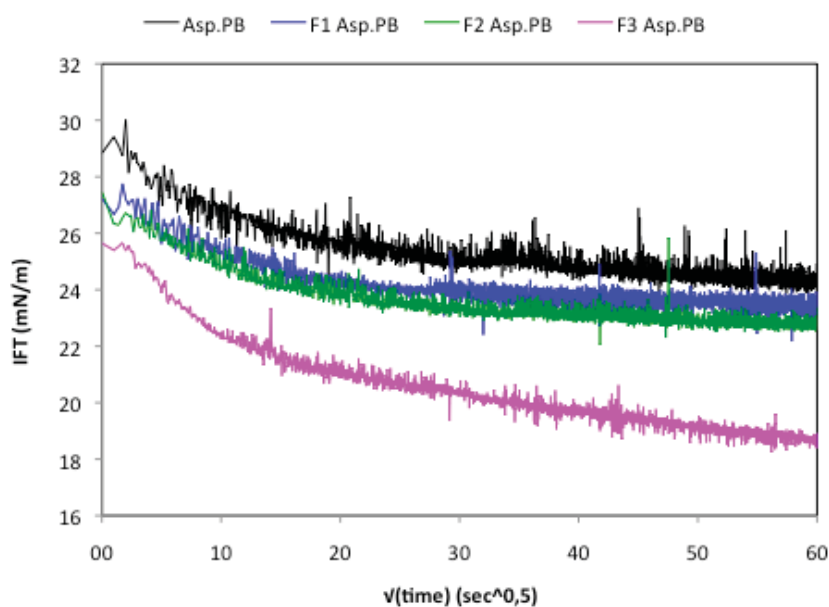
$$\gamma(t) = \gamma_0 - 2RTC\sqrt{\frac{Dt}{\Pi}} \quad (12)$$

onde $\gamma(t)$ é a tensão interfacial em função do tempo, γ_0 seria a tensão interfacial no tempo zero, R é a constante internacional dos gases, T é a temperatura, C a concentração da espécie adsorvente e D o coeficiente de difusão.

As inclinações das curvas são diretamente proporcionais a raiz quadrada do coeficiente de difusão, bem como a quantidade das espécies adsorvidas na interface, então a Figura 48 ilustra o comportamento das amostras relacionando a tensão interfacial com a raiz quadrada do tempo.

Rane, *et. al.* (2012) indicam que quanto maior o declive da curva, mais rapidamente ocorre o processo de agregação em tamanhos pequenos e, assim, ocorre a difusão para a reorganização dos agregados na interface. Portanto, a Fração 3 indica a maior tendência a formação de monoagregados na interface do que as demais amostras, mas o processo de difusão é rápido, e após a formação do filme na interface dá-se início ao processo de formação de multicamadas (PRADILLA, 2015).

FIGURA 48 – TENSÃO INTERFACIAL (IFT) EM RELAÇÃO A RAIZ QUADRADA DO TEMPO PARA O ASFALTENO PB E AS SUAS FRAÇÕES 1, 2 E 3 MEDIDAS EM SOLUÇÃO SALINA (3,5% DE NaCl).

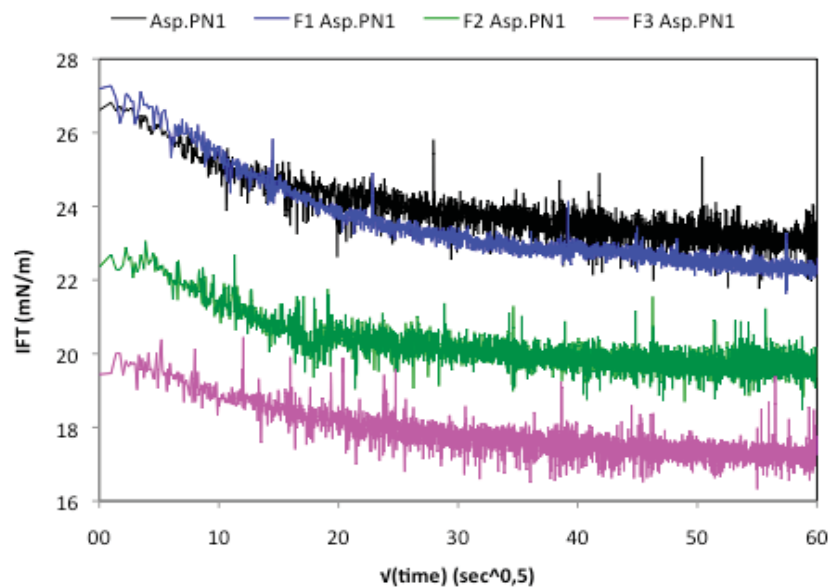


FONTE: O autor (2017).

Para o asfalto PN1, a Fração 3 também apresentou a menor IFT, chegando ao valor de $17,3 \pm 1,8$ mN/m, indicando uma maior interação com o meio, como mostra a Figura 49. Porém, a Fração 1 obteve uma maior inclinação da curva, o que esta

relacionado com uma maior tendência a formação de monoagregados na interface através do processo de difusão, e devido a maior inclinação da curva difusão é mantida por mais tempo até o início do processo de formação das multicamadas. O que já não acontece com a Fração 3, onde praticamente se observa uma reta, que indica uma formação de monoagregado e a sua difusão muito rápida, ou para esta fração ocorreu apenas a formação e rearranjo das multicamadas (FOSSSEN, 2007).

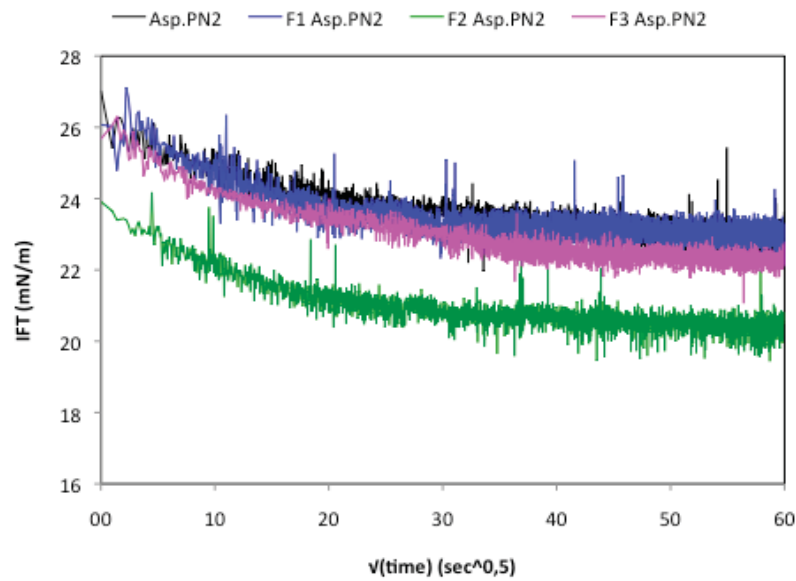
FIGURA 49 – TENSÃO INTERFACIAL (IFT) EM RELAÇÃO A RAIZ QUADRADA DO TEMPO PARA O ASFALTENO PN1 E AS SUAS FRAÇÕES 1, 2 E 3 MEDIDAS EM SOLUÇÃO SALINA (3,5% DE NaCl).



FONTE: O autor (2017).

E para o asfalto PN2, o comportamento das frações apresentou algumas características diferenciadas. Para este asfalto, a Fração 2 foi a que apresentou uma maior interação com o meio, $20,3 \pm 0,2$ mN/m, ou seja, obteve o menor valor de IFT. Além disso, todas as amostras apresentaram uma inclinação de curva semelhante, portanto, a formação de mono agregados na interface não pode ser confirmada, como mostra a Figura 50.

FIGURA 50 – TENSÃO INTERFACIAL (IFT) EM RELAÇÃO A RAIZ QUADRADA DO TEMPO PARA O ASFALTENO PN2 E AS SUAS FRAÇÕES 1, 2 E 3 MEDIDAS EM SOLUÇÃO SALINA (3,5% DE NaCl).



FONTE: O autor (2017).

O menor valor de IFT apresentado pela Frações 3 do asfalto PB e do PN1 ($19,0 \pm 0,7$ mN/m e $17,3 \pm 1,8$ mN/m, respectivamente), assim como a Fração 2 do asfalto PN2 ($20,3 \pm 0,2$ mN/m), pode estar vinculado a maior presença de heteroátomos nas suas estruturas, e grupos funcionais polares, fazendo com que a polaridade dessas frações seja maior que as demais, o que aumentaria a interação com a solução salina (NORDGÅRD, 2008). Segundo a equação de adsorção isotérmica de Gibbs (Equação 13), o valor de IFT reduz quando a concentração em excesso presente na interface (Γ_i), aumenta (LASHKARBOLOOKI E AYATOLLAHI, 2016).

$$d_\gamma = -RT \sum \Gamma_i d \ln a_i \quad (13)$$

Onde d_γ é a mudança da IFT na solução, R é a constante dos gases, T é a temperatura absoluta e a_i seria a atividade de um composto presente na solução.

Em relação aos valores mais elevados da tensão interfacial, entre 24 e 28 mN/m apresentados pelas demais amostras, eles indicam uma menor interação com a interface, pelo fato dessas frações não possuírem muitos heteroátomos na suas estruturas, o que acaba reduzindo a afinidade com a solução aquosa (FOSSEN, 2007; LASHKARBOLOOKI E AYATOLLAHI, 2016). E também, pelo fato das suas moléculas apresentarem tamanhos maiores, o processo de formação de monômeros na interface

passa pela formação de agregados, o que ocasiona a redução das superfícies de contatos entre as moléculas e o meio, reduzindo a atividade desses compostos, e elevando o valor de IFT (NORDGÅRD, 2008).

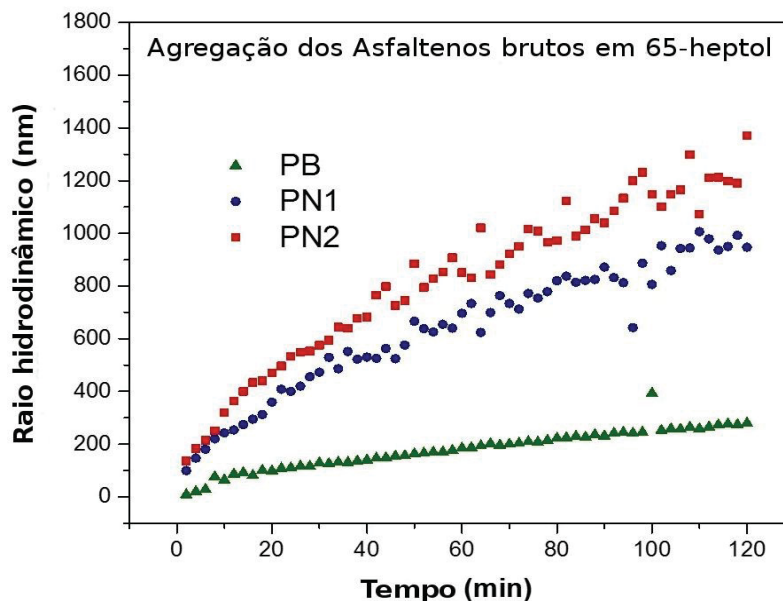
4.3.8. Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

As análises utilizando o espalhamento de luz dinâmico (DLS) permitiram uma avaliação do raio hidrodinâmico das amostras em solução de heptol (diferentes quantidades de heptano em tolueno) com relação ao tempo. Com isso, obteve-se o perfil de agregação de cada asfalteno e de cada fração, podendo assim, verificar qual composto teria a maior tendência à agregação, e conseqüentemente, poderia ser o precursor do processo de deposição dos asfaltenos nas tubulações.

Realizando a comparação entre os asfaltenos brutos PB, PN1 e PN2, é possível perceber que o asfalteno PB foi o que apresentou a menor tendência à agregação, que pode ser justificada pela presença de uma quantidade maior de compostos saturados na sua estrutura, verificada através da técnica de DSC, apresentada na seção 4.3.5. Entre os asfaltenos provenientes da Noruega, o que apresentou a maior tendência a agregação foi o asfalteno PN2 (Figura 51).

Apesar da análise de DRX apresentar um perfil mais amorfo, o asfalteno PN2 bruto obteve maior instabilidade quando acrescentado o solvente precipitante, heptano, na solução.

FIGURA 51 – CURVA DE DLS DO RAI0 HIDRODINÂMICO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA OS AFALTENOS BRUTOS PB, PN1 E PN2 EM SOLUÇÃO DE 65% DE HEPTANO EM TOLUENO (HEPTOL).



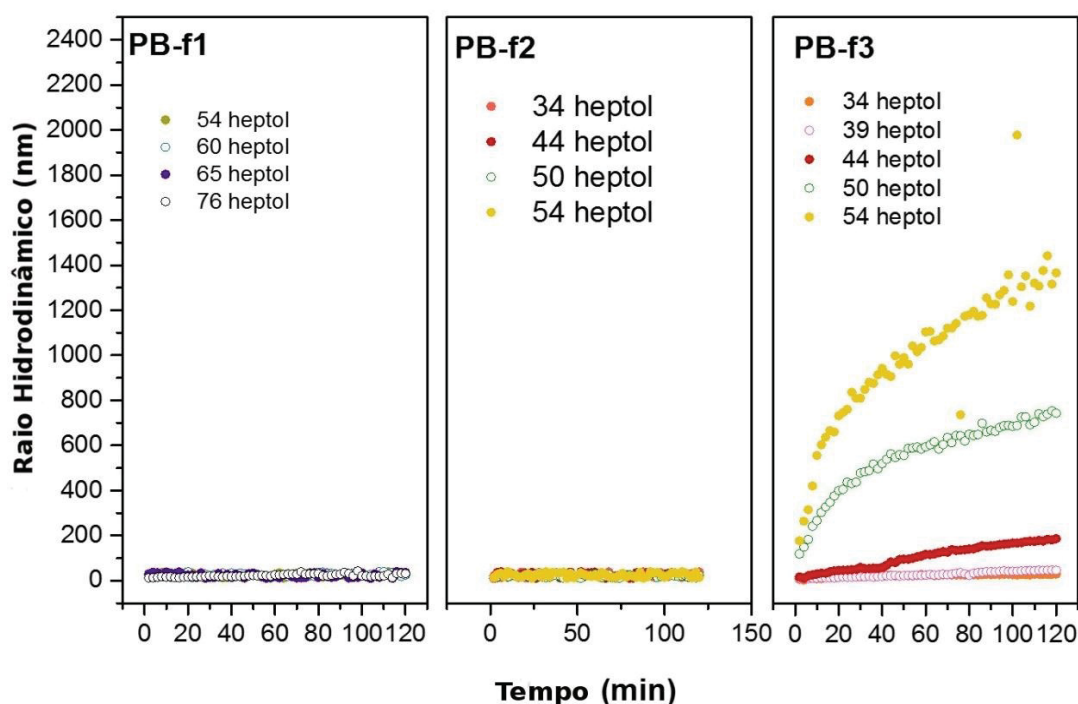
FONTE: O Autor (2017).

Após a verificação do comportamento dos asfaltenos brutos, cada subfração foi analisada. Para isso, diferentes quantidades de heptano foram adicionadas de modo crescente para que fosse possível verificar o ponto inicial da formação de agregados.

Primeiramente, para as frações do asfalteno PB, pode-se verificar que a Fração 3 apresenta maior tendência ao processo de agregação que as outras duas frações (Figura 52).

Mesmo realizando a adição de diferentes quantidades de heptano na solução, as Frações 1 e 2 não apresentaram nenhuma tendência a agregação, mesmo após um período de mais de 1 hora de corrida. Porém, para a Fração 3, a partir de 44% de heptano na solução já se observa a formação de agregados na solução. Com 50%, ou mais, o processo de agregação é ainda maior, e o tempo em que esse processo ocorre também é bastante rápido, em menos de 20 minutos (RANE, 2012).

FIGURA 52 – CURVA DE DLS DO RAI0 HIDRODINÂMICO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA AS FRAÇÕES 1, 2 E 3 DO AFALTENOS PB COM VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE HEPTANO EM TOLUENO (HEPTOL) ADICIONADO.

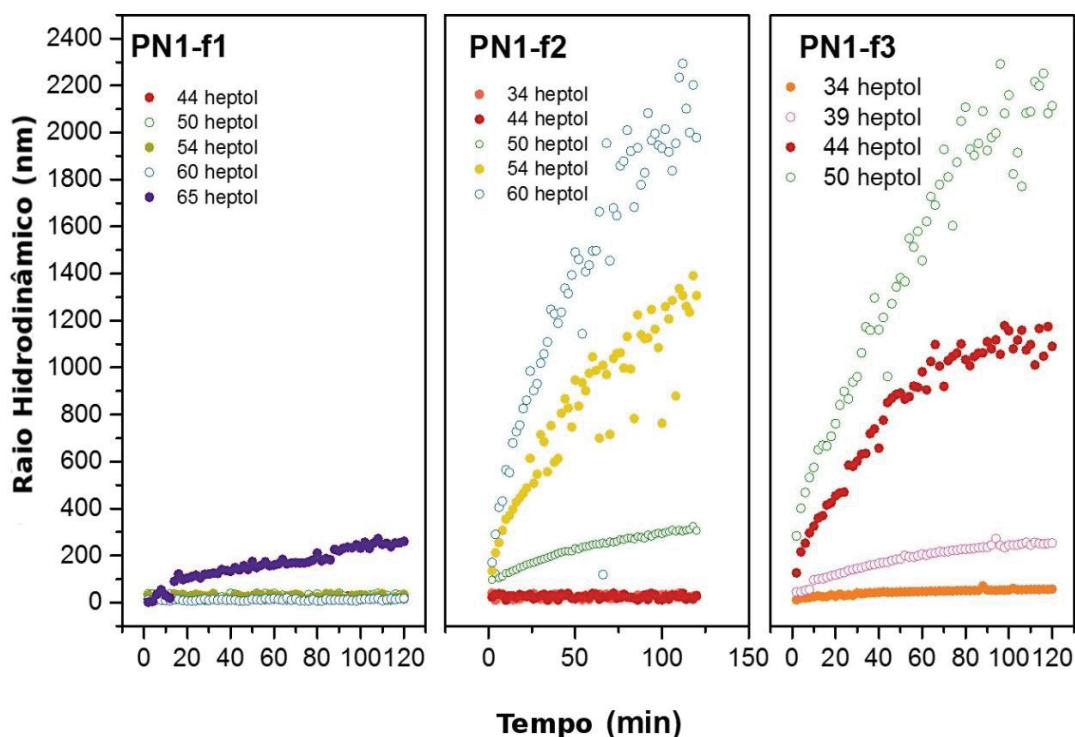


FONTE: O Autor (2017).

Para as frações do asfalto PN1, pode-se verificar que as frações 2 e 3 possuem uma maior tendência em formar partículas agregadas, mesmo a Fração 2 não tendo apresentado uma quantidade significativa de compostos alifáticos através do DSC. Esta agregação é evidenciada através do aumento da distribuição do tamanho de partículas, representado pelo raio hidrodinâmico (R_h) (Figura 53) (CASTILLO, 2017).

A Fração 1 do asfalto PN1 com 65% de heptano obteve um leve aumento do raio hidrodinâmico das partículas na solução. As Frações 2 e 3 apresentaram uma maior facilidade em formar agregados, tendo o início desse processo em 54% para a Fração 2, e 44% para a Fração 3. Portanto, a Fração 3 para o asfalto PN1 também foi a que obteve a maior tendência ao processo de agregação. Esta maior facilidade das partículas da Fração 3 formarem agregados pode estar vinculado a uma maior instabilidade das suas moléculas, pois a presença de cadeias alifáticas (insolúveis em solvente orgânico, mas solúveis em heptano) podem causar perturbação no sistema, facilitando a auto agregação das partes polares da fração (SPIECKER, 2003; HAJI-AKBARI, 2014), verificado pela análise de DSC vista na seção 4.3.5. na Figura 39 e pela análise de DRX na seção 4.3.3.

FIGURA 53 – CURVA DE DLS DO RAO HIDRODINÂMICO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA AS FRAÇÕES 1, 2 E 3 DO ASFALTENOS PN1 COM VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE HEPTANO EM TOLUENO (HEPTOL) ADICIONADO.

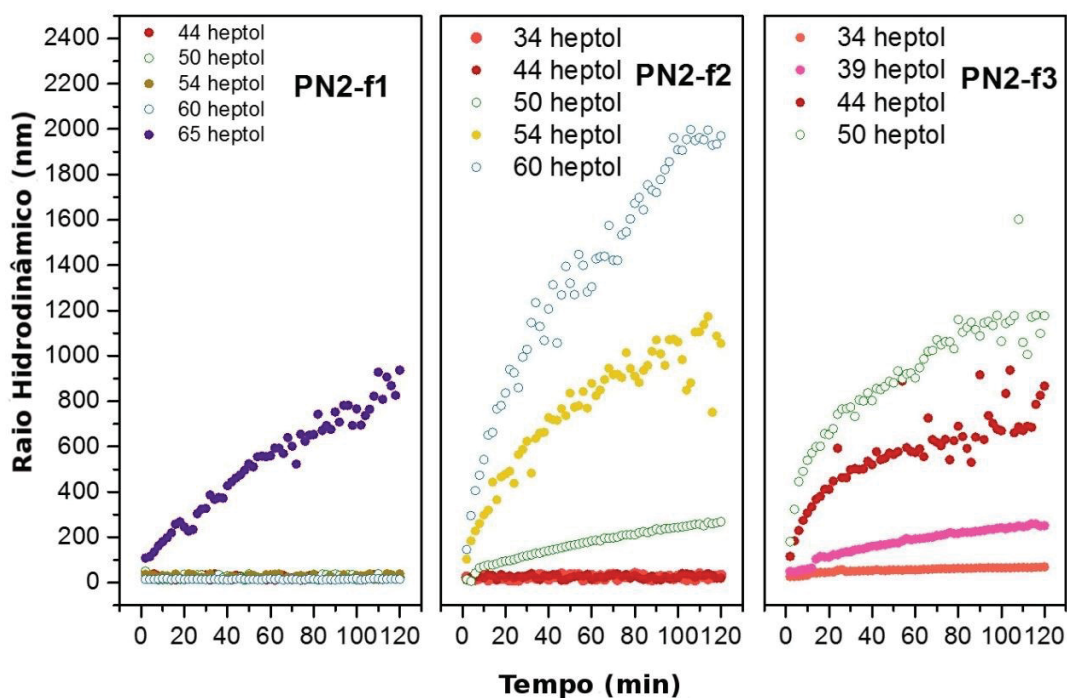


FONTE: O Autor (2017).

Já para o asfalto PN2, a Fração 1 apresentou uma maior tendência a formação de agregados do que a Fração 1 do asfalto PN1, bem como a Fração 1 do asfalto PB (Figura 54).

Em relação às Frações 2 e 3, a que apresentou a maior tendência ao processo de agregação também foi a Fração 3, pois a partir de 44% de heptano na solução, iniciou-se um maior aumento do tamanho de partículas. O que para a Fração 2, o aumento das partículas agregadas somente ocorreu a partir de 54% de heptano.

FIGURA 54 – CURVA DE DLS DO RAO HIDRODINÂMICO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA AS FRAÇÕES 1, 2 E 3 DO ASFALTENOS PN2 COM VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE HEPTANO EM TOLUENO (HEPTOL) ADICIONADO.



FONTE: O Autor (2017).

4.4. ESTUDOS SOBRE INIBIÇÃO E/OU REDUÇÃO DO PROCESSO DE AGREGAÇÃO DOS ASFALTENOS

4.4.1. Titulação Calorimétrica Isotérmica (ITC)

Para se determinar a eficácia do inibidor utilizado nesse estudo, em relação a capacidade do material em impedir o processo de agregação dos asfaltenos, o estudo termodinâmico utilizando-se a técnica do ITC foi realizado.

Para se obter os dados referentes a interação do inibidor com o asfalteno, primeiramente foi injetado na célula do equipamento, a qual continha somente xileno, uma solução de 10 g/L do inibidor em xileno. Este procedimento foi utilizado para que o efeito da dissolução do próprio inibidor fosse eliminado, assim como o procedimento realizado com as soluções de asfaltenos, comentadas na seção 4.3.6.2.

Em sequência, as soluções de 10 g/L dos asfaltenos em xileno foram preparadas e inseridas na célula do equipamento. A seringa foi preenchida com a solução de 10 g/L do inibidor em xileno. A utilização da proporção 1:1 das soluções foi devido a melhor intensidade do sinal apresentada pelo equipamento.

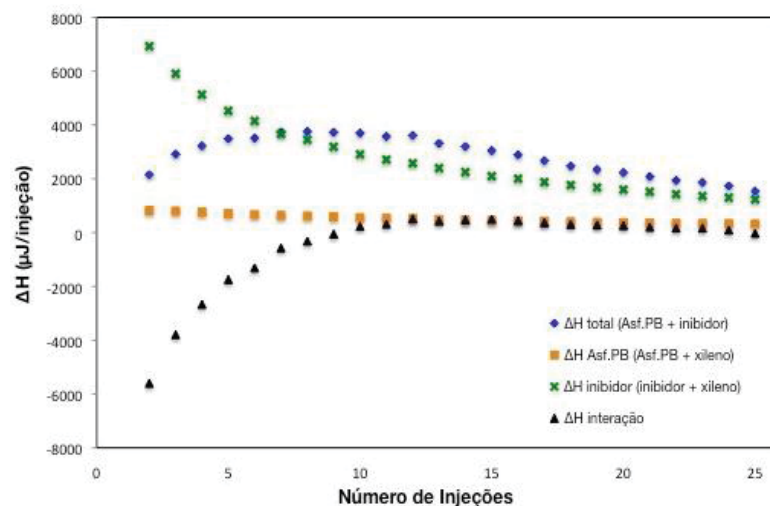
Quando o inibidor é injetado na solução de asfalteno ocorrem três tipos de contribuições ao calor medido: a primeira seria em relação a diluição dos asfaltenos

($\Delta H_{Asf.}$), que está vinculado ao processo de dissociação dos asfaltenos agregados; a segunda contribuição estaria vinculada a diluição do próprio inibidor ($\Delta H_{inibidor}$), ou seja, o calor de dissociação dessas moléculas que também formam dímeros na solução; e a terceira contribuição é a interação do inibidor com os asfaltenos ($\Delta H_{interação}$) que é obtido a partir da Equação (14).

$$\Delta H_{int} = \Delta H_{total} - (\Delta H_{Asf} + \Delta H_{inibidor}) \quad (14)$$

A interação entre o inibidor e os asfaltenos é considerada significativa quando o valor do calor gerado a partir da equação 14 é diferente de zero. O calor da interação entre o inibidor e o asfalto PB bruto foi exotérmico, pois os valores de ΔH apresentados foram negativos.

FIGURA 55 – APRESENTAÇÃO DAS CONTRIBUIÇÕES DOS PROCESOS QUE OCORREM QUANDO O INIBIDOR É INJETADO NA SOLUÇÃO DE ASFALTENO PB: O CALOR TOTAL DA INJEÇÃO DA SOLUÇÃO DE INIBIDOR NA SOLUÇÃO DE ASFALTENO (AZUL), O CALOR DA INJEÇÃO DA SOLUÇÃO DE ASFALTENO EM XILENO (LARANJA), O CALOR GERADO PELA INJEÇÃO DA SOLUÇÃO DE INIBIDOR EM XILENO (VERDE) E O CALOR DA INTERAÇÃO REAL DA INJEÇÃO DO INIBIDOR NA SOLUÇÃO DE ASFALTENO (PRETO).

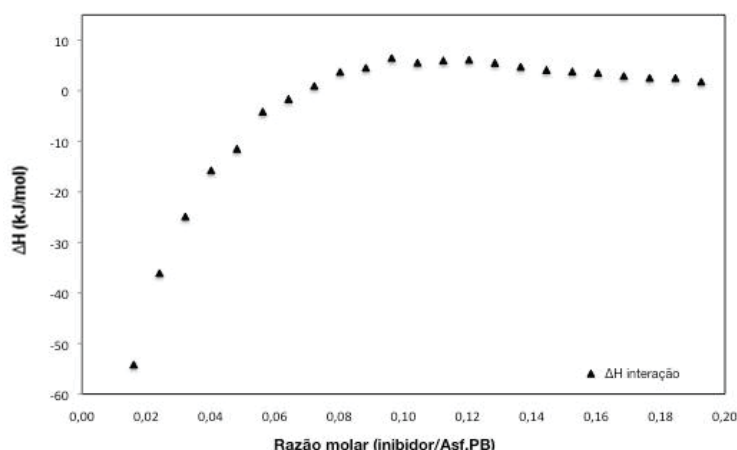


FONTE: O Autor (2017).

Porém, a interação entre o inibidor e o asfalto PB foi considerado significativa apenas nas 10 primeiras injeções, onde os valores do calor gerado apresentaram a maior variação (Figura 55).

Na Figura 56 pode-se verificar que o calor de interação entre o inibidor e os asfaltenos chega ao seu equilíbrio em torno de 4 kJ/mol. Além disso, a quantidade de asfalto que foi capaz de interagir com o inibidor de forma significativa foi cerca de 8%. Porém, ao longo da titulação deste inibidor o processo se tornou endotérmico, e, a partir da razão molar de 0,08, a quantidade de calor permaneceu constante com valores em torno de 4 μ J/mol (SUBRAMANIAN, 2017). Esta mudança no comportamento do processo pode indicar quebra de ligações π , referente a dissociação dos agregados dos asfaltenos por parte do inibidor (WEI, 2016), considerando os valores de ΔH apresentados pela Figura 56, os quais condizem com os valores apresentados anteriormente para o calor de dissociação de ligações de hidrogênio apresentado na seção 4.3.6.2. pela Tabela 10.

FIGURA 56 – CALOR DE INTERAÇÃO ENTRE O INIBIDOR E O ASFALTENO BRUTO PB EM RELAÇÃO A RAZÃO MOLAR DA QUANTIDADE INJETADA DE INIBIDOR PELA QUANTIDADE DE ASFALTENO PRESENTES NA CÉLULA DO ITC.



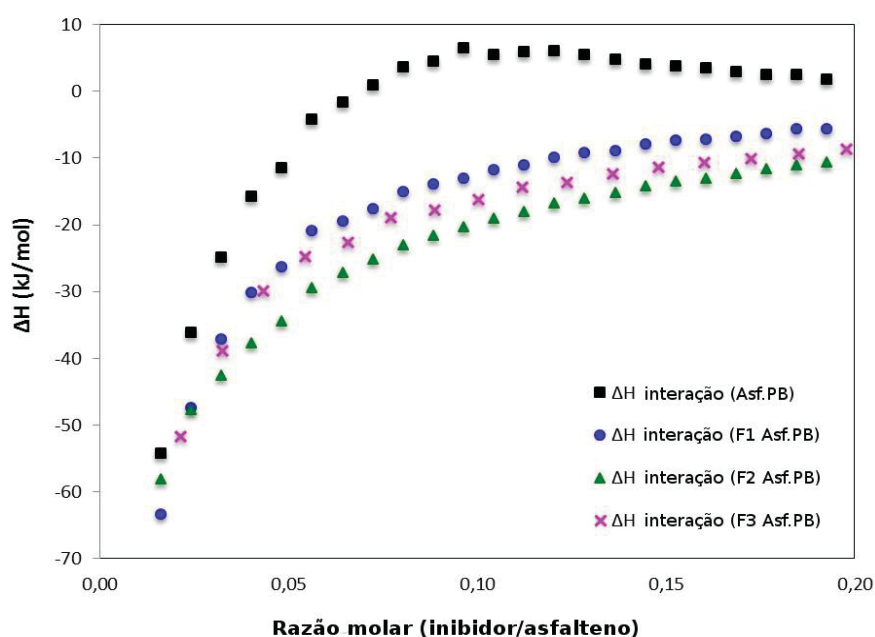
FONTE: O Autor (2017).

Através da Figura 57 é possível verificar a interação do inibidor em relação as frações do asfalto bruto PB.

Para as frações, o calor de interação foi exotérmico durante todo o período de análise, e também cerca de 8% desses asfaltenos interagiram de forma mais significativa com o inibidor. Esta quantidade de interação entre os dois compostos está vinculada a área ativa dos asfaltenos (regiões polares), que são determinadas pelo tamanho dos agregados formados na sua solução (ROGEL, 2011). As três frações apresentaram comportamentos semelhantes, inclusive para a Fração 3 que anteriormente não havia apresentado comportamento de dissociação das suas

moléculas (seção 4.3.6.2.). Isto indica que a superfície ativa do inibidor foi capaz de interagir em praticamente toda a parcela ativa da Fração 3, alcançando o limite de interação e atingindo a estabilização.

FIGURA 57 – CALOR DE INTERAÇÃO ENTRE O INIBIDOR E: O ASFALTENO BRUTO PB (PRETO), A FRAÇÃO 1 (F1 ASF.PB – AZUL), A FRAÇÃO 2 (F2 ASF.PB – VERDE) E A FRAÇÃO 3 (F3 ASF.PB – ROSA), EM RELAÇÃO A RAZÃO MOLAR DA QUANTIDADE INJETADA DE INIBIDOR PELA QUANTIDADE DE ASFALTENO PRESENTES NA CÉLULA DO ITC.



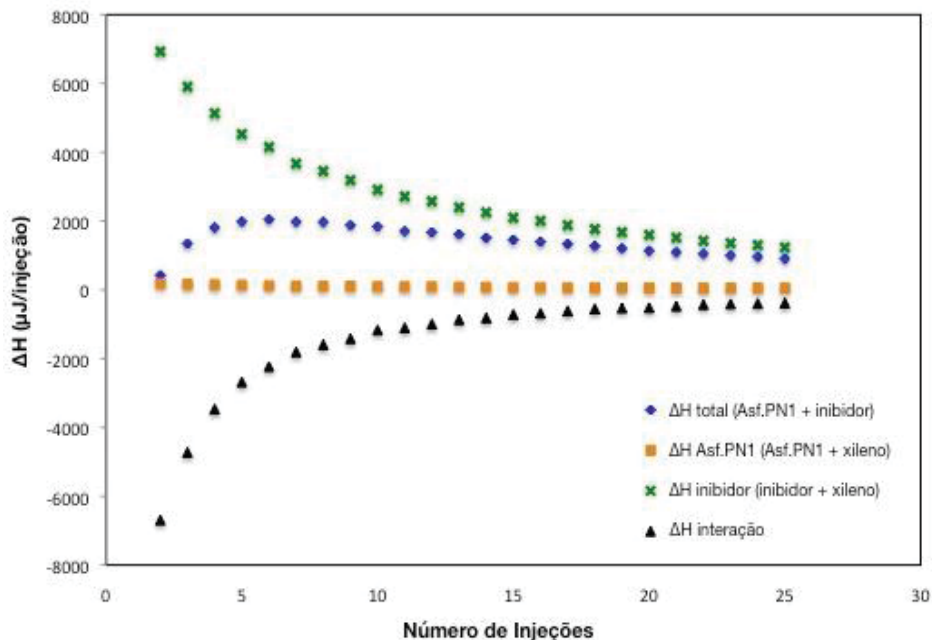
FONTE: O Autor (2017).

Segundo Barcenás, et. al. (2008) os inibidores também podem se auto associar em solventes mais apolares, reduzindo as regiões polares desses inibidores que poderiam interagir com os asfaltenos, o que aumentaria a eficiência da inibição da agregação dos asfaltenos. Portanto, a concentração utilizada de inibidor se torna importante para a eficiência da prevenção da agregação dos asfaltenos, e não somente a composição do inibidor escolhido (MARCANO, 2015).

Para o Asfalto bruto PN1 a Figura 58 mostra todas as contribuições dos processos que ocorrem quando a solução de inibidor é injetada na solução de asfalto. O calor de interação entre o inibidor e o asfalto PN1 não apresentou inversão, mantendo-se exotérmico durante toda análise.

FIGURA 58 – APRESENTAÇÃO DAS CONTRIBUIÇÕES DOS PROCESOS QUE OCORREM QUANDO O INIBIDOR É INJETADO NA SOLUÇÃO DE ASFALTENO PN1: O CALOR TOTAL DA

INJEÇÃO DA SOLUÇÃO DE INIBIDOR NA SOLUÇÃO DE ASFALTENO (AZUL), O CALOR DA INJEÇÃO DA SOLUÇÃO DE ASFALTENO EM XILENO (LARANJA), O CALOR GERADO PELA INJEÇÃO DA SOLUÇÃO DE INIBIDOR EM XILENO (VERDE) E O CALOR DA INTERAÇÃO REAL DA INJEÇÃO DO INIBIDOR NA SOLUÇÃO DE ASFALTENO (PRETO).

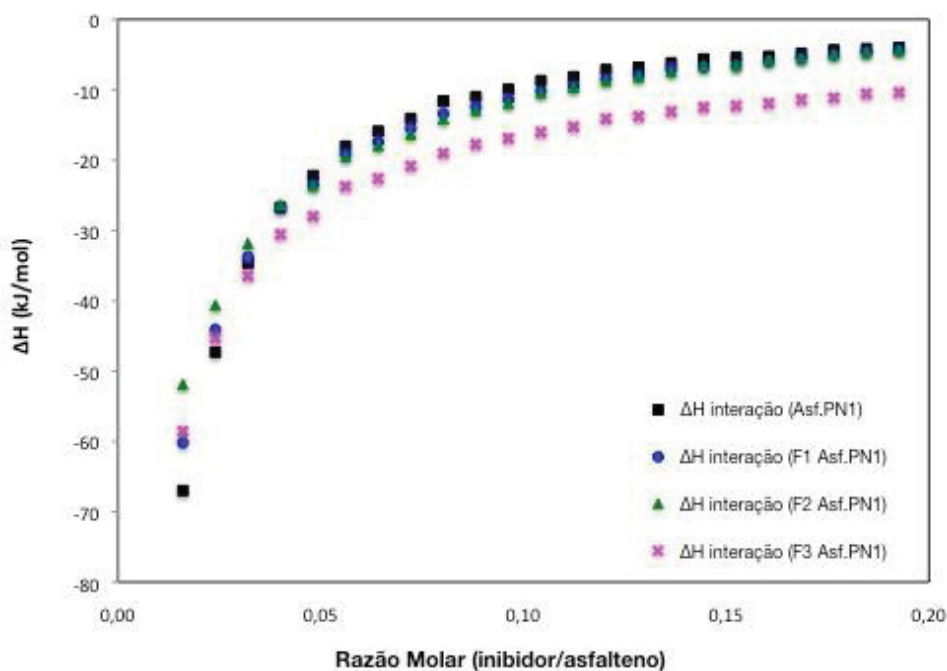


FONTE: O Autor (2017).

A quantidade de asfalto que obteve uma interação mais significativa com o inibidor, antes de atingir o patamar de saturação indicada na Figura 59, também ficou em torno de 8%.

Para as frações do asfalto PN1, a Figura 60 mostra o comportamento apresentado após a injeção da solução de inibidor.

FIGURA 59 – CALOR DE INTERAÇÃO ENTRE O INIBIDOR E: O ASFALTENO BRUTO PN1 (PRETO), A FRAÇÃO 1 (F1 ASF.PN1 – AZUL), A FRAÇÃO 2 (F2 ASF.PN1 – VERDE) E A FRAÇÃO 3 (F3 ASF.PN1 – ROSA), EM RELAÇÃO A RAZÃO MOLAR DA QUANTIDADE INJETADA DE INIBIDOR PELA QUANTIDADE DE ASFALTENO PRESENTES NA CÉLULA DO ITC.



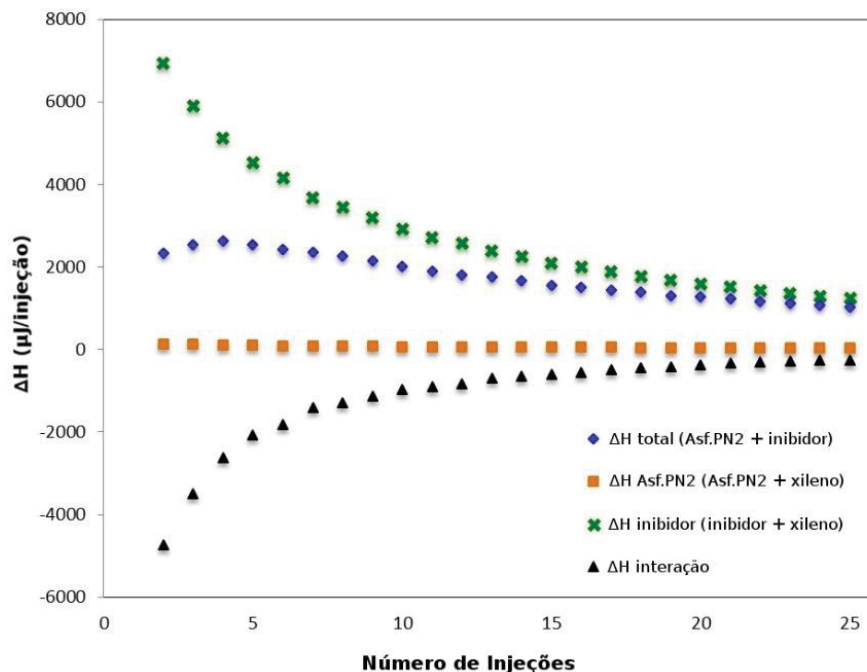
FONTE: O Autor (2017).

As frações do asfalto PN1 apresentaram comportamentos semelhantes. Somente após a razão molar de 0,05 a Fração 3 apresentou uma interação com o inibidor maior que as demais frações. Isto mostra que a Fração 3 pode conter uma maior polaridade, devido a presença de grupos funcionais, e até mesmo maior quantidade de heteroátomos, que facilitaram a interação com o inibidor.

E para o asfalto PN2, a Figura 60 mostra a sua interação com o inibidor injetado. O calor de interação foi exotérmico, apresentando comportamento semelhante ao asfalto PN1, com a capacidade de interação mais significativa do material também em torno de 8%.

FIGURA 60 – APRESENTAÇÃO DAS CONTRIBUIÇÕES DOS PROCESOS QUE OCORREM QUANDO O INIBIDOR É INJETADO NA SOLUÇÃO DE ASFALTENO PN2: O CALOR TOTAL DA INJEÇÃO DA SOLUÇÃO DE INIBIDOR NA SOLUÇÃO DE ASFALTENO (AZUL), O CALOR DA INJEÇÃO DA SOLUÇÃO DE ASFALTENO EM XILENO (LARANJA), O CALOR GERADO PELA

INJEÇÃO DA SOLUÇÃO DE INIBIDOR EM XILENO (VERDE) E O CALOR DA INTERAÇÃO REAL DA INJEÇÃO DO INIBIDOR NA SOLUÇÃO DE ASFALTENO (PRETO).

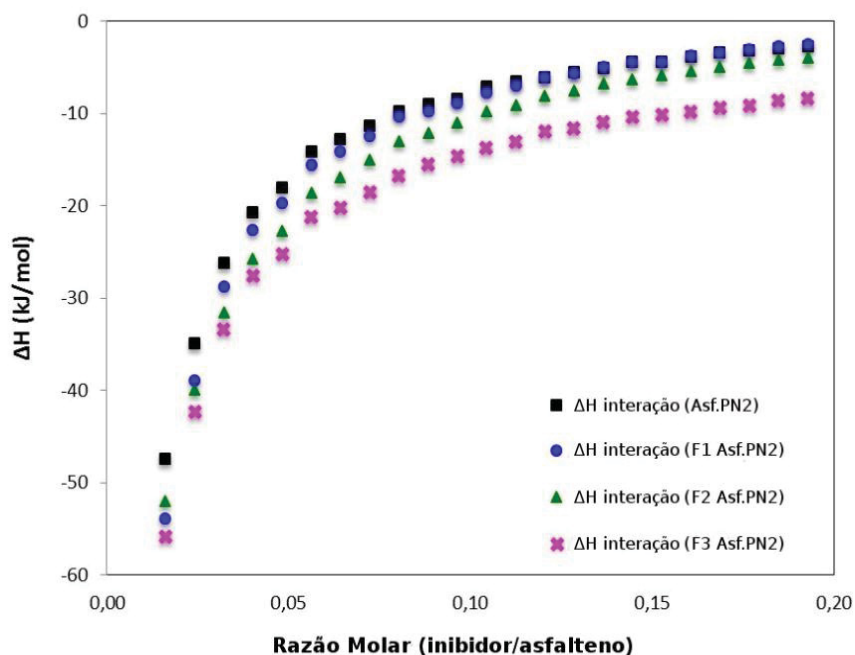


FONTE: O Autor (2017).

O comportamento das frações do asfalto PN2 são evidenciadas na Figura 61. Para as frações do asfalto PN2, o início do processo de interação com o inibidor foi semelhante umas com as outras. Houve uma certa interação maior por parte da Fração 3 com o inibidor, assim como evidenciado pela Fração 3 do asfalto PN1.

Com isso, através da técnica do ITC, foi possível verificar que o inibidor é capaz de interagir mais significativamente com cerca de 8% dos asfaltos, para os três tipos estudados, assim como para as suas respectivas frações.

FIGURA 61 – CALOR DE INTERAÇÃO ENTRE O INIBIDOR E: O ASFALTENO BRUTO PN2 (PRETO), A FRAÇÃO 1 (F1 ASF.PN2 – AZUL), A FRAÇÃO 2 (F2 ASF.PN2 – VERDE) E A FRAÇÃO 3 (F3 ASF.PN2 – ROSA), EM RELAÇÃO A RAZÃO MOLAR DA QUANTIDADE INJETADA DE INIBIDOR PELA QUANTIDADE DE ASFALTENO PRESENTES NA CÉLULA DO ITC.



FONTE: O Autor (2017).

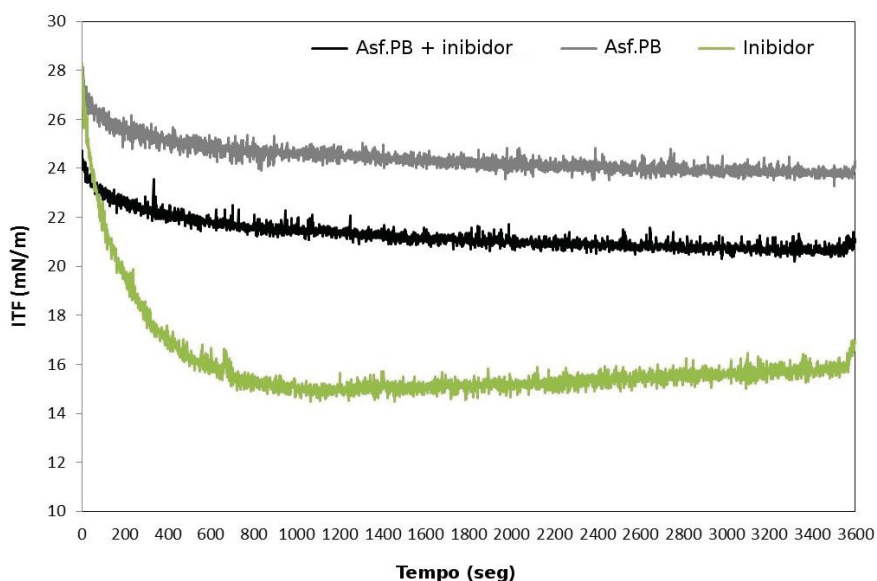
Estes resultados mostram que a concentração, tanto dos asfaltenos como do próprio inibidor podem influenciar o processo de interação, pois a porcentagem de maior interação pode estar vinculada com a diminuição das áreas ativas dos compostos pelo processo de auto agregação. Além disso, a maior presença de grupos polares, cadeias alifáticas e heteroátomos nas estruturas dos asfaltenos também podem facilitar essa ligação com o inibidor (ROGEL, 2011).

4.4.2. Tensão interfacial (IFT)

A segunda análise realizada com o inibidor foi a tensão interfacial, pois a variação da interação dos asfaltenos com a água salina após adição do inibidor pode indicar a redução da formação de agregados por parte dos asfaltenos.

Para uma solução de 1 g/L de asfalto PB em xileno, foi acrescentado uma quantidade de 10 ppm da solução de inibidor em xileno. A tensão interfacial obtida em função do tempo (Figura 62) foi medida através da interação das bolhas desta solução com a solução salina. Após a adição do inibidor foi possível observar que, a tensão interfacial passou de $24,5 \pm 0,3$ mN/m para $20,5 \pm 0,3$ mN/m, o que indica um aumento da interação da solução aquosa com os asfaltenos.

FIGURA 62 - TENSÃO INTERFACIAL (IFT) ENTRE O ASFALTENO PB BRUTO (CINZA), O ASFALTENO PB COM 10 PPM DE SOLUÇÃO DE INIBIDOR (PRETO) E O INIBIDOR (VERDE) COM A SOLUÇÃO SALINA (3,5% DE NA_{CL}) EM FUNÇÃO DO TEMPO (EM SEGUNDOS).



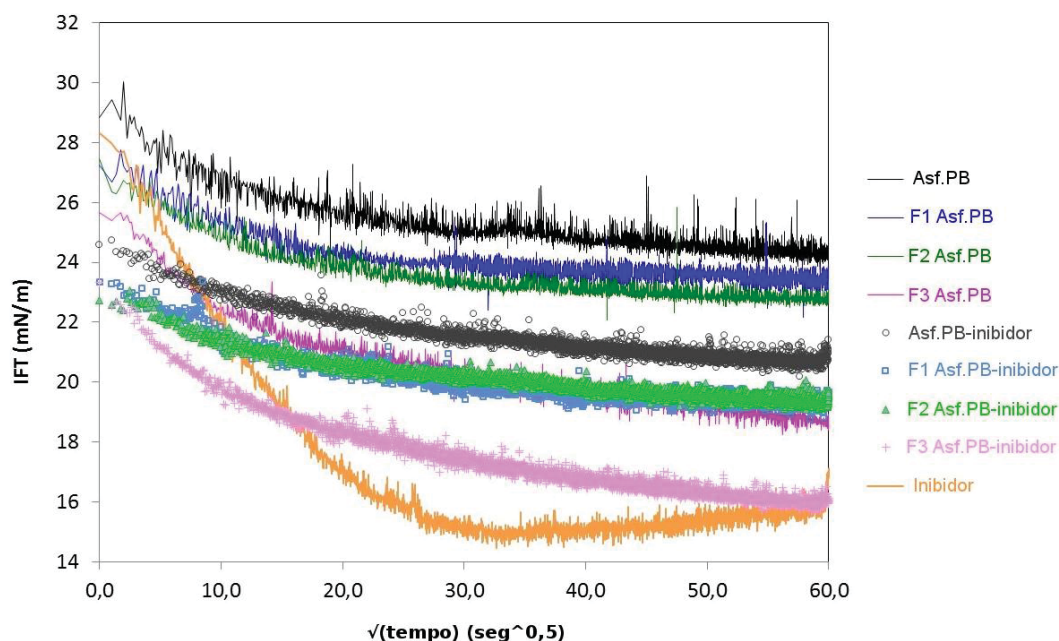
FONTE: O autor (2017).

Como o inibidor possui alta interação com a água, evidenciado pela sua tensão interfacial de cerca de 16 mN/m, ele foi capaz de aumentar os sítios ativos do asfalteno PB, o que resultou na redução da tensão interfacial entre os meios.

Realizando a mesma análise para as frações (Figura 63) é possível verificar que, com a adição do inibidor, as três frações apresentaram redução na sua tensão interfacial, sem alterar o seu comportamento. Dentre elas, a Fração 3 com o inibidor obteve a maior interação com a água, com um valor de $16,2 \pm 0,7$ mN/m, e a maior inclinação da curva, o que está vinculado à formação de monoagregados na interface, pois o tempo de deposição se torna mais rápido do que os agregados maiores (RANE, 2012).

FIGURA 63 - TENSÃO INTERFACIAL (IFT) DO ASFALTENO PB BRUTO (PRETO), DA SUA FRAÇÃO 1 - NÃO ADSORVDA (F1 ASF.PB) (AZUL ESCURO), DA FRAÇÃO 2 – ADSORVIDA (F2 ASF.PB) (VERDE ESCURO), DA FRAÇÃO 3 – IRREV. ADSORVIDA (F3 ASF.PB) (ROSA), E COM 10 PPM DE SOLUÇÃO INIBIDOR: ASFALTENO PB BRUTO (ASF.PB-INIBIDOR) (CINZA), A

FRAÇÃO 1 (F1 ASF.PB-INIBIDOR) (AZUL CLARO), FRAÇÃO 2 (F2 ASF.PB-INIBIDOR) (VERDE CLARO), FRAÇÃO 3 (F3 ASF.PB-INIBIDOR) (ROSA CLARO) EM FUNÇÃO DA RAIZ QUADRADA DO TEMPO.

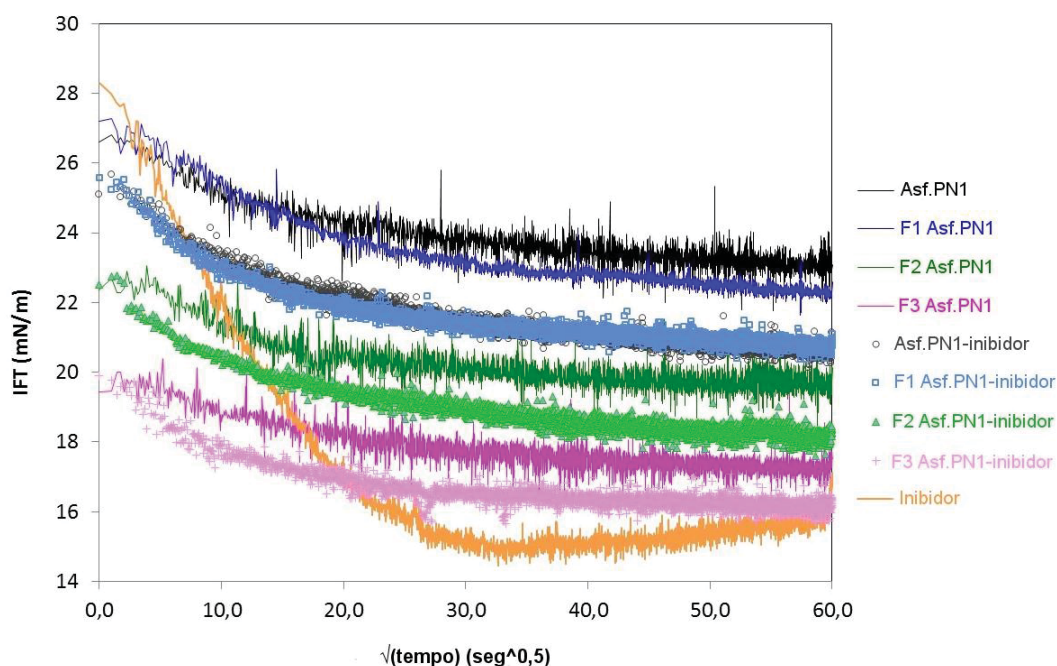


FONTE: O autor (2017).

Para o asfalteno PN1 e suas frações o mesmo procedimento foi aplicado. A Figura 64 mostra o comportamento das amostras antes e depois de adicionado os 10 ppm de inibidor. As frações do asfalteno PN1 apresentaram um menor aumento da interação com a água após a adição do inibidor. Mas, para a Fração 3 houve um aumento da inclinação da curva após a adição do inibidor na solução, indicando que o inibidor foi capaz auxiliar na maior formação de monoagregados, aumentando o tempo até a formação das multicamadas na interface. Esta maior interação do inibidor com a Fração 3 também pode estar vinculada com a maior presença de grupos polares nessa fração, gerando assim, uma maior quantidade de ligações de hidrogênio, as quais são suscetíveis a uma maior interação com a água (NORDGÅRD, 2008).

FIGURA 64 - TENSÃO INTERFACIAL (IFT) DO ASFALTENO PN1 BRUTO (PRETO), DA SUA FRAÇÃO 1 - NÃO ADSORVDA (F1 ASF.PN1) (AZUL ESCURO), DA FRAÇÃO 2 – ADSORVIDA (F2 ASF.PN1) (VERDE ESCURO), DA FRAÇÃO 3 – IRREV. ADSORVIDA (F3 ASF.PN1) (ROSA), E COM 10 PPM DE INIBIDOR: ASFALTENO PN1 BRUTO (ASF.PN1-INIBIDOR) (CINZA), A FRAÇÃO

1 (F1 ASF.PN1-INIBIDOR) (AZUL CLARO), FRAÇÃO 2 (F2 ASF.PN1-INIBIDOR) (VERDE CLARO), FRAÇÃO 3 (F3 ASF.PN1-INIBIDOR) (ROSA CLARO) EM FUNÇÃO DA RAIZ QUADRADA DO TEMPO.



FONTE: O autor (2017).

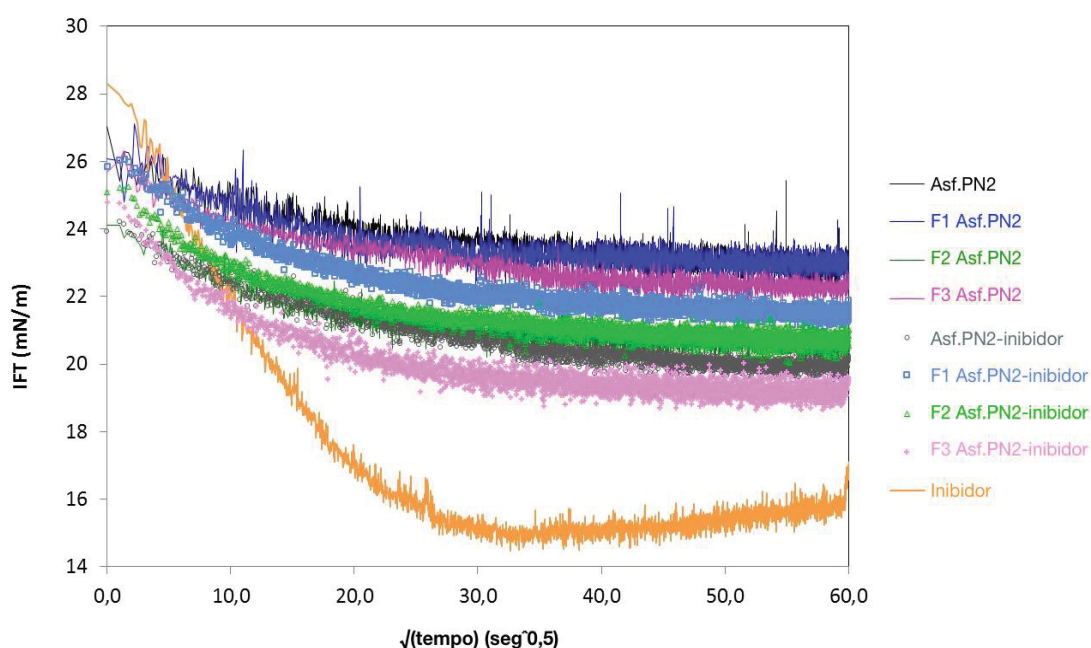
Para o asfalto PN2 e as suas frações, a Figura 65 mostra a diferença entre as amostras puras e após a adição do inibidor.

No caso do asfalto PN2 e suas frações, o asfalto PN2 bruto e a Fração 3 foram os que apresentaram maior interação com o meio salino depois do acréscimo do inibidor na solução. E, novamente, a Fração 3 apresentou uma maior inclinação da curva, indicando uma formação de nanoagregados maior na interface.

A adição do inibidor na solução de asfaltenos, para todas as amostras analisadas, mostra que ele é capaz de aumentar a interação desses compostos com a água salina, o que auxilia no controle da formação de agregados, e consequentemente, reduz a precipitação e deposição. Porém, a tensão interfacial não só está ligada a capacidade de interação do inibidor, mas também a outros fatores, tais como as interações eletrostáticas. Essas interações estão ligadas ao transporte dos asfaltenos por difusão para a interface, onde se tornam eletricamente carregados, formando um filme. Nesta nova camada na interface, ocorrem forças de repulsão com os asfaltenos na solução que se encontram próximos a este filme, bem como a repulsão entre as próprias espécies adsorvidas na interface, impedindo o processo de

empacotamento, ou seja, dificultando a adsorção de novos agregados neste filme (VERRUTO, 2009).

FIGURA 65 - TENSÃO INTERFACIAL (IFT) DO ASFALTENO PN2 BRUTO (PRETO), DA SUA FRAÇÃO 1 - NÃO ADSORVDA (F1 ASF.PN2) (AZUL ESCURO), DA FRAÇÃO 2 – ADSORVIDA (F2 ASF.PN2) (VERDE ESCURO), DA FRAÇÃO 3 – IRREV. ADSORVIDA (F3 ASF.PN2) (ROSA), E COM 10 PPM DE INIBIDOR: ASFALTENO PN2 BRUTO (ASF.PN2-INIBIDOR) (CINZA), A FRAÇÃO 1 (F1 ASF.PN2-INIBIDOR) (AZUL CLARO), FRAÇÃO 2 (F2 ASF.PN2-INIBIDOR) (VERDE CLARO), FRAÇÃO 3 (F3 ASF.PN2-INIBIDOR) (ROSA CLARO) EM FUNÇÃO DA RAIZ QUADRADA DO TEMPO.



FONTE: O autor (2017).

Entretanto, as Frações 3, dos três tipos de asfaltenos estudados, apresentaram uma maior interação com o inibidor, indicando uma maior presença de compostos polares em suas estruturas, assim como visto nas análises anteriores de DRX (seção 4.3.3.), bem como a presença de cadeias saturadas, verificadas através do DSC (seção 4.3.5.), que favorecem a auto agregação dessas frações. Juntamente a estes fatores, a adição do inibidor possibilitou que o processo de agregação ocorresse na forma de monoagregados, o que pode auxiliar no controle da precipitação dos asfaltenos. Isto se torna importante, pelo fato das Frações 3 apresentarem um grande indicativo de que são as responsáveis pelo início do processo de agregação e precipitação, assim como verificado na seção 4.3.8. através da análise de DLS.

5. CONCLUSÃO

O asfalto bruto do petróleo PB e suas frações 1 e 3 apresentaram picos de cristalinidade em suas estruturas, devido a presença de camadas alifáticas mais

longas com um diâmetro de 12,7 Å para a Fração 1 e 15,7 Å para a Fração 3, determinadas pelo DRX. No entanto, a fração 3 (irreversivelmente adsorvida) também demonstrou possuir um número maior de camadas aromáticas, contendo 6,8 camadas, enquanto que as frações 1 e 2 apresentaram 4,3 e 5,6, respectivamente. Isto está relacionado com o maior diâmetro dessas camadas aromáticas por parte da Fração 3 ($L_c = 20,3$ Å), comparado com a fração 1 com 12,5 Å, e a Fração 2 com 16,3 Å.

Já para o asfalteno PN1 e suas frações, apenas através da análise de DSC foi possível observar a existência de estrutura cristalina na Fração 3. Além disso, esta Fração 3 do asfalteno PN1 também foi a que apresentou um número maior de camadas aromáticas (com 5,2 camadas), devido ao maior diâmetro dessas camadas (14,8 Å) em relação à Fração 1 (12,5 Å) e Fração 2 (10,8 Å). O mesmo comportamento foi observado para a Fração 3 do asfalteno PN2 (com 6,8 camadas aromáticas), o qual apresentou estrutura cristalina apenas para a Fração 1, apesar da análise de DRX demonstrar o mesmo diâmetro das camadas alifáticas de 15,7 Å para as três frações. Porém, a presença do menor diâmetro de camadas aromáticas apresentado pelo DRX, de 9,0 Å, ao se comparar com as demais frações que obtiveram um diâmetro de 13,5 e 20,3 Å para a Fração 2 e 3, respectivamente, pode justificar tal comportamento.

Com isso, a fração 3 mostrou-se distinta das demais para os três petróleos estudados apresentando uma maior força de ligação entre suas moléculas, não sendo possível aplicar o modelo de dissociação em dímero para essas frações. A interação com o meio aquoso também foi maior para a Fração 3 do asfalteno PB e PN1 com IFT de $19,0 \pm 0,7$ mN/m e $17,3 \pm 1,8$ mN/m, respectivamente. Somente para o asfalteno PN2 a fração que apresentou a maior interação com o meio aquoso foi a Fração 2, mesmo a sua Fração 3 apresentando maior polaridade. Isto indica que na estrutura da Fração 2 as cadeias alifáticas possuem maior quantidade de áreas ativas para interagir com a água, como uma maior presença de heteroátomos.

Através da análise do processo de agregação foi possível verificar que as frações 3 para os três tipos de asfaltenos possuem a maior tendência a formar agregados, tendo o início desse processo a partir da adição de 39% de heptano na solução. O que está de acordo com a maior quantidade de camadas aromáticas e maior polaridade nas estruturas das Frações 3, que levam a uma maior facilidade de

interação entre as suas próprias cadeias, além das suas cadeias alifática interagirem com o heptano, o que facilita a precipitação dessas frações.

O inibidor utilizado para estudar a redução do processo de agregação dos asfaltenos foi capaz de reagir com 8% dos asfaltenos, e mostrou-se eficiente para a redução da tensão interfacial das Frações 3 dos asfaltenos PB e PN2, passando de 19,0 para $16,2 \pm 0,7$ mN/m, e de 22,3 para $19,2 \pm 0,3$ mN/m, respectivamente. Para a Fração 3 do asfalto PN1, apesar do inibidor não ter sido capaz de reduzir significativamente a tensão interfacial, ele conseguiu aumentar a inclinação da curva, o que significa que houve uma maior difusão de monoagregados por parte dessa fração, aumentando o tempo até a formação das multicamadas na interface.

Portanto, a Fração 3 possui a característica de ser a parte dos asfaltenos precursora no processo de agregação e a possível responsável pelo problema de incrustação nos reservatórios e tubulações.

REFERÊNCIAS

ADAMS, J. J. Asphaltene Adsorption, a Literature Review. *Energy & Fuels*, v. 28, n. 5, p. 2831-2856, 2014.

AKBARZADEH, K.; HAMMAMI, A.; KHARRAT, A.; ZHANG, D.; ALLENSON, S.; CREEK, J.; KABIR, S.; JAMALUDDIN, A. J.; MARSHALL, A. G.; RODGERS, R. P.; MULLINS, O. C.; SOLBAKKEN, T. Asphaltenes – Problematic but Rich in Potencial. *Oilfield Review*, p. 22-43, 2007.

ALHUMAIDAN, F.; HAUSER, A.; RANA, M.; LABABIDI, H.; BEHBEHANI, M. Changes in asphaltene structure during thermal cracking of residual oils: XRD study. *Fuel*, v. 150, p. 558-564, 2015.

ALMEIDA, J. Introdução à Indústria do Petróleo. Petrobras – Petróleo Brasileiro S.A., 2006.

ALVES, J. M. S. O Uso da Microcalorimetria de Titulação Isotérmica na Avaliação do Metabolismo Celular de Ilhotas de Langerhans de Ratos Wistar. 98f. Tese de Doutorado (Tese em Biologia) - Departamento de Bioquímica Imunologia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

AL-SAHHAF, T. A.; FAHIM, M. A.; ELKILANI, A. S. Retardation of asphaltene precipitation by addition of toluene, resins, deasphalted oil and surfactants. *Fluid Phase Equilibria* v. 194-197, p. 1045-1057, 2002.

ANCHEYTA, J.; TREJO, F.; RANA, M. S. Asphaltenes: chemical transformation during hydroprocessing of heavy oils. 1 ed. Florida: CRC Press, 2009.

ANDERSEN, S.; JENSEN, O.; SPEIGHT, J. X-ray Diffraction of Subfractions of Petroleum Asphaltenes. *Energy & Fuels*, v. 19, n. 6, p. 2371-2377, 2005.

ARCINIEGAS, L. M. e BABADAGLI, T. Asphaltene precipitation, flocculation and deposition during solvent injection at elevated temperatures for heavy oil recovery. *Fuel* v. 124, p. 202-211, 2014.

ARENAS-ALATORRE, J.; SCHABES-RETCHKIMAN, P. S.; RODRIGUEZ-LUGO, V.. Electron Microscopy Characterization of Crystalline Nanostructures Present in Asphaltene. *Energy & Fuels*, v. 30, n. 5, p. 3752-3757, 2016.

ASOODEH, M., GHOLAMI, A. e BAGHERIPOUR, P. Asphaltene precipitation of titration data modeling through committee machine with stochastically optimized fuzzy logic and optimized neural network. *Fluid Phase Equilibria* v. 364, p. 67-74, 2014.

ASTM D7996-15, Standard Test Method for Measuring Visible Spectrum of Asphaltenes in Heavy Fuel Oils and Crude Oils by Spectroscopy in a Microfluidic Platform, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015, www.astm.org

BARCENAS, M.; OREA, P.; BUENROSTRO-GONZÁLEZ, E.; ZAMUDIO-RIVERA, L. S.; DUDA, Y. Study of Medium Effect on Asphaltene Agglomeration Inhibitor Efficiency. *Energy & Fuels*, v. 22, n. 3, p. 1917-1922, 2008.

BAUGET, F.; LANGEVIN, D. e LENORMAND, R. Dynamic Surface Properties of Asphaltenes and Resins at the Oil-Air Interface. *Journal of Colloid and Interface Science* v. 239, p. 501-508, 2001.

BELHAJ, H.; KHALIFEH, H. A.; AL-HURAIBI, N. Asphaltene Stability in Crude Oil during Production Process. *Petroleum & Environmental Biotechnology* v. 4, n. 3, p. 1-5, 2013.

BJOROY, O. F., PER; GILJE, Eimund; HOILAND, Harald. Asphaltene Precipitation from Athabasca Bitumen Using an Aromatic Diluent: A Comparison to Standardn-Alkane Liquid Precipitants at Different Temperatures. *Energy & Fuels*, v. 26, n. 5, p. 2648-2654, 2012.

BOWER, D. I. An Introduction to Polymer Physics. 1ed. New York: Cambridge University Press, 2002.

BRINATTI, A. M. Uso de espectroscopias e difração de raios x aplicadas à caracterização mineralógica de solos. 212p. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciências: Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

CALLES, J. A., J. D., MARUGÁN, J., PEÑA, J. L., GIMÉNEZ-AGUIRRE, R.; Merino-García, D. Properties of Asphaltenes Precipitated with Different n-Alkanes. A Study to Assess the Most Representative Species for Modeling. Energy & Fuels, v. 22, p. 763-769, 2008.

CASTILLO, J.; RANAUDO, M. A.; FERNÁNDEZ, A.; PISCITELLI, V.; MAZA, M.; NAVARRO, A.. Study of the aggregation and adsorption of asphaltene sub-fractions A1 and A2 by white light interferometry: Importance of A1 sub-fraction in the aggregation process. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 427, p. 41-46, 2013.

CASTILLO, J.; VARGAS, V.; PISCITELLI, V.; ORDOÑEZ, L.; ROJAS, H. Study of asphaltene adsorption onto raw surfaces and iron nanoparticles by AFM force spectroscopy. Journal of Petroleum Science and Engineering v. 151, p. 248-253, 2017.

CHANG, C.-L.; FOGLER, H. S. Stabilization of Asphaltenes in Aliphatic Solvents Using Alkylbenzene-Derived Amphiphiles. 1. Effect of the Chemical Structure of Amphiphiles on Asphaltene Stabilization. Langmuir, v. 10, p. 1749-1757, 1994.

CHIPALAVELA, A. F. Análise e Discussão das Operações de Perfuração e Completação em Poços Petrolíferos. 114f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Geológica e de Minas) – Técnico Lisboa, Lisboa, 2013.

DUDASOVA, D., SIMON, S., HEMMINGSEN, P. V. e SJOBLUM, J. Study of asphaltenes adsorption onto diferente minerals and clays: Part 1. Experimental

adsorption with UV depletion detection. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* v. 317, p. 1-9, 2008.

DURAND, E.; CLEMANCEY, M.; LANCELIN, J.; VERSTRAETE, J.; ESPINAT, D.; QUOINEAUD, A. Effect of Chemical Composition on Asphaltenes Aggregation. *Energy & Fuels*, v. 24, p. 1051-1062, 2010.

EKHOLM, P. B., E.; CLAESSION, P.; AUFLEM, I. H.; SJOBLUM, J.; KORNFELDT, A. A quartz crystal microbalance study of the adsorption of asphaltenes and resins onto a hydrophilic surface. *J Colloid Interface Sci.*, v. 247, n. 2, p. 342-350, 2002.

EKULU, G.; NICOLAS, C.; ACHARD, C.; ROGALSKI, M. Characterization of Aggregation Processes in Crude Oils Using Differential Scanning Calorimetry. *Energy & Fuels*, v. 19, n. 4, p. 1297-1302, 2005.

EVDOKIMOV, I. N.; LOSEV, A. P. Electrical Conductivity and Dielectric Properties of Solid Asphaltenes. *Energy & Fuels* v. 24, p. 3959-3969, 2010.

FOSEN, M., KALLEVLK, H., KNUDSEN, K. D. e SJOBLUM, J. Asphaltenes Precipitated by a Two-Step Precipitation Procedure. 1. Interfacial Tension and Solvent Properties. *Energy & Fuels* v. 21, p. 1030-1037, 2007.

FOSEN, M. K., HARALD; KNUDSEN, Kenneth D.; SJÖBLUM, Johan Asphaltenes Precipitated by a Two-Step Precipitation Procedure. 2. Physical and Chemical Characteristics. *Energy & Fuels*, v. 25, n. 8, p. 3552-3567, 2011.

GANEEVA, Y. M.; FOSS, T. R.; KHALIKOVA, D. A.; YUSUPOVA, T. N.; ROMANOV, G. V. Calorimetric Study of the Crystalline Phase of Solid Petroleum Hydrocarbons and Asphaltene-Resin-Wax Deposits. *Petroleum Chemistry* v. 48, n. 6, p. 428-433, 2008.

GANEEVA, Y. M.; FOSS, T. R.; YUSUPOVA, T. N.; ROMANOV, A. G. Distribution of High-Molecular-Weight *n*-Alkanes in Paraffinic Crude Oils and Asphaltene-Resin-Paraffin Deposits. *Petroleum Chemistry* v. 50, n. 1, p. 17-22, 2010.

GAWEL, I. B., D.; BISKUPSKI, P. Effect of asphaltenes on hydroprocessing of heavy oils and residua. *Applied Catalysis A: General*, v. 295, n. 1, p. 89-94, 2005.

GHOSH, M. I. H. B. Dynamic asphaltene deposition control in pipe flow through the application of DC potential. *J. Petrol. Explor. Prod. Technol.* v. 5, p. 99-108, 2015.

GONCALVES, S.; CASTILLO, J.; FERNÁNDEZ, A.; HUNG, J. Absorbance and fluorescence spectroscopy on the aggregation behavior of asphaltene–toluene solutions. *Fuel*, v. 83, n. 13, p. 1823-1828, 2004.

GONZALEZ, G. e MIDDEA, A. Peptization of asphaltene by various oil soluble amphiphiles. *Colloids and Surface* v. 52, p. 207-217, 1991.

GONZALEZ, G.; NEVES, G. B. M.; SARAIVA, S. M.; LUCAS, E. F.; SOUSA, M. A. Electrokinetic Characterization of Asphaltenes and the Asphaltene-Resins Interaction. *Energy & Fuels* v. 17, p. 879-886, 2003.

GOUAL, L.; SEDHI, 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.

GREGOROVA, A. Application of Differential Scanning Calorimetry to the Characterization of Biopolymers. In: *Applications of Calorimetry in a Wide Context – Differential Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry*. Rijeka: InTech, p. 4-20, 2013.

GUNDOGAR, A. S. e KOK, M. V. Thermal characterization, combustion and kinetics of different origin crude oils. *Fuel* v. 123, p. 59-65, 2014.

HAJI-AKBARI, N., TEERAPHAPKUL, P. e FOGLER, H. S. Effect of Asphaltene Concentration on the Aggregation and Precipitation Tendency of Asphaltenes. *Energy & Fuels* v. 28, p. 909-919, 2014.

HASHMI, S. M. e FIROOZABADI, A. Field and concentration-dependence of electrostatics in non-polar colloidal asphaltene suspensions. *Soft Matter* v. 8, p. 1878-1883, 2012.

HIEMENZ, P. C. e RAJAGOPALAN, R. *Principals of Colloid and Surface Chemistry*. 3ed. New York: Marcel Dekker, 1997.

KAMINSKI, T.; FOGLER, S.; WOLF, N.; WATTANA, P.; MAIRAL, A. Classification of Asphaltenes via Fractionation and the Effect of Heteroatom Content on Dissolution Kinetics. *Energy & Fuels*, v. 14, n. 1, p. 25-30, 2000.

KANANPANA; BAYAT; MOUSAVIAN, M. A.; NAZAR, A. R. Impacts of physico-chemical properties of asphaltene aggregates on optimization of the thermal de-asphaltene process. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 147, p. 718-725, 2016.

KASHEFI, S.; SHAHRABADI, A.; LOTFOLLAHI, M. N.; VARAMESH, A. A new polymeric additive as asphaltene deposition inhibitor in CO₂ core flooding. *Korean J. Chem. Eng.* V. 33, n. 11, p. 3273-3280, 2016.

KOKAL, S.; TANG, T.; SCHRAMM, L.; SAYEGH, S. Electrokinetic and adsorption properties of asphaltenes. *Colloids and Surfaces* v. 94, p. 253-265, 1995.

LASHKARBOLOOKI, M.; AYATOLLAHI, S. Effect of asphaltene and resin on interfacial tension of acidic crude oil/sulfate aqueous solution: Experimental Study. *Fluid Phase Equilibria* v. 414, p. 149-155, 2016.

LEÓN, O.; CONTRERAS, E.; ROGEL, E.; DAMBAKLI, G.; ACEVEDO, S.; CARBOGNANI, L.; ESPIDEL, J. Adsorption of Native Resins on Asphaltene Particles: A Correlation between Adsorption and Activity. *Langmuir*, v. 18, n. 13, p. 5106-5112, 2002.

LEONTARITIS, K. J.; MANSOORI, G. A. Asphaltene Deposition: A Survey of Field Experiences and Research Approaches. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 1, p. 229-239, 1988.

LIMA, A.; MANSUR, C.; LUCAS, E.; GONZÁLEZ, G. Polycardanol or Sulfonated Polystyrene as Flocculants for Asphaltene Dispersions. *Energy & Fuels*, v. 24, n. 4, p. 2369-2375, 2010.

MAHMOUD, R.; GIERYCZ, P.; SOLIMANDO, R.; ROGALSKI, M. Calorimetric Probing of n-Alkane-Petroleum Asphaltene Interactions. *Energy & Fuels* v. 19, p. 2474-2479, 2005.

MALOUF, L. R. Análise das Operações de Perfuração de Poços Terrestres e Marítimos. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Engenharia de Petróleo) - Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

MANSOORI, G. A. Remediation of asphaltene and other heavy organic deposits in oil Wells and in pipelines. *SOCAR Proceedings*, p. 12-23, 2010.

MARCANO, F.; MOURA, L.; CARDOSO, F.; ROSA, P. Evaluation of the Chemical Additive Effect on Asphaltene Aggregation in Dead Oils: A Comparative Study between Ultraviolet-Visible and Near-Infrared-Laser Light Scattering Techniques. *Energy & Fuels*, v. 29, n. 5, p. 2813-2822, 2015.

MARCZEWSKI, A. W., SZYMULA, M. Adsorption of asphaltenes from toluene on mineral surface. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 208, p. 259-266, 2002.

MERINO-GARCIA, D. e ANDERSEN, S. Assembly of asphaltene molecular aggregates as studied by near-UV/visible spectroscopy II. Concentration dependencies of absorptivities. *Journal of Petroleum Science and Engineering* v. 37, p. 145-152, 2003a.

MERINO-GARCIA, D. e ANDERSEN, S. Isothermal Titration Calorimetry and Fluorescence Spectroscopy Study of Asphaltene Self-Association in Toluene and Interaction with a Model Resin. *Petroleum Science and Technology*, v. 21, n. 3-4, p. 507-525, 2003b.

MERINO-GARCIA, D. e ANDERSEN, I. Simon. Thermodynamic Characterization of Asphaltene-Resin Interaction by Microcalorimetry. *Langmuir* v. 20, p. 4559-4565, 2004.

MULLINS, O. The Modified Yen Model. *Energy & Fuels*, v. 24, n. 4, p. 2179-2207, 2010.

NALWAYA, V.; TANTAYAKOM, V.; PIUMSOMBOON, P.; FOGLER, S. Studies on Asphaltenes through Analysis of Polar Fractions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 38, n. 3, p. 964-972, 1999.

NASCIMENTO, P. T. H.; SANTOS, A. F.; YAMAMOTO, C. I.; TOSE, L. V.; BARROS, E. V.; GONÇALVES, G. R.; FREITAS, J. C. C.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W.; SCHEER, A. P. Fractionation of Asphaltene by Adsorption onto Silica and Chemical Characterization by Atmospheric Pressure Photoionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, Fourier Transform Infrared Spectroscopy Coupled to Attenuated Total Reflectance, and Proton Nuclear Magnetic Resonance. *Energy & Fuels*, v. 30, p. 5439-5448, 2016.

NENNINGSLAND, A. L.; SIMON, S.; SJÖBLOM, J. Influence of Interfacial Rheological Properties on Stability of Asphaltene-Stabilized Emulsions. *Journal of Dispersion Science and Technology* v. 35, p. 231-243, 2014.

NORDGÅRD, E. L., LANDSEM, E. e SJÖBLOM, J. Langmuir Films of Asphaltene Model Compounds and Their Fluorescent Properties. *Langmuir* v. 24, p. 8742-8751, 2008.

PERNYESZI, T.; DÉKÁNY, I. Sorption and elution of asphaltenes from porous silica surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 194, n. 1-3, p. 25-39, 2001.

PRADILLA, D.; SIMON, S.; SJÖBLOM, J. Mixed interfaces of asphaltenes and model demulsifiers part 1: adsorption and desorption of single components. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 466, p. 45-56, 2015.

PRADILLA, D.; SIMON, S.; SJÖBLOM, J.; SAMANIUK, J.; SKRZYPIEC, M.; VERMANT, J. Sorption and Interfacial Rheology Study of Model Asphaltene Compounds. *Langmuir* v. 32, p. 2900-2911, 2016.

PINTO, F. E.; BARROS, E. V.; TOSE, L. V.; SOUZA, L. M.; TERRA, L. A.; POPPI, R. J.; VAZ, B. G.; VASCONCELOS, G.; SUBRAMANIAN, S.; SIMON, S.; SJÖBLOM, J.; ROMÃO, W. Fractionation of asphaltenes in *n*-hexane and adsorption onto CaCO₃ and characterization by ESI(+)-FT-ICR MS: Part 1. *Fuel*, v. 210, p. 790-802, 2017.

PIRES, P. J. M. Utilização de Cascalho de Perfuração de Poços de Petróleo para a Produção de Cerâmica Vermelha. 173f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

RANE, J. P.; HARBOTTLE, D.; PAUCHARD, V.; COUZIS, A.; BANERJEE, S. Adsorption Kinetics of Asphaltenes at the Oil-Water Interface and Nanoaggregation in the Bulk. *Langmuir* v. 28, p. 9986-9995, 2012.

ROGEL, E. Effect of Inhibitors on Asphaltene Aggregation: A Theoretical Framework. *Energy & Fuels*, v. 25, n. 2, p. 472-481, 2011.

ROGEL, E.; LEÓN, O. Study of the Adsorption of Alkyl-Benzene-Derived Amphiphiles on an Asphaltene Surface Using Molecular Dynamics Simulations. *Energy & Fuels*, v. 15, n. 5, p. 1077-1086, 2001.

ROGEL, E.; ROYE, M.; VIEN, J.; MIAO, T. Characterization of Asphaltene Fractions: Distribution, Chemical Characteristics, and Solubility Behavior. *Energy & Fuels*, v. 29, n. 4, p. 2143-2152, 2015.

SALIMI, F.; SALIMI, J.; ABDOLLAHIFAR, M. Investigation of asphaltene deposition under dynamic flow conditions. *Pet. Sci.* v. 13, p. 340-346, 2016.

SCHWAGER, I.; FARMANIAN, P. A.; KWAN, J. T.; WEINBERG, V. A.; YEN, T. F. Characterization of the Microstructure and Macrostructure of Coal-Derived Asphaltenes by Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry and X-ray Diffraction. *Anal. Chem.*, v. 55, p. 42-45, 1983.

SIMON, S.; WEI, D.; BARRIET, M.; SJÖBLOM, J. An ITC and NMR study of interaction and complexation of asphaltene model compounds in apolar solvent I: Self-association pattern. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 494, p. 108-115, 2016.

SILVA, A. L. Caracterização mineralógica por difração de raios x e determinação de terras raras por ICP-MS de rochas da região sul da Bahia. 114p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciências e Técnicas Nucleares) – Departamento de Engenharia Nuclear, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

SJOBLOM, J., ASKE, N., HARALD AUFLEM, I., BRANDAL, O., ERIK HAVRE, T., SAETHER, O., WESTVIK, A., ENG JOHNSEN, E., KALLEVIK, H. Our current understanding of water-in-crude oil emulsions: Recent characterization techniques and high pressure performance. *Adv. Colloid Interface Sci.* v. 100, p. 399-473, 2003.

SJÖBLOM, J.; SIMON, S.; XU, Z. Model molecules mimicking asphaltenes. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 218, p. 1-16, 2015.

SPEIGHT, J. G. Petroleum Asphaltenes Part 1 Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum. *Oil & Gas Science and Technology - Rev IFP*, v. 59, n. 5, p. 467-477, 2004.

SPEIGHT, J. G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. 4 ed. Florida: CRC Press, 2006.

SPIECKER, P. M., GAWRYS, K. L., KILPATRICK, P. K. Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions. *Colloid and Interface Science* v. 267, p. 178-193, 2003.

STACHOWIAK, C.; VIGUIÉ, J. R.; GROLIER, J. P. E.; ROGALSKI, M. Effect of n-Alkane on Asphaltene Structuring in Petroleum Oils. *Langmuir* v. 21, p. 4824-4829, 2005.

SUBRAMANIAN, S. *Asphaltenes: Fractionation, Characterization and Mitigation of Precipitation/Adsorption/Deposition Problems*. 200f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade de Ciência e Tecnologia da Noruega (NTNU), Trondheim, 2017.

SUBRAMANIAN, S., SIMON, S., GAO, B., SJÖBLOM, J. Asphaltene fractionation based on adsorption onto calcium carbonate: Part. 1. Characterization of sub-fractions and QCM-D measurements. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* v. 495, p. 136-148, 2016.

TANAKA, R.; SATO, E.; HUNT, J. E.; WINANS, R. E.; SATO, S.; TAKANOHASHI, T. Characterization of Asphaltene Aggregates Using X-ray Diffraction and Small-Angle X-ray Scattering. *Energy & Fuels*, v. 18, p. 1118-1125, 2004.

TAREFDER, R. e ARISA, I. Molecular Dynamic Simulations fro Determining Change in Thermodynamic Properties of Asphaltene and Resin Because of Aging. *Energy & Fuels* v. 25, p. 221-2222, 2011.

TAYLOR, S. E. The electrodeposition of asphaltenes and implications for asphaltene structure and stability in crude and residual oils. *Fuel* v. 77, n. 8, p. 821-828, 1998.

THOMAS, J. E. *Fundamentos de engenharia de petróleo*. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRAS, 2004.

TOMREN, A. L.; BARTH, T. Comparison of partial least squares calibration models of viscosity, acid number and asphaltene content in petroleum, based on GC and IR data. *Fuel*, v. 120, p. 8-21, 2014.

TREJO, F., CENTENO, G., ANCHEYTA, J. Precipitation, fractionation and characterization of asphaltenes from heavy and light crude oils. *Fuel* v. 83, n. 16, p. 2169-2175, 2004.

TUMANYAN, B. P., N. N. P., K. O. Allogulova. Stability of Petroleum Asphaltene Fractions In Model Hydrocarbon Systems. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, v. 50, n.1, p. 19-26, 2014.

VERDIER, S. P., Frédéric; Bessières, David; Andersen, Simon I.; Stenby, Erling H.; Carrier, Hervé. Study of Asphaltene Precipitation by Calorimetry. *Energy & Fuels*, v. 21, n. 6, p. 3583-3587, 2007.

VERRUTO, V. J.; LE, R. K.; KILPATRICK, P. K. Adsorption and Molecular Rearrangement of Amphoteric Species at Oil-Water Interfaces. *J. Phys. Chem. B* v. 113, p. 13788-13799, 2009.

WANG, S., Y. CHUANG; XU, ChunMing; ZHAO, SuoQi; SHI, Quan. Separation and characterization of petroleum asphaltene fractions by ESI FT-ICR MS and UV-vis spectrometer. *Science China Chemistry*, v. 56, n. 7, p. 856-862, 2013.

WANG, J.; LI, C.; ZHANG, L.; QUE, G.; LI, Z. The Properties of Asphaltenes and Their Interaction with Amphiphiles. *Energy & Fuels*, v. 23, n. 7, p. 3625-3631, 2009.

WEI, D., ORLANDI, E.; SIMON, S.; SJÖBLOM, J.; SUURKUUSK, M. Interactions between asphaltenes and alkylbenzene-derived inhibitors investigated by isothermal titration calorimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 120, n. 3, p. 1835-1846, 2015.

WEI, D.; SIMON, S.; BARRIET, M.; SJÖBLOM, J. An ITC study of interaction and complexation of asphaltene model compounds in apolar solvent II: Interactions with asphaltene inhibitors. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 495, p. 87-99, 2016.

ZHANG, Y.; TAKANOHASHI, T.; SATO, S.; SAITO, I. Observation of Glass Transition in Asphaltene. *Energy & Fuels* v. 18, p. 283-284, 2004.

ZHANG, Y.; TAKANOHASHI, T.; SHISHIDO, T.; SATO, S.; SAITO, I. Estimating the Interaction Energy of Asphaltene Aggregates with Aromatic Solvents. *Energy & Fuels* v. 19, p. 1023-1028, 2005.

ZODRE, K. V.; ARRARDE, S. R.; YENDHE, P. R.; PATIL, R. Y.; BARGE, Y. U. Differential Scanning Calorimetry: A Review. *Research and Reviews: Journal of Pharmaceutical Analysis* v. 3, n. 3, p. 11-22, 2014.