

UNIVERSIDADE TIRADENTES  
DIRETORIA DE PESQUISA E EXTENSÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS  
DOUTORADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

**ESTUDO DA PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS  
ATRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA DE  
INFRAVERMELHO PRÓXIMO E MÉDIO**

Autor: Denisson Santos

Orientadores: Cláudio Dariva, D.Sc.

Alexandre Ferreira Santos, D.Sc.

Colaborador: Harvey W. Yarranton, Ph.D.

ARACAJU, SE – BRASIL

MAIO DE 2017

ESTUDO DA PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS ATRAVÉS DE  
ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO E MÉDIO

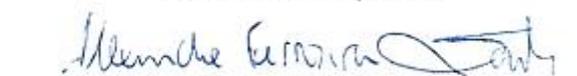
Denisson Santos

TESE SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
ENGENHARIA DE PROCESSOS.

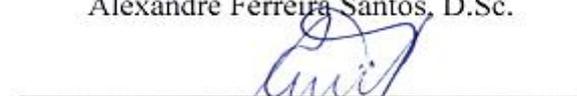
Aprovada por:



Cláudio Dariva, D.Sc.



Alexandre Ferreira Santos, D.Sc.



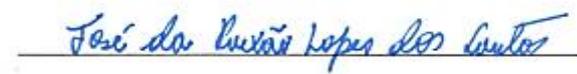
Elton Franceschi, D.Sc.



Gustavo Rodrigues Borges, D.Sc.



Hosiberto Batista Sant'Ana, D.Sc.



José da Paixão Lopes dos Santos, D.Sc.

ARACAJU, SE – BRASIL

MAIO DE 2017

---

Santos, Denisson  
S237e      Estudo da precipitação de asfaltenos através de espectroscopia de infravermelho próximo e médio. / Denisson Santos; orientação [de] Prof. D.Sc. Claudio Dariva, Prof. D.Sc. Alexandre Ferreira Santos. – Aracaju: UNIT, 2017.

152 p: il.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processo) - Universidade Tiradentes, 2017.  
Inclui bibliografia.

1. Petróleo. 2. Asfaltenos. 3. Espectroscopia de infravermelho. I. Dariva, Claudio. (orient.). II. Santos, Alexandre Ferreira. (orient.). III. Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU: 678.049.2

---

*“Buscai primeiro o Reino de Deus e a Sua Justiça  
e tudo mais vos será acrescentado.”*

(YEHOSHUA *apud* MATITYAHUH 6:33, ~2017 A. P.)

*“Em situações nas quais o espírito do mundo entra em colapso, as pessoas são incapazes sequer de realizar aquilo que é de seu próprio tamanho. Em situações nas quais o espírito do mundo consegue avançar, elas superam o seu próprio tamanho”.*

(ADORNO, 1966)

*“[...] Pelos caminhos do mundo,  
nenhum destino se perde:  
há os grandes sonhos dos homens,  
e a surda força dos vermes.”*

(MEIRELES, C. In: *Romanceiros da Inconfidência*, 1953)

## DEDICATÓRIA

*Aos meus amados pais, José Salustiano e Gilvanete Alves.  
Aos meus irmãos, J. Junho, Albênio e Deiverson.  
Aos que tem a mim como inspiração.  
Ao povo forte do meu Sertão.*

## AGRADECIMENTOS

Mais difícil que sintetizar 4 prazerosos e penosos anos de trabalho árduo em 150 páginas é transferir para algumas palavras o sentimento de gratidão de uma vida inteira. Assim, deixo registrados para a posteridade os meus agradecimentos a todos aqueles que me ajudaram a dar mais um passo ao longo desse caminho...

A Deus, Doutor dos Doutores, princípio e fim da Criação, por ter despertado em mim o fascínio pela Ciência, providenciado todas as oportunidades e dado discernimento para que eu fizesse as escolhas que fiz. Meu dever e salvação é dar-Lhes graças sempre e em todo lugar.

A Nossa Senhora do Rosário de Fátima, Mãe das mães, minha madrinha, por ter permitido, através da Divina Providência, que a defesa desta tese ocorresse justamente na véspera da Celebração do Jubileu de 100 anos do Mistério de Fátima. Eu sei que nada foi por acaso, e que as eventualidades ocorridas foram necessárias para que a glória do Seu Filho fosse manifestada.

Aos meus pais por terem me ensinado o valor da Educação, pelo apoio incondicional e pelo estímulo para que eu seguisse sempre em frente. Todo o esforço feito nesse trabalho não retribui o esforço feito por vocês para que eu chegasse até aqui.

Aos meus irmãos, José Junho, Albênio e Deiverson, e às minhas cunhadas, Geovana e Josineide, por terem sido minha base e pelo incentivo de sempre. Essa vitória também é vossa. Da mesma maneira agradeço às minhas sobrinhas, Emilly e Lara, e à minha afilhada, Melissa, pela alegria que são em minha vida.

Ao meu amor, Magalene, namorada que me acompanhou e apoiou este trabalho desde o início. Mesmo sem entender o que se passava a cada etapa, estava lá me entendendo. Obrigado, amor!

À minha bisavó Luisinha (*in memoriam*) pelas tardes Glorienses de longas conversas, por ter transmitido a história inspiradora da família e ensinado na prática o valor da humildade. Esse trabalho é dedicado a tudo o que a senhora representa!

A toda minha família pelo apoio sempre manifestado. Aos meus avós paternos, Miguel e Maria, e à minha avó materna, Edite, sou muito grato pelas orações de sempre. Aos meus primos e tios pelo incentivo, em especial a Anderson, Brenda, aos tios Manoel, Jane, Ana Célia e Sivaldo. Nós compartilhamos dessa alegria.

Aos meus futuros sogros e cunhados, meus agradecimentos pelo apoio e incentivo sempre manifestados.

Aos grandes que me orientaram, Prof. Cláudio Dariva, Prof. Alexandre Ferreira Santos e Profa. Montserrat Fortuny. Agradeço por terem confiado a mim a multiplicação do

conhecimento transferido. Tenham certeza que essa multiplicação se perpetuará. Vocês são minha inspiração!

Aos Profs. César Santana, Elton Franceschi e Gustavo Borges pelas grandes contribuições dadas durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos mestres e amigos da Escola Estadual Dom Juvêncio de Brito (Canindé de São Francisco-SE) e do Centro de Excelência Colégio Estadual Manoel Messias Feitosa (Nossa Senhora da Glória-SE), onde cursei os Ensinos Fundamental e Médio, respectivamente. Agradeço a vocês por terem mostrado que isso tudo seria possível e por terem apresentado os caminhos a trilhar. Onde fui e onde for, lembrarei de cada um de vocês.

Aos meus atuais alunos de iniciação científica, Elvio Filho e Raul Dourado, sem o auxílio e contribuição diária de vocês nada disso teria sido feito. Obrigado pela amizade, paciência, companheirismo e cumplicidade de sempre! Essa tese é nossa!

Aos alunos de iniciação científica que estiveram comigo em etapas anteriores e também se tornaram grandes amigos: Robson Moura, Eloá Loureiro, Thereza Azevedo e Cleiton Dantas. Minha gratidão a vocês. Estarei sempre torcendo pelo vosso sucesso.

Aos grandes e tantos amigos que a pesquisa me deu, no NUESC ou fora dele: Fabiane Serpa, Lucas Freitas, João Amaral, Juliana de Conto, Marília e Ronney Oliveira, Ayslan Costa, Walisson Souza, Kátilla Monique, Matheus Mendonça, Matheus Ribeiro, Isabelle de Melo, Marcela Oliveira, Ana Guedes, Thauan Gois, Kelvis Campos, Inaura Carolina, Joana Santos, Aiála Carvalho, Jaqueline Barroso, Everton Lourenço, Iago Filipe, Moema Andrade, Manuela Mendonça, Klebson Santos e Andriele Barbosa. Obrigado pela contribuição e pela convivência diária.

Aos irmãos que a vida me deu e que foram minha fortaleza nessa vida longe de casa: Hugo Furtado, Douglas Lamoniê, Gabino Barros, David Vilanova, Darlan e Victor Amorim, Jakson Roberto, Epfânio Neto, Carlos Gabriel, Pedro Guilherme e Léo Santos. Embora a vida tenha nos direcionado para destinos tão diversos, serei sempre grato pelo ombro amigo, pelas palavras de incentivo e por terem sido em algum momento minha válvula de escape.

Aos amigos de longa e curta data que compartilharam das minhas alegrias: Pe. Edmilson, Pe. Márcio, Daniel Rezende, Flávia Vieira, Érica Kaline, Irmã Adriana, Mellany Barros, Bárbara Azevedo, Daynara Côrtes, Júnior Souza, Gabriela Leila, Abraão Travassos, Bruno Fernandes, Rayssa Apolônio e todos os outros não citados que sabem da grande contribuição que deram. Os momentos compartilhados com vocês estão na memória desse trabalho.

Aos amigos que a UFS me deu: Larissa Carvalho, Giberto Neto, Rodrigo Dantas, Jakson Santistebam, Lucas Souza, Franklin Ferreira, Diego Fontes, Aelson Sobral e Gabriela Guimarães. Minha gratidão pelas palavras e atitudes de apoio, por

aconselharem quando os ombros pesaram e por me ouvirem sempre. Compartilho desse sucesso com vocês!

I would like to thank all of those who made my time in Canada unforgettable. I want to thank all the members of the AER research group at the University of Calgary, especially Dr. Yarranton, Adel Mancilla, Andres Marquez and Sandra Rodriguez. Also, I will never forget the support that came from the really good friends I found there: Father Mihn, Jason Mesa, Hosiberto Sant'Anna, Taisa Passoni and Marta Kamisake (best roommates ever), Yurizin Faria, Kim Kishi, Paulo Fortunato, Lucas Celestino, Camila Oliveira, Bia Catel, Marcel Alves, Alejandra Santa, Alonso Alegre, Margarita Meza, Kuba Sevcik, Yagnik and Priyanka Savaliya, Arsalan and Aline Ansara. Thank you all for every moment!

Às irmãs e ex-irmãs da Congregação de São Vicente de Paulo de Gysegem: Ir. Teresa, Ir. Inês, Ir. Graça, Sidney e Norma. Obrigado pelo apoio providencial e pelas orações.

A todos aqueles que me tomaram como sua fonte de inspiração, como um exemplo de que é possível “sair daqui” e “chegar lá”. A cada vez que vocês vieram a mim com essas palavras, maior se tornava a minha responsabilidade e determinação.

Enfim, meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que contribuíram das mais diversas formas para que um canindeense, sertanejo, que carrega nas veias o sangue do fazendeiro e do retirante, do índio xokó e do refugiado holandês, do vaqueiro e do lavrador, tivesse um dia a oportunidade de se tornar Doutor em Engenharia de Processos. A vocês, o meu agradecimento!

Resumo da Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Processos.

## ESTUDO DE PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS ATRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO E MÉDIO

Denisson Santos

A agregação, floculação, precipitação e deposição de asfaltenos geram problemas graves para a indústria de petróleo. A remediação destes problemas demanda altos custos econômicos e operacionais. Por esse motivo é grande o interesse em inibir a ocorrência do fenômeno de agregação. Sobretudo, busca-se a plena compreensão dos parâmetros que governam a precipitação assim como o desenvolvimento de modelos genéricos que permitam sua predição. Para tal, há a necessidade de um método rápido e confiável para monitorar a estabilidade dos asfaltenos no petróleo. Da mesma forma, deve-se aprimorar os modelos existentes. Neste cenário, o presente estudo buscou analisar a eficiência de duas técnicas espectroscópicas – espectroscopia de infravermelho próximo e médio – como técnica de monitoramento da agregação de asfaltenos. Utilizou-se de sondas de transfectância e reflectância total atenuada. O estudo foi feito em sistemas de petróleo real e misturas destes petróleos em condições termodinâmicas de dessalgação. Um modelo modificado de Soluções Regulares foi utilizado para prever o fenômeno de precipitação de asfaltenos. Os resultados comprovaram a eficiência da aplicação das técnicas espectroscópicas propostas para detecção de ponto de precipitação de asfaltenos em “petróleo morto”. Concluiu-se que apenas a interação entre os componentes dos óleos quando misturados provocou alteração no ponto de precipitação nas condições de temperatura e pressão estudadas. O modelo utilizado predisse com sucesso o fenômeno de precipitação. Este trabalho evidenciou a relevância da contribuição dos componentes voláteis na generalização da aplicação do modelo.

Palavras-chave: Petróleo, asfaltenos, espectroscopia de infravermelho.

Thesis abstract presented to the Process Engineering Graduate Program at Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements to obtain the degree of Doctor Science.

## STUDY OF ASPHALTENE PRECIPITATION THROUGH NEAR AND MID INFRARED SPECTROSCOPY

Denisson Santos

Asphaltene aggregation, flocculation, precipitation, and deposition generate severe problems to the petroleum industry. The remediation techniques usually demand huge operational and economic costs. As a result of it, there is a great interest for inhibition of the aggregation phenomena. Overall, the full understanding of the parameters that rule the asphaltene precipitation as well as the development of generic models that allow its prediction are demanded. For such a thing, there is still a lack of a reliable and fast method to monitor the asphaltene stability in crude oils. In the same way, the available thermodynamic models shall be improved. In this scenario, this work aims to analyze the efficiency of two spectroscopic techniques – near and mid-infrared spectroscopy – as a monitoring technique for asphaltene aggregation. The study was developed using systems composed of real crude oil and blends of it under desalter thermodynamic conditions. It was used a transmittance probe as well as an attenuated total reflectance probe. A modified Regular Solutions model was applied to describe and predict the asphaltene precipitation phenomenon. The obtained results proved the application efficiency of mid and near infrared spectroscopies in detecting the asphaltene precipitation onset in dead oils. One can conclude that the interaction among the compounds in oil blends was the only factor that changed the asphaltene stability level at the studied temperature and pressure conditions. The applied model predicted successfully the precipitation phenomenon. This thesis highlighted the relevance of the volatile compounds upon the generalization of the model application.

Keywords: petroleum, asphaltene, infrared spectroscopy.

## SUMÁRIO

<b>Capítulo 1</b> .....	1
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivo geral.....	3
1.2 Objetivos específicos.....	3
<b>Capítulo 2</b> .....	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
2.1 Ciência dos asfaltenos .....	5
2.1.1 Estabilidade dos asfaltenos no petróleo.....	7
2.1.2 Interação asfalteno-resina.....	8
2.1.3 Modelos moleculares dos asfaltenos .....	9
2.2 Precipitação de asfaltenos.....	11
2.2.1 Mecanismos de agregação .....	11
2.2.2 Reversibilidade da precipitação de asfaltenos.....	12
2.2.3 Influência da composição.....	13
2.2.4 Influência da temperatura e pressão .....	14
2.2.5 Detecção da floculação de asfaltenos .....	15
2.3 Espectrometria de infravermelho.....	17
2.4 Quimiometria e aplicações na ciência dos asfaltenos.....	22
2.5 Modelagem da precipitação de asfaltenos .....	30
<b>Capítulo 3</b> .....	35
3 METODOLOGIA.....	35
3.1 Fracionamento SARA.....	35
3.1.1 Extração e purificação de asfaltenos .....	36
3.1.2 Fracionamento SAR.....	37
3.2 Spinning band distillation .....	39
3.3 Determinação de propriedades físicas .....	41
3.3.1 Densidade .....	41
3.3.2 Massa molecular .....	42
3.4 Predição da estabilidade dos asfaltenos.....	44
3.4.1 Índice de instabilidade coloidal (IIC) .....	44
3.4.2 Diagrama de Stankiewicz.....	44

3.5	Determinação de ponto de floculação dos asfaltenos .....	45
3.5.1	<i>Microscopia ótica</i> .....	47
3.5.2	<i>Espectroscopia de infravermelho</i> .....	48
3.5.3	<i>Espectroscopia de infravermelho médio – MIR</i> .....	53
3.5.4	<i>Análises quimiométricas</i> .....	54
3.6	Curvas de solubilidade.....	56
3.6.1	<i>Solubilidade dos asfaltenos</i> .....	57
3.6.2	<i>Solubilidade de Saturados e Aromáticos</i> .....	58
3.7	Modelagem .....	59
3.7.1	<i>Aplicação do modelo de soluções regulares modificado para asfaltenos em heptol</i> .....	61
3.7.2	<i>Aplicação do modelo de soluções regulares modificado para asfaltenos em saturados e aromáticos</i> .....	63
3.7.3	<i>Aplicação do modelo de soluções regulares modificado para o petróleo cru</i> .....	63
<b>Capítulo 4</b>	.....	65
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES PARCIAIS .....	65
4.1	Caracterização SARA e predição da estabilidade de asfaltenos.....	65
4.2	Ponto de floculação .....	67
4.3	Validação da unidade experimental.....	77
4.4	Influência das variáveis .....	80
4.4.1	<i>Taxa de adição de agente floculante</i> .....	80
4.4.2	<i>Influência da pressão</i> .....	81
4.4.3	<i>Influência da temperatura</i> .....	82
4.5	Destilação e caracterização físico-química.....	85
4.6	Curvas de solubilidade.....	92
4.7	Modelagem .....	96
<b>Capítulo 5</b>	.....	104
5	CONCLUSÕES .....	104
<b>Capítulo 6</b>	.....	106
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	106
<b>Capítulo 7</b>	.....	118
7	ANEXO A .....	118

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Modelos de moléculas de asfalto (a) tipo ilha e (b) tipo arquipélago. Adaptado de MULLINS <i>et al.</i> (2012). .....	10
<b>Figura 2:</b> Mecanismo de formação dos agregados de asfalto. Adaptado de MULLINS <i>et al.</i> (2012). .....	10
<b>Figura 3:</b> Espectros NIR de mistura petróleo+n-heptano a variadas razões solvente/óleo.....	19
<b>Figura 4:</b> Diagrama esquemático de decomposição do espectro promovido pelo PCA. ....	24
<b>Figura 5:</b> Diagrama de conversão de coordenadas promovida pelo PCA.....	25
<b>Figura 6:</b> Diagrama de scores (superior) e loadings (inferior) de soluções de petróleo e n-heptano durante monitoramento de floculação de asfaltos.....	26
<b>Figura 7:</b> Diagrama do processo de deconvolução de dados espectrais promovido pela análise MCR. ....	28
<b>Figura 8:</b> Diagrama de fracionamento SARA via ASTM 2007 (2011). ....	36
<b>Figura 9:</b> Configuração de colunas cromatográficas. Adaptado de ASTM 2007 (2011). ....	38
<b>Figura 10:</b> Torre mini-destiladora modelo 36-100 (BR Instruments®).....	40
<b>Figura 11:</b> Diagrama de funcionamento do osmômetro de pressão de vapor. ....	42
<b>Figura 12:</b> Diagrama de Stankiewicz típico para predição da estabilidade de asfaltos de petróleos distintos. ○ localização de cada petróleo em função de sua composição SARA na região de estabilidade de asfaltos. ....	45
<b>Figura 13:</b> Vistas da unidade experimental utilizada para detecção do ponto de floculação de asfaltos via espectroscopia NIR e MIR simulando as condições do processo de dessalgação. a) vista frontal da unidade experimental; b) janela de safira frontal; c) vista frontal da unidade com destaque para as sondas conectadas; d) vista superior da célula de equilíbrio com destaque para os suportes de conexão das sondas e pontos de conexão do termopar e do tubo de adição de solventes; e) sonda de transflectância utilizada para aquisição de espectros NIR; f) sonda de reflectância total atenuada para aquisição de espectros MIR.....	49
<b>Figura 14:</b> Diagrama esquemático da unidade experimental desenvolvida para detecção do ponto de floculação de asfaltos via espectroscopia NIR e MIR simulando as condições do processo de dessalgação. 1: reservatório de fluido pneumático; 2, 4 e 7: válvulas tipo agulha; 3: bomba tipo seringa; 5: tubulações de aço inox; 6: transdutor de pressão; 8: reservatório de agente floculante; 9: bomba de deslocamento positivo; 10: válvula tipo backpressure; 11: termopar; 12: célula de volume variável; 13: pistão móvel; 14: janela de safira para visualização; 15: detalhe do caminho óptico da sonda de	

transflectância utilizada para espectroscopia NIR; 16: espectrofotômetro; 17: computador.....	50
<b>Figura 15:</b> Espectros de infravermelho próximo de solução diluída de petróleo em n-heptano com destaque para os picos utilizados nos cálculos de razão de absorbância. A linha sólida destaca o pico do óleo; a linha tracejada corresponde ao n-heptano; linha pontilhada é relativa ao asfalteno; e a linha tracejada-pontilhada evidencia a região tomada para leitura da variação da linha base. ....	55
<b>Figura 16:</b> Diagrama esquemático da metodologia de construção da curva de solubilidade dos asfaltenos. ....	57
<b>Figura 17:</b> Índice de estabilidade coloidal baseado em ASOMANING (2003).....	66
<b>Figura 18:</b> Índice de estabilidade coloidal baseado em YONEBAYASHI <i>et al.</i> (2011). ....	67
<b>Figura 19:</b> Conjunto de dados espectrais (NIR) obtidos durante ensaio de detecção de ponto de floculação de asfaltenos do óleo BR1 a pressão e temperatura ambiente e vazão de adição de n-heptano de 2 mL.min <sup>-1</sup> . Figura gerada pelo software Grams <sup>®</sup> , na qual o eixo das abcissas consiste no número de onda (cm <sup>-1</sup> ) e o eixo das ordenadas na absorbância. ....	68
<b>Figura 20:</b> Diagrama de scores e loadings obtidos via PCA. a) scores de PC1 em função de PC2; b) zoom da figura a) com foco para o ponto de viragem; c) loadings dos componentes 1 e 2. ....	69
<b>Figura 21:</b> Espectros NIR obtidos da mistura petróleo BR1 e n-heptano. Inicial: espectro do óleo puro; PV1: espectro imediatamente antes do ponto de floculação dos asfaltenos; PV2: espectro imediatamente depois do ponto de floculação; Final: espectro final da solução após ocorrida a floculação dos asfaltenos. ....	70
<b>Figura 22:</b> Variação da textura e aparência conforme o método de desestabilização de asfaltenos utilizado. a) precipitação por pentano; b) indução por dióxido de carbono; c) indução por redução de pressão. Adaptado de MULLINS <i>et al.</i> (2007). ....	71
<b>Figura 23:</b> Soma das absorbâncias dos espectros NIR. a) região espectral entre 4000 - 10000 cm <sup>-1</sup> ; b) região espectral entre 4500 cm <sup>-1</sup> e 8500 cm <sup>-1</sup> . ....	72
<b>Figura 24:</b> Razão das absorbâncias em função da fração volumétrica de n-heptano para os testes a) BR1-E e b) BR1-B sob as pressões de 20 e 1 Bar, respectivamente, e mesma condição de temperatura. ....	73
<b>Figura 25:</b> Razão das absorbâncias em função da fração volumétrica de n-heptano para o óleo BR1 sob pressão de a) 1, b) 5, c) 10 e d) 20 Bar. ....	73
<b>Figura 26:</b> Dados espectrais obtidos via espectroscopia de infravermelho médio.....	75
<b>Figura 27:</b> Diagramas fornecidos pela análise MCR aplicada aos espectros MIR para o experimento BR1-E. a) perfis estimados de concentração dos compostos puros; b) espectros estimados dos compostos puros.....	76

<b>Figura 28:</b> Diagrama de scores e loadings obtidos via PCA para os espectros MIR. a) scores de PC1 em função de PC2; b) loadings dos componentes detectados. ....	77
<b>Figura 29:</b> Ponto de floculação de asfaltenos da mistura de óleos BR1-BR2-BR3-A detectado via microscopia óptica. (a) óleo puro; (b) Fração volumétrica de n-heptano de: 0,1; (c) 0,2; (d) 0,3; (e) 0,4; (f) 0,45; (g) 0,5; (h) 0,55; (i) 0,6; (j) 0,65; (k) 0,7; (l) 0,75. Detecção das primeiras partículas de asfalto na micrografia (l). ....	78
<b>Figura 30:</b> Ponto de floculação de asfaltenos da mistura de óleos BR1-BR2-BR3-A detectado via espectroscopia de infravermelho próximo com sonda de transflectância a pressão de 10 Bar e temperatura de 40 °C. ....	80
<b>Figura 31:</b> Parâmetro de solubilidade do asfalto no óleo BR1 detectado por espectroscopia NIR em diferentes taxas de adição de n-heptano. ....	81
<b>Figura 32:</b> Parâmetro de solubilidade do asfalto nos óleos BR1 e BR2 detectado por espectroscopia NIR sob variação de pressão. ....	82
<b>Figura 33:</b> Parâmetro de solubilidade do asfalto no óleo BR2 detectado por espectroscopia NIR sob variação de temperatura e pressão. ....	83
<b>Figura 34:</b> Parâmetro de solubilidade detectado via espectroscopia NIR para os óleos BR1, BR2 e BR3. ....	84
<b>Figura 35:</b> Parâmetro de solubilidade detectado via espectroscopia NIR para as misturas preparadas com os óleos BR1, BR2 e BR3. ....	85
<b>Figura 36:</b> Curvas de destilação via Spinning Band Distillation. a) óleo BR1; b) óleo BR2; c) óleo BR3; d) óleo BR4. ....	87
<b>Figura 37:</b> Teor de saturados e aromáticos extraídos dos óleos via Spinning Band Distillation. ....	88
<b>Figura 38:</b> Densidade das frações de petróleo. ....	89
<b>Figura 39:</b> Massa molar das frações de petróleo. ....	90
<b>Figura 40:</b> Diagrama de variação da massa molar por concentração de fração em tolueno. ....	92
<b>Figura 41:</b> Curvas de solubilidade de a) asfaltenos em heptol; b) asfaltenos em tolueno e fração saturados; e c) asfaltenos em fração aromáticos e n-heptano. ....	93
<b>Figura 42:</b> Curvas de solubilidade dos asfaltenos no a) resíduo de destilação e b) no petróleo. ....	95
<b>Figura 43:</b> Curvas de a) massa molar e b) densidade para as frações de asfalto em sistema heptol obtidas via distribuição Gamma. ....	97
<b>Figura 44:</b> Curvas de solubilidade de asfaltenos em a) sistema modelo heptol, b) sistema fração saturados + tolueno, c) sistema n-heptano + fração aromáticos. ....	98
<b>Figura 45:</b> Curva de solubilidade dos asfaltenos em resíduo de vácuo. ....	99

<b>Figura 46:</b> Comparação entre as massas molares e densidades medidas experimentalmente e correlacionadas para os compostos voláteis obtidos via destilação para os óleos a) BR1, b) BR2, c) BR3, d) BR4. ....	101
<b>Figura 47:</b> Curva de precipitação dos asfaltenos no óleo cru para os óleos BR1, BR2, BR3 e BR4, (a) utilizando-se da correlação de Riazi-Daubert para estimação da massa molar da fração destilados e (b) usando os dados de massa molar medidos experimentalmente (linha sólida: resultado do modelo; ponto: resultado experimental). ....	102
<b>Figura 48:</b> Diagramas de ponto de floculação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR1-1. a) razão das absorbâncias; b) soma das absorbâncias; c) scores obtidos via PCA; d) loadings obtidos via PCA. ....	118
<b>Figura 49:</b> Diagramas de ponto de floculação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR1-2. a) razão das absorbâncias; b) soma das absorbâncias; c) scores obtidos via PCA; d) loadings obtidos via PCA. ....	118
<b>Figura 50:</b> Diagramas de ponto de floculação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR1-3. a) razão das absorbâncias; b) soma das absorbâncias; c) scores obtidos via PCA; d) loadings obtidos via PCA. ....	119
<b>Figura 51:</b> Diagramas de ponto de floculação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR1-4. a) razão das absorbâncias; b) soma das absorbâncias; c) scores obtidos via PCA; d) loadings obtidos via PCA. ....	119
<b>Figura 52:</b> Diagramas de ponto de floculação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR1-5. a) razão das absorbâncias; b) soma das absorbâncias; c) scores obtidos via PCA; d) loadings obtidos via PCA. ....	120
<b>Figura 53:</b> Diagramas de ponto de floculação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR1-6. a) razão das absorbâncias; b) soma das absorbâncias; c) scores obtidos via PCA; d) loadings obtidos via PCA. ....	120
<b>Figura 54:</b> Diagramas de ponto de floculação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR1-7. a) razão das absorbâncias; b) soma das absorbâncias; c) scores obtidos via PCA; d) loadings obtidos via PCA. ....	121
<b>Figura 55:</b> Diagramas de ponto de floculação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR1-8. a) razão das absorbâncias; b) soma das absorbâncias; c) scores obtidos via PCA; d) loadings obtidos via PCA. ....	121
<b>Figura 56:</b> Diagramas de ponto de floculação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR2-2. a) razão das absorbâncias; b) soma das absorbâncias; c) scores obtidos via PCA; d) loadings obtidos via PCA. ....	122
<b>Figura 57:</b> Diagramas de ponto de floculação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR2-3. a) razão das absorbâncias; b) soma das absorbâncias; c) scores obtidos via PCA; d) loadings obtidos via PCA. ....	122

<b>Figura 58:</b> Diagramas de ponto de floculação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR2-4. a) razão das absorbâncias; b) soma das absorbâncias; c) scores obtidos via PCA; d) loadings obtidos via PCA. ....	123
<b>Figura 59:</b> Diagramas de ponto de floculação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR2-5. a) razão das absorbâncias; b) soma das absorbâncias; c) scores obtidos via PCA; d) loadings obtidos via PCA. ....	123
<b>Figura 60:</b> Diagramas de ponto de floculação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR2-6. a) razão das absorbâncias; b) soma das absorbâncias; c) scores obtidos via PCA; d) loadings obtidos via PCA. ....	124
<b>Figura 61:</b> Diagramas de ponto de floculação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR2-7. a) razão das absorbâncias; b) soma das absorbâncias; c) scores obtidos via PCA; d) loadings obtidos via PCA. ....	124
<b>Figura 62:</b> Diagramas de ponto de floculação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR2-8. a) razão das absorbâncias; b) soma das absorbâncias; c) scores obtidos via PCA; d) loadings obtidos via PCA. ....	125
<b>Figura 63:</b> Diagramas de ponto de floculação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR2-9. a) razão das absorbâncias; b) soma das absorbâncias; c) scores obtidos via PCA; d) loadings obtidos via PCA. ....	125
<b>Figura 64:</b> Diagramas de ponto de floculação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR2-10. a) razão das absorbâncias; b) soma das absorbâncias; c) scores obtidos via PCA; d) loadings obtidos via PCA. ....	126
<b>Figura 65:</b> Diagramas de ponto de floculação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR3-1. a) razão das absorbâncias; b) soma das absorbâncias; c) scores obtidos via PCA; d) loadings obtidos via PCA. ....	126
<b>Figura 66:</b> Diagramas de ponto de floculação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR1-BR2-1. a) razão das absorbâncias; b) soma das absorbâncias; c) scores obtidos via PCA; d) loadings obtidos via PCA. ....	127
<b>Figura 67:</b> Diagramas de ponto de floculação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR2-BR3-1. a) razão das absorbâncias; b) soma das absorbâncias; c) scores obtidos via PCA; d) loadings obtidos via PCA. ....	127
<b>Figura 68:</b> Diagramas de ponto de floculação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR1-BR3-1. a) razão das absorbâncias; b) soma das absorbâncias; c) scores obtidos via PCA; d) loadings obtidos via PCA. ....	128
<b>Figura 69:</b> Diagramas de ponto de floculação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR1-BR2-BR3-1. a) razão das absorbâncias; b) soma das absorbâncias; c) scores obtidos via PCA; d) loadings obtidos via PCA.....	128
<b>Figura 70:</b> Algoritmo do modelo modificado de soluções regulares utilizado nesta Tese.....	129

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Principais bandas do espectro eletromagnético a sofrerem interferência na análise da agregação de asfaltenos. ....	18
<b>Tabela 2:</b> Condições experimentais dos testes de detecção do ponto de floculação de asfaltenos monitorados via microscopia, NIR e MIR.....	46
<b>Tabela 3:</b> Propriedades físico-químicas dos óleos estudados.....	65
<b>Tabela 4:</b> Tabela de comparação dos parâmetros de solubilidade detectados via distintas técnicas quimiométricas. ....	74
<b>Tabela 5:</b> Parâmetros de solubilidade mínimo e máximo utilizados na distribuição mássica dos asfaltenos.....	95

## LISTA DE ABREVIATURAS

- NIR:** espectroscopia de infravermelho próximo
- MIR:** espectroscopia de infravermelho médio
- MIR-FTIR:** espectrometria de infravermelho médio com transformada de Fourier
- CNAC:** concentração de nanoagregação crítica
- ALD:** agregação limitada por difusão
- ALR:** agregação limitada por reação
- C3+:** hidrocarbonetos com mais de 3 átomos de carbono
- UV-visível-NIR:** espectroscopia de luz ultravioleta-vísivel-infravermelho próximo
- PCA:** *principal component analysis* – análise de componente principal
- MCR:** *multivariate curve resolution* – resolução de curva multivariada
- PC:** *principal component* – componente principal
- TSR:** modelo de soluções regulares
- EE:** equações de estado
- SAFT:** *Statistical Associating Fluid Theory*
- CPA:** *Cubic Plus Association*
- SARA:** saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos
- SAR:** saturados, aromáticos e resinas
- CCD:** *charged coupled device* – dispositivo carregado acoplado
- ATR:** *attenuated total reflectance* – reflectância total atenuada
- SVD:** *singular value decomposition* – decomposição de valor único
- ALS:** *alternating least squares* – quadrados mínimos alternados
- PS:** parâmetro de solubilidade
- PV:** ponto de viragem
- DO:** densidade ótica
- ATR-FTIR:** *attenuated total reflectance-Fourier transform infrared* – espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com sonda de reflectância total atenuada

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\delta$ : parâmetro de solubilidade

$c$ : densidade de energia coesiva

$\Delta H$ : entalpia de vaporização

$R$ : constante universal dos gases

$T$ : temperatura

$V_m$  ou  $v_m$ : volume molar

$\rho$ : densidade

$\rho_{mistura}$ : densidade da mistura

$\rho_1$ : densidade do composto 1

$\rho_2$ : densidade do composto 2

$w_1$ : fração mássica do composto 1

$w_2$ : fração mássica do composto 2

$w_A$ : fração mássica cumulativa

$\Delta E$ : diferença de potencial

$K_{vpo}$ : constante de vaporização relativa ao osmômetro de pressão de vapor

$A_1$ : constante de não-idealidade 1

$A_2$ : constante de não-idealidade 2

$C_2$ : concentração de soluto

$MW$ : massa molecular

$MW_{mono}$ : massa molecular do monômero de asfaltenos

$MW_{avg}$ : massa molecular média dos asfaltenos

$MW_T$ : massa molecular em função da temperatura

$IIC$ : índice de instabilidade coloidal

$\delta_{min}$ : parâmetro de solubilidade mínimo

$\delta_{máx}$ : parâmetro de solubilidade máximo

$\delta_{mix}$ : parâmetro de solubilidade da mistura

$\delta_i$ : parâmetro de solubilidade do componente  $i$

$\delta_{\text{óleo}}$ : parâmetro de solubilidade do óleo

$\delta_{\text{heptano}}$ : parâmetro de solubilidade do heptano

$\Phi_{\text{óleo}}$ : parâmetro de solubilidade do óleo

**Razão<sub>Abs</sub>**: razão das absorbâncias

**Abs<sub>óleo</sub>**: pico referente a absorbância do óleo no espectro de infravermelho próximo

**Abs<sub>linha base</sub>**: absorbância da linha base espectral

**Abs<sub>asfalteno</sub>**: pico referente a absorbância do asfalteno no espectro de infravermelho próximo

**Abs<sub>n-heptano</sub>**: pico referente a absorbância do n-heptano no espectro de infravermelho próximo

$K_i^{HL}$ : constante de equilíbrio do componente  $i$  nas fases leve  $L$  e pesada  $H$

$x_i$ : fração molar do componente  $i$  na fase pesada  $H$

$x_i^H$ : fração molar do componente  $i$  na fase pesada  $H$

$x_i^L$ : fração molar do componente  $i$  na fase leve  $L$

$\gamma_i^H$ : coeficiente de atividade do componente  $i$  na fase pesada  $H$

$\gamma_i^L$ : coeficiente de atividade do componente  $i$  na fase leve  $L$

$f_i^{oH}$ : coeficiente de fugacidade do componente  $i$  na fase pesada  $H$

$f_i^{oL}$ : coeficiente de fugacidade do componente  $i$  na fase leve  $L$

$v_i$ : volume molar do componente  $i$

$v_{mix}$ : volume molar da mistura

$l_{jk}$ : parâmetro de interação entre os componentes  $j$  e  $k$

**S**: saturados

**Ar**: aromáticos

**A**: asfaltenos

**R**: resinas

**SG**: massa específica

# Capítulo 1

## 1. INTRODUÇÃO

O petróleo é um sistema de composição química bastante complexa. Além disso, durante a sua produção são encontradas impurezas como água, sais inorgânicos e sedimentos. A interação entre os compostos naturalmente presentes e as impurezas acarreta numa série de fenômenos como a formação de emulsão, o aumento de viscosidade do óleo, a formação de hidratos e a precipitação de parafinas e asfaltenos. Todos estes geram problemas operacionais graves, relacionados principalmente à garantia de escoamento do petróleo.

Os asfaltenos são compostos moleculares insolúveis em n-alcenos e solúveis em aromáticos. Eles são formados por anéis condensados poliaromáticos, cadeias laterais alifáticas e alguns heteroátomos. Devido a sua maior polaridade em comparação às outras frações do petróleo, os asfaltenos tendem a perder sua forma coloidal, formar aglomerados e conseqüentemente precipitar. A precipitação e a deposição de asfaltenos, mais especificamente, pode provocar entupimento de poço e tubulações, alteração da molhabilidade de sólidos, aumento da estabilidade de emulsões, contaminação da água produzida e até contribuir para a precipitação de parafinas.

Os tratamentos para remediar a deposição dos asfaltenos são processos bastantes custosos para a indústria de petróleo. Eles consistem basicamente no arraste mecânico, remoção com fluídos quentes ou vapor de água, aplicação de ultrassom, limpeza com solventes e adição de inibidores ou dispersantes químicos (CHAOGANG *et al.*, 2012; MOHAMADSHAHI e NAZAR, 2012; SHADMAN *et al.*, 2012). Contudo, alguns problemas paralelos têm sido registrados na aplicação das técnicas de remediação comumente utilizadas, aumentando os custos de produção. Dentre eles destacam-se o grande consumo de solventes tóxicos, alto consumo energético, curto tempo de manutenção e contaminação ambiental severa. Neste cenário, a inibição da deposição de asfaltenos se apresenta como melhor meio de lidar com esse problema.

A deposição de asfaltenos advém de mudanças na temperatura, pressão e composição do fluido produzido. Desta forma, é importante investigar a magnitude dos efeitos dos diferentes parâmetros, assim como a influência da estrutura molecular dos

asfaltenos no processo de precipitação e deposição. Isto tem gerado grandes desafios à indústria, que anseia por tecnologias capazes de superá-los.

Compreender os mecanismos de precipitação tem sido a motivação de muitas pesquisas desde a metade do século passado. Contudo, a tecnologia atualmente estabelecida torna difícil o estudo de agregação de asfalto em sistema opaco como o petróleo. Por este motivo, a vasta maioria de estudos experimentais relevantes tem sido conduzida em sistemas modelo (ZIELINSKI *et al.*, 2010; GOUAL *et al.*, 2014; MOZAFFARI *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2016)

Os sistemas modelo tipicamente utilizados não reproduzem fielmente a complexa interação química a que são submetidos os asfaltenos no petróleo cru. Eles a reduzem a interações simplistas tipo aromático-asfalto-alcano. Neste cenário, faz-se necessário desenvolver um método rápido e confiável para prever a estabilidade dos asfaltenos em sistemas de petróleo. Essa demanda requer métodos robustos que permitam análises em sistema opaco e permitam a observação do comportamento de asfaltenos no petróleo cru, uma vez que ele é o ambiente de maior interesse.

Nos últimos anos, diversos estudos foram publicados abordando a aplicação da espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) no estudo da agregação de asfaltenos em petróleo. Porém, as peculiaridades desta técnica fazem com que sólidos inorgânicos e água emulsionada presentes no sistema possam ser confundidos com os agregados de asfalto. Dessa forma, a eficiência da técnica nesta aplicação tornou-se limitada.

Por outro lado, recentes avanços tecnológicos dos espectrômetros têm permitido a utilização da espectroscopia de infravermelho médio (MIR) em petróleo. Essa faixa do infravermelho permite a identificação espectral de cada composto presente na amostra analisada. Logo, a agregação dos asfaltenos em petróleo pode ser monitorada mais eficientemente.

A aplicação da espectroscopia de infravermelho para detecção da precipitação de asfaltenos permite o estudo desse fenômeno em sistemas pressurizados, uma vez que não há a necessidade de amostragem do sistema analisado. Isso é de grande relevância, pois permite a simulação de condições termodinâmicas verificadas nas correntes de produção da indústria.

Isso abre caminho para o desenvolvimento e aplicação de modelos termodinâmicos capazes de descrever e prever o comportamento dos asfaltenos. Atualmente, as estratégias de modelagem baseiam-se nas premissas de que os asfaltenos são encontrados totalmente solubilizados no óleo ou na forma de uma suspensão coloidal. Dentre os modelos baseados na teoria de solubilidade, destacam-se as equações de estado cúbicas e os modelos de soluções regulares.

Neste cenário, este trabalho se propõe a analisar a eficiência da espectroscopia NIR e MIR e as limitações inerentes a cada técnica no monitoramento da estabilidade de asfaltenos em petróleo. Pioneiramente, esse monitoramento será realizado em sistemas pressurizados simulando algumas condições termodinâmicas da planta dessalgadora. Da mesma maneira, será aplicado um modelo de soluções regulares para prever a precipitação de asfaltenos em petróleos brasileiros em toda a faixa de variação de pressão (1-20 Bar), temperatura (25-100 °C) e composição da dessalgação.

## **1.1 Objetivo geral**

O objetivo geral desta tese consiste em estudar a aplicação de espectrometria no infravermelho para a identificação da precipitação de asfaltenos em petróleos, com vistas à determinação da estabilidade de asfaltenos em óleos nas condições de dessalgação.

## **1.2 Objetivos específicos**

- Desenvolver e validar um sistema que permita detectar *via* espectroscopia no infravermelho a agregação de asfaltenos em óleo morto (isento de gás em solução) em meio pressurizado;

- Identificar o ponto de floculação de asfaltenos em óleo morto *via* espectrometria de infravermelho médio com transformada de Fourier – MIR-FTIR e infravermelho próximo – NIR;

- Avaliar o efeito de temperatura, pressão e taxa de adição de agente flocculante sobre a precipitação de asfaltenos em óleo morto;

- Aplicar modelo de soluções regulares para modelagem termodinâmica e predição da agregação dos asfaltenos em condições de pressão e temperatura do processo de dessalgação;

- Realizar testes de compatibilidade de petróleos monitorados *via* espectroscopia de infravermelho.

## Capítulo 2

### 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O petróleo é uma mistura complexa de espécies químicas, em sua maioria hidrocarbonetos e compostos orgânicos pesados. Os hidrocarbonetos compreendem desde moléculas bem simples, com poucos átomos, até moléculas complexas de alta massa molecular. Esses compostos pesados consistem basicamente de resinas e asfaltenos (SJÖBLOM *et al.*, 2003; BEHBAHANI *et al.*, 2011; SEIFRIED *et al.*, 2013).

Os asfaltenos são moléculas de hidrocarbonetos formados por anéis aromáticos policondensados com cadeias laterais parafínicas e naftênicas. Eles possuem uma variada distribuição de metais e heteroátomos tais como vanádio, níquel, ferro, nitrogênio, enxofre e oxigênio. Eles também figuram entre as moléculas anfifílicas devido aos grupos funcionais carboxila, carbonila e hidroxila presentes (WANG *et al.*, 2009; MAQBOOL *et al.*, 2011; PAK *et al.*, 2011).

De acordo com FAROOQ *et al.* (2011), os compostos de maior polaridade do petróleo são encontrados nas suas frações mais pesadas, as resinas e os asfaltenos. Essa polaridade é responsável pela agregação e atividade interfacial destas frações. ABEDINI e ABEDINI (2012), por sua vez, relatam que a estrutura química e as propriedades físico-químicas dos asfaltenos ainda não são bem conhecidas.

Embora várias teorias, modelos e estudos tenham sido publicados, nenhum deles pode expressar as propriedades dos asfaltenos e/ou mecanismos da sua precipitação adequadamente. Isso ocorre devido à natureza difusa dos asfaltenos e o grande número de parâmetros que afetam sua precipitação. Compreender e controlar este processo tem provado ser então uma tarefa desafiadora (HASHMI e FIROOZABADI, 2010).

#### 2.1 Ciência dos asfaltenos

Em escala laboratorial, uma maneira de caracterizar o petróleo é dividi-lo em quatro frações: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. Essa divisão, conhecida como classificação SARA, impediu ao longo dos anos a plena compreensão de alguns

fenômenos físico-químicos que ocorrem no sistema petróleo. Graças ao desenvolvimento de técnicas de caracterização química de asfaltenos e outras frações, tais como espectroscopia de massa de alta resolução, este cenário está mudando (CZARNECK, 2009).

As definições comumente aceitas indicam que os asfaltenos não compreendem um grupo de moléculas quimicamente definido, mas uma classe de solubilidade. Assim, asfaltenos são o conjunto de compostos oriundo da porção de baixa volatilidade do petróleo e que são insolúveis em n-alcanos e solúveis em aromáticos (SPIECKER e KILPATRICK, 2004; NATARAJAN *et al.*, 2011). Charles Tanford relatou que o conceito de asfaltenos como uma classe de solubilidade é inexata, mas conveniente. Essa definição fornece restrições químicas suficientes para ser útil em ambos os sentidos químicos e operacionais (MORGADO *et al.*, 2009).

Segundo SAFIEVA *et al.* (2010), os asfaltenos são os mais misteriosos e intrigantes componentes do petróleo. A irregularidade de sua estrutura química, a presença de heteroátomos e a significativa densidade eletrônica levam a altos valores de potenciais de interação intermolecular em comparação a outros componentes do óleo. Por essa razão, eles passaram a ser considerados como o centro estruturante do sistema petróleo.

De fato, as propriedades macroscópicas tais como viscosidade e densidade do petróleo são função do tamanho das partículas nele dispersas. Uma vez que os asfaltenos consistem em centros de atração para moléculas com energias similares, tais como resinas e aromáticos, eles desempenham um papel crítico na organização molecular do sistema petróleo, repelindo os hidrocarbonetos saturados e formando núcleos solvatados de resinas e aromáticos. Alguns hidrocarbonetos saturados podem ainda estar presentes em pequenas quantidades nos aglomerados de asfalteno (SAFIEVA *et al.*, 2010).

Os agregados de asfalteno servem como sítio de nucleação para o crescimento de cristais de parafina, causando sua precipitação, por exemplo. Ao mesmo tempo, eles podem adsorver e acumular-se na interface óleo/água, estabilizando as emulsões de petróleo e contribuindo para o aumento de viscosidade do óleo. Logo, o nível de estabilidade das moléculas de asfalteno pode ser determinante para a ocorrência de

alguns fenômenos no petróleo tais quais os supracitados (GAFONOVA e YARRANTON, 2001; YANG *et al.*, 2007; TINSLEY *et al.*, 2009).

### 2.1.1 Estabilidade dos asfaltenos no petróleo

Apesar de a agregação, a precipitação e a deposição de asfaltenos terem sido temas de estudos por mais de meio século, ainda existem algumas controvérsias e desacordos entre os pesquisadores. Uma importante falta de consenso está na natureza do asfaleno no petróleo. Mesmo informações básicas como massa molecular, tamanho, forma e estrutura molecular não estão claramente estabelecidos e representam grandes desafios na caracterização dos asfaltenos. Esta complexidade do estudo é devido à natureza difusa dos próprios asfaltenos (DURAND *et al.*, 2009; ABEDINI *et al.*, 2011).

Assim, o principal desafio a ser superado no tocante à ciência dos asfaltenos é a interligação entre as diversas áreas da pesquisa. Em sua grande maioria, os estudos são frequentemente direcionados usando diferentes abordagens: efeito na estabilidade da emulsão, a questão da precipitação e agregação, a controvérsia da massa molecular, as propriedades interfaciais e a adsorção de sólidos, entre outros exemplos. Além disso, nenhum petróleo é similar a outro, o que dificulta a generalização de conclusões (NORDGARD *et al.*, 2009).

As propriedades de um petróleo, a quantidade e composição de uma amostra de asfaltenos podem variar de campo a campo, ou mesmo de poço a poço. Sobretudo, asfaltenos de uma amostra para outra de um mesmo petróleo podem ser polidispersos em muitas propriedades físicas tais como, tamanho, forma, estrutura, peso molecular e aromaticidade (HASHMI e FIROOZABADI, 2010; SADEQIMOQADAM *et al.*, 2010). A fração mássica e as propriedades dos asfaltenos podem variar também de acordo com o n-alceno usado para extraí-los do petróleo e com os detalhes do procedimento de separação (NIKOOYEH *et al.*, 2012).

Asfaltenos extraídos de petróleos isentos de aditivos e petróleos processados também apresentam distinções. Diferentes padrões de perfis de solubilidade destes compostos são encontrados a depender da origem do óleo e do seu histórico de processamento. Asfaltenos de petróleos instáveis apresentam maior perfil de distribuição de tamanho que aqueles oriundos de petróleos estáveis (ROGEL *et al.*, 2009). Essa estabilidade é geralmente garantida pela adição de agentes químicos durante

o processamento do óleo. Estas razões evidenciam a complexidade no tocante à generalização de conclusões observadas para fenômenos asfálticos.

Há também controvérsias sobre o estado dos asfaltenos no petróleo. Alguns autores defendem que eles estão completamente dissolvidos. Outros, contudo, relatam que os asfaltenos estão suspensos no óleo em forma de partículas coloidais (ABEDINI e ABEDINI, 2012). Entretanto, há correntes que contestam a teoria de estabilização coloidal dos asfaltenos (PUNNAPALA e VARGAS, 2013). Contudo, tal refutação ainda não está bem estabelecida (HEMMATI-SARAPARDEH *et al.*, 2016).

Havia ainda no início do desenvolvimento deste trabalho a teoria de micelização, a qual assumia que os asfaltenos se agregam formando um núcleo micelar com moléculas de resina estabilizando a micela (LEONTARITIS e MANSOORI, 1987; VICTOROV e FIROOZABADI, 1996; SOORGHALI *et al.*, 2014). Entretanto, tal teoria foi proposta baseando-se em comparações feitas entre o comportamento de surfactantes comuns em soluções aquosas e o fenômeno de agregação de asfaltenos em solventes orgânicos. Ao considerar as características peculiares das moléculas de asfalto em relação às interações moleculares, chegou-se à conclusão de que tal comparação não poderia ser feita. Logo, a teoria de micelização foi totalmente superada (MULLINS *et al.*, 2012; ARYA *et al.*, 2016).

Ao considerar uma abordagem mais ampla, pode-se afirmar que os asfaltenos são encontrados no petróleo parcialmente dissolvidos e parcialmente na forma coloidal, estabilizado por resinas adsorvidas em sua superfície. A fração dos asfaltenos de baixa massa molecular é encontrada dissolvida, enquanto que a fração de alta massa molecular está na forma de suspensão coloidal (SOLAIMANY-NAZAR e RAHIMI, 2009). Contudo, ainda há divergências quanto à interação entre asfaltenos e outros compostos presentes no petróleo.

### 2.1.2 Interação asfalto-resina

Apesar das divergências existentes, segundo MORGADO *et al.* (2009), as resinas desempenham um papel fundamental na estabilização dos asfaltenos. Esse papel foi destacado pelo fato de que, uma vez que ocorre a remoção das resinas, o petróleo remanescente não possui a capacidade de manter estáveis as moléculas de asfalto. Embora existam relatos conflitantes sobre o potencial que as resinas possuem de afetar a

agregação e precipitação de asfalto, uma visão mais unificada nesse sentido está emergindo gradualmente. Em sistemas modelo de heptano e tolueno as resinas menos solúveis tendem a agregar-se com os asfaltos para aumentar sua estabilidade na mistura. Contudo, a baixas concentrações de asfalto (10-100 ppm) é improvável que ocorra interação entre eles e as resinas (SEDGHI e GOUAL, 2010).

Os estudos de ZHAO *et al.* (2009) destacaram a influência dos procedimentos de separação na análise da interação resina-asfalto. Segundo eles, há um impacto das análises químicas empregadas pelos pesquisadores nas suas definições de teor, natureza, e significância das interações resinas-asfaltos nos petróleos nativos. Isso ressalta as limitações tecnológicas dos métodos de análise utilizados para obtenção de propriedades físico-químicas de hidrocarbonetos. Apesar de tais limitações, têm sido elaborados modelos que descrevem a organização molecular dos asfaltos.

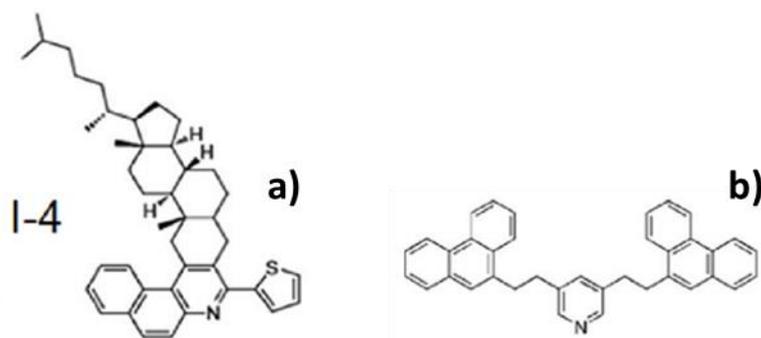
### 2.1.3 Modelos moleculares dos asfaltos

De acordo com o modelo de Yen, os agregados de asfalto são formados a partir do empacotamento de anéis aromáticos de monômeros de asfalto, os quais poderiam crescer a um tamanho limite. Foi também proposto que esses agregados de asfalto podem aglomerar-se em agregados maiores quando a sua concentração é suficientemente alta. Contudo, o modelo de Yen-Mullins, atualização do anterior, apresenta uma nova perspectiva (MULLINS *et al.*, 2012).

O modelo de Yen-Mullins descreve o comportamento de asfaltos em soluções diluídas. Nesses sistemas os nanoagregados moleculares de asfalto são formados por interações de van der Waals entre anéis aromáticos bem posicionados geometricamente. A agregação é limitada por impedimento estérico promovido pelas cadeias laterais alifáticas presentes na molécula. O aumento de concentração de asfalto faz com que os nanoagregados formem aglomerados, os quais possuem força de ligação muito mais fraca devido ao impedimento estérico excessivo (ANDREATTA *et al.*, 2005).

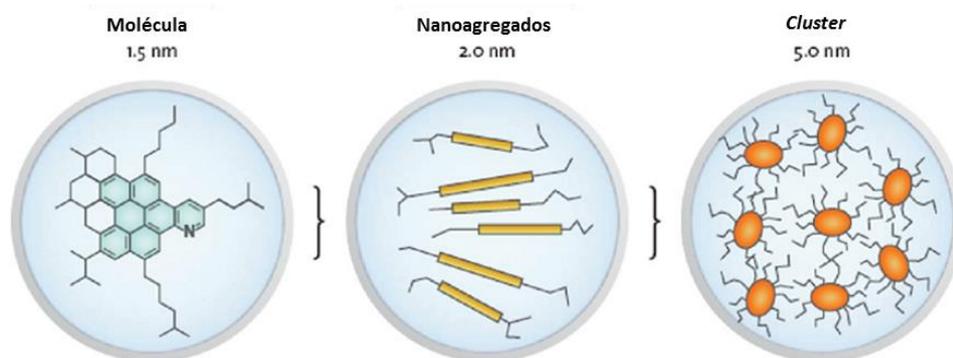
O modelo de Yen-Mullins define a existência de dois tipos de moléculas típicas de asfalto: arquipélago e ilha. Como pode ser observado na Figura 1, o modelo tipo arquipélago consiste em vários anéis aromáticos ligados entre si por cadeias alifáticas.

O modelo tipo ilha, por sua vez, é um condensado de anéis aromáticos policondensados (MULLINS *et al.*, 2012).



**Figura 1:** Modelos de moléculas de asfalto (a) tipo ilha e (b) tipo arquipélago. Adaptado de MULLINS *et al.* (2012).

DURAND *et al.* (2009) observaram que os asfaltenos exibem diferentes comportamentos de agregação em tolueno. Isso ocorre devido à existência dos distintos tipos de moléculas de asfalto em solução, uma vez que os agregados de asfalto podem conter ambas as moléculas tipo arquipélago e tipo ilha. Sob a maioria das condições termodinâmicas, os asfaltenos não existem como moléculas separadas, mas como agregados moleculares. Em concentrações acima de 0,01 % m/m eles formam partículas de poucos nanômetros (TINSLEY *et al.*, 2009). Como apresentado na Figura 2, essas partículas se agregam e dão origem a nanoagregados. Por sua vez, estes se aglomeram em *clusters*, que floculam e precipitam.



**Figura 2:** Mecanismo de formação dos agregados de asfalto. Adaptado de MULLINS *et al.* (2012).

## 2.2 Precipitação de asfaltenos

De acordo com ZIELINSKI *et al.* (2010), a compreensão do fenômeno de agregação de asfaltenos tem um grande significado econômico para a indústria. Tal compreensão facilitará a determinação de técnicas de mitigação mais eficientes para alguns problemas tipicamente verificados durante a produção de petróleo. O mecanismo de agregação tem sido descrito em termos de modelos de agregação limitados por difusão e reação; em termos de energia livre de vários arranjos empacotados; e também em termos de separação de fase de fluídos parcialmente miscíveis.

### 2.2.1 Mecanismos de agregação

A compreensão do regime cinético da precipitação e agregação é de extrema relevância. No entanto, ele tem sido largamente negligenciado. Neste regime, os agregados de asfalto estão em processo de crescimento e são muito pequenos para serem detectados pelas técnicas convencionais tais como microscopia ótica e espalhamento de luz dinâmica (HOEPFNER *et al.*, 2013).

Segundo BREURE *et al.* (2013), o mecanismo de agregação-floculação dos asfaltenos é uma informação indispensável na mitigação dos problemas gerados pela precipitação de asfaltenos na indústria. Ele pode ser dividido em três estágios: nucleação, no qual *clusters* de asfalto de certo tamanho crítico são formados; agregação, no qual aqueles *clusters* crescem, formando agregados básicos; e, floculação, quando flocos com estrutura firmemente arranjada são formados a partir de agregados básicos.

Embora seja uma definição não aceita por alguns pesquisadores, denomina-se ainda de Concentração de Nanoagregação Crítica – CNAC a faixa de concentração na qual ocorre a nanoagregação. A agregação acima da CNAC é denominada extra-agregação. Ela ocorre a concentrações entre 1000 e 5000 ppm de asfalto em tolueno e é frequentemente detectada via espectrometria de infravermelho próximo – NIR e espalhamento de luz dinâmica (YUDIN e ANISIMOV, 2007). Mesmo em condições termodinâmicas favoráveis, ou seja, condições de temperatura, pressão e composição em que tipicamente os asfaltenos não precipitariam, eles podem se associar e se agregar

facilmente. Em condições desfavoráveis, essa associação e agregação são seguidas pela extra-agregação (MULLINS, 2010).

A cinética de agregação das partículas de asfalto em sistema modelo heptol (heptano/tolueno) pode ser limitada por difusão ou reação, dependendo da concentração inicial de asfaltos em tolueno. Na primeira, agregação limitada por difusão (ALD), a taxa de agregação é determinada pelo tempo que as partículas demandam para colidir via movimento Browniano. Por sua vez, na agregação limitada por reação (ALR), a taxa de crescimento é limitada pela probabilidade de formação de ligações químicas entre duas partículas (BREURE *et al.*, 2013).

Alguns autores falam da ocorrência de transição entre ALR e ALD acima da concentração de agregação crítica dos asfaltos. No estágio inicial do processo de agregação, o fenômeno de ALR dominaria. Contudo, com o tempo e aumento de tamanho dos agregados, o mecanismo de agregação passaria a ser regido pelo mecanismo de ALD (SEIFRIED *et al.*, 2013). A agregação limitada por difusão leva à formação de agregados com estabilidade deficiente, enquanto que a agregação limitada por reação leva à formação de estruturas firmemente arranjadas (HASHMI e FIROOZABADI, 2010). Assim, os agregados formados por ALR possuem a tendência de serem mais estáveis.

A composição do petróleo e a relação entre compostos solventes/antissolventes irão determinar o tempo de precipitação dos asfaltos. Esse tempo pode variar de minutos a semanas. Assim, a composição do petróleo pode controlar a velocidade do processo. Sobretudo, ela é capaz de determinar se a agregação será limitada por difusão ou reação (BURYA *et al.*, 2001).

### 2.2.2 Reversibilidade da precipitação de asfaltos

Existe ainda um desacordo na literatura quanto à cinética de reversibilidade da precipitação de asfaltos. Segundo ABEDINI *et al.* (2011), é de grande importância conhecer sob quais condições os asfaltos precipitam e em quais extensões os asfaltos podem ser redissolvidos. Em geral, observou-se que a precipitação de asfaltos é um processo parcialmente reversível para óleos estudados sob variação de temperatura com histereses. Entretanto, a precipitação de asfaltos como uma função da composição e pressão é aproximadamente reversível com um mínimo de histerese.

Tratando da mesma questão da reversibilidade, ASKE *et al.* (2002) constataram que a agregação de asfaltenos é reversível, mas claramente dependente do tempo. Sobretudo, os asfaltenos dispersos em sistemas modelo apresentam menor reversibilidade. Isso devido à ausência dos agentes estabilizadores, tais como as resinas.

Como pode ser verificado ao longo desta revisão, há ainda muitas controvérsias acerca da estrutura molecular dos asfaltenos, seu estado de agregação e mecanismo de precipitação. Segundo HOEPFNER *et al.* (2013), a existência comprovada de aproximadamente 7.200 moléculas de asfalto é a causa de tais controvérsias. A ambiguidade do comportamento dos asfaltenos como suspensões coloidais ou mistura líquido-líquido contribui para as incertezas na compreensão do seu mecanismo de desestabilização.

Neste cenário, a plena compreensão da precipitação de asfaltenos ainda figura como um desafio para a indústria de petróleo. Sabe-se, contudo, que além da variação de composição, mudanças na temperatura e pressão durante a produção são fatores-chave que influenciam a estabilidade de asfaltenos em petróleo (TABISH *et al.*, 2011).

### 2.2.3 Influência da composição

O trabalho de OLIVEIRA *et al.* (2014) relatou que a precipitação de asfalto não está relacionada somente ao tipo de óleo, mas à sua composição química e à composição estrutural dos asfaltenos presentes nesse óleo. Assim, a presença de compostos antissolventes e as interações dos asfaltenos com o meio solvente irão ditar seu potencial de estabilidade. Há indícios, sobretudo, da existência de um estado de agregação intermediário dos asfaltenos, chamado de microagregado. Localizado entre os nano e os macroagregados, este estado intermediário é composto de um número também intermediário de moléculas de asfalto.

O trabalho subsequente de NAKHLI *et al.* (2011) destacou a influência da composição gasosa do petróleo na precipitação de asfaltenos. Amostras de óleo com gás seco, isto é, basicamente metano e etano em sua fase gasosa, apresentaram menor precipitação de asfaltenos. O efeito inverso foi verificado para óleos com grande teor de condensáveis (C3+). Já a presença de dióxido de carbono serviu como agente inibidor da precipitação em amostras de óleo leve, enquanto que aumentou a magnitude de precipitação nos casos de petróleo pesado verificados pelos autores. A influência da fase

gasosa na estabilidade dos asfaltenos se dá pela grande diferença entre os parâmetros de solubilidade dos compostos gasosos e aquele dos asfaltenos.

#### 2.2.4 *Influência da temperatura e pressão*

A influência da temperatura no fenômeno de agregação dos asfaltenos foi evidenciada por LONG e DABROS (2005). Segundo esses autores, a temperatura tem um efeito limitado na estrutura e tamanho dos nanoagregados. Já de acordo com ALIZADEH *et al.* (2011), o efeito de temperatura na precipitação de asfaltenos durante a redução de pressão em condições de reservatório está ainda obscuro na literatura, apesar da realização de numerosos estudos experimentais. Contudo, acredita-se que os efeitos da pressão e composição sejam mais fortes que o da temperatura.

Nos estudos de ALIZADEH *et al.* (2011), verificou-se que o aumento na temperatura reduziu a precipitação em petróleos pesados. Para petróleos leves foi verificado um comportamento oposto. Isso leva a crer que o efeito da temperatura é mais notável em óleos leves. A ação das resinas, que existem em maiores frações nos petróleos pesados se comparados aos petróleos leves, parece ser a razão da alta estabilidade dos asfaltenos em amostras de óleo pesado. Sobretudo, o papel da temperatura torna-se mais evidente conforme a pressão diminui para ambos os petróleos (ALIZADEH *et al.*, 2011).

NIELSEN *et al.* (1994) relataram que a variação de temperatura de 0 a 100 °C resultou em alterações significantes no tamanho médio da partícula de asfalto. Contudo, a variação da pressão também apresentou efeito. Seus resultados mostram um leve aumento no tamanho médio de partículas conforme ocorreu o aumento da pressão. Por sua vez, ZANGANEH *et al.* (2011) ratificam NIELSEN *et al.* (1994) ao relatarem que com o aumento da pressão, a precipitação de asfalto aumenta.

Ao mesmo tempo, sabe-se que o aumento de temperatura leva a uma diminuição na viscosidade. Por sua vez, isto afeta o mecanismo de colisão dos asfaltenos e controla o tempo de início da precipitação. MAQBOOL *et al.* (2011) mostraram que a temperatura de 50 °C, o tempo de precipitação para os asfaltenos é mais curto e sua solubilidade é mais alta do que verificado a 20 °C. Os autores mostraram ainda que outros efeitos gerados pela elevação da temperatura como a expansão dos hidrocarbonetos, a possibilidade de oxidação (ou outras mudanças

químicas) devido ao aquecimento do petróleo, e a perda de hidrocarbonetos leves devido à evaporação não tem nenhum efeito sobre a cinética de precipitação para as condições experimentais discutidas.

Os autores observaram ainda que a redução da pressão provoca a evaporação dos compostos leves. Logo, a alteração da composição provocada por tal evaporação modifica o parâmetro de solubilidade do petróleo, diminuindo a estabilidade das partículas de asfalto e causando sua precipitação (NAKHLI *et al.*, 2011).

#### 2.2.5 Detecção da floculação de asfaltenos

O parâmetro de solubilidade dos asfaltenos é um meio pelo qual seu nível de estabilidade nos óleos é aferido. Esse é um conceito proposto por Hildebrand e reforçado por Hansen (HILDEBRAND e SCOTT, 1936; HANSEN, 1969). Em suma e simplificada, ele consiste de uma representação numérica que indica o poder de solvência de um determinado composto em relação a outro. Ele é calculado a partir da densidade de energia coesiva do composto, a qual deriva da sua entalpia de vaporização. Tal relação é apresentada na Equação 1, onde  $\delta$  é parâmetro de solubilidade;  $c$ : densidade de energia coesiva;  $\Delta H$ : entalpia de vaporização;  $R$ : constante universal dos gases;  $T$ : temperatura;  $V_m$ : volume molar.

$$\delta = (c)^{1/2} = \left( \frac{\Delta H - RT}{V_m} \right)^{1/2} \quad (1)$$

WANG e BUCLEY (2003) destacaram que não há um método direto de determinar o parâmetro de solubilidade de misturas complexas tais como asfaltenos em petróleo. Então, o modo comumente utilizado consiste em estimações feitas a partir de curvas de solubilidade de asfaltenos em solventes, tais como tolueno e n-heptano, dos quais os parâmetros de solubilidade são conhecidos. Contudo, os autores chamam a atenção para o fato de o ponto de floculação dos asfaltenos em solventes não corresponderem fielmente aquele verificado no petróleo real devido às diferenças nas forças de interação molecular.

SEIFRIED *et al.* (2013) relataram que a quantidade de solvente necessária para induzir a precipitação de asfaltenos também é dependente do tempo de observação. Assim, experimentos realizados em tempos curtos podem superpredizer o parâmetro de

solubilidade dos asfaltenos. Sobretudo, o tempo característico da floculação depende do volume de agente precipitante adicionado. Dessa forma, o crescimento do tamanho das partículas pode ser medido como uma função do tempo.

Segundo HOEPFNER *et al.* (2013), a eficiência de colisão e a taxa de agregação dos asfaltenos são funções da concentração do agente precipitante. Este é o motivo de ocorrência de variação no tempo de detecção da precipitação. Entretanto, FÁVERO *et al.* (2016) afirmaram recentemente que tal variação se dá justamente pelo motivo de os experimentalistas comumente não aguardarem o tempo necessário para que o sistema analisado entre em equilíbrio.

Neste cenário controverso surgem dois grandes problemas relacionados à estabilidade de asfaltenos durante a produção de petróleo. O primeiro consiste na garantia de escoamento durante a produção de reservatórios com alta razão gás/óleo e grande variação de pressão e temperatura, como os campos de Pré-Sal brasileiro, por exemplo. A alteração de composição causada pela depleção desses óleos torna-se um fator favorável à precipitação e deposição dos asfaltenos nos poros do reservatório e em dutos e equipamentos de superfície (MORAIS, 2013). Outro problema relacionado à precipitação de asfaltenos consiste na incompatibilidade de óleos, o qual é objeto de estudo deste trabalho. A alteração da composição química promovida pela mistura de óleos nas plantas de processamento e refino tendem a desestabilizar os asfaltenos que se encontravam estáveis no petróleo original.

Em suma, óleos incompatíveis são aqueles que produzem asfaltenos precipitados quando misturados. Por outro lado, óleos que mantêm os asfaltenos estáveis quando misturados são chamados de compatíveis. A ocorrência de incompatibilidade de petróleo afetará tanto as características físico-químicas originais dos óleos quanto a qualidade dos produtos refinados (SAFIEVA *et al.*, 2010; RAMOS *et al.*, 2013; TOZZI *et al.*, 2015).

A estabilidade de asfaltenos em sistemas reais de petróleo em contraposição aos sistemas modelo tem sido abordada por estudos recentes (CHANDIO *et al.*, 2015; DAAOU *et al.*, 2015). Entretanto, existe ainda a carência de ferramentas robustas que permitam detectar o ponto de floculação no meio petróleo sem a necessidade de amostragem ou extração dos asfaltenos. Isso ocorre devido à opacidade do meio. Uma

estratégia promissora consiste na aplicação de técnicas de espectroscopia de infravermelho.

### 2.3 Espectrometria de infravermelho

Devido aos principais interesses da indústria petrolífera concernentes à solução de problemas em suas diversas correntes, os químicos têm proposto várias abordagens a fim de atender às demandas para análises físico-químicas mais eficientes. Um dos principais campos de pesquisa que tem despontado em tais abordagens consiste na aplicação de espectroscopia vibracional (KHANMOHAMMADI *et al.*, 2012).

Como exemplo de técnicas espectroscópicas vibracionais tem-se a espectroscopia de infravermelho próximo e infravermelho médio. Elas têm sido extensivamente utilizadas em análises de propriedades físico-químicas de petróleo. Isso ocorre devido à rapidez e boa repetibilidade das análises; possibilidade de otimização da etapa de amostragem; tratamento mínimo da amostra; menor consumo de reagentes e manutenção da integridade da amostra (ARAUJO *et al.*, 2008; BAPTISTA *et al.*, 2008; DA SILVA *et al.*, 2014). Nos últimos anos, muitos grupos de pesquisa têm obtido sucesso na aplicação da espectroscopia de infravermelho no campo petroquímico. Porém, muitas dessas aplicações se concentram na determinação da qualidade dos produtos refinados (FALLA *et al.*, 2006).

A espectroscopia de infravermelho próximo – NIR, especificamente, está localizada no espectro eletromagnético na região com números de onda entre 14285-4000  $\text{cm}^{-1}$  ou comprimento de onda entre 700 e 2500 nm. Ao interagir com a matéria, a radiação nessa região do infravermelho provocará uma transição vibracional a nível molecular devido à variação causada nos momentos de dipolo das moléculas. Essa variação é registrada através de picos nos espectros obtidos. No caso de sua aplicação para análise da precipitação de asfaltenos, observa-se a variação de alguns picos específicos nos espectros de infravermelho da solução que contém estes compostos (SIESLER *et al.*, 2002). Tais picos são apresentados na Tabela 1.

Eles ocorrem devido a combinação entre o estiramento duplo e vibração da ligação C-H no grupo  $\text{CH}_2$  ou nas partes aromáticas da molécula de asfalteno (7040-7140  $\text{cm}^{-1}$  ou 1400-1420nm); devido ao estiramento das ligações nos grupos –  $\text{CH}_3$ , –  $\text{CH}_2$  e –CH (5618-5848  $\text{cm}^{-1}$  ou 1710-1780nm); e combinação do estiramento das

ligações nos grupos alcenos e  $-\text{CH}_2$ . Esses picos estão representados na Figura 3. Contudo, os autores utilizaram também o aumento da densidade ótica de todo o espectro como maneira de monitorar o fenômeno de agregação dos asfaltenos (OH *et al.*, 2004).

**Tabela 1:** Principais bandas do espectro eletromagnético a sofrerem interferência na análise da agregação de asfaltenos.

Comprimento de onda (nm)	Interpretação
~ 2450	Estiramento e dobra das ligações carbono-hidrogênio nos grupos $\text{CH}_2$ , $\text{CH}_3$ e $\text{CH}_4$
2170-2185	Combinação do estiramento das ligações do radical $\text{CH}_2$ nos alcenos
~ 1725	Duplo estiramento das ligações carbono-hidrogênio nos grupos $\text{CH}_2$ , $\text{CH}_3$ e $\text{CH}_4$
1600	O aumento na linha base nesse comprimento de onda é provocado pelo espalhamento de luz por partículas
1400-1420	Combinação do duplo estiramento do radical $\text{CH}$ e dobra desse mesmo radical no grupo $\text{CH}_2$ ou em partes aromáticas da molécula
1190	Estiramento triplo das ligações carbono-hidrogênio nos grupos $\text{CH}_2$ , $\text{CH}_3$ e $\text{CH}_4$ .

Adaptado de JOSHI *et al.* (2001) e OH *et al.* (2004).

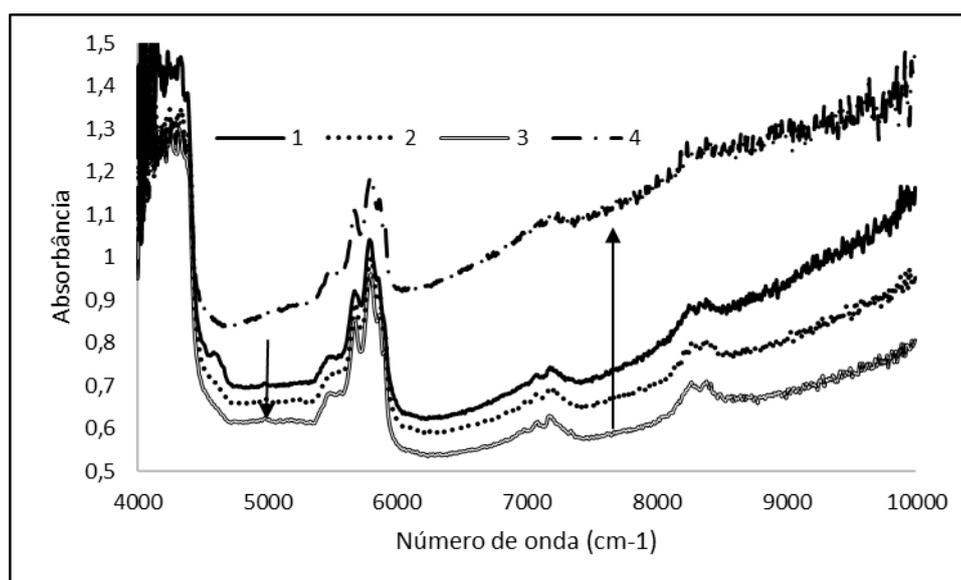
A densidade ótica consiste na soma dos efeitos de absorção e espalhamento de luz, resultando no fenômeno conhecido como extinção de luz. Ela é interpretada no espectro através da redução ou elevação da linha base espectral conforme alterada a composição do sistema analisado. Como mostra o exemplo apresentado na Figura 3, o qual consiste de espectros NIR obtidos de uma mistura de petróleo e n-heptano, há um decréscimo na absorbância da linha base entre o espectro 1 e 2. Isso ocorre devido à diluição do petróleo provocada pela adição de n-heptano. Tal redução continua até um ponto mínimo, representado como o espectro 3 da mesma Figura 3 (MANSUR *et al.*, 2012).

Uma vez que o ponto de floculação é atingido e os agregados de asfaleno começam a crescer, a magnitude de luz refletida ou absorvida por essas partículas

supera a de luz transmitida. Logo, a absorvância da linha base passa a crescer, resultando em aumento da densidade ótica do sistema. O espectro 4 da Figura 3 mostra esse aumento em uma magnitude de precipitação de asfaltenos já avançada. Assim, considera-se o mínimo nessa densidade ótica como o ponto de floculação das moléculas de asfalteno (MANSUR *et al.*, 2012).

Uma segunda estratégia de detecção da precipitação de asfaltenos usando espectroscopia NIR consiste na leitura espectral em um único comprimento de onda. Segundo ÖSTLUND *et al.* (2003), a absorção de luz por hidrocarbonetos no número de onda de  $6250\text{ cm}^{-1}$  ( $1600\text{ nm}$ ) é mínima. Nesse ponto a contribuição da interação radiação-matéria na variação do espectro é negligível se comparado ao espalhamento causado pelas partículas de asfalteno. Assim, sugere-se também o acompanhamento da variação de absorvância a  $6250\text{ cm}^{-1}$  como método de monitorar o aparecimento de agregados de asfalteno.

ASKE *et al.* (2002) afirmam que mesmo sendo submetidos aos diversos modos de interpretação propostos no tocante a detecção do ponto de precipitação de asfaltenos, os dados espectrais resultarão nas mesmas conclusões. Contudo, vale ressaltar que as diferenças obtidas na absorvância espectral aparente podem ser resultado tanto do tamanho dos agregados quanto da densidade das partículas em solução (FOSSEN *et al.*, 2007).



**Figura 3:** Espectros NIR de mistura petróleo+n-heptano a variadas razões solvente/óleo.

FOSSEN *et al.* (2007) estabeleceram ainda a relação entre o crescimento da partícula de asfalto e o comprimento de onda espectral. Durante o crescimento das partículas de menor tamanho, a densidade ótica tem um maior crescimento em regiões do espectro com menor comprimento de onda. Neste caso se diz haver crescimento de partícula dependente do comprimento de onda. Por outro lado, quando são formados agregados de maior tamanho, a densidade ótica muda ao longo de toda a região do espectro NIR. Esse é o chamado crescimento de partícula independente do comprimento de onda.

KALLEVIK *et al.* (2000) aplicaram a espectrometria NIR para quantificar separadamente os agregados de resina e asfalto solubilizados em um sistema modelo composto de tolueno e decano. Os autores constataram que a densidade ótica do sistema aumenta fortemente após a adição de asfaltos. Este efeito é resultado do aumento de tamanho e quantidade de partículas espalhadoras de luz em combinação com o aumento da absorção de luz devido às transições eletrônicas. Ele é causado pela maior concentração de asfaltos, e não foi verificado após a adição de resinas.

O ponto de agregação de asfaltos e sua reversibilidade em um petróleo “vivo” e em sistema modelo tolueno/n-pentano foram detectados por (ASKE *et al.*, 2002). Os espectros obtidos são dominados pelos picos de absorção das ligações C–H a aproximadamente  $7150\text{ cm}^{-1}$  e  $5800\text{ cm}^{-1}$  (1400 nm e 1725 nm). Sobretudo, constatou-se que a alteração de densidade ótica na região em torno de  $6250\text{ cm}^{-1}$  (1600 nm) foi causada pelo espalhamento e não pela absorção de luz. Assim, a elevação da linha base para todos os comprimentos de onda verificada nos espectros foi também provocada por um aumento na densidade ótica do sistema devido ao espalhamento de luz. Os autores também relacionaram tal elevação ao crescimento dos agregados de asfaltos.

A redispersão dos asfaltos foram monitoradas via espectrofotômetro UV-visível-NIR operando na faixa entre  $4000\text{ e }12500\text{ cm}^{-1}$  (1800 e 2500nm) por JOSHI *et al.* (2001). Apesar de observada uma série de picos no espectro, os autores consideraram a elevação na densidade ótica do sistema provocada pelo espalhamento de luz como maneira de detectar a fenômeno de floculação de asfaltos. Essa elevação aumenta de acordo com o menor comprimento de onda e maior tempo de floculação.

Sistemas complexos de emulsões betuminosas com presença de sólidos inorgânicos e partículas de asfalto foram também monitorados via espectroscopia

NIR por LONG e DABROS (2005). Eles analisaram variações em todo o espectro de infravermelho obtido. Apesar disso, os autores confirmaram a eficácia da escolha do número de onda de  $6250\text{ cm}^{-1}$  (1600 nm) como meio de monitorar a sedimentação dos sólidos suspensos.

Uma vez que o espalhamento de luz é provocado por partículas dispersas, a presença de inorgânicos, cristais de parafina e água pode provocar tal espalhamento. Assim, a elevação da linha base do espectro pode ser provocada por outros compostos além dos asfaltenos, induzindo ao erro na detecção da floculação destes compostos. Por esse motivo, recomenda-se a aplicação de ferramentas quimiométricas no tratamento dos espectros a fim de extrair as informações relevantes (HANNISDAL *et al.*, 2005).

O trabalho de BALABIN e SAFIEVA (2007) também levanta um relevante questionamento relativo a acurácia da espectroscopia NIR. Eles relatam que os erros comumente observados ao utilizar esta técnica de análise não são necessariamente relativos à técnica propriamente dita, mas à imprecisão das técnicas de referência. Essa hipótese foi confirmada através da aplicação de técnicas indiretas que oferecem maior precisão.

As informações químicas fornecidas pelas distintas espectroscopias de infravermelho são comparáveis. Apesar disso, algumas aplicações apresentam melhores resultados quando empregada uma ou outra técnica espectroscópica. Da mesma maneira, a unificação de ambas pode aprimorar a qualidade dos resultados obtidos (GAYDOU *et al.*, 2011).

Ao longo das três últimas décadas a espectroscopia MIR tem sido utilizada em numerosas aplicações analíticas. Isso se dá devido à capacidade desta técnica em fornecer “impressões digitais” dos compostos analisados. Isto significa dizer que não há mais de um material com o mesmo espectro, tanto em número de picos quanto na intensidade máxima deles (ROHMAN e MAN, 2011)

A inúmera quantidade de compostos dificulta a aplicação da espectroscopia MIR na análise de fenômenos no petróleo bruto. Contudo, o desenvolvimento de técnicas quimiométricas de deconvolução dos dados espectrais como PCA e MCR, por exemplo, tem transformado este cenário. Da mesma maneira, a quimiometria tem auxiliado na melhoria das interpretações dos espectros NIR. Graças a essa associação

entre quimiometria e dados espectrais de infravermelho, estudos têm sido recentemente direcionados para aplicação de ambas as técnicas espectroscópicas supracitadas na análise estrutural das moléculas de asfalteno, assim como na classificação química de petróleos (GALTIER *et al.*, 2011; ORREGO-JUIZ *et al.*, 2011).

## 2.4 Quimiometria e aplicações na ciência dos asfaltenos

Quimiometria pode ser definida como a ciência que utiliza matemática e estatística para avaliar e interpretar dados de análises químicas; otimizar e modelar processos e experimentos; e extrair o máximo de informações químicas de dados experimentais (BEEBE *et al.*, 1998). A sua principal aplicação consiste na análise de dados multivariados, ou seja, aqueles que possuem mais de uma variável a ser observada em um mesmo conjunto de dados analíticos. Como principal exemplo tem-se os resultados (picos espectrais) oriundos de análises cromatográficas e espectroscópicas tais como infravermelho, espectroscopia atômica e de massas (FITO e BARAT, 1998; RENCHER, 2012).

A quimiometria é utilizada nesses casos a fim de reconhecer padrões de variação nos dados analisados. Uma vez que os espectros e cromatogramas podem ser representados de forma matricial, ferramentas algébricas são empregadas para detecção de tais padrões. Esse reconhecimento é dividido em duas categorias: supervisionado e não supervisionado. O reconhecimento supervisionado utiliza informações previamente conhecidas para direcionar a análise quimiométrica, como a associação de um determinado espectro a uma classe química, por exemplo (BRERETON, 2007). Como principal exemplo tem-se a técnica PCA.

A *Principal Component Analysis* – PCA (Análise de Componente Principal) consiste basicamente em um algoritmo matemático. Ele reduz a dimensão matricial de dados espectrais, por exemplo, mantendo as principais fontes de variação. Em outras palavras, essa técnica reduz a quantidade de dados a serem analisados, eliminando os ruídos e redundâncias, e preservando as informações úteis. Vale ressaltar, contudo, que a técnica é válida somente quando há correlação entre as variáveis analisadas (MILLER e MILLER, 2010).

O princípio de funcionamento da PCA consiste em projetar geometricamente os dados matriciais resultantes dos espectros a serem analisados. A Figura 4 apresenta o

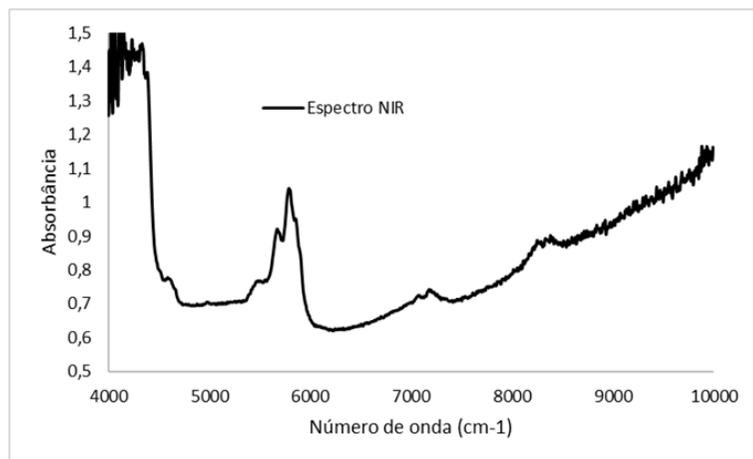
diagrama esquemático desse processo. Em seguida, a técnica cria um novo conjunto de variáveis baseando-se no conjunto verificado nos dados originais.

Então, o PCA seleciona os componentes do conjunto de dados que são responsáveis pelas maiores fontes de variação explicada. No caso de análises espectrais, essas variações seriam relacionadas aos comprimentos de onda. Em seguida, ele define um novo eixo de coordenadas e busca as direções no espaço (x, y, z) ao longo das quais a distância entre os componentes é a maior possível, como mostrado na Figura 5. Tais direções consistem em combinações lineares das variáveis iniciais e recebem o nome de “componentes principais – (PC)” (WOLD *et al.*, 1987).

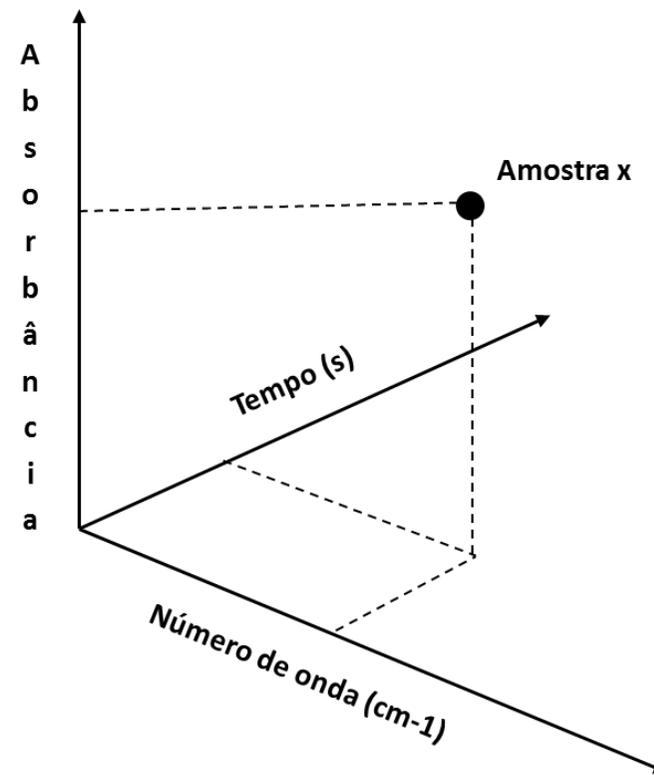
Os PCs são enumerados conforme a intensidade de variação verificada. Dessa maneira, o componente principal 1 (PC1) agrupa a maior intensidade de variação, enquanto que o componente principal 2 (PC2) contém a informação residual deixada pelo componente anterior e assim por diante. Tipicamente, apenas os primeiros PCs carregam informações genuínas. Os demais PCs irão, em sua maioria, descrever ruídos (RINGNÉR, 2008; NORGAARD *et al.*, 2014).

Os resultados obtidos via PCA são representados por meio de três atributos: variância, *loadings* e *scores*. Os *scores* retratam os padrões das amostras, evidenciando diferenças e similaridades. Assim, como mostra a Figura 6, os dados que estiverem próximos ao longo do mesmo PC são similares quanto a determinada variável. No caso de espectroscopia NIR, cada *score* representa um espectro (NORGAARD *et al.*, 2014).

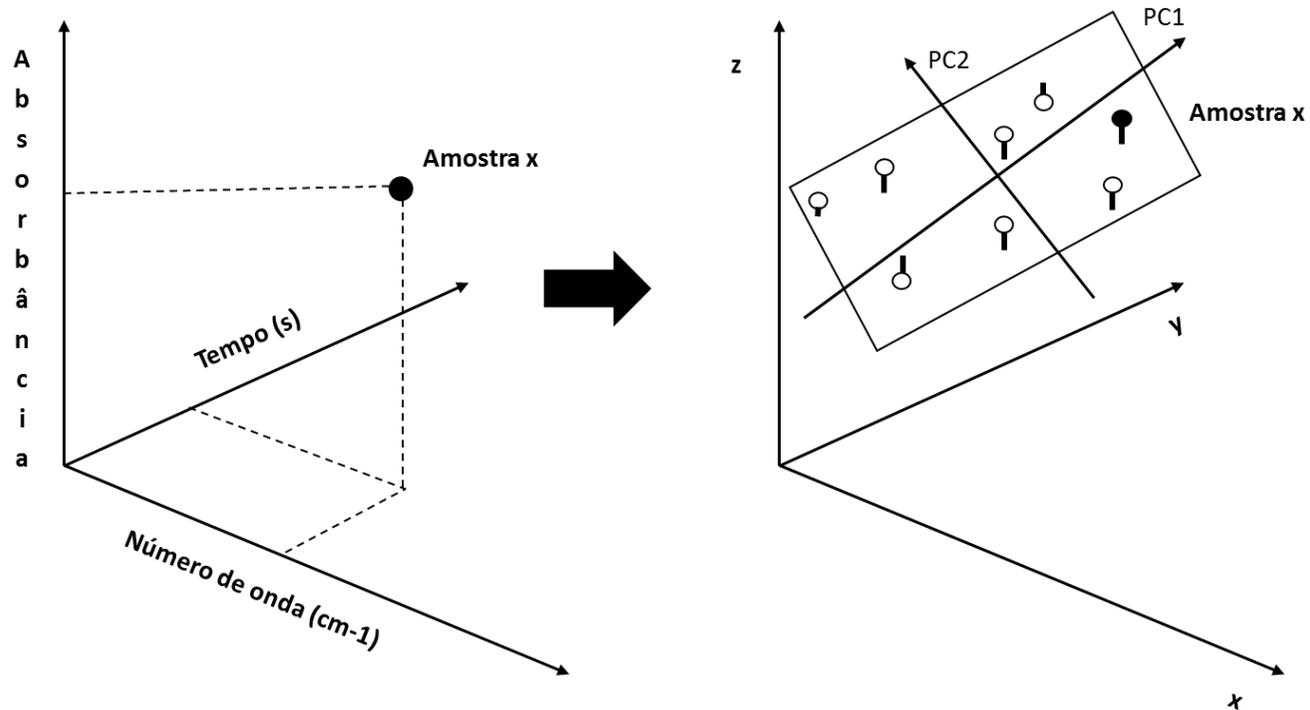
Os *loadings*, por sua vez, apresentam a estrutura dos dados em termos da correlação existente entre as variáveis. Cada variável terá um *loading* representado em cada PC. Isso evidencia o quanto cada variável contribuiu para a definição do PC e vice-versa. Quando o PCA é aplicado a dados espectrais, os *loadings* correspondem aos picos existentes (NORGAARD *et al.*, 2014).



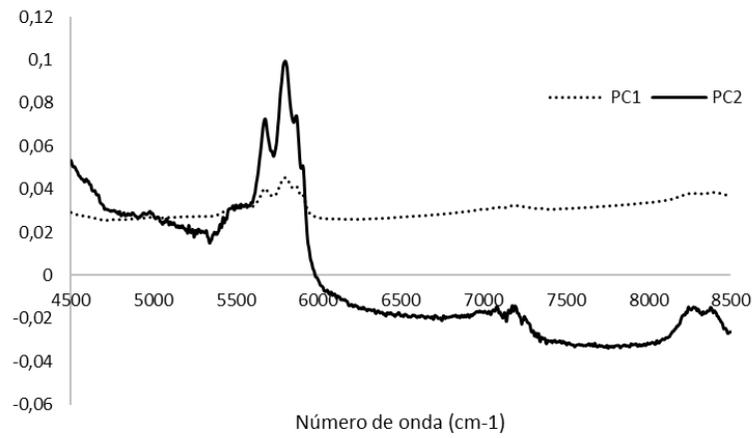
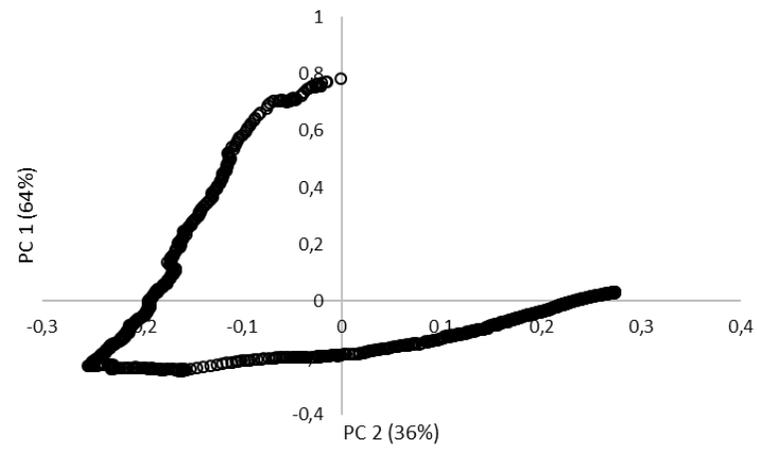
Número de onda (cm-1)	Tempo 1s	Tempo 2s	Tempo 3s	Tempo [...]
4000	1,442157	1,248553	1,17985	[...]
4003	1,260537	1,48228	1,029174	[...]
4007	1,301211	1,459155	1,036737	[...]
[...]	[...]	[...]	[...]	[...]



**Figura 4:** Diagrama esquemático de decomposição do espectro promovido pelo PCA.



**Figura 5:** Diagrama de conversão de coordenadas promovida pelo PCA.



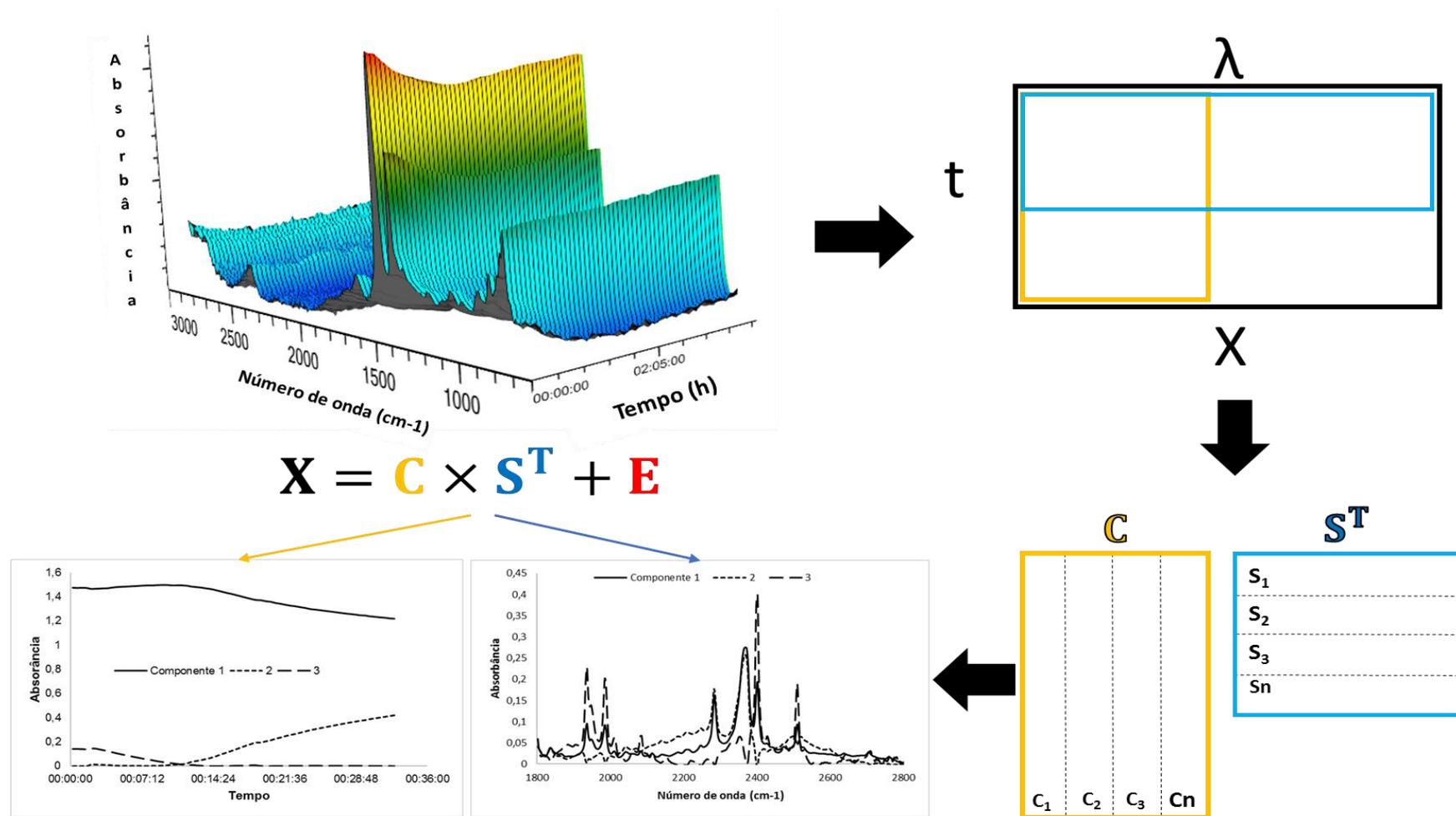
**Figura 6:** Diagrama de *scores* (superior) e *loadings* (inferior) de soluções de petróleo e n-heptano durante monitoramento de flocculação de asfaltenos.

Já variância é subdividida em residual e explicada. A primeira expressa a magnitude da variação nos dados que ainda permanecem sem explicação, geralmente oriunda/atribuída as incertezas dos dados experimentais. A segunda, sugestivamente, representa o percentual de variação dos dados que foi explicado por cada PC (NORGAARD *et al.*, 2014).

Vale ressaltar, contudo, que embora o PCA forneça soluções únicas para um determinado conjunto de dados, os resultados obtidos são “abstratos”. Isso significa dizer que eles não são exatamente os fatores causadores de variação nos dados, mas combinações lineares ortogonais que são obtidas algebricamente deles. Assim, pode-se verificar através desta técnica quantas são as principais fontes de variação e como elas podem ser detectadas pelo espectroscopista nos dados analisados. Em suma, são soluções matemáticas que dependem do conhecimento do analista para que adquiram significado físico-químico (BRERETON, 2007).

Entretanto, o PCA torna-se ineficiente nos casos em que se pretende obter os espectros de cada composto puro que se encontra em solução, por exemplo. Surge então como alternativa a técnica de MCR – *Multivariate Curve Resolution* (Resolução de Curva Multivariada). Essa técnica consiste basicamente na análise de dados espectrais considerando três dimensões de variação, as quais são a variação da concentração de um dado composto puro em função do tempo registrado por meio da mudança da absorvância em cada número de onda espectral (BRERETON, 2007).

O diagrama apresentado na Figura 7 explana o algoritmo utilizado pela técnica MCR. Em suma, os dados espectrais são organizados em uma matriz. Tal matriz é representada algebricamente por uma equação  $X = C.S^T + E$ . Assim, o conjunto de dados  $X$  são os dados espectrais brutos compostos por  $m$  espectros (linhas) obtidos em  $n$  (colunas) segundos de decorrência do processo. Ele é então decomposto em  $C$ , o que consiste no perfil de concentração de cada composto puro;  $S^T$  representa o espectro de cada composto; enquanto  $E$  é a matriz residual, ou seja, a variância não explicada (FORCHETTI e POPPI, 2017).



**Figura 7:** Diagrama do processo de deconvolução de dados espectrais promovido pela análise MCR.

A análise MCR utiliza então de um modelo bilinear para estimar as matrizes C e S. Assim, uma entre essas matrizes é estimada e então a equação é resolvida para que a matriz remanescente seja calculada a partir do pacote de dados disposto na matriz X. Os dados que não se ajustam a ambas as matrizes são então considerados na matriz residual E. Logo, os resultados obtidos são convertidos em diagramas os quais consistem nos espectros e perfis de concentração de cada componente puro existente no sistema analisado (PELL e CHEN, 2014).

Entretanto, várias soluções algébricas da matriz X podem corresponder aos dados. Isso figura como a principal limitação da técnica. Logo, o analista é obrigado a fornecer informações complementares condicionantes durante a decomposição matricial (TAULER, 2005)

As condicionantes podem ser qualquer propriedade matemática ou química inerente ao sistema analisado ou a um dos componentes puros presentes. Elas são então convertidas em informação matemática útil e forçam o modelo gerado pela análise a descrever os dados respeitando as condicionantes. Dentre as mais comuns estão a não-negatividade, unimodalidade e conservação de massa (JAUMOT *et al.*, 2015).

A condicionante de não-negatividade assume que os valores experimentalmente medidos serão sempre acima de 0. Isso significa afirmar que as absorvâncias dos espectros de infravermelho não apresentarão absorvância negativa, por exemplo. Tal condicionante auxiliará o modelo na determinação do perfil de concentração dos componentes da amostra analisada, os quais deverão assumir um valor maior ou igual a 0 (PEÑA *et al.*, 2015).

A unimodalidade, por sua vez, estabelece que haverá apenas uma região de máximo no perfil de concentração estimado para cada componente do sistema. Já a condicionante de conservação de massa define que o balanço de massa será constante, ou seja, não haverá adição ou retirada de qualquer composto durante a realização das análises. Ela informará ao modelo que as alterações verificadas nos espectros, por exemplo, serão resultado de reações de conversão ocorridas no sistema (PEÑA *et al.*, 2015).

A não utilização das condicionantes aumentará a probabilidade da ocorrência de alguns erros comumente verificados durante a utilização de MCR na análise de dados

espectrais. Erros tais causados pelas múltiplas soluções possíveis para o modelo que descreve os dados. Eles são conhecidos como erros de ambiguidade rotacional e de intensidade. Basicamente, consistem na mudança de forma e intensidade, respectivamente, das curvas dos perfis de concentração dos compostos analisados as quais são produzidas pelo MCR (RUCKEBUSCH e BLANCHET, 2013).

Na prática, o erro de ambiguidade rotacional irá associar erroneamente o perfil de concentração com o espectro de cada componente, assim induzindo erros na identificação dos compostos. Já o erro de intensidade irá indicar falsamente que a presença de determinado composto foi identificada em maior proporção em relação aos demais. Contudo, a ocorrência de ambos é facilmente notada quando se conhece previamente o perfil de concentração de pelo menos um composto (WALCZAK e BUYDENS, 2016).

## **2.5 Modelagem da precipitação de asfaltenos**

De acordo com AGRAWAL *et al.* (2012), para uma dada mistura entre petróleo pesado e solvente podem ser verificadas regiões de equilíbrio líquido-líquido, líquido-vapor, líquido-líquido-vapor e sólido-líquido (precipitação de asfaltenos). Assim, há muitos modelos que permitem a predição do comportamento de fase dos asfaltenos e detecção dessas regiões de equilíbrio. Tais modelos possuem classificações distintas de acordo com as premissas aceitas para o fenômeno de precipitação. Eles são subdivididos em modelo de micelização, solubilidade, sólido, coloidal e equações de escala (MORADI *et al.*, 2011; CHAMKALANI *et al.*, 2012; MIRZAEI e AGHAMIRI, 2012; TAVAKKOLI *et al.*, 2012). Contudo, devido à natureza dos asfaltenos, o mecanismo de separação de fase de sistemas contendo asfaleno e a falta de um parâmetro de caracterização adequado tem gerado questionamentos acerca da generalidade dos modelos termodinâmicos disponíveis (KORD e AYATOLLAHI, 2012).

Os modelos de solubilidade e coloidal são baseados no coeficiente de atividade. A abordagem a partir do coeficiente de atividade ignora os efeitos da precipitação de asfaltenos no equilíbrio óleo-gás. Isso pode introduzir incertezas nos cálculos de comportamento de fase, uma vez que componentes pesados como os asfaltenos tem um efeito importante em tal comportamento (MORADI *et al.*, 2012).

O modelo de solubilidade, mais especificamente, assume que o petróleo é uma mistura binária homogênea. Nessa mistura, o petróleo é considerado um solvente e os asfaltenos comportam-se como soluto dissolvido. O fenômeno de precipitação dos asfaltenos é então considerado como reversível (HIRSCHBERG *et al.*, 1984). Por sua vez, no modelo coloidal a precipitação é considerada um processo irreversível. Os asfaltenos são considerados partículas sólidas em suspensão no petróleo e estabilizadas por resinas adsorvidas. (LEONTARITIS e MANSOORI, 1987; VICTOROV e SMIRNOVA, 1998).

Ao seguir o caminho da teoria de solubilidade dos asfaltenos, destaca-se duas principais maneiras de modelar o fenômeno de precipitação dos asfaltenos. Elas são baseadas no modelo de Soluções Regulares (TSR) e em Equações de Estado (EE). Como exemplos de EE tipicamente utilizados tem-se a Equação de Estado Cúbica de Peng-Robinson, a Equação SAFT - *Statistical Associating Fluid Theory* e equações mistas como a CPA - *Cubic Plus Association*. Elas demandam a estimação de propriedades críticas dos asfaltenos, condições estas onde tipicamente os asfaltenos já estariam quimicamente decompostos. Além disso, pelo menos outros 3 parâmetros são necessários para cada componente do sistema petróleo analisado (VICTOROV e SMIRNOVA, 1998; AGRAWAL *et al.*, 2012; MIRZAEI e AGHAMIRI, 2012; TAVAKKOLI *et al.*, 2012; PUNNAPALA e VARGAS, 2013; TAVAKKOLI *et al.*, 2016)

Os modelos de soluções regulares, por sua vez, são baseados em teorias tais como a de Scatchard-Hildebrand (HILDEBRAND, 1919; SCATCHARD, 1931), a de Flory-Huggins (HUGGINS, 1941; FLORY, 1945) e a de Scott-Magat (SCOTT e MAGAT, 1945). O método proposto por Scatchard-Hildebrand tem sido continuamente modificado com obtenção de melhorias de sua capacidade preditiva. Os aperfeiçoamentos dessa Teoria de Soluções Regulares (TSR) tem recentemente despontado como abordagens promissoras para modelagem da precipitação de asfaltenos. Neste modelo, os asfaltenos são considerados como moléculas solvatadas pelos demais componentes do petróleo. Assume-se então a ocorrência de equilíbrio líquido-líquido entre tais componentes e a fase asfáltênica (THARANIVASAN *et al.*, 2009).

Assim, YARRANTON e MASLIYAH (1996), por exemplo, modelaram satisfatoriamente a precipitação de asfaltenos em solventes ao considerar um equilíbrio sólido-líquido entre asfaltenos e o meio petróleo. Os asfaltenos foram definidos como uma mistura de componentes com densidade e massa molar diferentes. Esse modelo foi aprimorado considerando como parâmetros de entrada a fração molar, volume molar e parâmetros de solubilidade de cada componente.

ALBOUDWAREJ *et al.* (2003) também consideraram a ocorrência de equilíbrio sólido-líquido para o fenômeno de agregação dos asfaltenos. Eles confirmaram a validade do modelo aplicado por YARRANTON e MASLIYAH (1996) para misturas de betume e alcanos (C5-C8). Desenvolveu-se ainda neste trabalho uma correlação entre a massa molar e a densidade dos asfaltenos, determinadas experimentalmente em distintas temperaturas. Como maneira de dividir os asfaltenos em frações de diferentes massas molares, os quais representam os diferentes tamanhos de agregados, utilizou-se da função de distribuição de Schultz-Zimm.

AKBARZADEH *et al.* (2004), por sua vez, expandiram a aplicabilidade do modelo para betumes e óleos pesados oriundos de diversos países. Neste caso, a premissa de ocorrência de equilíbrio sólido-líquido para descrever a precipitação dos asfaltenos foi modificada para equilíbrio líquido-líquido. Contudo, assumiu-se haver partição somente de resinas e asfaltenos para a fração pesada do sistema líquido. Ao invés de utilizar-se da função Schultz-Zimm como feito por ALBOUDWAREJ *et al.* (2003), aplicou-se a função Gamma para estimar a distribuição de massa molar dos diferentes agregados de asfalto.

Os efeitos da variação de pressão e temperatura sobre a precipitação dos asfaltenos foram incorporados ao modelo por AKBARZADEH *et al.* (2005). Para isso, os autores desenvolveram algumas correlações do parâmetro de solubilidade e densidade de resinas e asfaltenos para com a temperatura e pressão. Utilizou-se valores médios das propriedades (densidade, massa molar e parâmetro de solubilidade) para as demais frações do petróleo. Isso foi feito como maneira de facilitar a generalização da aplicação do modelo. Além disso, os autores propuseram uma correlação para estimar a massa molar dos asfaltenos a partir da razão resina/asfalto existente no petróleo.

THARANIVASAN *et al.* (2009) aplicaram o modelo aprimorado até então para prever a estabilidade de asfaltenos em misturas de óleos extra-pesado, pesado,

intermediário e gasóleo. Os compostos voláteis do petróleo foram considerados como pseudocomponente da mistura pela primeira vez, porém suas características foram consideradas como próximas às do n-hexano. Uma nova correlação foi proposta pelos autores para estimar o volume molar dos asfaltenos em função da sua massa molar.

A versão do modelo de soluções regulares aplicada por THARANIVASAN *et al.* (2009) foi adaptada para descrever as misturas de petróleo. Duas abordagens foram feitas neste caso, considerando haver ou não haver interação entre os asfaltenos oriundos de cada óleo que compunha a mistura analisada. Os melhores resultados obtidos pelos autores sugerem a inexistência de tal interação. Porém, podem existir efeitos cinéticos que alterem essa constatação e que não foram verificados no nível de tempo analisado no trabalho.

Até então o modelo proposto descrevia a precipitação de asfaltenos induzida por mudança de composição do óleo, seja por adição de alcanos ou por misturas com outros óleos. THARANIVASAN *et al.*, 2011, por sua vez, expandiram a aplicação para a precipitação induzida por despressurização. Para isso, os autores determinaram correções do parâmetro de solubilidade das frações para maiores domínios de temperatura (80-120 °C) e de pressão (10-100 MPa). Vale ressaltar, contudo, que a precipitação induzida por despressurização apresentou alta sensibilidade à massa molar média do agregado de asfalteno. Os autores sugeriram ainda que uma metodologia de caracterização química similar pode ser usada para determinar as propriedades das frações de petróleo necessárias para modelar a precipitação de asfaltenos induzida por ambas as maneiras supracitadas.

A mais recente aplicação da teoria de soluções regulares na modelagem da precipitação de asfaltenos foi desenvolvida para betumes canadenses e publicada por POWERS *et al.* (2016). Neste caso, os valores exatos de parâmetros de solubilidade empregados como dados de entrada são específicos para a versão do modelo utilizada. Entretanto, as tendências verificadas entre o parâmetro de solubilidade e a fração mássica acumulada de asfaltenos devem potencialmente ser empregados em um modelo de soluções regulares generalizado.

Contudo, há ainda o desafio de aprimorar o modelo modificado por POWERS *et al.* (2016) para que essa generalização seja possível. Deve-se inserir as contribuições relativas aos compostos leves do petróleo para a estabilização dos asfaltenos, uma vez

que o modelo foi inicialmente proposto para óleos pesados e betumes. Dessa maneira o modelo generalizado poderá então ser utilizado para prever a compatibilidade de misturas de óleos verificadas nas refinarias.

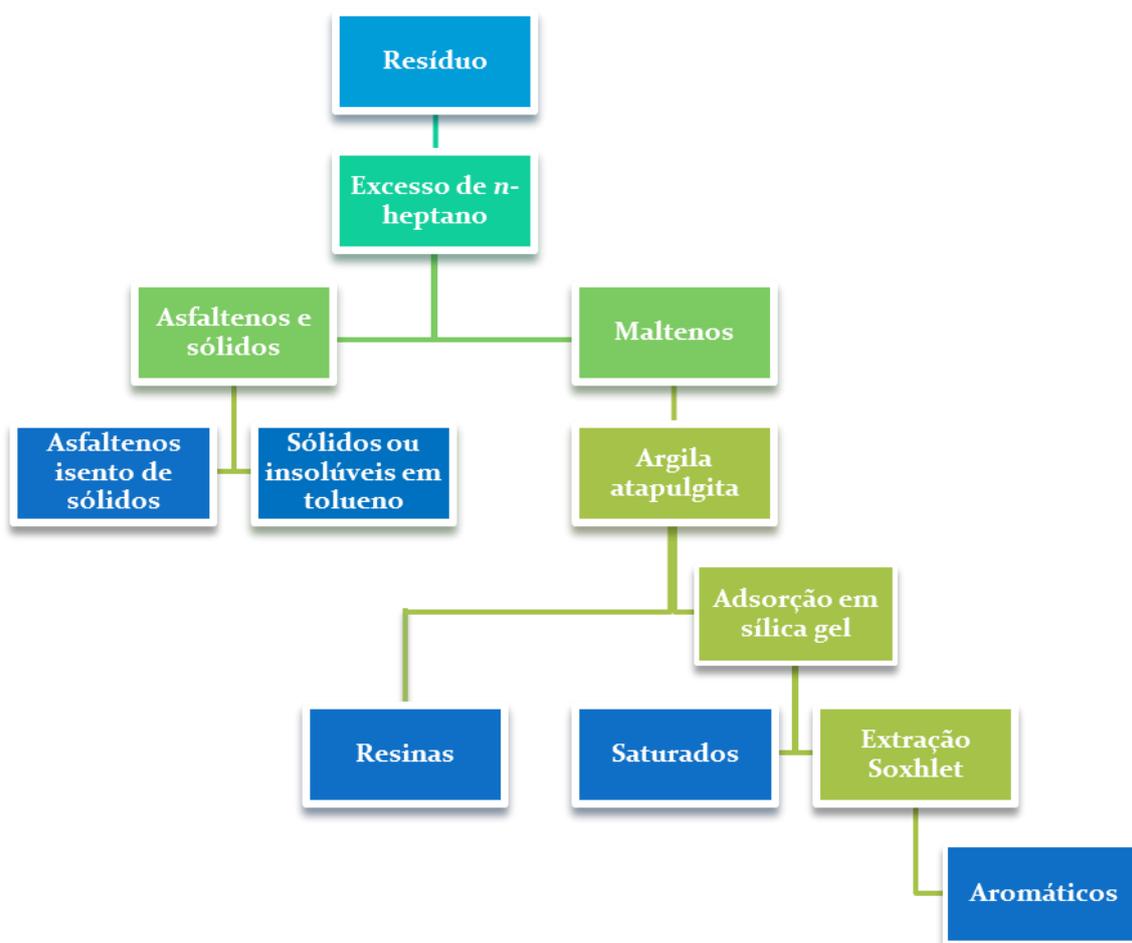
### 3 METODOLOGIA

Este capítulo apresenta a descrição das atividades realizadas durante o desenvolvimento da presente tese. Inicialmente serão apresentadas as metodologias de destilação e fracionamento SARA dos óleos estudados. Em seguida, serão apresentadas as técnicas de caracterização físico-química dos óleos e suas frações. Essas etapas, juntamente com a modelagem, foram desenvolvidas durante período de intercâmbio na *University of Calgary* – Canadá, mais especificamente nos laboratórios do *Asphaltene & Emulsion Research Group (AER)*, na realização de doutorado Sanduíche sob as orientações do Prof. Dr. Harvey W. Yarranton.

Posteriormente serão apresentados os métodos de detecção da precipitação de asfaltenos em condições de temperatura, pressão e taxa de variação de composição distintas. Segue-se então com as técnicas quimiométricas utilizadas para interpretar os dados obtidos via espectroscopia de infravermelho. Essas etapas foram executadas no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais – NUESC do Instituto de Tecnologia e Pesquisa – ITP, em Aracaju, Sergipe, Brasil. Elas foram desenvolvidas sob as orientações dos Profs. Drs. Claudio Dariva e Alexandre Ferreira Santos.

#### 3.1 Fracionamento SARA

Os petróleos foram fornecidos pela Petrobras (Petróleo Brasileiro S/A) e selecionados de acordo com suas características físico-químicas distintas. Os óleos então denominados BR1 e BR2 são oriundos dos campos de Pré-Sal brasileiro, enquanto os óleos BR3 e BR4 são provenientes de reservatórios da região de Pós-Sal. Eles foram caracterizados quanto à sua composição SARA – saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. Tal análise está apresentada no diagrama da Figura 8. Ela se deu por cromatografia de absorção *clay-gel*, seguindo uma adaptação da norma ASTM 2007 (2011). Essa adaptação foi elaborada pela equipe técnica do laboratório *AER*, no qual parte do presente trabalho foi desenvolvido e será descrita a seguir.



**Figura 8:** Diagrama de fracionamento SARA via ASTM 2007 (2011).

### 3.1.1 Extração e purificação de asfaltenos

Na primeira etapa da caracterização SARA removeu-se e purificou-se a fração asfáltica. Para tal, preparou-se uma mistura com cerca de 40 g de petróleo e 1600 mL de n-heptano. Essa mistura foi mantida em banho ultrassônico por 60 minutos ou até que a completa dissolução fosse verificada. Em seguida, a solução foi mantida em repouso por 24h. Ocorreu-se então a primeira das duas fases de filtração.

Utilizou-se de filtro Whatman® grau 2 com 25 cm de diâmetro. O filtro foi alocado em um funil de Büchner. Na primeira fase ocorreu a filtração de grande parte do sobrenadante (~1200 mL), o qual consistiu de maltenos dissolvidos em n-heptano e partículas finas de asfalto. Adicionou-se 10 % (~160 mL) do volume inicial de n-heptano ao restante da solução, que foi então levada a banho ultrassônico por mais 45

minutos. Assim, o volume total de n-heptano utilizado para extração dos asfaltenos foi de aproximadamente 1760 mL.

Após repouso de 18 horas ocorreu a segunda fase de filtração, na qual toda a solução restante foi filtrada. O filtrado foi então lavado com 25 mL de n-heptano puro por 3 vezes ao dia, durante 5 dias, ou até quando o solvente estivesse incolor depois de passar pelo filtro. Após esse ponto, promoveu-se a evaporação do resíduo de solvente remanescente no filtrado através de secagem em estufa a temperatura de 60 °C. Então, determinou-se o teor de asfaltenos por gravimetria, armazenando-os posteriormente em frascos selados. Vale ressaltar que todo o sobrenadante foi coletado em um único recipiente.

Seguiu-se então com a purificação dos asfaltenos através da extração dos sólidos presentes. Para tal, cerca de 4 g de asfaltenos foi dissolvida em 200 mL de tolueno. A solução foi submetida a banho ultrassônico por 40 minutos ou até que completa dissolução fosse verificada a temperatura ambiente.

A solução foi então centrifugada por 6 minutos a 4000 rpm (1800 RCF). Dessa forma, promoveu-se a precipitação do material insolúvel em tolueno, tal como sólidos orgânicos/inorgânicos, quantificando-os gravimetricamente. O sobrenadante (asfaleno diluído em tolueno) foi então decantado em béquer e levado para evaporação do solvente em capela de fluxo laminar por uma semana. O tolueno residual foi evaporado em estufa a 60 °C por mais uma semana. Finalmente, os asfaltenos purificados foram recuperados, quantificados e armazenados.

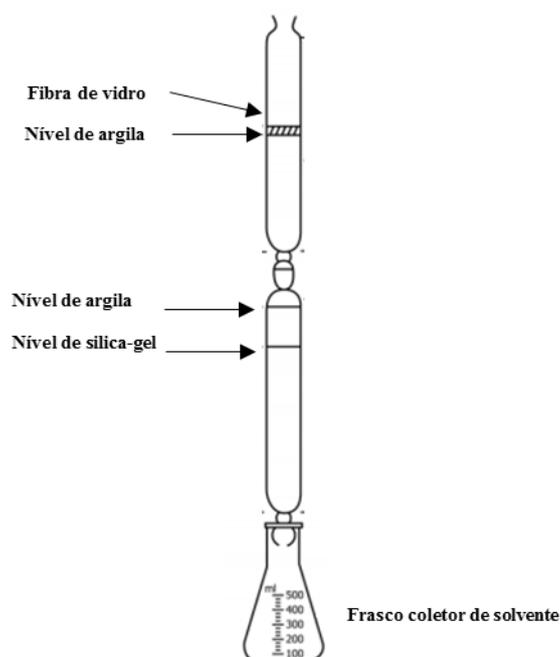
### *3.1.2 Fracionamento SAR*

Nesta segunda etapa, procedeu-se então com a separação dos compostos presentes no sobrenadante. Primeiramente separou-se o n-heptano dos maltenos através de rotoevaporação. Empregou-se gradiente de temperatura entre 50 e 70 °C e pressão de vácuo em torno de 0,01 Bar. O solvente foi então armazenado para reutilização. A fração maltênica foi recuperada e levada para evaporação do resíduo de solvente em capela de fluxo laminar por dois dias e estufa a 60 °C por mais 5 dias, ou até massa constante.

Em seguida, procedeu-se com o fracionamento através de coluna cromatográfica de vidro borossilicato empacotada. Para tal, ativou-se primeiramente a

fase sólida adsorvente em estufa à temperatura de 150 °C submetida a vácuo. A fase adsorvente consistiu de 300 g de argila atapulgita granulada (30 a 60 mesh) e 250 g de sílica gel grau 12 (28 a 200 mesh) com tamanho de poros igual a 22 Å, fornecida pela Sigma-Aldrich.

Um conjunto de 3 colunas foi utilizado conforme configuração apresentada na Figura 9. Para facilitar a compreensão, elas serão denominadas de colunas superior e inferior. A coluna inferior foi preparada com cerca de 200 g de sílica gel e 50 g de argila. As duas colunas superiores foram preparadas com 100 g de argila em cada. Todas as colunas foram empacotadas a fim de evitar falhas na percolação dos eluentes. Dispôs-se então de pedaços de fibra de vidro no topo de cada coluna com o objetivo de evitar agitação das fases sólidas quando da adição da amostra e solventes.



**Figura 9:** Configuração de colunas cromatográficas. Adaptado de ASTM 2007 (2011).

A amostra a ser fracionada foi preparada diluindo-se, em duplicata, cerca de 5 g de maltenos em 25 mL de n-heptano. Essas misturas foram levadas a banho ultrassônico por 5 minutos ou até completa dissolução. Condicionou-se então o primeiro par de colunas (superior e inferior) com 25 mL de n-heptano. Imediatamente percolou-se a solução maltênica, lavando-se o frasco com n-heptano a fim de reduzir perdas.

Procedeu-se com a adição de 400 mL de n-heptano para arraste da fração de saturados, que foi coletada em frasco recipiente. Desconectou-se, então, a primeira coluna superior, substituindo-a pela segunda coluna. Repetiu-se o processo adicionando a segunda solução de maltenos e mais 400 mL de n-heptano. A fração saturados diluída em n-heptano foi recuperada através de rotoevaporação a 70 °C e pressão de vácuo. O resíduo de solvente foi evaporado em capela de fluxo laminar por 1 dia e estufa a 60 °C por mais 1 dia.

Em seguida, ocorreu a etapa de dessorção dos aromáticos. Isso se deu por meio de percolação de 1600 mL de eluente, o qual consistia de uma mistura formada por tolueno e n-heptano na proporção 50/50% (v/v). Isso foi feito para ambas as colunas superiores. O percolado foi então coletado e reservado. A coluna inferior foi então acoplada em extrator Soxhlet com o objetivo de promover a dessorção da fração aromática residual ainda adsorvida na sílica gel através de refluxo de solvente.

Cerca de 200 mL de tolueno foi adicionado ao balão de fundo redondo que estava acoplado ao extrator Soxhlet e posto em refluxo a uma taxa de  $\pm 10$  mL/min durante 2 horas. O percolado recuperado foi unido ao percolado de aromáticos anteriormente reservado. A fração de aromáticos foi purificada através de rotoevaporação a 70 °C e pressão de vácuo, recuperando-se os aromáticos e a mistura de solventes.

A fração de resinas, ainda adsorvida na argila empacotada nas colunas superiores, foi então eluída. Para tal, conectou-se ambas as colunas e percolou-se uma mistura de tolueno e acetona na proporção de 50/50%. A mistura de solvente foi também recuperada via rotoevaporação a 70 °C e a fração resinas coletada.

Tanto a fração aromáticos quanto a fração resinas foram dispostas em capela de fluxo laminar por dois dias e estufa a 60 °C por mais dois dias. Dessa forma, evaporou-se o solvente residual. As frações purificadas foram quantificadas por gravimetria considerando as perdas ocorridas durante o fracionamento e então armazenadas para posterior caracterização de suas propriedades.

### **3.2 Destilação por banda giratória**

No intuito de aprimorar a modelagem do fenômeno de precipitação dos asfaltenos, buscou-se caracterizar o maior número possível de frações do petróleo. Além das quatro frações obtidas através do fracionamento SARA já apresentado no item 3.1, obteve-se mais quatro frações voláteis para os óleos BR1, BR2 e BR4 e três frações para o óleo BR3 através de destilação a vácuo. Para tal, utilizou-se de uma torre mini-destiladora modelo 36-100 fornecida pela BR Instruments® e disposta nos laboratórios AER, conforme mostra a Figura 10.



**Figura 10:** Torre mini-destiladora modelo 36-100 (BR Instruments®).  
Adaptado de BR Instruments®.

A coluna destiladora possui dimensões de 900 x 8 mm. Ela foi equipada em sua extremidade superior com uma banda giratória (*spinning band*) de aço inoxidável. Essa configuração permite simular 200 pratos teóricos de uma torre convencional de destilação atmosférica. Dessa forma, tornou-se possível o fracionamento de uma amostra tão complexa quimicamente quanto petróleo.

Inicialmente, adicionou-se cerca de 100 mL do petróleo a ser destilado (BR1, BR2, BR3 e BR4) a um balão de fundo redondo. Este foi conectado à coluna de destilação. O aquecimento deu-se através de uma manta elétrica. A fim de evitar perdas de energia na forma de calor, o balão de destilação foi envolto em uma manta aquecedora.

A destilação ocorreu sob pressão de vácuo de 3 mmHg. Utilizou-se de um lubrificante parafínico para garantir a vedação das conexões e manutenção da pressão. Dois termopares foram dispostos no balão de destilação e na base da banda giratória, respectivamente, para monitorar as temperaturas da amostra destilada e do vapor produzido.

A temperatura na seção de condensação foi mantida em torno de 5 °C através de um banho termostático empregando água como fluido térmico. Houve aumento dessa temperatura somente nos casos em que se notou considerável aumento da viscosidade do condensado. A razão de refluxo foi mantida em 5:1, de forma que a vazão de saída estivesse em torno de 1 gota por segundo, a fim de obter-se o melhor fracionamento possível. As frações foram coletadas em 4 frascos graduados e o volume de destilado recuperado foi registrado em função do tempo. Todas as perdas foram registradas e inseridas no cálculo do rendimento da destilação.

O resíduo de vácuo foi encaminhado para caracterização SARA. As frações destiladas foram armazenadas em frascos vedados e protegidos da luz em refrigerador com fins de evitar degradação. Tanto as frações destiladas quanto as frações SARA foram caracterizadas quanto a densidade e massa molecular, conforme descrito na seção a seguir.

### **3.3 Determinação de propriedades físicas**

#### *3.3.1 Densidade*

Para determinação da densidade relativa, empregou-se o procedimento descrito na norma ASTM 5002 (2010). Utilizou-se de um densímetro Anton Paar, modelo DMA 4500, o qual fornece repetibilidade de  $\pm 0,00001 \text{ g/cm}^3$  e exatidão de  $\pm 0,00005 \text{ g/cm}^3$ . Esse equipamento funciona através do princípio de oscilação de tubo em U.

As densidades dos petróleos crus, das frações voláteis, dos saturados e aromáticos foram medidas diretamente. Já as resinas e asfaltenos, frações de difícil manuseio devido à alta viscosidade em que se encontram à temperatura ambiente, tiveram suas densidades determinadas indiretamente por meio de soluções das referidas frações em tolueno. As frações foram dissolvidas a concentrações variando entre 0,01 e

60 g/L, utilizando-se de banho ultrassônico à temperatura ambiente. Todas as medidas de densidade foram realizadas à temperatura de 20 °C.

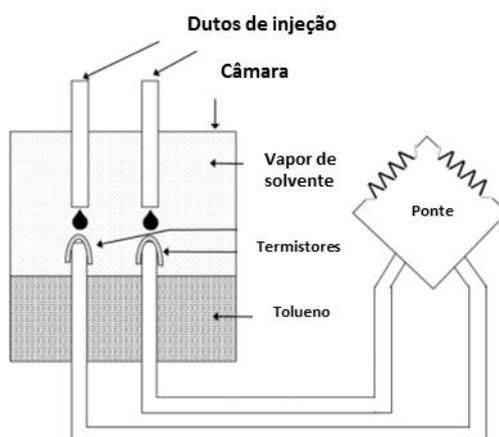
A densidade de resinas e asfaltenos foram então determinadas através de uma lei de mistura para soluções regulares, a qual é dada pela Equação 2. Nessa equação, as variáveis  $\rho_{mistura}$ ,  $\rho_1$  e  $\rho_2$  são a densidade da mistura, do solvente (tolueno) e do soluto (resinas ou asfaltenos), respectivamente. Já  $w_1$  e  $w_2$  são as frações mássicas do solvente e do soluto na mistura. Considerou-se não haver volume em excesso, conforme relatado por POWERS (2014).

$$\frac{1}{\rho_{mistura}} = \frac{w_1}{\rho_1} + \frac{w_2}{\rho_2} \quad \text{Equação 2}$$

### 3.3.2 Massa molecular

Utilizou-se de um osmômetro de pressão de vapor UIC® modelo Júpiter 833 para determinação da massa molecular. Essas medidas foram feitas a temperatura de 50 °C. Para tal, dissolveu-se a fração a ser analisada em tolueno a distintas concentrações (0,5 a 60 g/L), pré-determinadas de acordo com a classificação química da fração.

Como pode ser notado na Figura 11, o instrumento é equipado com dois termistores localizados em uma câmara fechada e saturada com vapor de solvente puro. A técnica de osmometria baseia-se na diferença de pressão de vapor entre determinado solvente puro e a solução do analito nesse mesmo solvente registrada por tais termistores.



**Figura 11:** Diagrama de funcionamento do osmômetro de pressão de vapor.

Duas seringas foram utilizadas para injetar pequenos volumes do solvente e da solução nos termistores. A diferença na composição em cada termistor gera uma mudança local de temperatura e, conseqüentemente, provoca uma diferença de potencial ( $\Delta E$ ), a qual é informada pelo equipamento e registrada. A massa molecular do soluto é então relacionada a  $\Delta E$ , como mostra a Equação 3:

$$\frac{\Delta E}{C_2} = K_{vpo} \left( \frac{1}{MW_1} + A_1 C_2 + A_2 C_2^2 \right) \quad \text{Equação 3}$$

onde  $\Delta E$  é a diferença de potencial entre os dois termistores;  $C_2$  é a concentração do soluto (g/L);  $K_{vpo}$  é a constante relativa ao instrumento; e  $A_1$  e  $A_2$  são constantes de não-idealidade. O termo quadrático da equação se torna negligível para baixas concentrações de soluto. Então a Equação 3 reduz-se à Equação 4:

$$\frac{\Delta E}{C_2} = K_{vpo} \left( \frac{1}{MW_1} + A_1 C_2 \right) \quad \text{Equação 4}$$

A Equação 4 é utilizada no procedimento de calibração e validação da constante do equipamento ( $K_{vpo}$ ). Já para soluções ideais, as duas constantes de não-idealidade são zeradas e então a massa molecular é calculada através da Equação 5.

$$MW_2 = \frac{K_{vpo} C_2}{\Delta E} \quad \text{Equação 5}$$

A Equação 5 foi aplicada para determinação da massa molecular de todas as frações analisadas neste trabalho. Isso foi feito baseado nas constatações feitas por (BARRERA, 2012; OKAFOR, 2014; POWERS, 2014). Segundo esses autores, soluções das frações de aromáticos ou resinas em solvente aromático tal qual tolueno formam soluções próximas da idealidade. Ao mesmo tempo, constatou-se que um valor diferente de 0 para a constante de não-idealidade resultou em valores de massa molecular irreais para asfaltenos. Por outro lado, resultados consistentes foram obtidos para os asfaltenos quando usada a Equação 5. Dessa forma, induz-se que os asfaltenos formam solução regular quando dissolvidos em tolueno. Portanto, utilizou-se também da Equação 5 para calcular a massa molecular dos asfaltenos neste trabalho.

Vale observar que a osmometria de vapor é altamente dependente da pressão atmosférica. Assim, variações climáticas podem causar mudanças nas leituras observadas. Logo, tomou-se o cuidado de desenvolver as análises em dias nos quais as

condições climáticas eram semelhantes, o que tornou o procedimento bastante moroso. Ao mesmo tempo, pequenas flutuações na temperatura e pressão observadas no laboratório causaram pequenas variações na leitura. A fim de eliminar a influência de tais variações nos resultados da análise, pelo menos 5 leituras foram feitas para cada condição. Da mesma forma, cada medida de massa molecular foi feita em duplicata a fim de confirmar a repetibilidade.

### 3.4 Predição da estabilidade dos asfaltenos

Várias técnicas são atualmente utilizadas com o intuito de prever o potencial de ocorrência de precipitação de asfaltenos em determinado óleo. Muitas dentre elas demandam a titulação com n-alcenos. Por outro lado, há também aquelas que são baseadas na caracterização SARA dos óleos (GUZMÁN *et al.*, 2017). Dentre estas, duas foram selecionadas e tiveram sua eficiência de predição testadas neste trabalho. As metodologias utilizadas serão apresentadas a seguir.

#### 3.4.1 Índice de instabilidade coloidal (IIC)

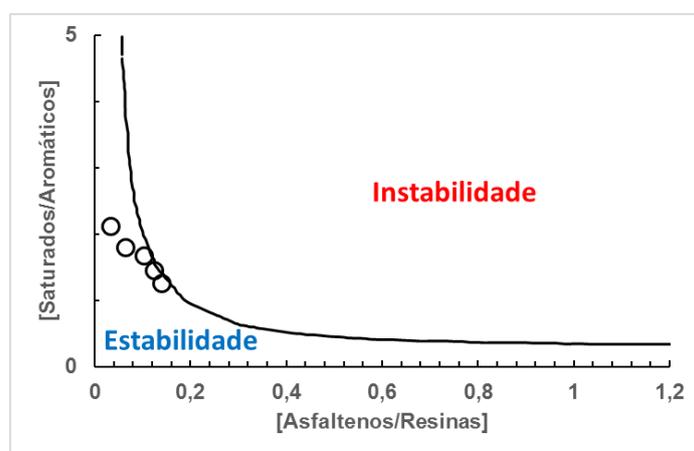
O IIC expressa a estabilidade de petróleo através da sua composição química. Ele considera que o óleo é uma solução coloidal formada por quatro frações, as quais são saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. Esse índice foi inicialmente proposto por GASTEL (1971) *apud* ASOMANING (2003). Posteriormente, STARK e ASOMANING (2003) correlacionaram o IIC com a taxa de incrustação provocada pela instabilidade de misturas de petróleo pesado e óleo combustível.

A determinação do IIC consiste na razão entre a soma dos teores em percentual de saturados e asfaltenos com a soma de resinas e aromáticos de óleos puros ou suas misturas, conforme apresenta a Equação 6. Evidências empíricas têm mostrado que índices maiores que 0,9 indicam alta instabilidade dos asfaltenos no óleo. Por outro lado, índices menores que 0,7 denotam estabilidade asfáltica. Já valores entre 0,7 e 0,9 caem em uma região de incerteza.

$$IIC = \frac{(\text{saturados} + \text{asfaltenos})}{(\text{resinas} + \text{aromáticos})} \quad \text{Equação 6}$$

#### 3.4.2 Diagrama de Stankiewicz

O diagrama proposto por STANKIEWICZ *et al.* (2002) *apud* YONEBAYASHI *et al.* (2011) é também uma metodologia de predição da estabilidade potencial de asfaltenos em petróleo baseada na composição SARA. Como mostra a Figura 12, ela consiste em um diagrama que relaciona as razões saturados/aromáticos *versus* asfaltenos/resinas. O autor baseou-se em suas observações de campo e experiência operacional para traçar uma curva que define as zonas composicionais de estabilidade e instabilidade dos asfaltenos petróleo.



**Figura 12:** Diagrama de *Stankiewicz* típico para predição da estabilidade de asfaltenos de petróleos distintos. ○ localização de cada petróleo em função de sua composição SARA na região de estabilidade de asfaltenos.

### 3.5 Determinação de ponto de floculação dos asfaltenos

As medidas de ponto de floculação dos asfaltenos foram realizadas por meio de três metodologias. A primeira consistiu da microscopia ótica, técnica comumente usada para detecção da precipitação de asfaltenos e utilizada como referência nesta tese. As medidas via espectroscopia de infravermelho próximo foram realizadas através de um espectrofotômetro NIR com sonda de transfectância. Por fim, empregou-se um espectrofotômetro MIR com sonda de reflectância total atenuada em um único teste, de forma a sugerir a aplicabilidade desta técnica em estudos futuros que tratem da estabilidade de asfaltenos em petróleo.

A Tabela 2 apresenta os parâmetros experimentais dos testes, que foram realizados em duplicata. Tais parâmetros foram determinados de modo a reproduzir as

condições termodinâmicas do processo de dessalgação, de acordo com FAHIM *et al.* (2012). As seções a seguir apresentam a metodologia empregada para o uso de cada técnica.

**Tabela 2:** Condições experimentais dos testes de detecção do ponto de floculação de asfaltenos monitorados via microscopia, NIR e MIR.

Teste	Técnica de detecção de asfaltenos	Taxa de adição de n-heptano (mL.min <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	Pressão (Bar)
BR1-A	NIR	0,5	25	10
BR1-B	NIR	1	25	10
BR1-C	NIR	2	25	10
BR1-D	NIR	4	25	10
BR1-E	NIR/MIR	2	25	1
BR1-F	NIR	2	25	5
BR1-G	NIR	2	25	10
BR1-H	NIR	2	25	20
BR1-I	NIR	2	60	10
BR1-J	microscopia	-----	25	-----
BR2-A	microscopia	-----	25	-----
BR2-B	NIR	2	25	1
BR2-C	NIR	2	25	5
BR2-D	NIR	2	25	10
BR2-E	NIR	2	25	20
BR2-F	NIR	2	40	5
BR2-G	NIR	2	40	20
BR2-H	NIR	2	60	5

Continuação				
Teste	Técnica de detecção de asfaltenos	Taxa de adição de n-heptano (mL.min <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	Pressão (Bar)
BR2-I	NIR	2	60	20
BR2-J	NIR	2	25	10
BR3-A	NIR	2	60	10
BR3-B	microscopia	-----	25	-----
BR1-BR2-A	NIR	2	60	10
BR1-BR2-B	microscopia	-----	25	-----
BR2-BR3-A	NIR	2	60	10
BR2-BR3-B	microscopia	-----	25	-----
BR1-BR3-A	NIR	2	60	10
BR1-BR3-B	microscopia	-----	25	-----
BR1-BR2-BR3-A	NIR	2	60	10
BR1-BR2-BR3-B	microscopia	-----	25	-----

### 3.5.1 Microscopia ótica

A microscopia ótica foi utilizada como técnica de referência. Uma vez que ela figura como uma metodologia bem estabelecida, foi então empregada para confirmar as medidas de ponto de floculação de asfaltenos obtidas via espectroscopia de infravermelho. Para tal, cerca de 2 gramas de cada óleo foram dispostos em um frasco. Em seguida, diferentes volumes conhecidos do agente floculante (n-heptano) foram adicionados e vigorosamente misturados. As soluções foram então dispostas em repouso por 20 minutos em temperatura ambiente e analisadas.

Um microscópio óptico invertido, modelo Axiovert 40 MAT (Carl Zeiss), foi empregado para essas análises. Ele é equipado com uma câmera de vídeo tipo CCD, que permitiu a aquisição e processamento de imagens das soluções. Um microcomputador

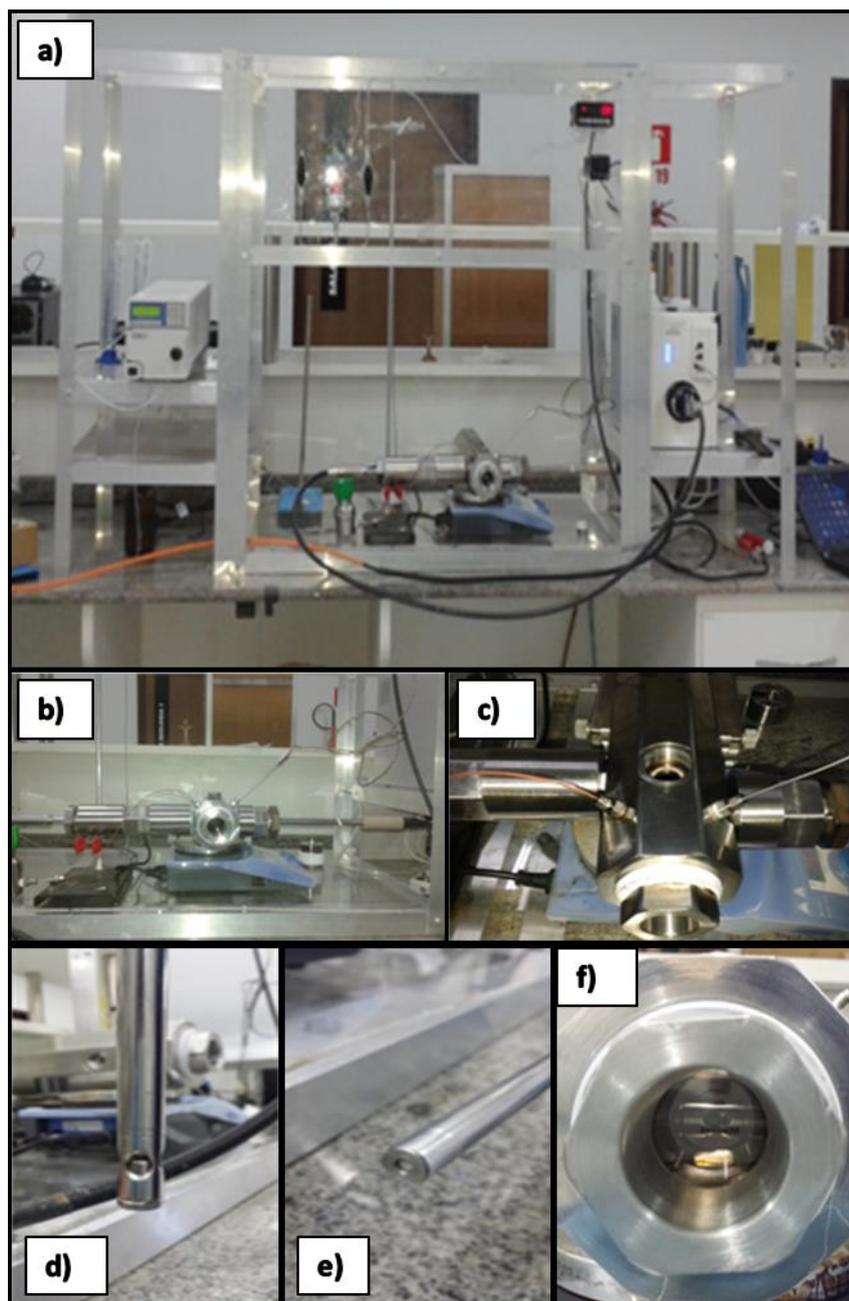
equipado com o *software* Axio Vision (versão 4.7.2) foi utilizado para captura e processamento das imagens.

Algumas lâminas foram preparadas por meio de gotejamento das soluções petróleo/n-heptano e examinadas. Através da análise das imagens obtidas foi possível detectar a presença dos agregados de asfalteno. Conforme sugerido pela literatura, o ponto de aparecimento do primeiro agregado foi definido como o ponto de floculação, o qual foi relacionado com a concentração de n-heptano na respectiva solução analisada (MARCZAK *et al.*, 2007; MAQBOOL *et al.*, 2011).

### 3.5.2 Espectroscopia de infravermelho

Para essa etapa projetou-se uma célula de volume variável com volume interno de 250 cm<sup>3</sup>. Essa unidade, inexistente nos relatos feitos até então na literatura, foi construída a fim de simular as condições de pressão e temperatura verificadas na dessalgadora das plantas de refino. Segundo FAHIM *et al.* (2012), a temperatura deve ser mantida entre 50 e 55 °C e a pressão entre 3 e 18 Bar a fim de reduzir a viscosidade do óleo, assim como evitar a perda de voláteis, respectivamente. A Figura 13 a) apresenta uma visão geral de toda a unidade.

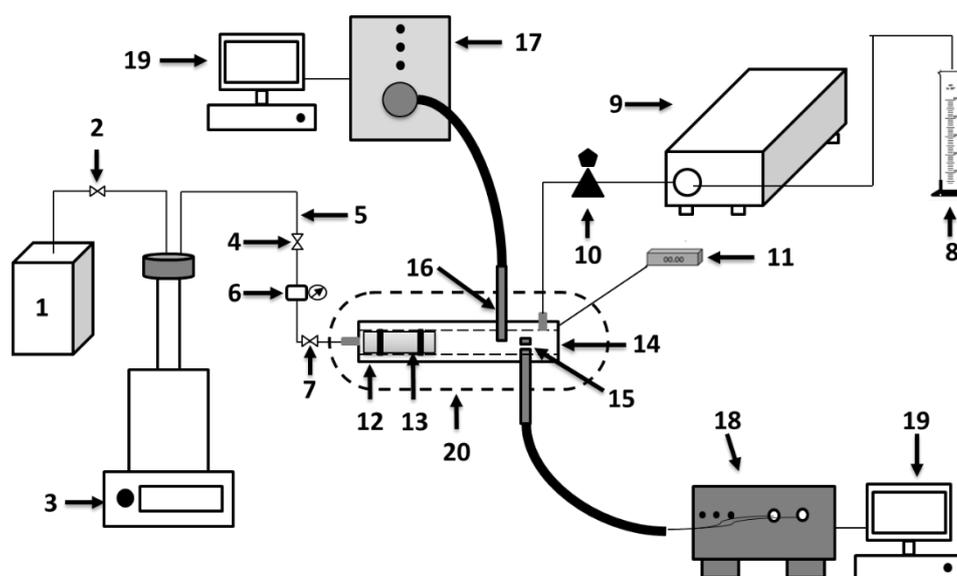
A célula foi equipada com uma janela frontal de safira, o que permitiu a verificação da homogeneidade do sistema a olho nu, como pode ser verificado na Figura 13 f). Tal homogeneidade foi promovida por agitação magnética. Além disso, duas aberturas laterais geometricamente opostas (Figura 13 b) e c)) permitiram a inserção de duas sondas paralelamente. Dessa forma, tornou-se possível a análise do sistema por meio de duas técnicas espectroscópicas distintas, concomitantemente. Vale ressaltar que não há interação entre as diferentes fontes de radiação infravermelho emitidas pelas sondas utilizadas. Essa configuração permite ainda a utilização de diferentes tipos de sonda (reflectância, transflectância, transmitância ou fluorescência) para uma mesma técnica espectroscópica no caso de eventuais medidas de comparação.



**Figura 13:** Vistas da unidade experimental utilizada para detecção do ponto de flocculação de asfaltenos via espectroscopia NIR e MIR simulando as condições do processo de dessalgação. a) vista frontal da unidade experimental; b) vista frontal da unidade com destaque para as sondas conectadas; c) vista superior da célula de equilíbrio com destaque para os suportes de conexão das sondas e pontos de conexão do termopar e do tubo de adição de solventes; d) sonda de transflectância utilizada para aquisição de espectros NIR; e) sonda de reflectância total atenuada para aquisição de espectros MIR; f) janela de safira frontal.

O ponto de inserção do sensor de temperatura, assim como o ponto de adição do agente floculante, foram localizados na parte superior da célula, entre a janela de safira

e os pontos de inserção das sondas, como mostra a Figura 13 c). A adição do agente floculante foi promovida por uma bomba de deslocamento positivo modelo PU-2080 Plus (Jasco), a qual permitia uma taxa de fluxo entre 10  $\mu\text{L}$  e 10 mL/min. Tomou-se o cuidado de manter a pressão de fluxo cerca de 1 Bar acima da pressão interna da célula de maneira a garantir o gradiente de pressão necessário à manutenção do fluxo. A Figura 14 apresenta um diagrama esquemático do aparato experimental.



**Figura 14:** Diagrama esquemático da unidade experimental desenvolvida para detecção do ponto de floculação de asfaltenos via espectroscopia NIR e MIR simulando as condições do processo de dessalgação. 1: reservatório de fluido pneumático; 2, 4 e 7: válvulas tipo agulha; 3: bomba tipo seringa; 5: tubulações de aço inox; 6: transdutor de pressão; 8: reservatório de agente floculante; 9: bomba de deslocamento positivo; 10: válvula tipo *backpressure*; 11: termopar; 12: célula de volume variável; 13: pistão móvel; 14: janela de safira para visualização; 15: detalhe do caminho óptico da sonda de transfectância utilizada para espectroscopia NIR; 16: sonda de reflectância total atenuada para espectroscopia MIR; 17: espectrofotômetro MIR; 18: espectrofotômetro NIR; 19: computador; 20: camisa de aquecimento.

Um pistão interno (Figura 12.12) foi utilizado para aumentar e manter a pressão constante. Utilizou-se de etanol como fluido pneumático para movimentação e sustentação da posição do pistão com o auxílio de uma bomba tipo seringa modelo ISCO 500D (Teledyne). Para monitorar a pressão, utilizou-se de um transdutor (tipo volume zero – Huba 691) localizado entre a bomba tipo seringa e o pistão.

Como também mostra a Figura 14, válvulas tipo esfera foram dispostas como meio de isolar as linhas de fluxo entre o reservatório de fluido pneumático da bomba tipo seringa e o pistão interno. O isolamento da bomba de deslocamento positivo em relação ao interior da célula foi garantido por meio de uma válvula tipo *back-pressure* (Swagelok, 50-6000 psig).

Inicialmente, definiu-se uma estratégia metodológica para vias de comparação com os resultados obtidos por meio de microscopia óptica, assim permitindo a validação da unidade experimental. Para esta etapa, as medidas de ponto de floculação foram realizadas a temperatura e pressão ambiente. Cerca de 100 g do óleo pré-homogeneizado foi adicionado no vaso pela abertura superior apresentada na Figura 14 d) e mantido sob constante agitação através de barra magnética. Tal abertura foi mantida em contato com a pressão atmosférica. O agente floculante foi então gradualmente adicionado a uma taxa de 2 mL/min.

Para os experimentos com variação de pressão, movimentou-se o pistão para o interior da célula imediatamente após a adição da amostra de óleo, de forma que todo o ar fosse expulso. Em seguida, a abertura superior foi fechada. Continuou-se então com a movimentação do pistão até que a pressão desejada fosse atingida. A estanqueidade de todas as conexões foi verificada e procedeu-se com a adição do agente floculante.

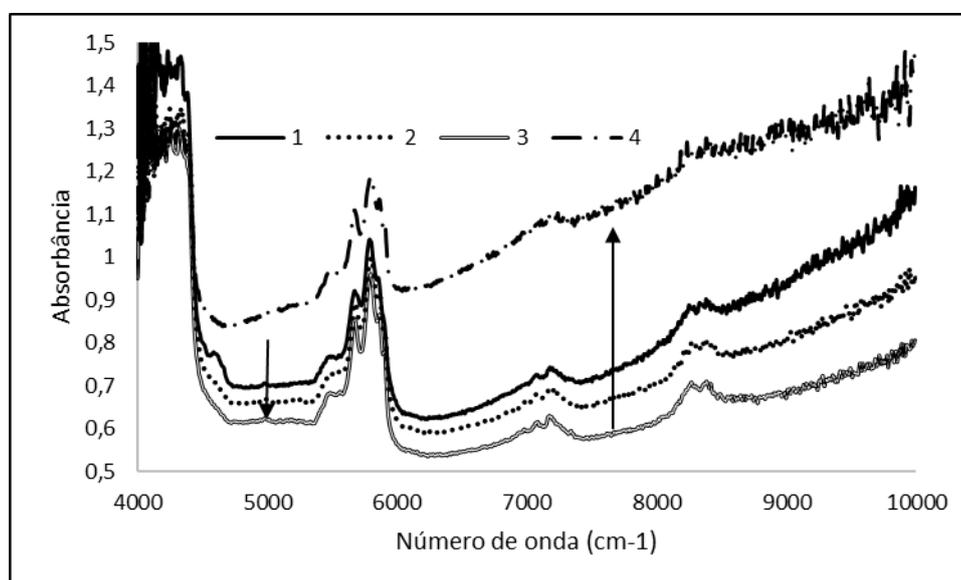
A floculação dos asfaltenos foi continuamente monitorada através de uma sonda de transfectância NIR com caminho ótico de 2 mm. Ela foi conectada ao espectrofotômetro por meio de um cabo de fibra ótica. O espectrofotômetro NIR com transformada de Fourier modelo FTLA-2000-160D (ABB Bomem) foi utilizado para as análises, operando no modo de absorbância. Esse equipamento opera através de varredura contínua do interferômetro de Michelson. Por sua vez, o espectrofotômetro foi conectado a um computador.

A sonda de transfectância opera através da relação entre a quantidade de luz emitida pelo espectrofotômetro e transmitida/refletida pela solução analisada. A sonda de transmitância, por sua vez, opera medindo apenas a quantidade de luz transmitida enquanto que a sonda de reflectância detecta a luz refletida pelo material.

Os espectros coletados consistiam de uma média de 16 espectros obtidos durante um intervalo de 25 segundos. O equipamento operou na região espectral

compreendida entre  $10000$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$  ( $1000$ - $2500\text{ nm}$ ). Entretanto, somente a região espectral entre  $8500$  e  $4500\text{ cm}^{-1}$  foi empregada nas análises a fim de eliminar a influência de ruídos nos resultados. Utilizou-se do *software* GRAMS<sup>®</sup> (Thermo Scientific) para compilar os dados espectrais.

O ponto de floculação dos asfaltenos foi detectado através da leitura de variações nos espectros NIR. Sabe-se que uma clara mudança na linha base é provocada pela variação de concentração de n-heptano no sistema, como mostrado na Figura 3, reproduzida novamente abaixo. Em geral, há uma redução da absorbância e consequente decréscimo da linha base provocado pela diluição da amostra analisada, a qual é promovida pela adição de agente floculante.



**Figura 3:** Espectros NIR de mistura petróleo + n-heptano a variadas razões solvente/óleo.

Conforme a adição de n-heptano continua, as primeiras partículas de asfalto começam a precipitar do óleo, causando um aumento de absorbância da radiação infravermelho emitida. Isso é resultado do espalhamento de luz promovido pelas partículas de asfalto precipitadas. Nesse momento, haverá então um “ponto de viragem” da linha base. Esse ponto é então considerado como o ponto de floculação, como relatado por FOSSEN *et al.* (2011).

A partir do ponto detectado, o parâmetro de solubilidade dos asfaltenos foi calculado conforme a Equação 7, onde  $\delta_{mix}$  é o parâmetro de solubilidade da mistura;

$\delta_{\text{óleo}}$  e  $\delta_{\text{heptano}}$  são o parâmetro de solubilidade do óleo e do n-heptano, respectivamente; e  $\Phi_{\text{óleo}}$  e  $\Phi_{\text{heptano}}$  são a fração volumétrica de óleo e n-heptano.

$$\delta_{\text{mix}} = \Phi_{\text{óleo}}\delta_{\text{óleo}} + \Phi_{\text{heptano}}\delta_{\text{heptano}} \quad \text{Equação 7}$$

Algumas vezes o exato “ponto de viragem” não é facilmente detectado. Assim, surge a demanda pelo uso de ferramentas quimiométricas para interpretação dos dados espectrais. As ferramentas utilizadas neste trabalho serão apresentadas na Seção 3.5.4.

### 3.5.3 Espectroscopia de infravermelho médio – MIR

Utilizou-se também de um espectrofotômetro de infravermelho médio para detecção do ponto de floculação de asfaltenos em condições ambiente de temperatura e de pressão. Foi empregado neste caso o dispositivo ReactIR<sup>®</sup> da Mettler-Toledo, que opera com sonda de reflectância total atenuada (*attenuated total reflectance* – ATR). A sonda foi acoplada em uma das aberturas laterais da célula de volume variável apresentada na Figura 13. O experimento realizado foi monitorado simultaneamente pelos espectrômetros NIR e MIR.

As sondas de ATR são baseadas no princípio da Lei de Snell, na qual cada reflexão da radiação eletromagnética pelo material analisado consiste em um ponto de interrogação (incógnita) na matriz desse mesmo material. Em cada ponto de interrogação, a radiação na região do infravermelho penetra na amostra a uma magnitude em torno de 2  $\mu\text{m}$ . Uma vez que através desse tipo de sonda a penetração da radiação se dá a uma distância tão pequena, bolhas e sólidos não afetam a medição, como pode ocorrer durante o uso de sondas de transfectância e reflectância. Logo, na maioria dos casos em que se aplica sondas de ATR, a espectroscopia de infravermelho não irá ser capaz de detectar os sólidos dispersos (LONG e DABROS, 2005). A detecção da precipitação dos asfaltenos nesse caso se dá através do monitoramento da composição do petróleo em fase líquida.

Em especial, o equipamento supracitado dispõe do algoritmo ConcIRT<sup>®</sup>. Este algoritmo é baseado na técnica quimiométrica de MCR, apresentada na Seção 3.5.4, e permite extrair os espectros dos componentes individuais da mistura analisada a partir

do seu espectro original. A consistência desta atribuição espectral é feita a partir da comparação dos espectros das substâncias puras com aqueles obtidos a partir do ConcIRT®.

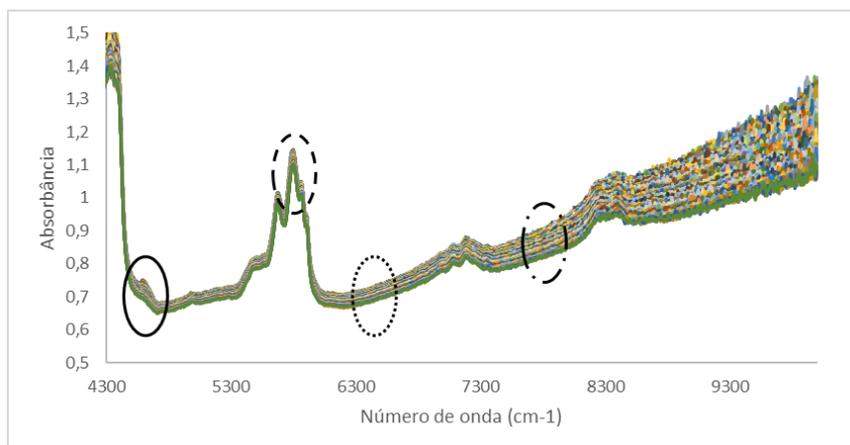
#### 3.5.4 Análises quimiométricas

A estratégia tipicamente utilizada para detectar precipitação de asfaltenos via espectroscopia de infravermelho consiste em selecionar um número de onda específico ( $6250\text{ cm}^{-1}$  ou  $1600\text{ nm}$ ) e acompanhar a variação da absorvância nesse ponto, como já mencionado. Entretanto, ela pode facilitar a ocorrência de algum erro na detecção do ponto de floculação. Isso porque há também relação entre o crescimento do tamanho de partícula e o aumento de absorvância em determinados comprimentos de onda.

Segundo OH *et al.* (2004), o aumento da linha base acontece para os menores comprimentos de onda durante o crescimento de partículas relativamente pequenas. Isso é então chamado de crescimento de partícula dependente do comprimento de onda. Por outro lado, a elevação da linha base em todo o espectro NIR é verificado quando partículas grandes de asfalto são formadas.

Nesse cenário, uma maneira alternativa de ler os dados espectrais é proposta por esse trabalho. A estratégia de leitura consiste em somar os valores de absorvância em todos os comprimentos de onda compreendidos entre  $4500\text{ cm}^{-1}$  ( $2200\text{ nm}$ ) e  $8500\text{ cm}^{-1}$  ( $1170\text{ nm}$ ). A soma é então plotada em relação à fração volumétrica de n-heptano. Essa estratégia resultará em uma clara detecção do ponto de viragem da linha base, assim facilitando a determinação do ponto de floculação dos asfaltenos. Um exemplo será apresentado na seção de resultados.

Uma segunda alternativa consistiu em calcular a razão das absorvâncias medidas em alguns números de onda específicos do espectro e a linha base. Assim, definiu-se alguns picos como respostas relativas à interação da radiação infravermelho com o óleo, asfalto e o heptano. Como mostra a Figura 15, o pico registrado no número de onda  $4600\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao óleo (círculo sólido);  $6250\text{ cm}^{-1}$  ao asfalto (círculo pontilhado);  $5800\text{ cm}^{-1}$  é relativo ao heptano (círculo tracejado); e, por fim, a linha base foi tomada na região de  $7900\text{ cm}^{-1}$  (círculo tracejado-pontilhado).



**Figura 15:** Espectros de infravermelho próximo de solução diluída de petróleo em n-heptano com destaque para os picos utilizados nos cálculos de razão de absorvância. A linha sólida destaca o pico do óleo; a linha tracejada corresponde ao n-heptano; linha pontilhada é relativa ao asfalteno; e a linha tracejada-pontilhada evidencia a região tomada para leitura da variação da linha base.

Dois maneiras de calcular a razão de absorvâncias foram utilizadas. A primeira consistiu em relacionar o pico relativo ao óleo com o pico relativo ao asfalteno, normalizando-os com relação à linha base (Equação 8). A segunda, por sua vez, relacionou o pico dos asfaltenos com o do n-heptano, como mostra a Equação 9.

$$Razão_{Abs} = \frac{Abs_{\text{óleo}} - Abs_{\text{linha base}}}{Abs_{\text{asfalteno}} - Abs_{\text{linha base}}} \quad \text{Equação 8}$$

$$Razão_{Abs} = \frac{Abs_{\text{asfalteno}} - Abs_{\text{linha base}}}{Abs_{\text{n-heptano}} - Abs_{\text{linha base}}} \quad \text{Equação 9}$$

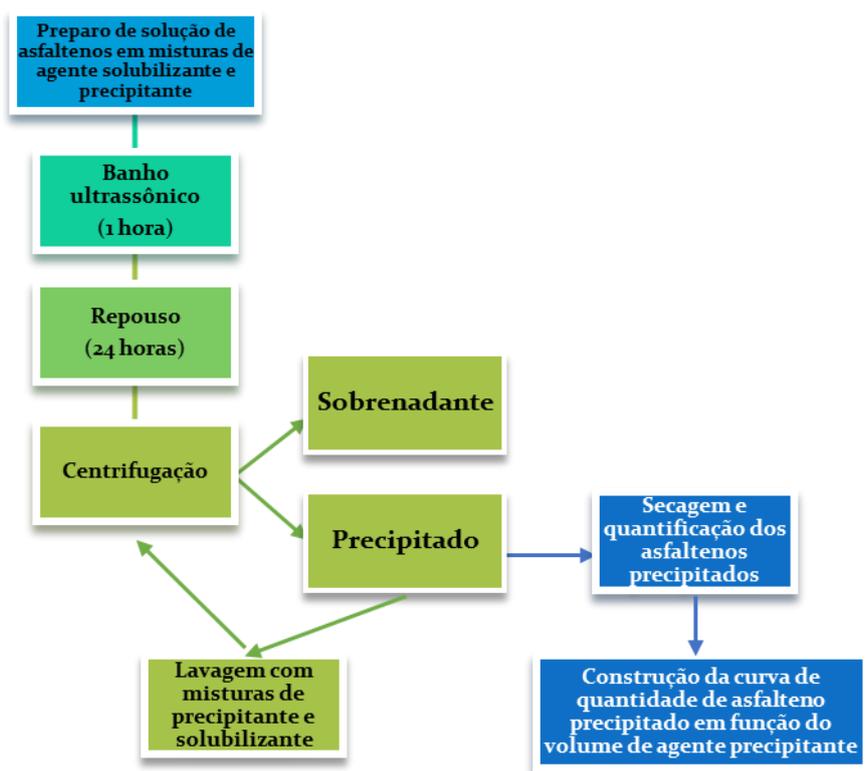
As análises PCA e MCR foram desenvolvidas utilizando-se do *software* Unscrambler X<sup>®</sup> (CAMO<sup>®</sup>) versão 10.4. Para ambos os tratamentos selecionou-se a região espectral isenta de ruídos, excluindo-se as extremidades, como já mencionado. No caso do PCA, os parâmetros de entrada do modelo consistiram em não utilizar a normalização dos dados em relação a média das medidas de absorvância assim como não utilizar a identificação de *outliers*. Delimitou-se apenas o número de componentes principais (PC) para um máximo de 3, uma vez que a variância total explicada tendia a 100 % com 3 PCs.

Os dados foram analisados pelo PCA sem qualquer pré-tratamento. A validação cruzada foi aplicada pelo modelo, o qual foi calculado através do algoritmo *SVD (Singular Value Decomposition)*. As condições de contorno do modelo foram de 0,5 para a razão entre a variação residual calibrada e validada; 0,75 para a razão entre a variação residual validada e calibrada; e 6 para o limite de aumento da variação residual.

Para o MCR, foi utilizado o algoritmo ALS – *Singular Value Decomposition*. Além disso, aplicou-se as condicionantes de unimodalidade e não-negatividade dos perfis de concentração. O nível de sensibilidade do modelo foi mantido em 100, enquanto que o número máximo de iterações foi de 150.

### **3.6 Curvas de solubilidade**

Com o intuito de calcular o parâmetro de solubilidade (PS) de cada fração obtida do petróleo, o qual foi utilizado na etapa de modelagem, construiu-se curvas de solubilidade de asfalto em tais frações, como mostra o diagrama esquemático apresentado na Figura 16. Nessas curvas o soluto consistiu da fração asfáltica isenta de sólidos. O solvente, por sua vez, consistiu de uma mistura com proporções variadas de agente precipitante e agente solubilizante, dos quais o parâmetro de solubilidade já era conhecido. Assim, conhecendo-se os parâmetros de solubilidade de dois componentes da solução, tornou-se possível determinar o parâmetro do terceiro componente. A metodologia para tal está descrita a seguir.



**Figura 16:** Diagrama esquemático da metodologia de construção da curva de solubilidade dos asfaltenos.

### 3.6.1 Solubilidade dos asfaltenos em *n*-heptano/tolueno

A curva de solubilidade dos asfaltenos foi construída utilizando-se de concentração constante (10 g/L) de asfalto em solução. Tal concentração foi definida através de orientações disponíveis na literatura (Powers *et al.*, 2016). Como solvente utilizou-se a mistura de heptano e tolueno (heptol) como agentes precipitante e solubilizante, respectivamente. Várias amostras foram preparadas em frascos com capacidade volumétrica de 15 mL, variando-se a proporção mássica heptano-tolueno de 0,2 a 0,9.

As amostras foram submetidas a banho ultrassônico à temperatura ambiente durante 25 minutos ou até completa dissolução. Tomou-se o cuidado de vedar os frascos a fim de evitar perda do solvente por evaporação, a qual foi monitorada através do registro de variação de massa da solução. Após dissolução, manteve-se as soluções em repouso por 24 horas.

Em seguida, procedeu-se com a centrifugação em velocidade de 4000 rpm (1800 RCF) a temperatura ambiente. O sobrenadante foi então decantado e o precipitado foi lavado com heptol em proporção semelhante àquela na qual a solução foi preparada. Repetiu-se as etapas de centrifugação e lavagem até que o sobrenadante estivesse sem cor. Evaporou-se o solvente residual em estufa a vácuo na temperatura de 80 °C. A quantidade de asfaltenos precipitada foi calculada via gravimetria através da razão entre a massa precipitada e a massa inicial de asfaltenos. A curva de solubilidade foi construída através da quantidade de precipitado obtido em função do teor de agente precipitante utilizado.

### *3.6.2 Solubilidade de Saturados e Aromáticos*

Uma vez conhecida a solubilidade dos asfaltenos, construiu-se as curvas de solubilidade das frações saturados e aromáticos seguindo procedimento semelhante ao descrito no item 3.6.1, mas com algumas modificações. Nestes casos, os saturados foram utilizados como agente precipitante, demandando tolueno como seu respectivo agente solubilizante. Da mesma forma, n-heptano foi usado como agente precipitante nas soluções em que os aromáticos serviram de agente solubilizante. Assim, uma vez já determinado o parâmetro de solubilidade dos asfaltenos e conhecendo-se essa informação para os solventes puros (heptano e tolueno), pode-se determinar os parâmetros de solubilidade das frações saturados e aromáticos.

Devido à alta viscosidade dos aromáticos, notou-se uma grande dificuldade de solubilização dos asfaltenos. Para superar tal limitação, aqueceu-se inicialmente a fração aromática à temperatura de 80 °C. Pesou-se então a mistura asfaltenos-aromáticos em frascos, os quais foram submetidos a banho ultrassônico mantido a temperatura em torno de 90 °C até que se observasse a completa dissolução dos asfaltenos. Em seguida, adicionou-se o agente flocculante n-heptano, submetendo novamente as soluções a banho ultrassônico.

Já para os saturados, a solução foi preparada misturando-se asfalto, tolueno e fração saturados de uma única vez. Submeteu-se a mistura a banho ultrassônico a 90 °C até completa dissolução, também verificada visualmente. Monitorou-se a variação de massa a fim de detectar perdas por evaporação.

Ambas as soluções foram mantidas em repouso por 24 horas a temperatura ambiente e centrifugadas em seguida. O sobrenadante foi recuperado utilizando-se pipeta de Pasteur, assim evitando perdas do precipitado que poderia ocorrer na decantação comum. O precipitado das soluções de aromáticos foram lavados com mistura de heptano e tolueno na proporção de 9:1. Para as soluções de saturados utilizou-se de heptano puro como solvente de lavagem. A cada etapa de lavagem do precipitado, submeteu-se as amostras a banho ultrassônico durante 5 minutos, seguindo-se com nova centrifugação. Repetiu-se esse processo até que o sobrenadante estivesse límpido. Construiu-se então as curvas de solubilidade dos asfaltenos em misturas de tolueno/saturados e n-heptano/aromáticos.

### 3.7 Modelagem

Para a etapa de modelagem deste trabalho, utilizou-se de um modelo de soluções regulares modificado por POWERS *et al.* (2016), cujo algoritmo está apresentado na Figura 70 do Anexo A. Ele consiste em um refinamento e extensão do modelo aplicado por HIRSCHBERG *et al.* (1984). Foram incluídas as contribuições de entalpia propostas pela teoria de solubilidade dos asfaltenos de Scatchard-Hildebrand, assim como a contribuição entrópica das diferenças de tamanho molecular proposta por Flory-Huggins.

O modelo resume-se na Equação 10, a qual assume a ocorrência de um equilíbrio líquido-líquido entre as fases líquidas leve e pesada. Por fase pesada entende-se a fração do petróleo rica em asfaleno e que inclui somente resinas e asfaltenos. A fase leve, por sua vez, consiste em todos os outros componentes do petróleo.

$$K_i^{HL} = \frac{x_i^H}{x_i^L} = \frac{\gamma_i^L f_i^{oL}}{\gamma_i^H f_i^{oH}} \exp \left[ \int_0^P \frac{\Delta v_i}{RT} dP \right] \quad \text{Equação 10}$$

onde  $K$  é a constante de equilíbrio,  $x$  é a fração molar de cada componente nas fases,  $\gamma$  é o coeficiente de atividade,  $f$  é fugacidade,  $v$  é o volume molar,  $P$  é a pressão,  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  é a temperatura. Os índices  $i$  correspondem ao número do pseudocomponente;  $L$  e  $H$  dizem respeito às fases leve e pesada, respectivamente; e o índice  $o$  se refere à condição padrão.

Uma vez que o equilíbrio líquido-líquido é assumido neste trabalho como premissa para os asfaltenos, a razão de fugacidades e o termo exponencial são unitários. Assim, a Equação 10 reduz-se à razão entre os coeficientes de atividade ( $\gamma$ ) dos

componentes em equilíbrio. Os  $\gamma$ 's são calculados através da TSR com contribuições entrópicas como mostra a Equação 11,

$$\ln \gamma_i^L = \ln \frac{v_i^L}{v_m^L} + 1 - \frac{v_i^L}{v_m^L} + \frac{v_i^L}{RT} \sum_j^n \sum_k^n \phi_j \phi_k (D_{ij} - 0,5D_{jk}) \quad \text{Equação 11}$$

na qual  $m$  é a mistura e  $\Phi_i$  é a fração volumétrica definida, por sua vez, pelas Equações 12 e 13

$$\phi_i = \frac{x_i v_i}{\sum x_i v_i} \quad \text{Equação 12}$$

$$D_{jk} = (\delta_j - \delta_k)^2 + 2l_{jk} \delta_j \delta_k \quad \text{Equação 13}$$

onde  $\delta$  é o parâmetro de solubilidade e  $l_{jk}$  é o parâmetro de interação entre os dois componentes  $j$  e  $k$ . Na modificação utilizada neste trabalho assume-se que o parâmetro de interação é igual a 0. Assim, a Equação 11 reduz-se a Equação 14.

$$\ln \gamma_i^L = \ln \frac{v_i^L}{v_{mix}^L} + 1 - \frac{v_i^L}{v_{mix}^L} + \frac{v_i^L}{RT} (\delta_i - \delta_m)^2 \quad \text{Equação 14}$$

O parâmetro de solubilidade da mistura é então calculado de acordo com a Equação 15:

$$\delta_{mix} = \sum_i^m \phi_i \delta_i \quad \text{Equação 15}$$

Dessa maneira, a Equação 14 é substituída na Equação 10, assim resultando na Equação 16, que foi utilizada para calcular a constante de equilíbrio para cada pseudocomponente nas fases leve e pesada. Uma vez que essa constante foi calculada, os cálculos de equilíbrio foram realizados através de técnicas padrões de cálculo *flash*.

$$K_i^{HL} = \frac{x_i^H}{x_i^L} = \exp \left\{ \begin{array}{l} \frac{v_i^H}{v_{mix}^H} - \frac{v_i^L}{v_{mix}^L} + \ln \left( \frac{v_i^L}{v_{mix}^L} \right) - \ln \left( \frac{v_i^H}{v_{mix}^H} \right) \\ + \frac{v_i^L}{RT} (\delta_i^L - \delta_{mix}^L)^2 - \frac{v_i^H}{RT} (\delta_i^H - \delta_{mix}^H)^2 \end{array} \right\} \quad \text{Equação 16}$$

Para o cálculo *flash*, o petróleo foi dividido em pseudocomponentes os quais consistem das frações voláteis obtidas via destilação; das frações de saturados, aromáticos, resinas; e, dos asfaltenos. A estratégia utilizada partiu do cálculo de equilíbrio dos asfaltenos em heptol, progredindo assim para o cálculo do equilíbrio dos asfaltenos no petróleo. Os subitens a seguir apresentam tal estratégia.

### 3.7.1 Aplicação do modelo de soluções regulares modificado para asfaltenos em heptol

A densidade e massa molecular média dos asfaltenos foram determinados conforme descrito nas Seções 3.3.1 e 3.3.2. Entretanto, devido à grande polidispersividade dos agregados de asfalto, essas determinações não o representam fielmente em sua totalidade. Assim, dividiu-se os asfaltenos em 40 frações teóricas e utilizou-se da função Gama de densidade de probabilidade para correlacionar a massa molecular com a fração mássica cumulativa dos asfaltenos. A função está apresentada na Equação 17, onde  $MW_{mono}$  é a massa molecular do monômero,  $f(MW)$  é a frequência mássica da massa molecular dada e  $\alpha$  é o parâmetro que determina a forma da distribuição.

$$f(MW) = \frac{(MW - MW_{mono})^{\alpha-1}}{\beta^\alpha \Gamma(\alpha)} \exp\left(-\frac{MW - MW_{mono}}{\beta}\right) \quad \text{Equação 17}$$

O  $MW_{mono}$  consistiu da massa molecular determinada de acordo com o subitem 3.3.2, extrapolando-se para concentração de asfalto em tolueno tendendo a 0. O parâmetro  $\alpha$  foi mantido em 1 para todos os óleos. Já o parâmetro  $\beta$  é determinado pela Equação 18. Nesta equação,  $MW_{avg}$  é a massa molecular média dos agregados de asfalto, a qual foi determinada experimentalmente conforme já descrito. A  $MW_{avg}$  foi corrigida para temperatura desejada através da Equação 19, onde  $T$  é a temperatura em °C.

$$\beta = \frac{MW_{avg} - MW_{mono}}{\alpha} \quad \text{Equação 18}$$

$$MW_T = MW_{50^\circ C} \times \exp(0.0073 \times (50 - T))$$

### Equação 19

A distribuição de massa molecular foi discretizada em  $n$  frações de constante  $\Delta MW$ . A fração mássica de cada fração foi calculada de acordo com a Equação 20.

$$x_i = \frac{\int_{MW_i}^{MW_{i+1}} f(MW) dMW}{\int_{MW_1}^{MW_n} f(MW) dMW} \quad \text{Equação 20}$$

A distribuição de densidade foi determinada utilizando-se de uma correlação formulada por BARRERA *et al.* (2013). Tal correlação foi obtida através da relação de medidas de densidade de diferentes óleos e betumes com suas respectivas massas moleculares. Ela é apresentada através da Equação 21.

$$\rho = \rho_0 + \Delta\rho \left( 1 - \exp\left(\frac{MW_0 - MW}{a}\right) \right) \quad \text{Equação 21}$$

onde  $\rho_0$  (kg/m<sup>3</sup>) e  $MW_0$  são, respectivamente, a densidade e a menor massa molecular para um agregado de asfalteno. Já  $\Delta\rho$  é a diferença de densidade entre a menor e a maior massa molecular enquanto que  $a$  consiste em um parâmetro de ajuste. Parâmetros médios foram então calculados por POWERS *et al.* (2016) e propôs-se a seguinte correlação descrita pela Equação 22 para asfaltenos oriundos de óleos crus. Entretanto, para este trabalho, utilizou-se como densidade mínima e máxima os valores iguais a 1050 e 1350 kg/m<sup>3</sup>, respectivamente.

$$\rho_A = 1100 + 100 \left( 1 - \exp\left(-\frac{MW}{3850}\right) \right) \quad \text{Equação 22}$$

Após o cálculo da distribuição de massa molecular e densidade ajustadas em função da fração mássica de asfalteno precipitada em heptol a variadas razões heptano-tolueno, calculou-se o volume molar de cada fração asfáltênica. Para tal utilizou-se da Equação 23, apresentada a seguir, na qual  $v$  é o volume molar (cm<sup>3</sup>/mol),  $MW$  é a massa molecular (g/mol) e  $\rho$  é a densidade (kg/m<sup>3</sup>).

$$v = \frac{MW}{\rho} \times 1000 \quad \text{Equação 23}$$

O parâmetro de solubilidade dos asfaltenos, por sua vez, foi determinado através da Equação 24. Ela foi proposta por POWERS *et al.* (2016). Nessa equação,  $\delta$  é o parâmetro de solubilidade;  $w_A$  é a fração mássica cumulativa;  $\delta_{min}$  é o parâmetro de solubilidade mínimo;  $\Delta\delta$  é a diferença entre  $\delta$  e  $\delta_{min}$ ; e o expoente  $n$  determina a forma da distribuição.

$$\delta = \delta_{min} + \Delta\delta \times (w_A)^n \quad \text{Equação 24}$$

A equação de parâmetro de solubilidade proposta pode ser generalizada para óleos crus diversos desde que sejam utilizadas as constantes sugeridas por POWERS *et al.* (2016). Tais constantes consistem 20,15 Mpa<sup>0,5</sup> e 1,15 Mpa<sup>0,5</sup> para  $\delta_{min}$  e  $\Delta\delta$ , respectivamente. No caso de haver dados de precipitação de asfalto em heptol, o modelo é facilmente ajustado modificando-se  $\delta_{min}$  e/ou  $\Delta\delta$ .

### 3.7.2 Aplicação do modelo de soluções regulares modificado para asfaltenos em saturados e aromáticos

O parâmetro de solubilidade de asfaltenos foi determinado em heptol pelo motivo de já se conhecer, através da literatura, os parâmetros de solubilidade de n-heptano e tolueno. Assim, através da variação da solubilidade dos asfaltenos conforme modificada a fração mássica de n-heptano na solução asfalto-heptol, pode-se realizar tal determinação. Uma vez conhecidos os parâmetros de solubilidade de todos os componentes da mistura, substituiu-se então os agentes flocculante (n-heptano) ou solubilizante (tolueno) pela fração saturados ou aromáticos, respectivamente. A densidade dessas frações foi corrigida em relação a temperatura conforme as Equações 25 e 26 para saturados e aromáticos, respectivamente. Tais equações foram sugeridas por BARRERA *et al.* (2013).

$$\rho = -0,00064 \times T + 1.089536$$

**Equação 25**

$$\rho = -0,00059 \times T + 1.1777285$$

**Equação 26**

Dessa forma, seguindo-se a rotina já apresentada, manteve-se constante os parâmetros de solubilidade dos asfaltenos e do heptano. Por meio de iterações de ajuste da curva de solubilidade de asfaltenos na mistura saturados-tolueno, calculou-se o parâmetro de solubilidade dos saturados. Do mesmo modo, realizou-se com a mistura heptano-aromáticos.

### 3.7.3 Aplicação do modelo de soluções regulares modificado para o petróleo cru

Após determinadas as propriedades das frações asfalto, saturados e aromáticos, progrediu-se para aplicação do modelo para o óleo cru em sua composição integral. O primeiro passo consistiu da modelagem da precipitação de asfaltenos no resíduo de vácuo, assim desconsiderando a influência dos compostos voláteis.

Neste caso, considera-se na modelagem a influência das resinas no nível de estabilidade dos asfaltenos. Tal influência é considerada através da redução da massa molecular média dos asfaltenos. Estimou-se, então, o parâmetro de solubilidade das resinas através da mesma correlação utilizada para os asfaltenos (Equação 24). Para isso, assumiu-se que o pseudocomponente resina é um monômero de asfalto, carregando as suas propriedades de densidade e massa molecular e, conseqüentemente, volume molar. Uma vez reunidos o volume molar e parâmetro de solubilidade de cada pseudocomponente do resíduo (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos), procedeu-se então com o cálculo de equilíbrio.

No segundo passo para modelagem da precipitação de asfalto no óleo cru, considerou-se os voláteis extraídos via destilação como pseudocomponentes adicionais. Assim, os parâmetros massa molecular e densidade caracterizados para esses compostos foram incluídos no modelo. O parâmetro de solubilidade de tais compostos foi ajustado em relação a curva de solubilidade dos asfaltenos no óleo cru. A massa molar dos asfaltenos foi novamente reduzida ao considerar que o nível original de agregação destes compostos no óleo é menor quando comparado com o resíduo de vácuo ou asfalto precipitado via extração com n-heptano.

Enfim, o modelo foi aplicado para descrever a curva de precipitação dos asfaltenos nos óleos estudados em condições ambiente de temperatura (25 °C) e pressão (1 Bar). Posteriormente, variou-se tais condições de maneira a prever o ponto e a magnitude de precipitação dos asfaltenos durante o processo de dessalgação.

## Capítulo 4

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados obtidos e as constatações que foram feitas a partir deles. Ele traz uma evolução importante à ciência por utilizar pela primeira vez um espectrofotômetro de infravermelho médio para detecção de precipitação de asfaltenos. Ao mesmo tempo, contribui significativamente com a generalização da aplicação de um modelo de soluções regulares para predição do mesmo fenômeno em condições de dessalgação.

#### 4.1 Caracterização SARA e predição da estabilidade de asfaltenos

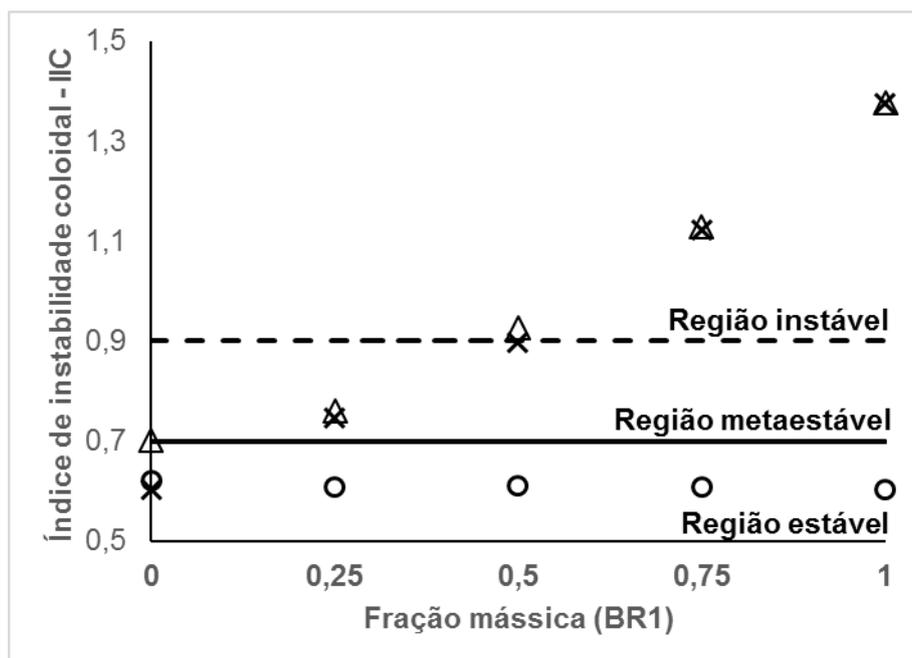
Os dados da caracterização SARA dos óleos estudados estão apresentados na Tabela 3. Foram estudados um óleo leve (BR1) e três óleos pesados (BR2, BR3 e BR4). Como pode-se notar, eles apresentam teores de asfalto variando de quase 0 a 11%. Vale destacar o elevado teor de saturados e baixo teor de resinas no óleo BR1, agentes precipitantes e solubilizantes naturais de asfalto, respectivamente. Baseando-se nesses dados, procedeu-se com o cálculo preditivo do potencial de estabilidade dos asfaltenos nos petróleos.

**Tabela 3:** Propriedades físico-químicas dos óleos estudados.

Óleo	°API	Composição SARA (%)				IIC	Stankiewicz	
		Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos		S/Ar	A/R
BR1	30,5	57,7	27,3	15,0	<0,5	1,37	2,11	0,03
BR2	20,3	31,6	34,2	28,2	6,0	0,60	0,92	0,21
BR3	14,2	27,2	28,9	32,8	11,2	0,62	0,94	0,34
BR4	13,5	37,1	29,7	29,1	4,1	0,70	1,24	0,14

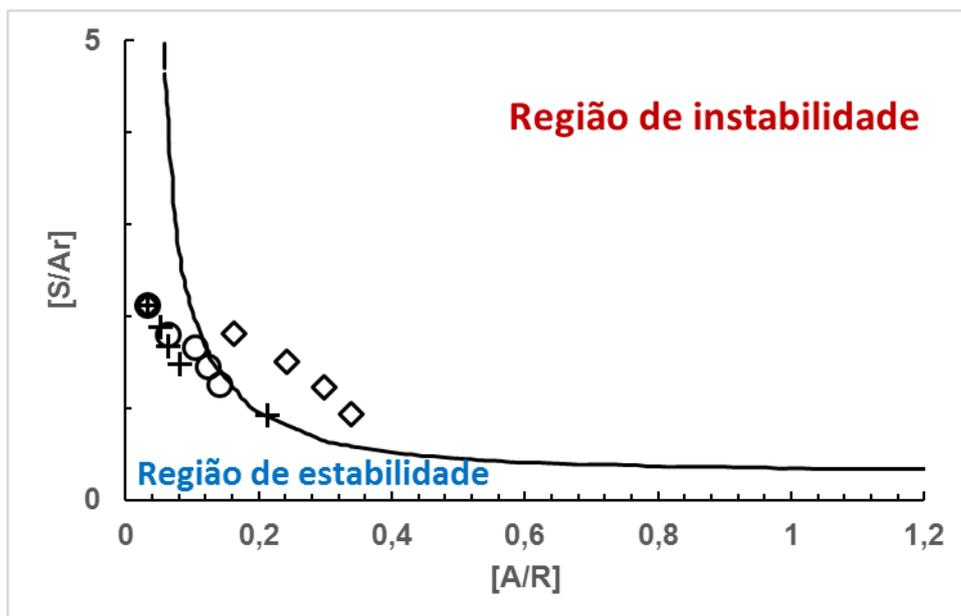
O diagrama apresentado na Figura 17 assim como os dados da Tabela 3 mostram o índice de estabilidade dos asfaltenos nos óleos puros estudados e suas misturas. Nota-se que os óleos BR2, BR3 e BR4 manteriam os asfaltenos estáveis em solução quando puros, de acordo com o índice de instabilidade coloidal proposto por ASOMANING (2003). Entretanto, tal estabilidade é linearmente reduzida conforme

esses óleos são virtualmente misturados com o óleo BR1. Assim, em uma mistura equivolúmica do óleo BR1 com qualquer um dos outros três óleos, os asfaltenos seriam retirados de uma região metaestável e inseridos em uma região de instabilidade. Nessa região, relativamente, há uma maior probabilidade de ocorrer precipitação.



**Figura 17:** Índice de estabilidade coloidal baseado em ASOMANING (2003). x – mistura binária dos óleos BR1 e BR2; Δ - mistura binária dos óleos BR1 e BR3; o - mistura binária dos óleos BR1 e BR4; linha tracejada – limite inferior da região de instabilidade dos asfaltenos; linha contínua – limite superior da região de estabilidade dos asfaltenos.

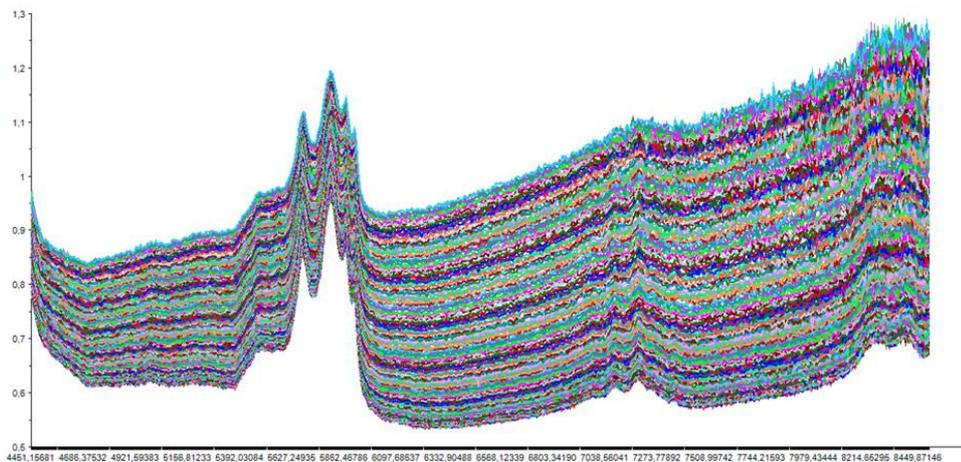
Quando mudou-se a perspectiva de análise do IIC dos asfaltenos nos óleos e suas misturas, verificou-se algumas discrepâncias entre os resultados obtidos através das metodologias propostas por ASOMANING (2003) e YONEBAYASHI *et al.* (2011). A Figura 18 juntamente com a Tabela 3 confirmam a estabilidade dos asfaltenos nos óleos BR2 e BR4 puros e a instabilidade nos óleos BR1 e BR3. Entretanto, elas incluem nessa região de estabilidade as misturas dos óleos BR1/BR2 e BR1/BR4 em todas as suas proporções. Por outro lado, ela indica que apenas a mistura BR1/BR3 é instável. Como será apresentado a seguir, as predições feitas tanto pelo ICC quanto pelo diagrama de Stankewics mostraram-se incoerentes com os dados obtidos experimentalmente neste trabalho para os óleos estudados.



**Figura 18:** Índice de estabilidade coloidal (diagrama de Stankewics) baseado em YONEBAYASHI *et al.* (2011). + – misturas binárias dos óleos BR1 e BR2 a variadas proporções do óleo BR1 (0-100 %);  $\diamond$  - misturas binárias dos óleos BR1 e BR3 a variadas proporções do óleo BR1 (0-100 %);  $\circ$  - misturas binárias dos óleos BR1 e BR4 a variadas proporções do óleo BR1 (0-100 %); linha contínua – limite da região de estabilidade dos asfaltenos.

#### 4.2 Ponto de floculação

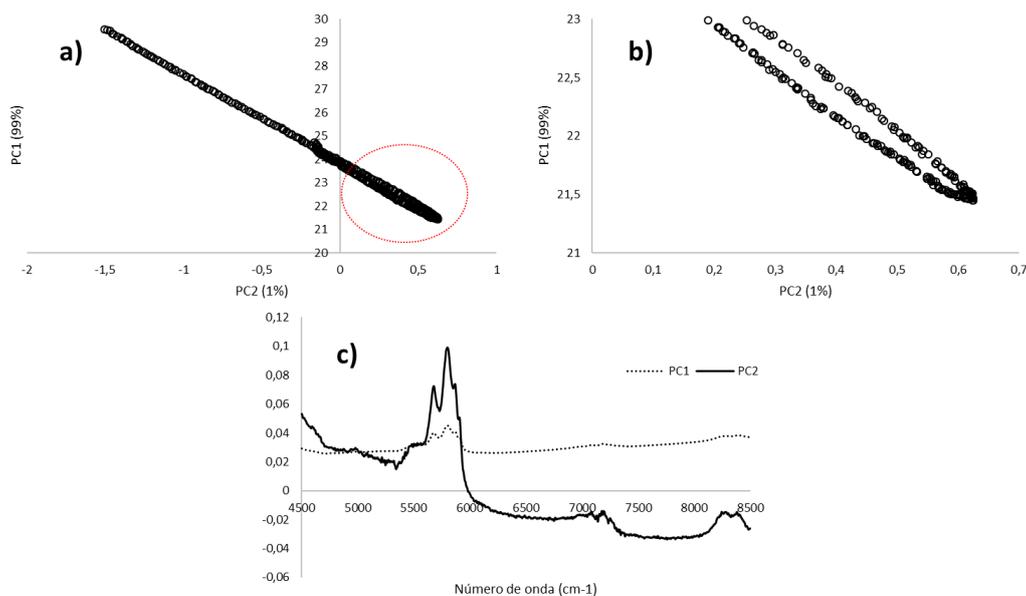
Os pacotes de dados espectrais obtidos durante a aplicação de espectroscopia de infravermelho em qualquer sistema dinâmico são comumente complexos. A grande densidade de dados gerados impossibilita a interpretação direta dos espectros, como pode ser confirmado analisando a Figura 19. Por esse motivo, os espectroscopistas têm aplicado algumas estratégias de modo a facilitar a leitura dos dados.



**Figura 19:** Conjunto de dados espectrais (NIR) obtidos durante ensaio de detecção de ponto de floculação de asfaltenos do óleo BR1 a pressão e temperatura ambiente e vazão de adição de n-heptano de 2 mL.min<sup>-1</sup>. Figura gerada pelo *software Grams*<sup>®</sup>, na qual o eixo das abcissas consiste no número de onda (cm<sup>-1</sup>) e o eixo das ordenadas na absorbância.

A estratégia mais utilizada consiste da técnica quimiométrica conhecida como *Principal Component Analysis – PCA*. Resgatando o que já foi mencionado no item 2.4, essa técnica agrupa e evidencia as principais fontes de variação nos dados. Assim, alegando dificuldades em interpretar o espectro NIR e detectar a floculação de asfalteno em petróleo através somente da elevação da linha base espectral, alguns autores aplicaram essa técnica para aprimorar a análise dos dados espectrais.

Assim, aplicou-se neste trabalho a metodologia já estabelecida para análise dos dados espectrais obtidos. Antes de qualquer análise, realizou-se inicialmente a eliminação das extremidades dos espectros, compreendidas entre os números de onda de 4000-4500 cm<sup>-1</sup> (2222-2500 nm) e 8500-10000 cm<sup>-1</sup> (1000-1176 nm). Tal eliminação consistiu do único pré-tratamento realizado e foi feito com o intuito de eliminar as regiões com alto grau de ruído. A Figura 20 apresenta os diagramas de *scores* e *loadings* obtidos via PCA.

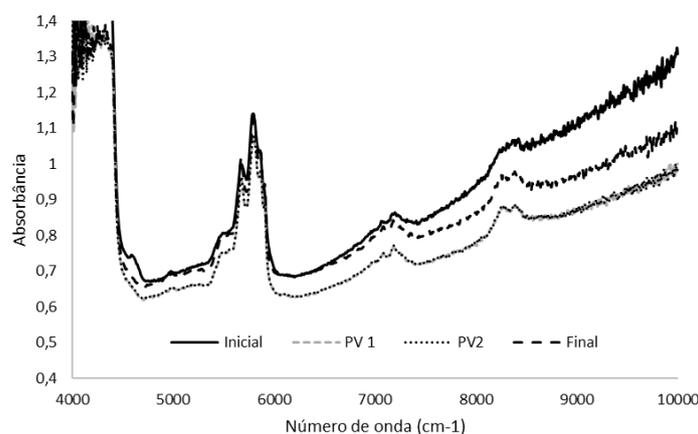


**Figura 20:** Diagrama de *scores* e *loadings* obtidos via PCA. a) *scores* de PC1 em função de PC2; b) *zoom* da figura a) com foco para o ponto de viragem; c) *loadings* dos componentes 1 e 2.

Como pode ser notado, foram detectados dois componentes principais de variação nos espectros. O PC 1 consiste no pico em torno de  $5000\text{ cm}^{-1}$  ( $2000\text{ nm}$ ), o qual acompanha a elevação da linha base espectral, conforme confirmado pela interpretação feita por ASKE *et al.* (2002). O PC2 representa a elevação geral da linha base, com maior intensidade nos menores números de onda. Ao direcionar a atenção para os *scores*, nota-se que a variação espectral inicia positivamente em direção ao PC2. Em um certo momento há um “ponto de viragem” a partir do qual tal variação caminha para o eixo negativo do PC2. Esse ponto é exatamente aquele no qual a linha base começa a crescer, denotando o aparecimento de partículas de asfalteno. Seguindo essa linha, o ponto de floculação foi determinado para todas as análises realizadas, conforme pode ser verificado no Anexo A.

Em alguns casos, como na Figura 56, o segundo ponto de viragem na variação dos *scores* do PC1 em função do PC2 foi tomado como o ponto de precipitação dos asfaltenos. Isso se deu pelo motivo de os espectros obtidos com o óleo BR2 apresentar a peculiaridade de a absorvância aumentar em determinado comprimento de onda enquanto diminuía em outras regiões espectrais. Tal peculiaridade pode estar relacionada com as características físico-químicas desse óleo.

A Figura 21 apresenta os espectros inicial, final e os relacionados ao ponto de viragem detectados via PCA. Como pode-se confirmar, é praticamente impossível fazer com exatidão a detecção do início do aumento da linha base espectral a olho nu. Isso reitera a necessidade de utilização da quimiometria nesse tipo de análise.



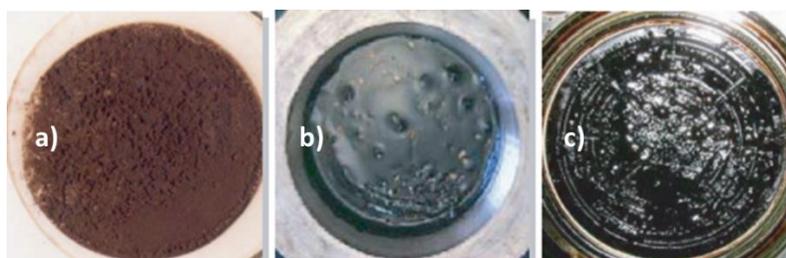
**Figura 21:** Espectros NIR obtidos da mistura petróleo BR1 e n-heptano. Inicial: espectro do óleo puro; PV1: espectro imediatamente antes do ponto de floculação dos asfaltenos; PV2: espectro imediatamente depois do ponto de floculação; Final: espectro final da solução após ocorrida a floculação dos asfaltenos.

Uma outra maneira de obter a mesma informação através de espectros NIR, mais simples, consiste na leitura da variação da densidade ótica em alguns números de onda específicos do espectro. O número de onda mais utilizado consiste em  $6250\text{ cm}^{-1}$ . Sabe-se que nesse ponto não há registro de interação da radiação com moléculas de hidrocarbonetos. O aumento da absorvância nesse caso é provocado por espalhamento de luz gerado por partículas sólidas (ASKE *et al.*, 2002; ÖSTLUND *et al.*, 2003; LONG e DABROS, 2005)

Entretanto, ao desconsiderar as variações provocadas em todo o espectro pelo surgimento de partículas de asfalto, corre-se o risco de negligenciar alguns efeitos. O tamanho e a densidade de partículas, por exemplo, são informações detectáveis através da linha base de todo o espectro, como já apresentado na Seção 2. Neste cenário, o presente trabalho propõe a leitura da variação da densidade ótica ao longo de todo o

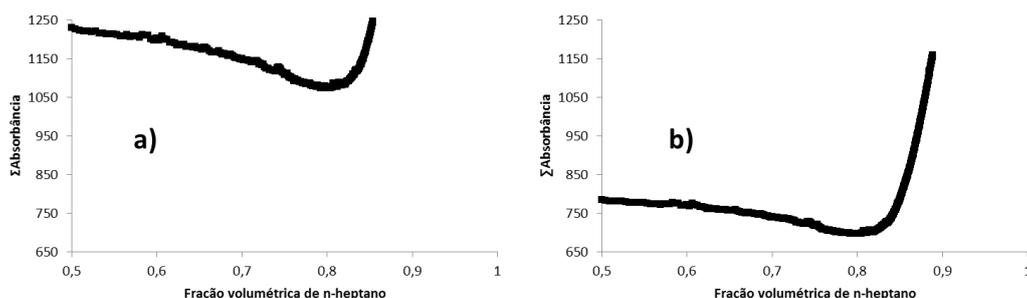
espectro como meio de detectar o ponto de floculação de asfalto via espectroscopia NIR.

Essa estratégia de interpretação do espectro já é uma realidade quando se trata de sistemas modelo ou transição de fases tipo líquido-líquido e líquido-vapor de sistema petróleo. Entretanto, ela ainda não é aplicada em sistemas reais de petróleo. Isso se dá devido à complexidade química do sistema petróleo. Contudo, a Figura 22 mostra a relevância de se estudar o fenômeno de precipitação dos asfaltos quando eles ainda estão estáveis, solubilizados no óleo. Ela mostra a diferença na aparência dos asfaltos e, conseqüentemente, nas suas propriedades físico-químicas, em função do tipo de processo de extração a que foram submetidos.



**Figura 22:** Variação da textura e aparência conforme o método de desestabilização de asfaltos utilizado. a) precipitação por pentano; b) indução por dióxido de carbono; c) indução por redução de pressão. Adaptado de MULLINS *et al.* (2007).

A Figura 23 apresenta o diagrama da variação da densidade óptica (DO) do petróleo BR1 conforme aumentada a fração volumétrica de n-heptano no sistema. A DO foi calculada utilizando-se do mesmo conjunto de dados espectrais apresentados na Figura 19 e tratado via PCA, conforme mostra a Figura 21. Nota-se que a exclusão das extremidades dos espectros, os quais contêm mais ruído que informação útil, gerou uma maior amplitude de absorbância e maior linearidade da curva de DO. Isso facilitou a detecção do ponto de mínima densidade óptica, interpretado como o ponto de floculação dos asfaltos segundo MANSUR *et al.* (2012).

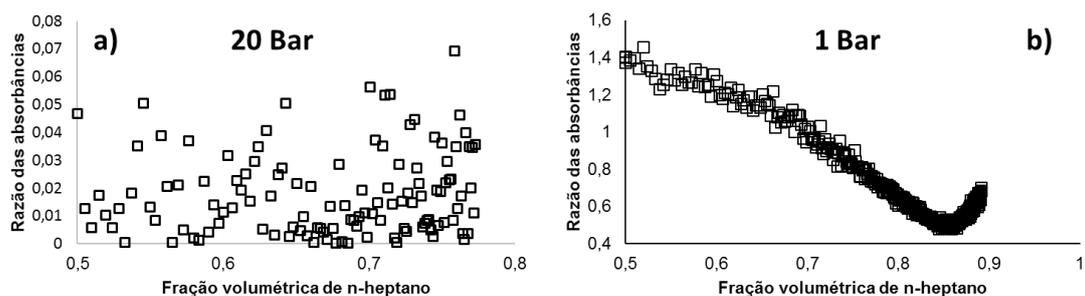


**Figura 23:** Soma das absorvâncias dos espectros NIR. a) região espectral entre 4000 - 10000  $\text{cm}^{-1}$ ; b) região espectral entre 4500  $\text{cm}^{-1}$  e 8500  $\text{cm}^{-1}$ .

Uma segunda estratégia utilizada por BORGES *et al.* (2015) para extrair informações de transição de fase de sistemas compostos por frações de petróleo e  $\text{CO}_2$  acima de 200 Bar foi empregada nesta Tese com a intenção de detectar a floculação de asfaltenos. BORGES *et al.* (2015) selecionaram picos relativos ao dióxido de carbono, a uma fração específica do petróleo e a linha base dos espectros. Para este trabalho, selecionou-se um pico específico do óleo BR1 (4600  $\text{cm}^{-1}$ ), o pico relacionado ao aparecimento das partículas de asfalteno (6250  $\text{cm}^{-1}$ ) e um pico relacionado a linha base (7900  $\text{cm}^{-1}$ ).

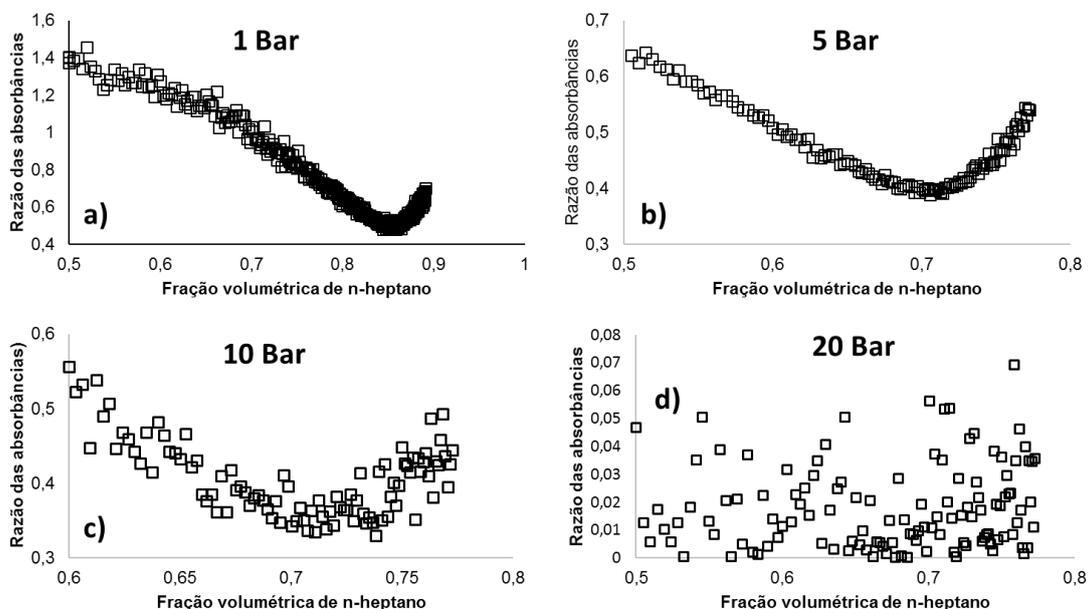
Embora BORGES *et al.* (2015) tenham aplicado com sucesso a razão entre as absorvâncias em determinados números de onda, não foram obtidos resultados satisfatórios para todas as análises realizadas nesta Tese. A Figura 24 apresenta um comparativo dos diagramas de variação da razão de absorvância para dois ensaios distintos utilizando o mesmo óleo BR1.

Nota-se através da Figura 24 b), a qual consiste do mesmo ensaio apresentado nas Figura 19 e Figura 23, que foi possível detectar o ponto de floculação dos asfaltenos através da análise da razão entre as absorvâncias. Entretanto, verificou-se uma grande dispersão dos pontos na Figura 24 a) para o teste BR1-8, que foi realizado a pressão de 20 Bar. Verificou-se que tais dispersões são causadas pela variação da absorvância na região da linha base selecionada para o cálculo da razão das absorvâncias. Ao sugerir essa técnica quimiométrica, BORGES *et al.* (2015) utilizaram uma região do espectro no qual a linha base se mantinha constante. Esse pré-requisito não pode ser atendido pelos dados espectrais obtidos nos experimentos realizados nesta Tese.



**Figura 24:** Razão das absorvâncias em função da fração volumétrica de n-heptano para os testes a) BR1-E e b) BR1-B sob as pressões de 20 e 1 Bar, respectivamente, e mesma condição de temperatura (25 °C).

A Figura 25 mostra um comparativo dos resultados obtidos via análise da razão de absorvância para o mesmo óleo BR1, sob mesmas condições de temperatura (25 °C) e vazão (2 mL/min) de adição de n-heptano. Conforme pode ser verificado, parece haver uma relação entre o aumento da dispersão nos pontos e o aumento da pressão do sistema. Uma vez que um dos objetivos desse estudo consiste na análise do ponto de floculação dos asfaltenos em condições de dessalgação, eliminou-se a possibilidade de utilização dessa estratégia de leitura dos dados espectrais.



**Figura 25:** Razão das absorvâncias em função da fração volumétrica de n-heptano para o óleo BR1 sob pressão de a) 1, b) 5, c) 10 e d) 20 Bar.

A Tabela 4, por sua vez, mostra o comparativo dos pontos de floculação detectados via PCA, DO e razão das absorbâncias. Foi verificado um desvio entre os parâmetros de solubilidade obtidos através destas técnicas inferior a  $0,5 \text{ MPa}^{1/2}$ . Como pode ser verificado, os parâmetros de solubilidade são praticamente similares para as técnicas de PCA e densidade ótica. Entretanto, a análise via DO requer apenas o procedimento matemático simples da soma das absorbâncias em contraposição à complexidade do PCA. Por essa razão, ela foi utilizada como estratégia de leitura dos espectros para a análise dos efeitos das variáveis sobre o ponto de floculação dos asfaltenos.

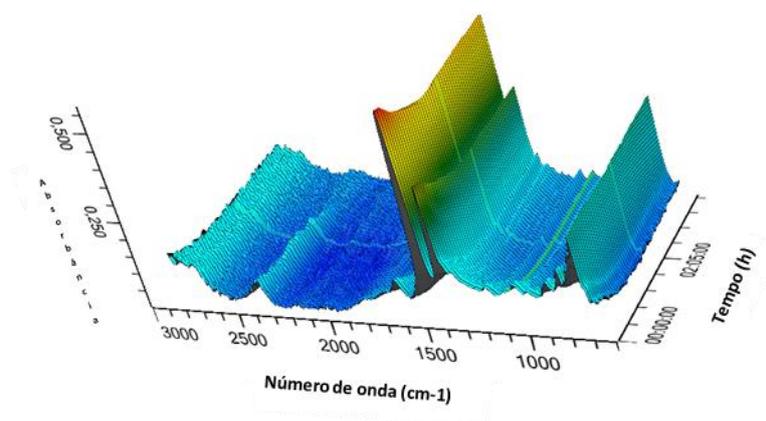
**Tabela 4:** Tabela de comparação dos parâmetros de solubilidade detectados via distintas técnicas quimiométricas.

Teste	$\Sigma$ Absorbância	Razão das absorbâncias	PCA	Desvio padrão
BR1-B	18,70	-----	18,53	0,12
BR1-C	18,85	18,76	18,70	0,42
BR1-E	18,90	18,98	18,34	0,08
BR1-F	18,70	19,31	18,85	0,35
BR1-G	18,60	18,97	18,34	0,32
BR1-H	18,80	-----	19,08	0,32
BR1-I	18,80	-----	19,01	0,10
BR2-B	16,86	16,70	16,67	0,23
BR2-C	17,20	16,94	17,39	0,08
BR2-D	16,97	16,83	16,96	0,27
BR2-F	17,10	17,22	16,71	0,20
BR2-G	17,20	16,92	-----	0,10
BR2-H	16,90	16,76	-----	0,09
BR2-I	16,90	16,80	16,73	0,13
BR2-J	16,51	16,75	16,73	0,14
BR3-A	19,50	17,63	18,18	0,96
BR1-BR2-A	19,00	19,32	18,07	0,65
BR2-BR3-A	19,36	19,36	19,00	0,21
BR1-BR3-A	18,80	18,68	18,43	0,19
BR1-BR2-BR3-A	18,80	18,87	18,18	0,38

Da mesma maneira, a espectroscopia de infravermelho médio é outra técnica de grande potencial para análise de mudanças composicionais em qualquer sistema químico. Entretanto, devido à complexidade dos espectros gerados, sua utilização em análises envolvendo petróleo era até então inviável. Após a evolução da quimiometria,

esse cenário tem mudado. Contudo, a técnica nunca foi aplicada na detecção da floculação de asfaltenos. Assim, este trabalho inova ao aplicar ATR-FTIR com este fim.

A Figura 26 apresenta os espectros de infravermelho médio do mesmo sistema analisado nas Figura 19 a Figura 23. Pode-se notar a presença de um número maior de picos nessa faixa do espectro de infravermelho médio quando comparado com a região do infravermelho próximo. Nota-se também um elevado nível de ruído nos intervalos espectrais compreendidos entre 2800-1900 (3570-5260 nm) e 900-600  $\text{cm}^{-1}$  (11100-16600 nm). Por essa razão, apenas a região compreendida entre 900-1900  $\text{cm}^{-1}$  (11100-5260 nm) foi utilizada neste trabalho, sem prejuízos para a qualidade dos resultados.



**Figura 26:** Dados espectrais obtidos via espectroscopia de infravermelho médio.

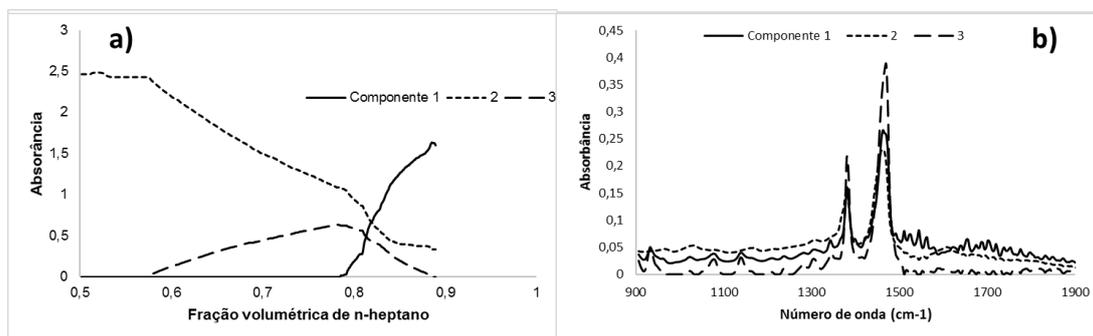
Utilizou-se da técnica quimiométrica conhecida como *Multivariate Curve Resolution* – MCR (Resolução de Curva Multivariada) para interpretar os espectros MIR. Embora já mencionado, vale destacar que essa técnica captura as principais variações do espectro como faz o PCA. Entretanto, ela busca identificar como essas variações se dão na realidade, não apenas projetando-as matematicamente. Como resultado, obtém-se o perfil estimado de variação de concentração dos compostos puros presentes no sistema; o espectro estimado de cada componente; e, os resíduos, os quais consistem em erros de medida e representam a quantidade de dados que permanece sem explicação após a estimação dos compostos.

A Figura 27 a) apresenta o perfil de concentração estimado para os compostos presentes no teste monitorado via espectroscopia NIR, já analisados na Figura 19 e

seguintes da Seção 4.3. Nota-se que o primeiro componente detectado via MCR, aquele que provocou maior fonte de variação espectral, está relacionado ao aparecimento das partículas de asfalto. Ele indica que o ponto de floculação foi detectado quando a fração volumétrica de n-heptano atingiu a magnitude de 0,78. Assim indicando o surgimento dos asfaltos em um ponto anterior ao NIR (0,85).

No entanto, nota-se na Figura 27 a) que o perfil de concentração do componente 3 apresenta uma incoerência. Enquanto a concentração proporcional do componente 2 diminui conforme adicionado n-heptano ao sistema, a concentração do componente 3 aumenta até certo ponto e depois diminui. Essa diminuição inicia exatamente no momento em que o componente 1 começa a ser detectado no sistema. Isso leva a crer que o surgimento de um novo componente na solução induziu o aparecimento de erros inerentes à análise MCR.

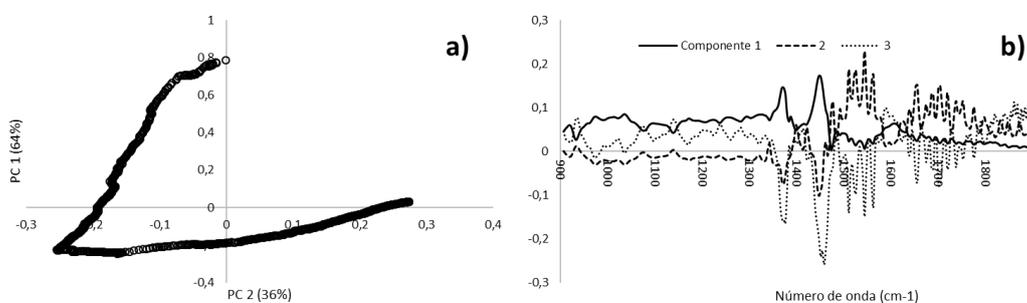
Esses erros são conhecidos como erros de ambiguidade. Eles podem ser definidos como o conjunto de soluções distintas do modelo de MCR que se ajustam igualmente bem aos dados espectrais analisados. Eles são divididos em erros de ambiguidade de intensidade e ambiguidade rotacional. O primeiro, como o próprio nome sugere, irá resultar em mudanças no registro da intensidade da presença de um determinado composto puro. O segundo, verificado na Figura 27 a), consiste em mudanças na forma dos perfis de concentração. Esse último tem sido registrado como o mais problemático no tocante a robustez e interpretação dos resultados obtidos via MCR (RUCKEBUSCH e BLANCHET, 2013).



**Figura 27:** Diagramas fornecidos pela análise MCR aplicada aos espectros MIR para o experimento BR1-E. a) perfis estimados de concentração dos compostos puros; b) espectros estimados dos compostos puros.

A Figura 27 b) mostra os espectros estimados de cada um dos 3 componentes identificados. Nota-se que os pontos de distinção são mínimos quando analisados a olho nu. Essa distinção torna-se mais evidente quando se aplica PCA aos espectros MIR. Dessa maneira, a Figura 28: mostra os *scores* e *loadings* para esses dados. Pode-se notar que o PCA detectou 3 componentes principais de variação no espectro MIR. Entretanto, o terceiro componente explica apenas 0,1% da variância explicada, sendo assim não considerado na análise PCA.

Nota-se através da Figura 28 a) o “ponto de viragem” nos *scores*. Como já mencionado, esse ponto é interpretado como o ponto de floculação dos asfaltenos. Ambas as técnicas quimiométricas (PCA e MCR) detectaram exatamente o mesmo ponto de viragem na variação dos dados, o qual consiste da fração volumétrica de n-heptano igual a 0,78. Isso sugere uma intervalidação das análises realizadas e evidencia o grande potencial de sucesso na aplicação de espectroscopia MIR associada a quimiometria para detecção de floculação de asfaltenos em petróleo. Vale ressaltar que o MCR foi aplicado aos espectros NIR obtidos no desenvolvimento desta Tese, porém não foram obtidos resultados satisfatórios.



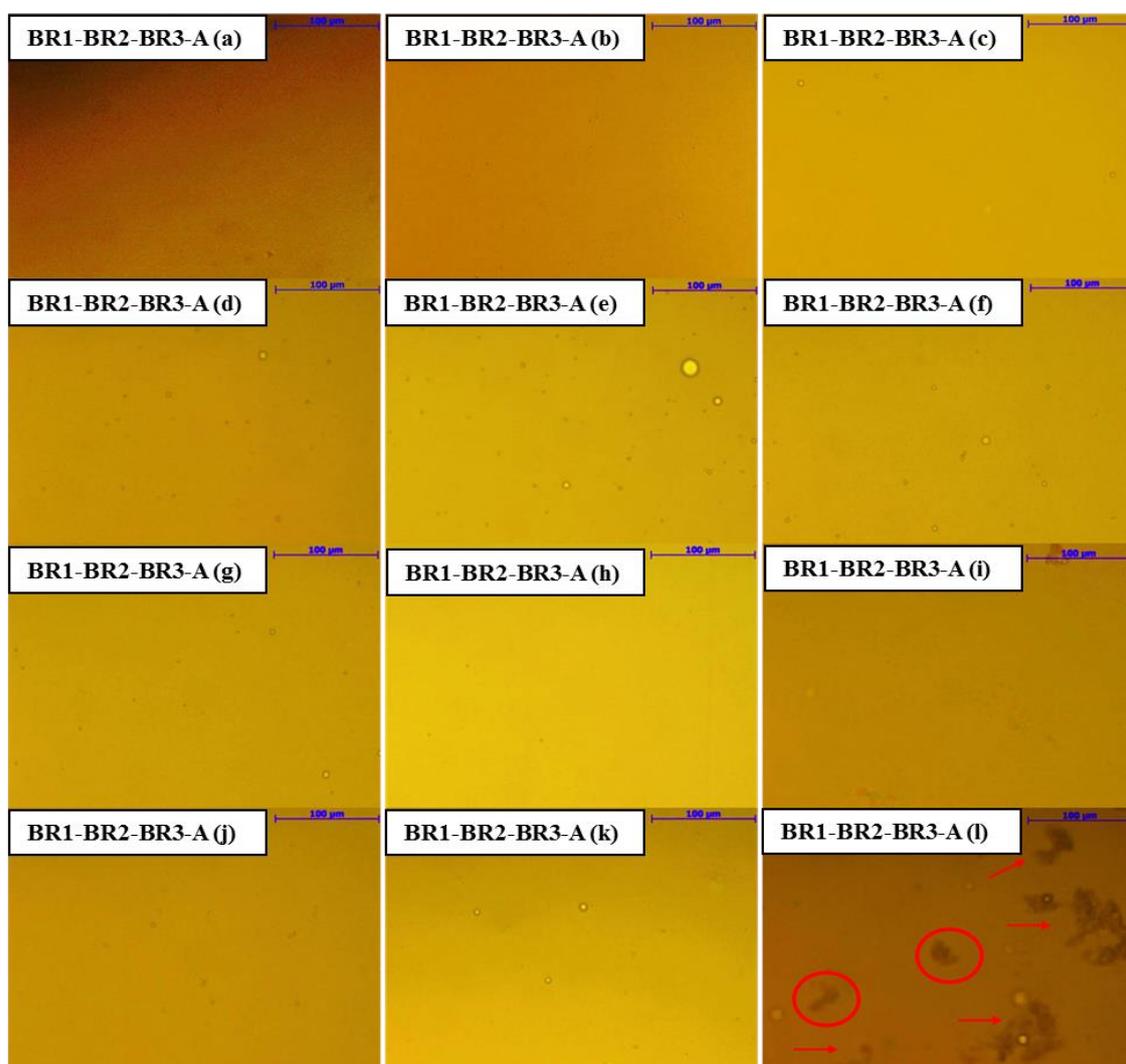
**Figura 28:** Diagrama de *scores* e *loadings* obtidos via PCA para os espectros MIR. a) *scores* de PC1 em função de PC2; b) *loadings* dos componentes detectados.

### 4.3 Validação da unidade experimental

A validação da unidade experimental foi feita por comparação das medidas de ponto de floculação obtidas a partir de microscopia ótica com aquelas realizadas por espectroscopia de infravermelho. Embora a floculação de asfaltenos seja um fenômeno que ocorre em escala nanométrica, ela é seguida por um crescimento de partículas que

atingem um certo tamanho micrométrico que as tornam detectáveis por microscopia ótica. Assim, esse exato momento é convencionalmente tomado como o ponto de precipitação dos asfaltenos, conforme relatado por MARCZAK *et al.* (2007) e MAQBOOL *et al.* (2011).

Ao comparar as micrografias do óleo puro com aquelas das misturas óleo-n-heptano, o ponto de precipitação será aquele no qual as primeiras partículas de asfalto sejam visualizadas. Contudo, o experimentalista pouco experiente deve tomar o cuidado de não confundir as partículas de asfalto com as demais partículas presentes no petróleo, como água, sólidos inorgânicos e parafina (Figura 29).



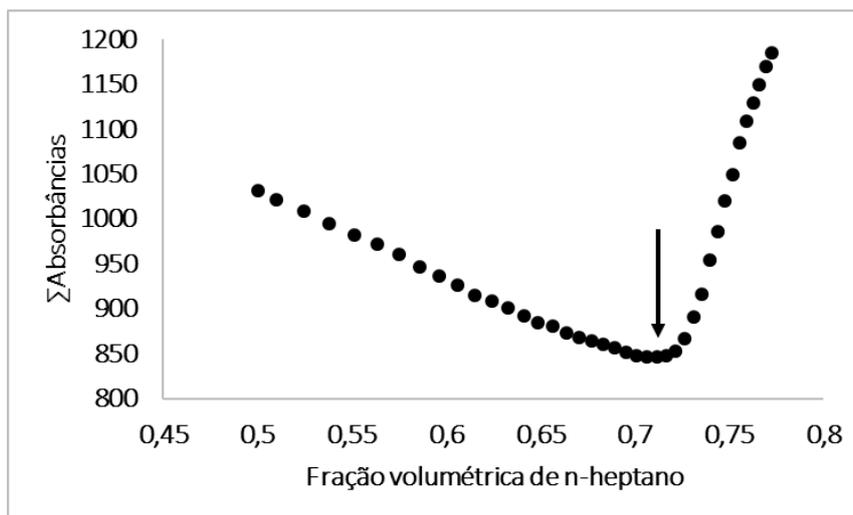
**Figura 29:** Ponto de floculação de asfaltenos da mistura de óleos BR1-BR2-BR3-A detectado via microscopia ótica a temperatura de 25 °C e pressão atmosf. (a) óleo puro; (b) Fração volumétrica de n-heptano de: 0,1; (c) 0,2; (d) 0,3; (e) 0,4; (f) 0,45; (g) 0,5; (h) 0,55; (i) 0,6; (j) 0,65; (k) 0,7; (l) 0,75. Detecção das primeiras partículas de asfalto na micrografia (l).

Os asfaltenos são caracterizados como partículas pretas e opacas com formato fractal. Por outro lado, as gotas de água são esféricas e translúcidas com um gradiente decrescente de translucidez do centro para a periferia da gota. Os sólidos inorgânicos são também translúcidos e possuem geometria característica, enquanto que as parafinas possuem forma semelhante aos asfaltenos mas diferem por não serem tão opacas.

A Figura 29 apresenta o exemplo de um ponto de floculação de asfaltenos medido via microscopia ótica, que consiste de uma técnica bem estabelecida e tipicamente utilizada para este fim. Verificou-se através dela e da Equação 7, já apresentada, que o parâmetro de solubilidade (PS) da mistura de óleos BR1-BR2-BR3-A foi de  $19,3 \text{ MPa}^{1/2} (\pm 0,5)$  em condições ambiente de temperatura e pressão. Vale ressaltar que as micrografias da Figura 29 foram selecionadas pelo motivo de elas apresentarem com clareza as distinções entre as partículas de asfalto precipitadas e as gotas de água originalmente dispersas no óleo.

A Figura 30, por sua vez, traz o exemplo de um PS medido via espectroscopia NIR na célula de volume variável para a mistura de óleos BR1-BR2-BR3-A, em condições de pressão e temperatura iguais a 10 Bar e 60 °C, respectivamente. Embora as condições experimentais verificadas para os exemplos apresentados nas Figura 29 e Figura 30 sejam diferentes, a comparação é válida. Tal validade é confirmada pela semelhança nos resultados verificados quando temperatura e pressão foram iguais para ambas as técnicas de análise (microscopia e NIR), ou seja, nos testes realizadas à temperatura de 25 °C e pressão ambiente

Como pode ser visto, o PS medido foi de  $18,9 \text{ MPa}^{1/2} (\pm 0,1)$ . Embora tenha sido aplicada uma nova maneira de interpretar os dados espectrais (soma das absorbâncias), pode-se obter o mesmo valor de parâmetro de solubilidade, assim, validando-a. Isso permitiu a análise da influência das variáveis temperatura, pressão e composição, simulando condições de dessalgação sobre o ponto de floculação do asfaltenos.



**Figura 30:** Ponto de floculação de asfaltenos da mistura de óleos BR1-BR2-BR3-A detectado via espectroscopia de infravermelho próximo com sonda de transflectância a pressão de 10 Bar e temperatura de 40 °C.

#### 4.4 Influência das variáveis

##### 4.4.1 Taxa de adição de agente floculante

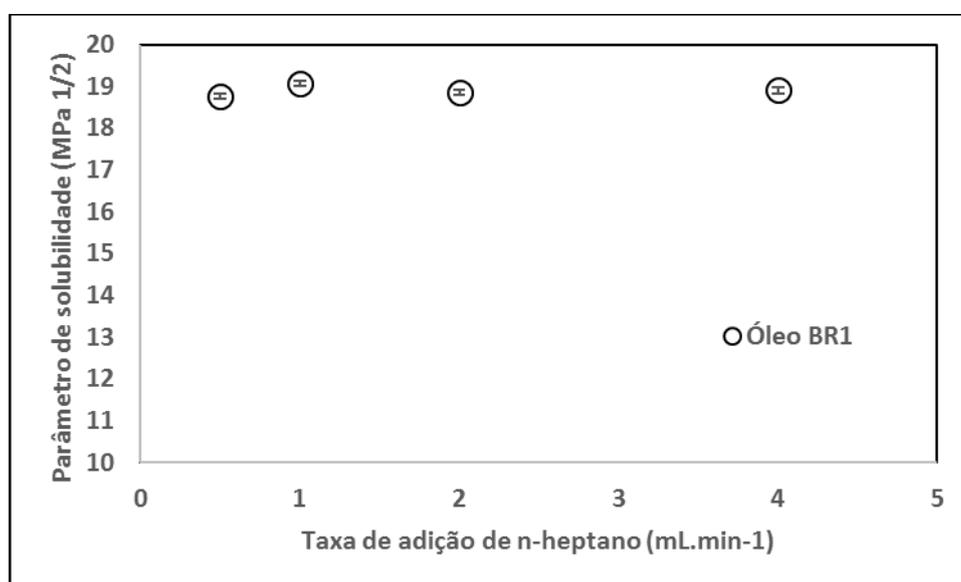
Está bem estabelecido na literatura que o tempo de contato entre os agentes floculantes e solubilizantes de asfaleno é um fator preponderante a influenciar o fenômeno de precipitação de asfaltenos, além da pressão e temperatura. Assim, esperava-se que a variação na taxa de mudança de composição química do petróleo iria gerar distintos parâmetros de solubilidade. Variou-se a taxa de adição de n-heptano no óleo BR1 em quatro níveis, como já apresentado na Tabela 2.

As análises foram realizadas sob as mesmas condições de pressão (10 Bar) e temperatura (25 °C). As taxas de variação de composição (adição de n-heptano) foram de 0,5; 1,0; 2,0; e 4,0 % do volume do óleo por minuto. A Figura 31 mostra que o parâmetro de solubilidade não variou significativamente para esse nível de mudança de composição.

FÁVERO *et al.* (2016) afirmaram em seu trabalho que os cálculos de parâmetros de solubilidade baseados em medidas de ponto de floculação dos asfaltenos são inválidos. Isso se dá pelo motivo de os pesquisadores tipicamente não considerarem o tempo necessário para que a solução n-heptano/petróleo entre em equilíbrio

termodinâmico, adicionando agente floculante de maneira muito rápida. Assim, provavelmente superestimando o PS.

Entretanto, vale mencionar que a taxa de variação de composição utilizada neste trabalho foi selecionada com o intuito de simular aquela verificada nos processos da refinaria, onde o tempo de residência das correntes de óleo são relativamente reduzidos. Assim, uma vez que não houve influência dessa variável sobre o PS, selecionou-se a condição de 2% de variação para as análises seguintes, a fim de otimizar o tempo investido em cada experimento.

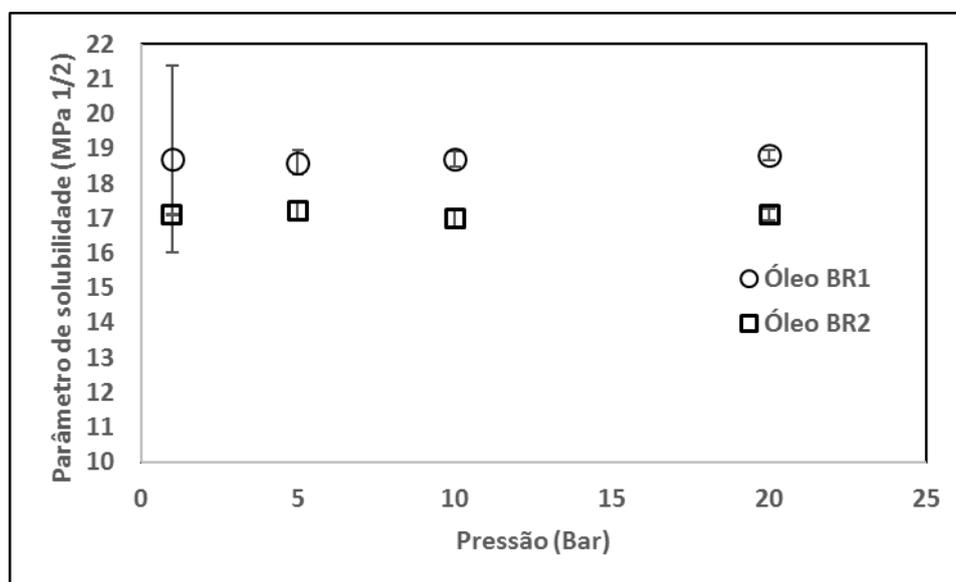


**Figura 31:** Parâmetro de solubilidade do asfalto no óleo BR1 detectado por espectroscopia NIR em diferentes taxas de adição de n-heptano à temperatura de 25 °C e pressão atmosférica.

#### 4.4.2 Influência da pressão

A influência da pressão no ponto de floculação dos asfaltenos foi analisada a pressão de 1, 5, 10 e 20 Bar. Através da Figura 32 pode-se notar que tal variação de pressão tem pouca influência sobre o parâmetro de solubilidade dos óleos BR1 e BR2. Comumente, a variação de pressão causa desestabilização e precipitação dos asfaltenos devido a alteração na composição do óleo. Isso acontece através da volatilização/solubilização de componentes leves causados por alterações de pressão. Uma vez que os óleos analisados não tinham gás em solução, a mudança de pressão na

dessalgadora não promove alteração significativa de composição por perda/ganho de frações leves e, conseqüentemente, não causariam alterações no parâmetro de solubilidade.



**Figura 32:** Parâmetro de solubilidade do asfalto nos óleos BR1 e BR2 detectado por espectroscopia NIR sob variação de pressão à temperatura de 25 °C e taxa de adição de agente floculante de 2 mL/min.

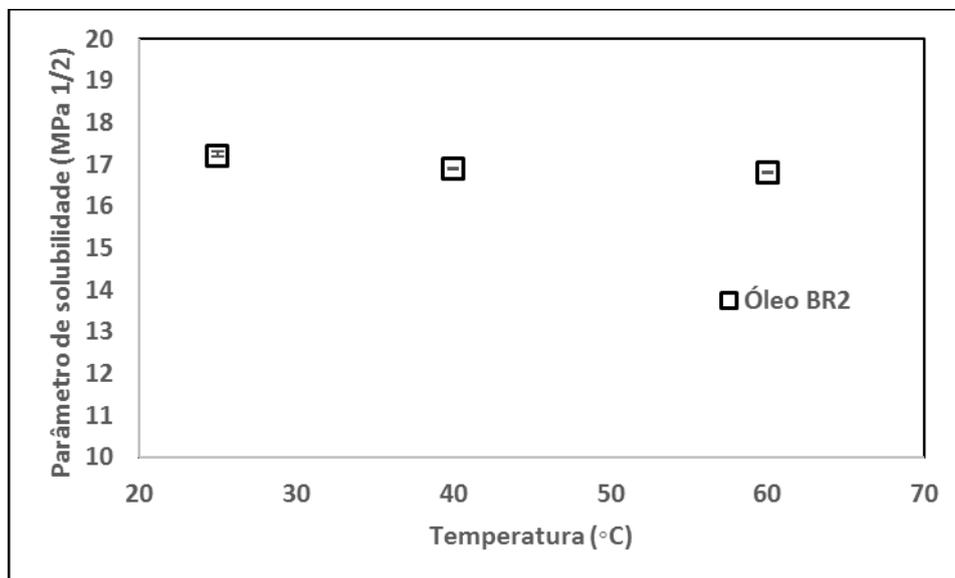
#### 4.4.3 Influência da temperatura

O efeito do aumento da temperatura sobre a estabilidade dos asfaltenos é complexo. Sabe-se haver uma competitividade entre temperatura, pressão e variação de composição no caso dos “óleos vivos”. Por outro lado, espera-se que ocorra um aumento da estabilidade conforme aumentada a temperatura de “óleos mortos”, tais como os estudados neste trabalho. Entretanto, como pode ser visto na Figura 33, não houve mudanças significativas no parâmetro de solubilidade do óleo BR2 nas temperaturas de 25, 40 e 60 °C.

#### 4.4.4 Influência da mistura de petróleos

A compatibilidade das misturas dos óleos estudados no que concerne à estabilidade de asfaltenos foi verificada através da comparação do parâmetro de solubilidade dos óleos e suas misturas. Como mostrado na Tabela 2, as condições de

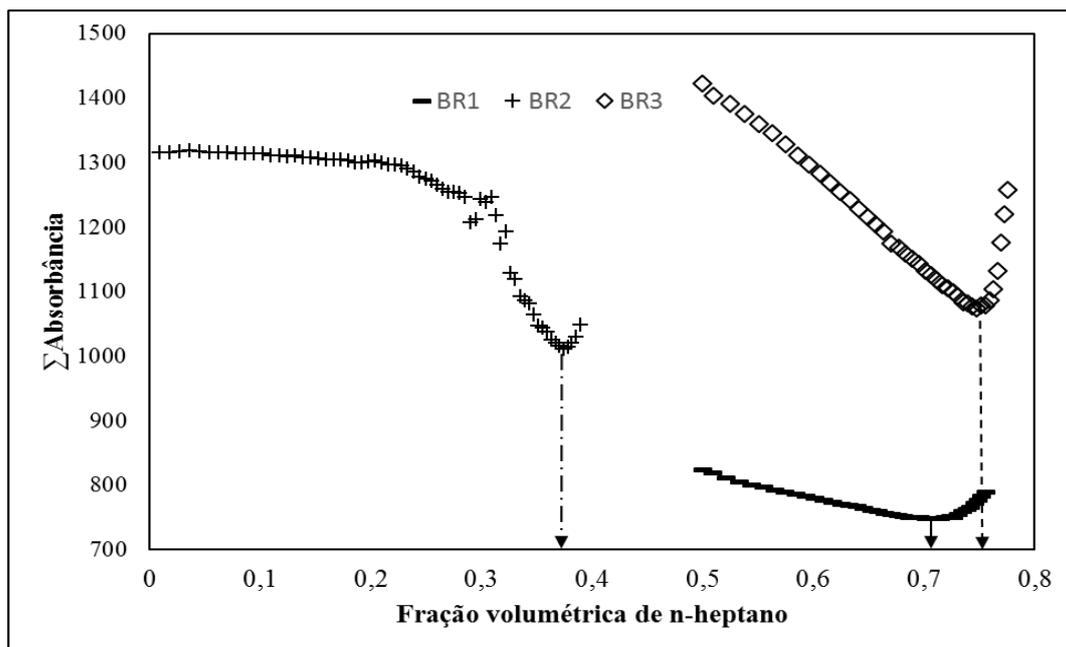
temperatura e pressão de 60 °C e 10 Bar foram usadas nessas análises a fim de garantir a homogeneidade das misturas.



**Figura 33:** Parâmetro de solubilidade do asfalto no óleo BR2 detectado por espectroscopia NIR sob variação de temperatura à pressão de 5 Bar e taxa de adição de agente flocculante de 2 mL/min.

Primeiramente, a Figura 34 apresenta a fração de n-heptano necessária para provocar a precipitação de asfaltenos nos óleos puros. Nota-se que o óleo BR3 é o mais estável. Embora ele tenha o maior teor de asfaltenos, ele possui ao mesmo tempo o maior teor de resinas e menor teor de saturados. Assim, o poder estabilizador das resinas supera o poder flocculante dos saturados.

Por outro lado, o óleo BR2, que não possui diferença considerável em termos de teor de saturados e aromáticos quando comparado com o óleo BR3, mostrou-se substancialmente menos estável. O óleo BR1, por sua vez, tem aproximadamente o mesmo parâmetro de solubilidade que o óleo BR3 apesar de apresentarem composições bem distintas. A análise de estabilidade do óleo através de sua composição SARA é uma metodologia simplista. Entretanto, é o método mais popularmente aplicado nos campos de produção e nas plantas de processamento e refino. Os resultados apresentados por esse estudo evidenciam a inconsistência eventualmente relacionada a esse método.



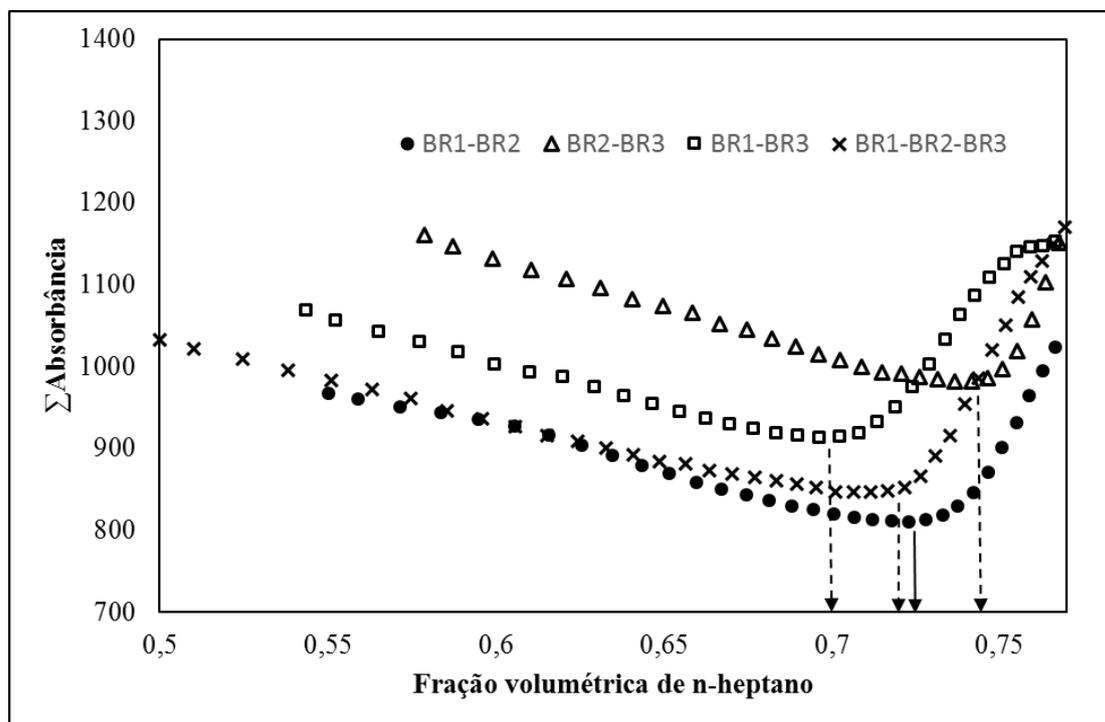
**Figura 34:** Parâmetro de solubilidade detectado via espectroscopia NIR para os óleos BR1, BR2, e BR3, à temperatura de 60 °C, pressão de 10 Bar e taxa de adição de agente floculante de 2 mL/min.

A Figura 35 apresenta a fração de n-heptano necessária para provocar a precipitação de asfaltenos nas misturas dos óleos. Foram analisadas misturas binárias com fração volumétrica de 50-50% e ternárias com fração de 33,3%. Como pode ser visto, o PS da mistura binária dos óleos BR1 e BR3 é quase o mesmo do óleo BR1. Da mesma maneira, os asfaltenos na mistura dos óleos BR2 e BR3 são tão estáveis quanto aqueles no óleo BR3.

Essas observações sugerem uma interação química entre os componentes dos óleos, a qual promove a estabilização dos asfaltenos. Tais interações são mais proeminentes para a mistura preparada com os óleos BR1 e BR2. Para esse caso, o nível de instabilidade verificado para o óleo BR2 parece ser superado pela composição do óleo BR1. A mistura ternária seguiu essa mesma tendência.

Os parâmetros de solubilidade dos óleos puros e das misturas vão de encontro ao diagrama de índice de instabilidade de asfalto propostos por ASOMANING (2003). Ele mostrou que as misturas compostas pelo óleo BR1 seriam instáveis conforme aumentada a proporção deste óleo na mistura. Entretanto, as medidas obtidas neste trabalho mostram que tal instabilidade é relativa ao óleo BR2 em contraposição ao óleo BR1. Dessa forma, verificou-se a falha desse diagrama tipicamente utilizado na indústria para a predição da estabilidade de asfaltenos em misturas de petróleos. Sugere-

se então a revisão desta prática, a fim de evitar problemas gerados por falhas na predição da compatibilidade de petróleos.



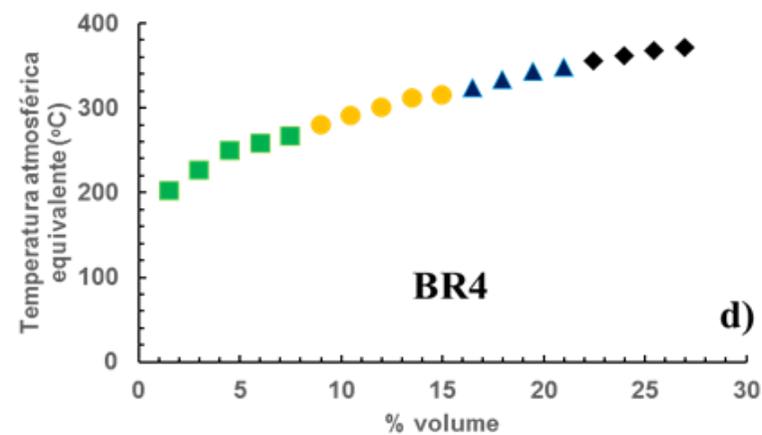
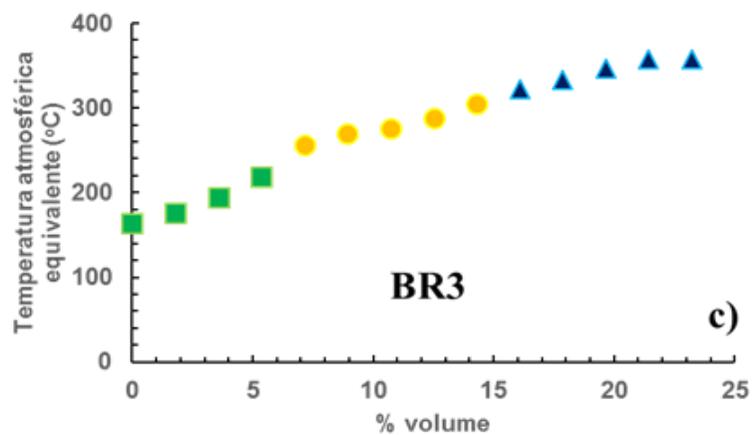
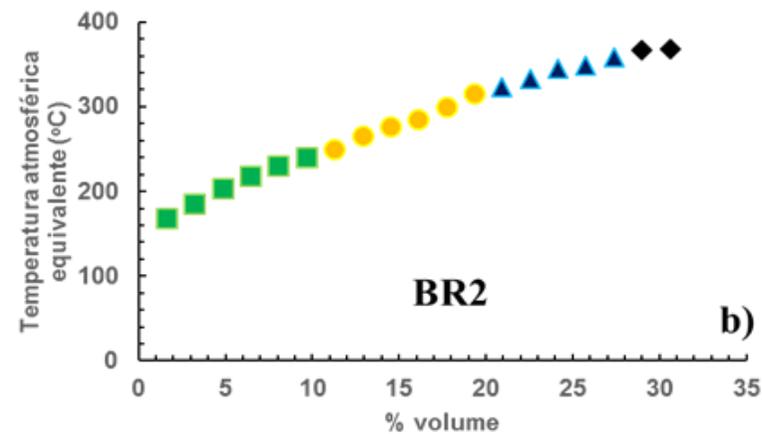
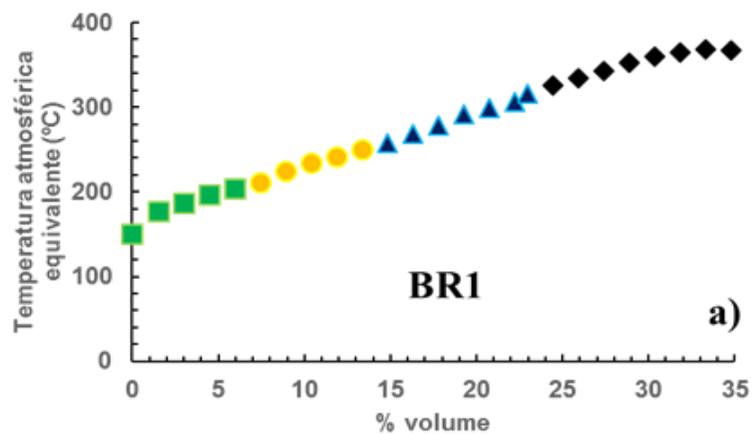
**Figura 35:** Parâmetro de solubilidade detectado via espectroscopia NIR para as misturas preparadas com os óleos BR1, BR2 e BR3.

#### 4.5 Destilação e caracterização físico-química

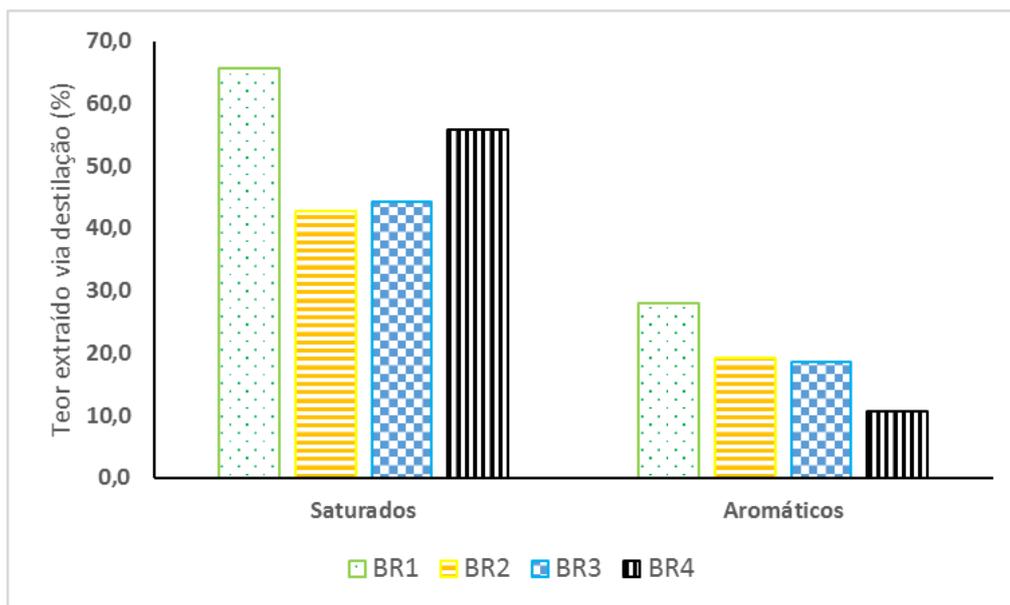
Os petróleos selecionados foram destilados via *Spinning Band Distillation* em duplicata. Para os óleos BR1, BR2 e BR4 foi possível obter quatro frações de destilado e o resíduo de vácuo. Para o óleo BR3, entretanto, apenas 3 frações de destilado foram coletadas, o que reflete o menor volume recuperado em comparação aos demais óleos, como pode ser visto na Figura 36. Como era esperado, essas variações foram causadas pelas diferenças nas propriedades físico-químicas do óleo, já apresentadas na Tabela 3.

A Figura 37 apresenta a quantidade (%) das frações de saturados e aromáticos em relação ao teor original que foram extraídos do óleo cru via destilação. Como pode ser observado, houve um decréscimo na eficiência de extração dos compostos aromáticos conforme acrescida a densidade do óleo. Ao mesmo tempo, algo em torno de 50% ( $\pm 15\%$ ) dos compostos saturados foram extraídos de cada óleo.

Considerando que os compostos saturados são os agentes que tipicamente promovem a desestabilização de asfaltenos, uma melhor caracterização físico-química possibilitada pela extração destes mesmos compostos aprimorará o processo de modelagem proposto. Dessa forma, a fração destilados tratada deste ponto em diante é composta dessa mistura de saturados e aromáticos.



**Figura 36:** Curvas de destilação via *Spinning Band Distillation*. a) óleo BR1; b) óleo BR2; c) óleo BR3; d) óleo BR4. □ – fração 1; ○ – fração 2; Δ - fração 3; ◇ - fração 4.

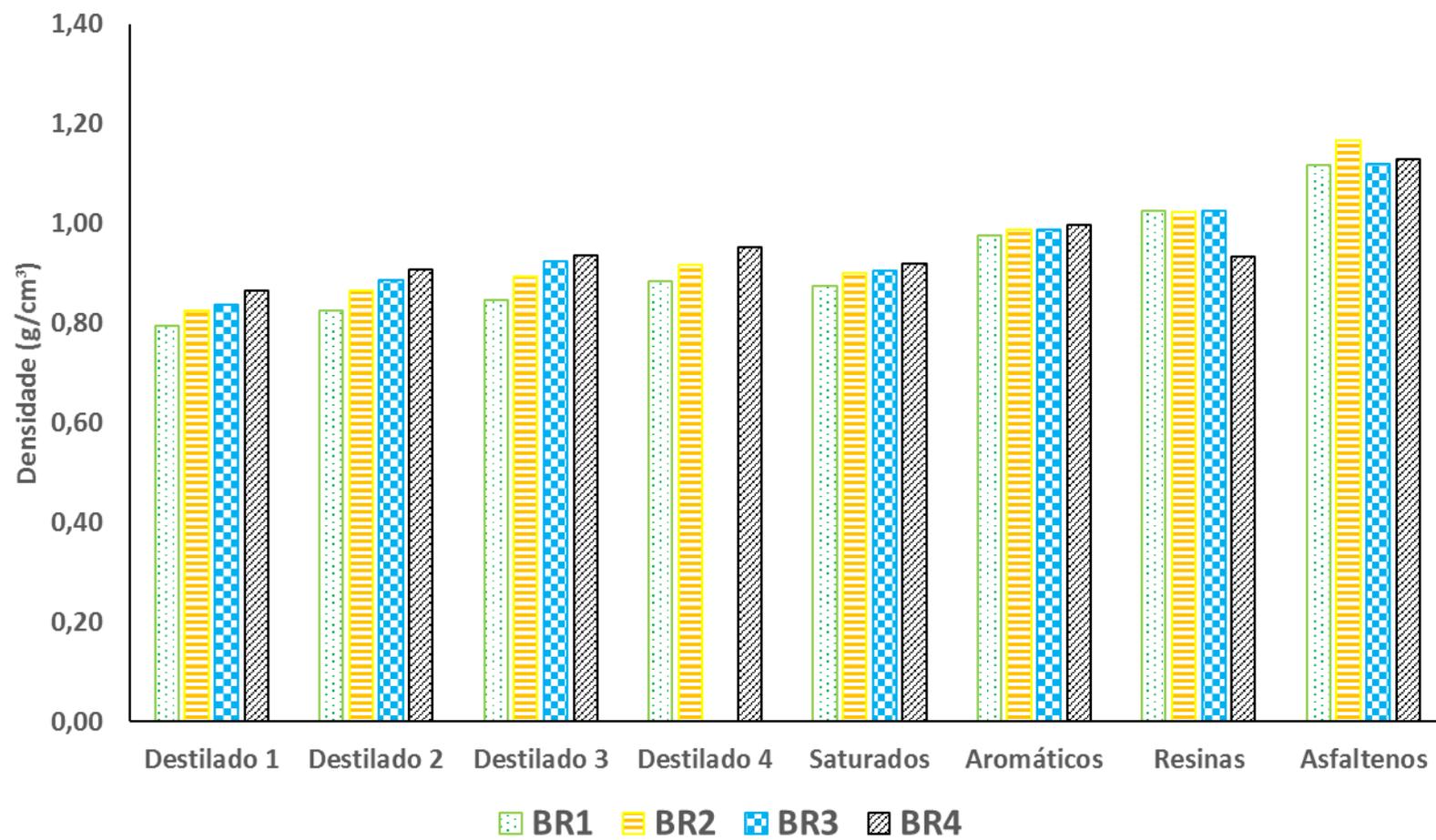


**Figura 37:** Teor de saturados e aromáticos extraídos dos óleos via *Spinning Band Distillation*.

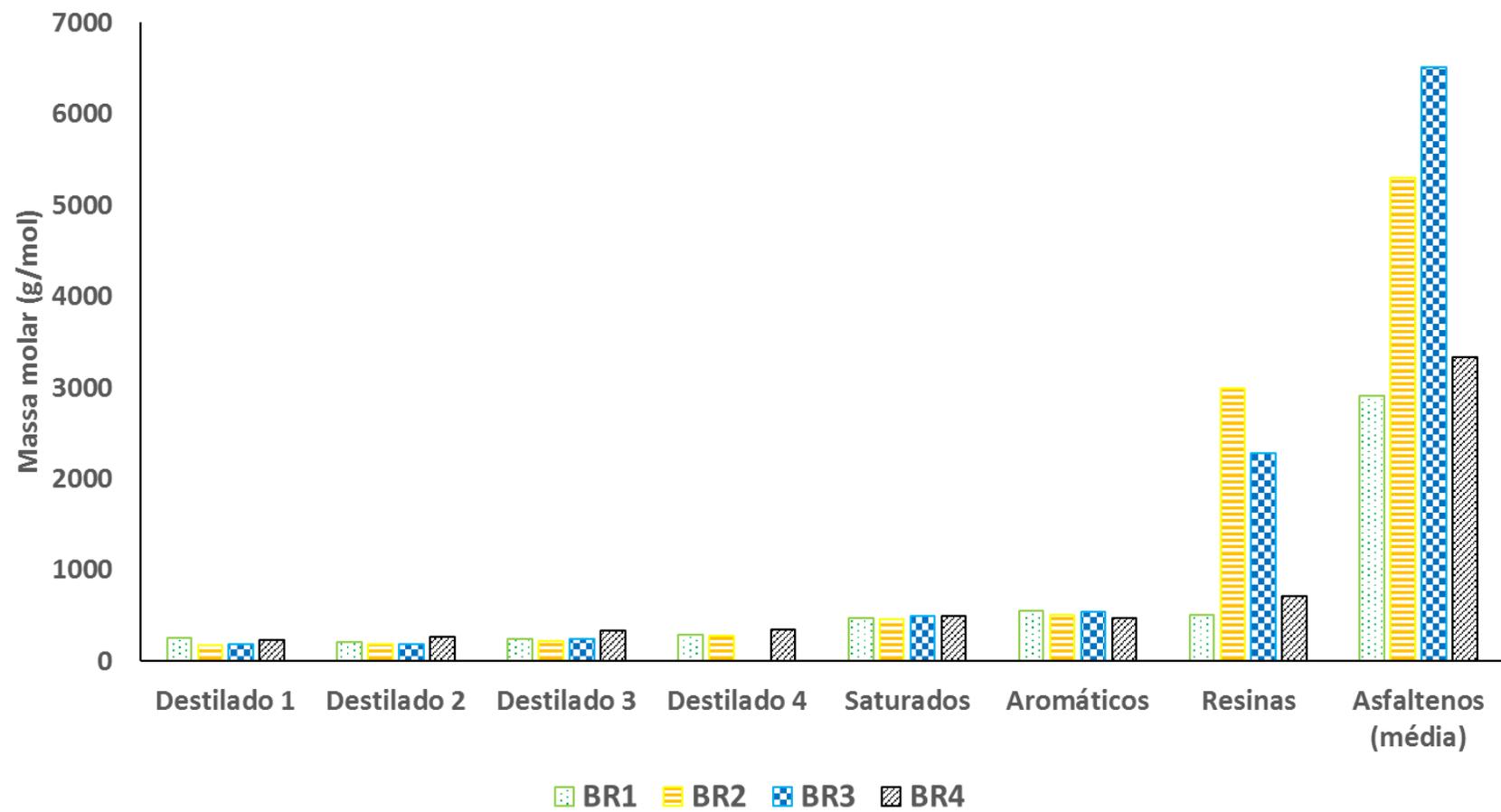
A Figura 38 apresenta a densidade das frações nas quais os petróleos foram divididos. Como pode-se verificar, há uma tendência ascendente na medida de densidade conforme a ordem de fração para os destilados, assim como a ordem de polaridade para as frações obtidas via fracionamento cromatográfico, conforme esperado.

Há, porém, uma exceção à essa regra para o óleo BR4. Neste caso, a fração saturados é menos densa que a última fração de destilado obtida deste óleo. Da mesma maneira, a fração resinas mostra-se mais leve que a fração aromáticos. Não se chegou ainda há uma conclusão plausível sobre a causa dessa divergência.

Ao comparar os óleos, como era de se esperar, nota-se que as frações mais pesadas são aquelas oriundas dos óleos mais pesados. Entretanto, as densidades tendem a equiparar-se para as frações mais densas, as quais são resinas e asfaltenos. O efeito inverso ocorre quando se analisa a massa molar. Nota-se através da Figura 39 que a mesma fração apresenta massa molar semelhante para os 4 óleos estudados, havendo exceção para as frações resinas e asfaltenos. Os dados de densidade e massa molar estão reunidos na Tabela 5.



**Figura 38:** Densidade das frações de petróleo.

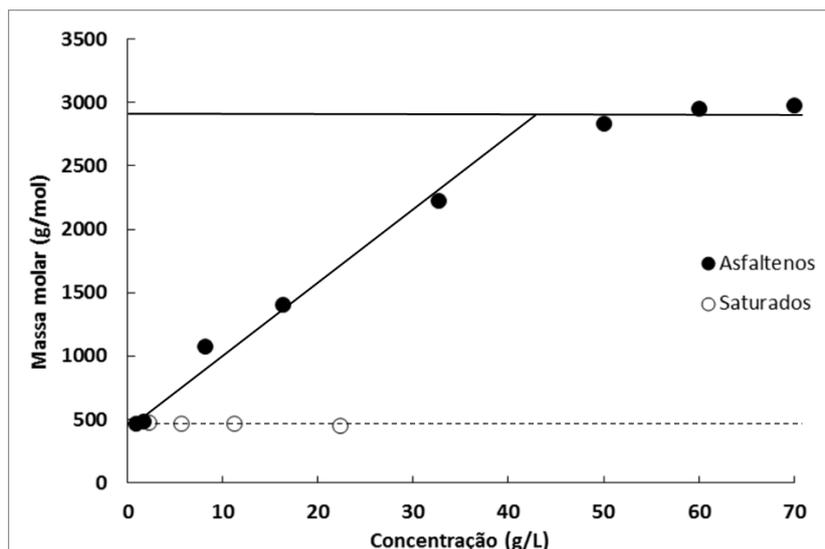


**Figura 39:** Massa molar das frações de petróleo.

**Tabela 5:** Massa molar e densidade para as frações de petróleo.

Fração	Massa molar (g/mol)				Densidade (g/cm <sup>3</sup> )			
	Óleo				Óleo			
	BR1	BR2	BR3	BR4	BR1	BR2	BR3	BR4
Destilado 1	249	178	180	235	0.79	0.83	0.84	0.86
Destilado 2	204	180	185	263	0.82	0.86	0.89	0.91
Destilado 3	231	214	240	328	0.85	0.89	0.92	0.93
Destilado 4	287	272	-----	348	0.88	0.92	-----	0.95
Saturados	475	463	492	496	0.87	0.90	0.91	0.92
Aromáticos	551	506	543	472	0.98	0.99	0.99	1.00
Resinas	500	2985	2275	709	1.02	1.02	1.03	0.93
Asfaltenos (monômero)	500	2985	2275	709	1.12	1.17	1.12	1.13
Asfaltenos (média)	2903	5302	6508	3696	-----	-----	-----	-----

A determinação da massa molar das frações foi feita solubilizando-as em tolueno a variadas concentrações, como mencionado na Seção 3.5.2. Para as frações que apresentam tendência a agregação (resinas e asfaltenos), obteve-se a massa molar média e monomérica. A leitura da primeira foi feita no ponto em que a agregação das moléculas atinge a estabilidade, o que é verificado pela não variação da massa molar conforme aumentada a concentração da solução, como mostrado no exemplo da Figura 40. A massa molar monomérica, por sua vez, foi obtida através de extrapolação para concentração de asfalto igual a 0 g/L. Para as demais frações assim como para o resíduo de vácuo e o petróleo cru, a leitura foi simplificada, extrapolando-se também a curva para a concentração de 0 g/L, uma vez que elas não se agregam em tolueno.

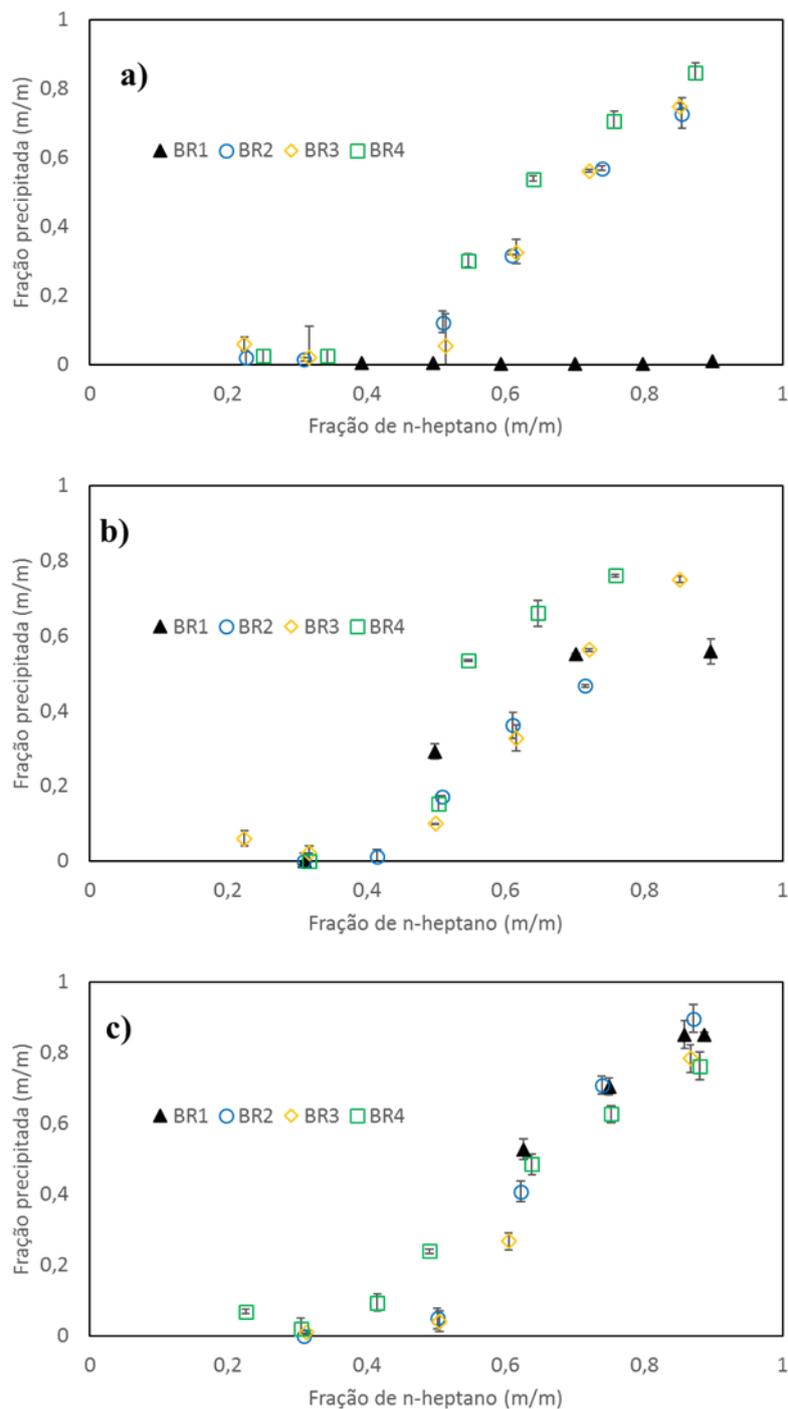


**Figura 40:** Diagrama de variação da massa molar por concentração de fração em tolueno para frações do óleo BR1.

#### 4.6 Curvas de solubilidade

Para fins da modelagem apresentada na seção seguinte, o petróleo foi dividido em pseudocomponentes. Os parâmetros de solubilidade dos pseudocomponentes saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos foram obtidos através de curvas de solubilidade dos asfaltenos em soluções diversas, sempre na concentração de 10 g/L.

Assim, partiu-se de uma solução modelo de asfalteno em misturas de heptano e tolueno. A curva apresentada na Figura 41 a) mostra que os asfaltenos dos óleos BR2, BR3 e BR4 apresentaram comportamento semelhante. Isto implica em dizer que, embora oriundos de fontes distintas, uma vez extraídos do meio petróleo, tais compostos se assemelham quanto a solubilidade. Entretanto, os asfaltenos do óleo BR1 são uma exceção à essa regra, provavelmente devido ao seu reduzido teor no óleo, o que pode ter alterado seu estado de agregação.



**Figura 41:** Curvas de solubilidade de a) asfaltenos em heptol; b) asfaltenos em tolueno e fração saturados; e c) asfaltenos em fração aromáticos e n-heptano.

As Figura 41 b) e c) apresentam as curvas de solubilidade dos asfaltenos em misturas da fração saturados e tolueno e da fração aromáticos e n-heptano, respectivamente. Nota-se que a fração saturados promove similares pontos de floculação dos asfaltenos. Entretanto, verifica-se uma precipitação mais pronunciada

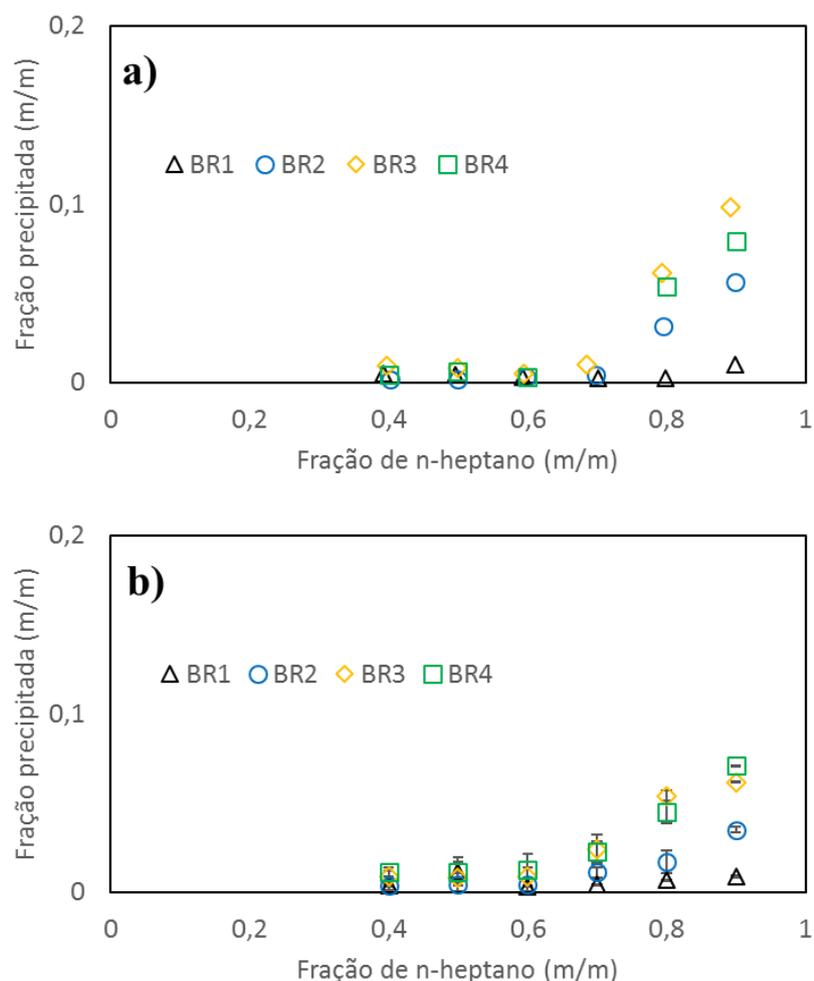
para o óleo BR4, enquanto que para o óleo BR1 verifica-se a existência de um ponto máximo de precipitação em torno de 60% (m/m) da massa inicial de asfaltenos (Figura 41 b)).

Para a fração aromáticos verificou-se que os asfaltenos do óleo BR4 apresentaram um reduzido ponto de floculação em contraposição à similaridade verificada para os óleos BR2 e BR3. Devido à pequena quantidade de asfaltenos presente no óleo BR1, não foi possível determinar o ponto de floculação na fração aromáticos desse óleo. Como alternativa, utilizou-se de asfaltenos do óleo BR3 para determinar-se o parâmetro de solubilidade dos aromáticos do óleo BR1.

A Figura 42 apresenta as curvas de solubilidade dos asfaltenos no resíduo de destilação e no petróleo cru. Nota-se que o ponto de floculação no resíduo é o mesmo para todos os petróleos, em torno de 0,7 de fração de n-heptano, com exceção do óleo BR1. Contudo, há uma variação da intensidade de precipitação conforme o teor de asfaltenos de cada óleo.

Ao analisar a Figura 42 b), percebe-se uma pequena redução do ponto de floculação dos asfaltenos nos óleos crus. Isso destaca a ação flocculante dos compostos extraídos via destilação. Por outro lado, a redução na intensidade de precipitação indica também a ação solubilizante de parte destes compostos, ausentes no resíduo de destilação.

Vale ressaltar que POWERS *et al.* (2016) fizeram recomendações preliminares quanto aos valores de parâmetro de solubilidade mínimo ( $\delta_{\min}$ ) e máximo ( $\delta_{\max}$ ) a serem utilizados para distribuição mássica dos asfaltenos em petróleos crus. De acordo com os autores e conforme apresentado na metodologia, seção 3.7, esses valores deveriam ser 20,15 e 21,30 MPa<sup>1/2</sup>, respectivamente. Tais recomendações foram feitas a partir de dados empíricos obtidos com betumes canadenses.



**Figura 42:** Curvas de solubilidade dos asfaltenos no a) resíduo de destilação e b) no petróleo.

Entretanto, devido às características dos petróleos brasileiros estudados nesta Tese, houve a necessidade de ajustar os valores sugeridos por POWERS *et al.* (2016), resultando assim nos valores apresentados na Tabela 6. Tais ajustes foram realizados através de estimações, tomando-se como referência as curvas de solubilidade dos asfaltenos dos óleos estudados nesta Tese. A necessidade dessa adaptação consiste em uma importante contribuição no processo de generalização da aplicação do modelo de soluções regulares utilizado.

**Tabela 6:** Parâmetros de solubilidade mínimo e máximo utilizados na distribuição mássica dos asfaltenos.

Óleo	$\delta_{\min}$	$\Delta\delta$	$\delta_{\max}$
BR1	20,05	0,01	20,06
BR2	20,01	0,25	20,26
BR3	20,05	0,25	20,30
BR4	20,01	0,25	20,26

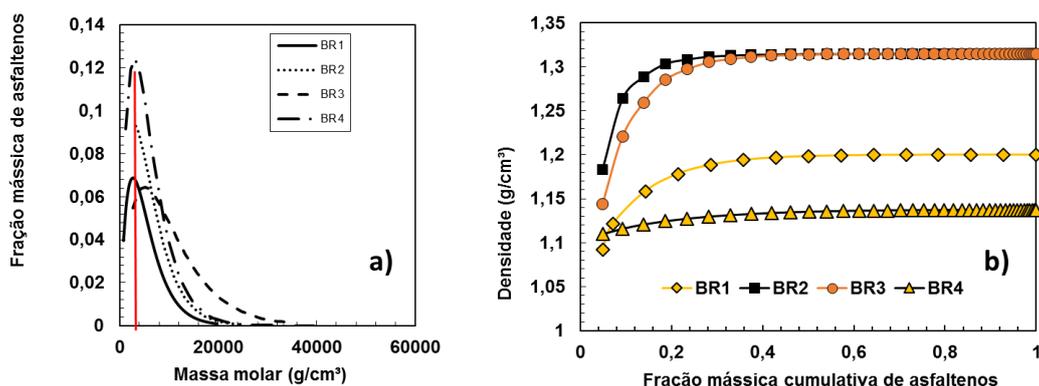
## 4.7 Modelagem

A metodologia de modelagem já foi apresentada na Seção 3.7. Entretanto, é válido revisita-la resumidamente. Para aplicação do modelo empírico de soluções regulares para o fenômeno de precipitação de asfaltenos, dividiu-se o óleo em pseudocomponentes. Estes consistem das frações destiladas, saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos que, por sua vez, foram subdivididos em 40 subfrações. Contudo, os resultados mostraram que a utilização de um número reduzido destas subfrações de asfalto (10 subfrações) não alteraria a qualidade dos resultados da modelagem.

Considerou-se então a existência de um equilíbrio líquido-líquido entre a fase líquida pesada e a fase líquida leve. A primeira consiste da fase rica em resina e asfaltenos, enquanto a segunda compreende todos os outros pseudocomponentes. Para o cálculo da constante de equilíbrio, necessitou-se do volume molar e parâmetro de solubilidade de cada pseudocomponente como dados de entrada.

O volume molar foi obtido através da densidade e massa molar determinados experimentalmente para os pseudocomponentes. Para os asfaltenos, no entanto, utilizou-se de uma função de distribuição estatística Gamma (MONTGOMERY *et al.*, 2010) para obter-se o volume molar das 40 subfrações deste pseudocomponente. O parâmetro alfa de tal função foi estabelecido como 1. Partiu-se da massa molar monomérica deste composto e extrapolou-se para um determinado ponto máximo.

A densidade e massa molar obtidos via distribuição Gamma para os asfaltenos são apresentados na Figura 43. Como pode ser verificado, as curvas de massa molar apresentam a mesma forma e o mesmo valor máximo para os óleos BR1, BR2 e BR4. Há uma distinção para o óleo BR3. Neste caso, a curva de massa molar possui maior largura e um valor máximo em torno de  $6000 \text{ g/cm}^3$ , o que consiste no dobro do valor máximo para os demais óleos. A distribuição de densidade, por sua vez, apresenta curvas similares com praticamente o mesmo ponto de inflexão. A exceção foi para o óleo mais pesado (BR4). Para esse caso, a distribuição mostra que o monômero de asfalto possui quase a mesma densidade que o maior agregado.

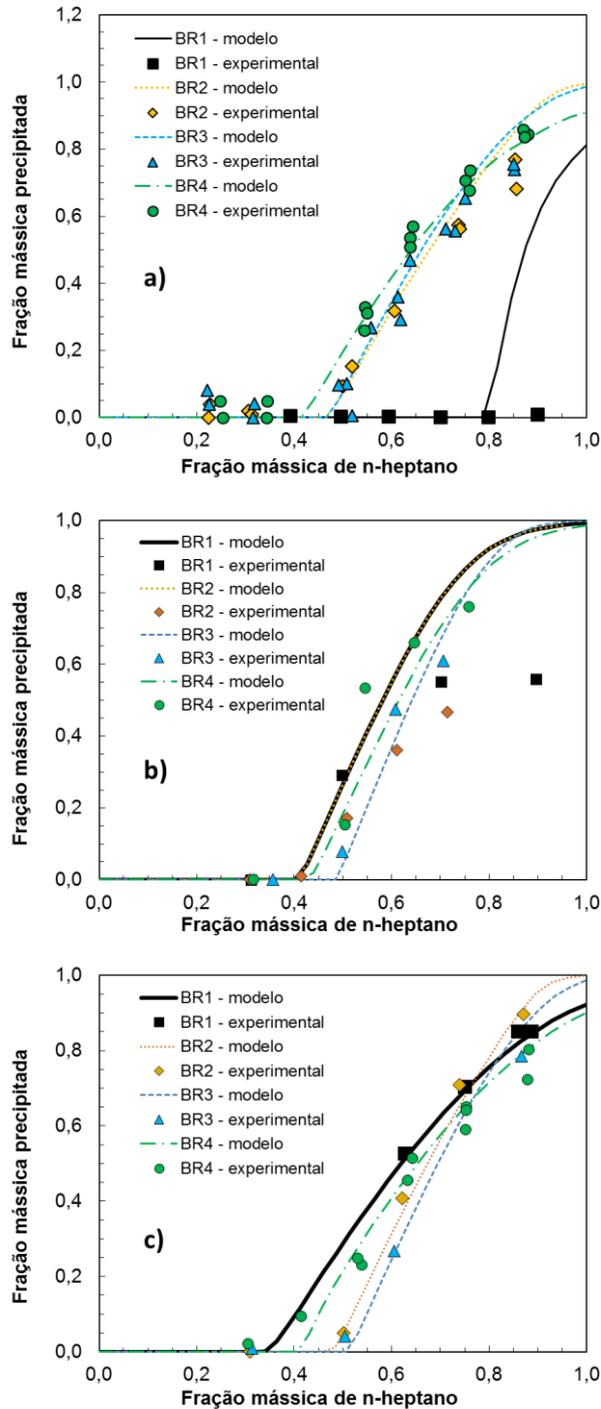


**Figura 43:** Curvas de a) massa molar e b) densidade para as frações de asfalto em sistema heptol obtidas via distribuição Gamma.

A distribuição de densidade apresentada por POWERS (2014) com seus parâmetros empiricamente definidos não descreveram os dados de densidade obtidos nesse trabalho. Tais parâmetros sugeridos pelos autores consistem da densidade mínima e máxima de  $1050 \text{ kg/m}^3$  e  $1200 \text{ kg/m}^3$ , respectivamente. Para este trabalho, foi necessário alterar a densidade máxima para  $1350 \text{ kg/m}^3$ . A constante de decaimento exponencial utilizada foi igual a 9.

O parâmetro de solubilidade (PS) de cada pseudocomponente foi estimado através do ajuste do modelo às curvas de solubilidade já apresentadas na seção anterior. Desta forma, partindo-se da solução de asfalto em heptol, da qual se conhece as propriedades de tolueno e heptano através da literatura, obteve-se por ajuste do modelo o parâmetro de solubilidade do asfalto. Uma vez que este dado é conhecido para o asfalto, substituiu-se um dos componentes da solução (heptano foi substituído por saturados e tolueno por aromáticos) e através do mesmo procedimento, obteve-se os PSs dos pseudocomponentes saturados e aromáticos.

A Figura 44 a) apresenta as curvas de solubilidade dos asfaltos em sistema modelo heptol. Como pode ser visto, após extraídos do petróleo os asfaltos tendem a apresentar o mesmo comportamento de solubilidade, embora oriundos de fontes distintas. O óleo BR1, entretanto, figura como uma exceção. Provavelmente, tal comportamento diverso se deve ao reduzido teor de asfaltos no óleo BR1 (<0,5%). Isso pode ter influenciado o nível de agregação dos asfaltos desse óleo quando floculados via adição de n-heptano.

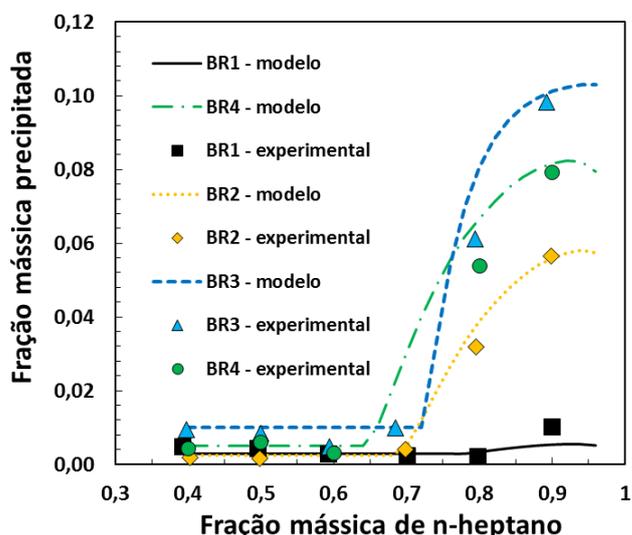


**Figura 44:** Curvas de solubilidade de asfaltenos em a) sistema modelo heptol, b) sistema fração saturados + tolueno, c) sistema n-heptano + fração aromáticos.

A fração saturados (Figura 44 b)) gerou pontos de floculação relativamente semelhantes. Contudo, o modelo falha ao descrever os pontos experimentais nos quais as soluções eram mais diluídas. No caso dos aromáticos (Figura 44 c)), verificou-se que as curvas do modelo se ajustaram relativamente bem aos dados de solubilidade. Vale

chamar atenção para as divergências evidentes entre os dados de solubilidade das frações oriundas do óleo BR1. A fração saturados oriunda desse óleo apresentou um maior poder flocculante que o n-heptano. Por outro lado, a fração aromáticos possui potencial solubilizante bastante reduzido em relação ao tolueno.

Após obtidos os dados de entrada de asfaltenos, saturados e aromáticos, estimou-se o parâmetro de solubilidade dos asfaltenos no resíduo de destilação. Vale ressaltar que o volume molar e PS do monômero de asfaleno foram utilizados como dados de entrada para o pseudocomponente resina, considerando a similaridade das moléculas. Verifica-se através da Figura 45 que se obteve um bom ajuste entre as curvas do modelo e os dados experimentais.



**Figura 45:** Curva de solubilidade dos asfaltenos em resíduo de vácuo.

A fração mássica de asfaltenos precipitada de cada óleo segue uma tendência relativa ao teor de asfaltenos de cada óleo. Assim, houve menor precipitação no resíduo do óleo BR1 que no resíduo do óleo BR2, seguido do óleo BR4 e BR3. O nível de estabilidade dos asfaltenos, por sua vez, o qual é representado pelo seu ponto de floculação, é maior para o óleo BR1>BR3>BR2>BR4.

Uma vez determinada a solubilidade dos asfaltenos no resíduo, evoluiu-se para a modelagem da precipitação na composição original do óleo cru. Neste ponto, os pseudocomponentes destilados foram inseridos. Vale lembrar que a composição destes

destilados consistiu de compostos saturados em sua maioria, portanto, agentes tipicamente floculantes de asfalto

A massa molar média dos asfaltenos foi utilizada como parâmetro de ajuste do modelo nas etapas de modelagem do resíduo e do óleo cru. Isto foi feito baseando-se no fato de que não é possível determinar tal propriedade diretamente quando os asfaltenos estão em sua condição original, isto é, suspensos no óleo. Assim, estimou-se que sua massa molar é inferior àquela observada para os asfaltenos extraídos via n-heptano. Realizou-se, então, o último cálculo de equilíbrio, utilizando também como parâmetro de ajuste o parâmetro de solubilidade dos destilados, uma vez que eles não foram determinados experimentalmente.

Nesta etapa utilizou-se, inicialmente, da correlação de Riazi-Daubert (NAJI, 2010) para obter a massa molar dos compostos destilados. Ela utiliza a massa específica e temperatura de ebulição dos compostos para estimar sua massa molar, conforme Equação 27. Da mesma maneira, utilizou-se de uma correlação de distribuição de densidade cumulativa para cada destilado, baseando-se na densidade média destes compostos e na densidade do óleo, obtidas experimentalmente.

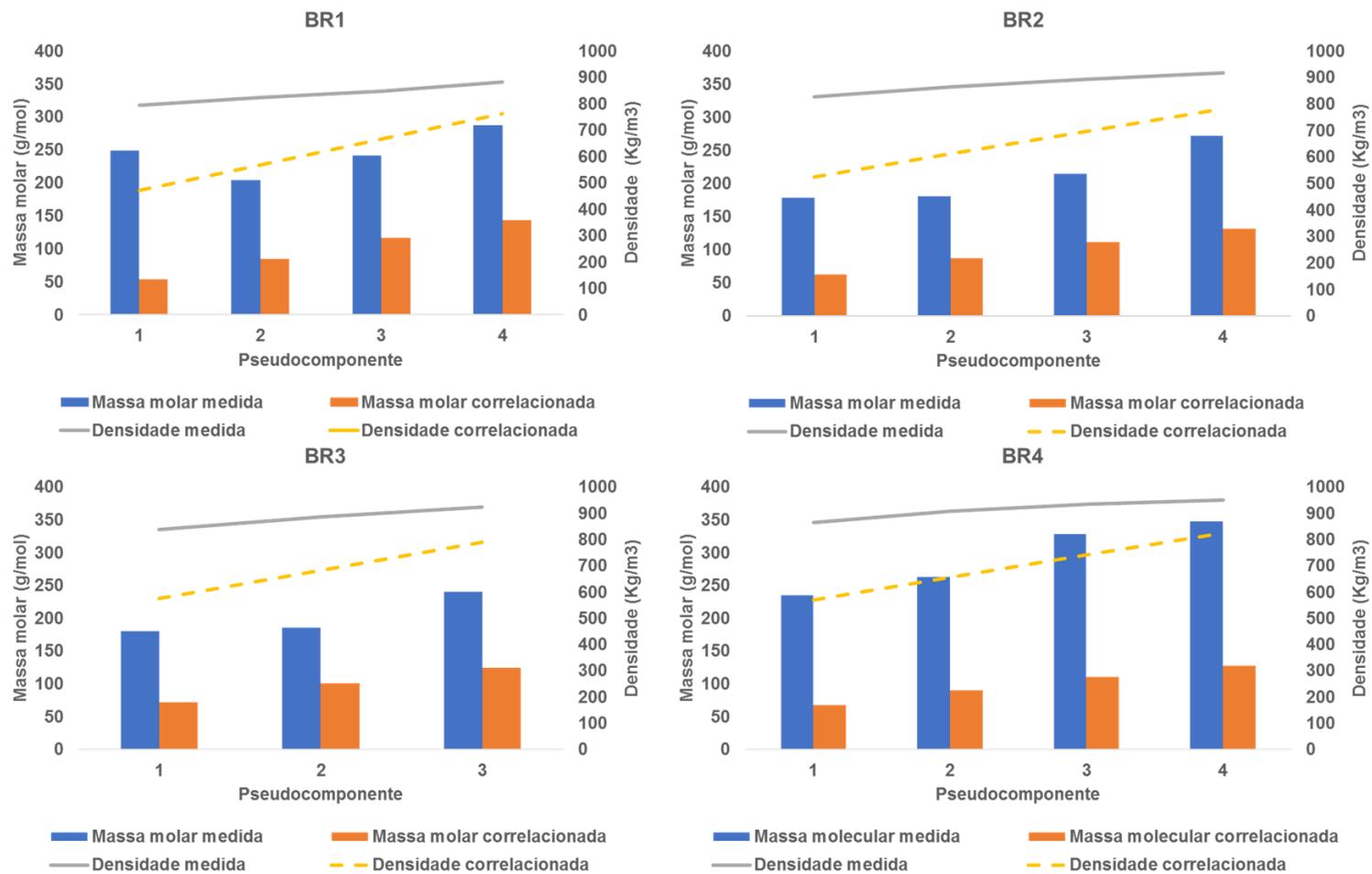
$$MW = 42,965^{1,26007} SG^{4,98308} \exp(2,097 \times 10^{-4}k - 7,7871SG + 2,08476 \times 10^{-3}kSG)$$

**Equação 27**

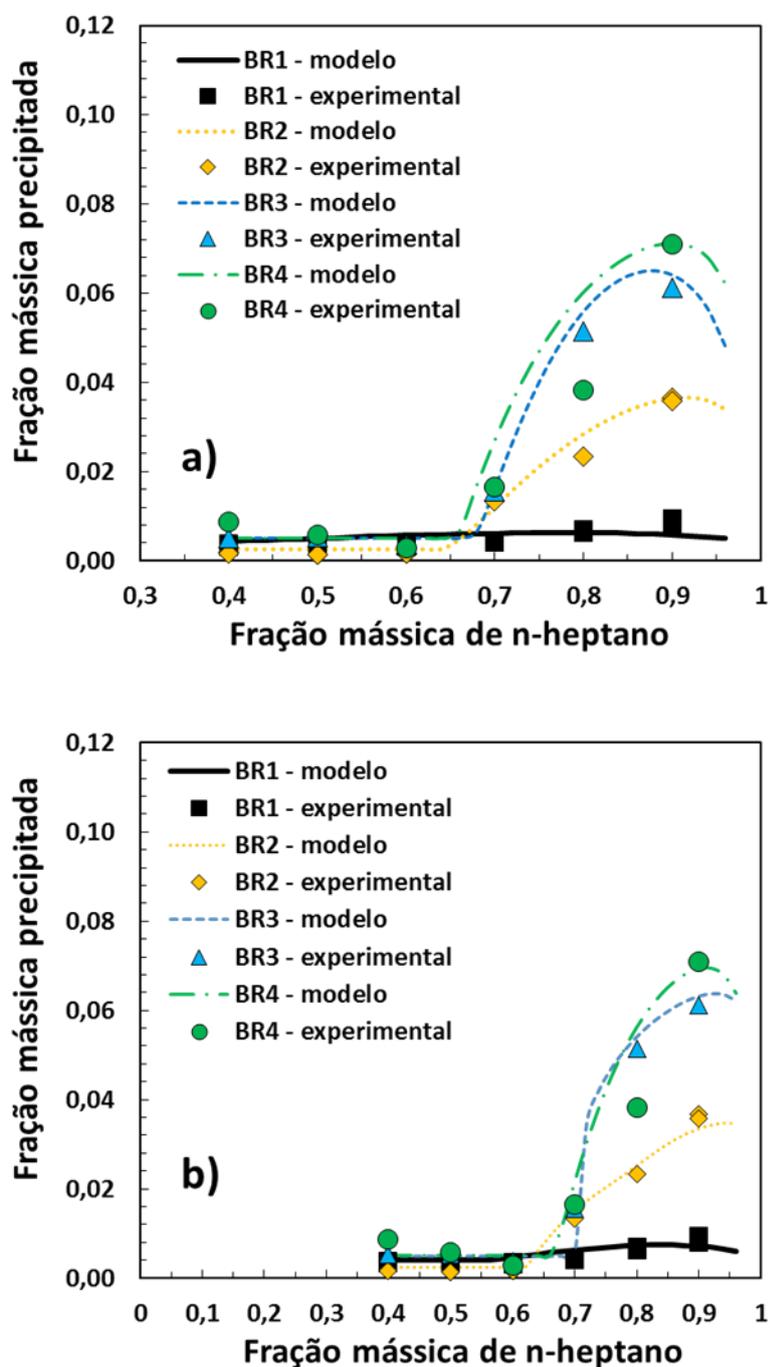
onde  $MW$  é massa molar,  $SG$  é a massa específica e  $k$  é a razão temperatura de ebulição/1,8.

Tal correlação foi utilizada e proposta por POWERS (2014) como meio de facilitar a generalização do modelo proposto. Como pode ser verificado através da Figura 46, as correlações subestimaram os valores reais de densidade e massa molar, medidos experimentalmente. Assim, era de se esperar que tal discrepância causaria erros relevantes nos resultados da modelagem.

A Figura 47 mostra a comparação dos resultados obtidos pelo modelo nas condições de temperatura e pressão de 25 °C e 1 Bar, respectivamente. A correlação de Riazi-Daubert foi utilizada para os resultados apresentados na Figura 47 b). A Figura 47 a), por sua vez, traz os resultados produzidos com as propriedades medidas experimentalmente para os destilados.



**Figura 46:** Comparação entre as massas molares e densidades medidas experimentalmente e correlacionadas para os compostos voláteis obtidos via destilação para os óleos a) BR1, b) BR2, c) BR3, d) BR4.



**Figura 47:** Curva de precipitação dos asfaltenos no óleo cru para os óleos BR1, BR2, BR3 e BR4, (a) utilizando-se da correlação de Riazi-Daubert para estimação da massa molar da fração destilados e (b) usando os dados de massa molar medidos experimentalmente (linha sólida: resultado do modelo; ponto: resultado experimental).

Analisando a comparação entre as Figura 47 a) e b), verifica-se que o uso de propriedades correlacionadas não causou qualquer alteração na curva de solubilidade do

óleo BR4, especificamente. Por outro lado, o uso da correlação causou alterações nas curvas dos óleos BR2 e BR3. Tais alterações consistem em uma leve redução no ponto de floculação dos asfaltenos para o óleo BR2 e redução para o óleo BR3. Já no caso do óleo BR1, a correlação propiciou um melhor ajuste entre os dados experimentais e os produzidos pelo modelo.

Quando as propriedades medidas experimentalmente para os destilados foram utilizados na modelagem, notou-se uma mínima distorção na representação da realidade para o óleo BR1. Como mostra a Figura 47 a), a curva do modelo não detectou nem o ponto de floculação nem o ponto máximo de precipitação dos asfaltenos do óleo BR1. Isso se deu, provavelmente, devido às características de solubilidade distintas das frações desse óleo. Tais distinções foram evidenciadas na análise da Figura 44.

Já para os demais óleos, o modelo conseguiu determinar tanto os pontos de floculação quanto os de precipitação máxima de asfaltenos. Entretanto, como também mostra a Figura 47 a), há uma falha de ajuste para as soluções altamente diluídas, com fração volumétrica de n-heptano maior que 0,9. Nesses casos, o modelo indica uma redução na precipitação de asfaltenos, o que na realidade seria uma estabilização de tal fenômeno.

Assim, este trabalho evidencia as distinções entre os resultados obtidos através do uso de propriedades correlacionadas e medidas para os compostos voláteis. Essa comparação figura como importante contribuição no desenvolvimento da generalização do modelo modificado de soluções regulares proposto por POWERS *et al.* (2016).

Vale ainda ressaltar que o modelo foi aplicado para simular as condições de pressão e temperatura do processo de dessalgação. Dessa maneira, abrangendo uma faixa de temperatura e pressão de 25-150 °C e 1-20 Bar, respectivamente. Tal variação não provocou qualquer alteração nas curvas de precipitação dos asfaltenos.

### 5.1 CONCLUSÕES

A partir dos resultados pode-se chegar às seguintes conclusões:

- Desenvolveu-se e validou-se com sucesso uma unidade experimental que permitiu a detecção do ponto de floculação de asfaltenos em sistemas petróleo. Pode-se assim aplicar duas técnicas espectroscópicas para tal detecção em um mesmo experimento. Através dessa unidade pode-se também simular diversas condições de variação de composição, temperatura e pressão de acordo com o processo de dessalgação das refinarias.
- A técnica de espectroscopia MIR propiciou a detecção da floculação de asfaltenos em um momento anterior ao detectado pela espectroscopia NIR. Dessa forma sugerindo o elevado potencial de aplicação da espectroscopia MIR para este fim, até então não relatado na literatura. A eficiência das técnicas espectroscópicas foram validadas através de medidas realizadas por meio de microscopia ótica, técnica já bem estabelecida.
- A leitura da variação na densidade ótica de todo o espectro NIR foi confirmada como uma estratégia eficiente de interpretação dos dados espectrais. O ponto de floculação dos asfaltenos detectados através dessa perspectiva se mostrou tão eficiente quanto aqueles observados via PCA. Do mesmo modo, registrou-se similaridade nos pontos detectados via PCA e MCR para os espectros MIR.
- Nenhuma das condições de variação de composição, pressão e temperatura analisadas promoveram alteração no ponto de floculação dos asfaltenos para cada óleo. Ao mesmo tempo, definiu-se a ordem de estabilidade dos óleos, a qual consiste em  $BR3=BR4>BR1>BR2$ , apesar das distinções composicionais entre os óleos. Da mesma maneira, conclui-se que as misturas seguem a seguinte ordem de compatibilidade  $BR2-BR3>BR1-BR2>BR1-BR2-BR3>BR1-BR3$ .

- O modelo foi aplicado para os óleos BR1, BR2, BR3 e BR4. Obteve-se um bom ajuste da curva produzida pelo modelo para os dados experimentais da curva de precipitação dos asfaltenos em óleo cru, com exceção do óleo BR1. Devido ao reduzido teor de asfaltenos deste óleo, o modelo não predisse bem o ponto de floculação dos asfaltenos.
- A necessidade de adaptação dos valores sugeridos por trabalhos anteriores para a distribuição de parâmetro de solubilidade dos asfaltenos evidenciou a contribuição deste trabalho no processo de generalização da aplicação do modelo utilizado.

## **5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

As seguintes sugestões são feitas para o desenvolvimento de trabalhos futuros baseando-se nos resultados obtidos nesta tese:

- Otimizar a aplicação de espectroscopia de infravermelho médio para monitorar a precipitação de asfaltenos.
- Contribuir com a generalização do modelo TSR aplicado nesta tese, determinando experimentalmente o parâmetro de solubilidade dos asfaltenos nas frações voláteis.

### 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEDINI, A.; ASHOORI, F.; TORABI, F.; SAKI, Y.; DINARVAND, N. et al. Mechanism of the reversibility of asphaltene precipitation in crude oil. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 78, p. 316-320, 2011.

ABEDINI, A.; ABEDINI, R. Investigation of Splitting and Lumping of Oil Composition on the Simulation of Asphaltene Precipitation. **Petroleum Science and Technology**, v. 30, p. 1-8, 2012.

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

AKBARZADEH, K.; DHILLON, A.; SVRCEK, W. Y.; YARRANTON, H. W. Methodology for the characterization and modeling of asphaltene precipitation from heavy oils diluted with n-alkanes. **Energy and Fuels**, 18, 2004. 1434-1441.

AKBARZADEH, K.; ALBOUDWAREJ, H.; SVRCEK, W. Y.; YARRANTON, H. W. A generalized regular solution model for asphaltene precipitation from n-alkane diluted heavy oils and bitumens. **Fluid Phase Equilibria**, 232, 2005. 159-170.

ALBOUDWAREJ, H.; BECK, J.; SVRCEK, W. Y.; YARRANTON, H. W.; AKBARZADEH, K. Regular Solution Model for Asphaltene Precipitation from Bitumens and Solvents. **Thermodynamics**, 41 (11), 2003. 2948–2956.

ALIZADEH, A.; NAKHLI, H.; KHARRAT, R.; GHAZANFARI, M. H. An Experimental Investigation of Asphaltene Precipitation During Natural Production of Heavy and Light Oil Reservoirs: The Role of Pressure and Temperature. **Petroleum Science and Technology**, v. 29, p. 1054-1065, 2011.

ANDREATTA, G.; GONÇALVES, C. C.; BUFFIN, G.; BOSTROM, N.; QUINTELLA, C. M.; ARTEAGA-LARIOS, F.; PÉREZ, E.; MULLINS, O. C. Nanoaggregates and Structure-Function Relations in Asphaltenes. **Energy and Fuels**, v. 19, p. 1282-1289, 2005.

ARAUJO, A. M.; SANTOS, L. M.; FORTUNY, M.; MELO, R. L. F. V.; COUTINHO, R. C. C.; SANTOS, A. F. Evaluation of Water Content and Average Droplet Size in Water-in-Crude Oil Emulsions by Means of Near-Infrared Spectroscopy. **Energy and Fuels**, v. 22, p. 3450-3458, 2008.

ARYA, A.; LIANG, X.; VON SOLMS, N.; KONTOGEORGIS, G. M. Modeling of Asphaltene Onset Precipitation Conditions with Cubic Plus Association (CPA) and

Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT) Equations of State. **Energy and Fuels**, 30 (8), 2016. 6835–6852.

ASKE, N.; KALLEVIK, H.; JOHNSEN, E. E.; SJÖBLOM, J. Asphaltene Aggregation from Crude Oils and Model Systems Studied by High-Pressure NIR Spectroscopy. **Energy and Fuels**, v. 16, p. 1287-1295, 2002.

ASOMANING, S. Test Methods for Determining Asphaltene Stability in Crude Oils. **Petroleum Science and Technology**, 21 (3-4), 2003. 581–590.

ASTM 2007. Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method 1, 2011.

ASTM 5002. Standard Test Method for Density and Relative Density of Crude Oils by Digital Density Analyser, 2010.

BALABIN, R. M.; SAFIEVA, R. Z. Capabilities of near infrared spectroscopy for the determination of petroleum macromolecule content in aromatic solutions. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 15, p. 343-349, 2007.

BAPTISTA, P.; FELIZARDO, P.; MENEZES, J. C.; CORREIA, M. J. N. Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting the iodine value, CFPP, kinematic viscosity at 40 °C and density at 15 °C of biodiesel. **Talanta**, v. 77, p. 144-151, 2008.

BARRERA, D. Determination and Application of Asphaltene Property Distributions for Native and Refined Crude Oils. **PhD thesis**, Calgary, 2012.

BARRERA, D. M.; ORTIZ, D. P.; YARRANTON, H. W. Molecular Weight and Density Distributions of Asphaltenes from Crude Oils. **Energy and Fuels**, 27 (5), 2013. 2474–2487.

BEEBE, K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, M. B. **chemometrics: A Practical Guide**. New York: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 1998.

BEHBAHANI, J. T.; GHOTBI, C.; TAGHIKHANI, V.; SHAHRABADI, A. Experimental investigation and thermodynamic modeling of asphaltene precipitation. **Scientia Iranica**, v. 18, p. 1384-1390, 2011.

BORGES, R.; LUCAS, M. A.; NUNES, R. B. M.; AMARAL, M. J.; FRANCESCHI, E.; SANTOS, A. F.; DARIVA, C. Near infrared spectroscopy applied for high-pressure phase behavior measurements. **The Journal of Supercritical Fluids**, 104, 2015. 221-226.

BRERETON, R. **Applied Chemometrics for Scientists**. [S.l.]: [s.n.], 2007.

BREURE, B.; SUBRAMANIAN, D.; LEYS, J.; PETERS, C. J.; ANISIMOV, M. A. Modeling Asphaltene Aggregation with a Single Compound. **Energy and Fuels**, v. 27, p. 172-176, 2013.

- BURYA, Y. G.; YUDIN, I. K.; DECHABO, V. A.; ANISIMOV, M. A. Light-scattering study of petroleum asphaltene aggregation. **Applied Optics**, v. 40 (24), p. 4028-4035, 2001.
- CHAMKALANI, A.; MOHAMMADI, A. H.; ESLAMIMANESH, A.; GHARAGHEIZI, F.; RICHON, D. Diagnosis of asphaltene stability in crude oil through “two parameters” SVM model. **Chemical Engineering Science**, 81, 2012. 202–208.
- CHANDIO, Z. A.; RAMASAMY, M.; MUKHTAR, H. B. Temperature Effects on Solubility of Asphaltenes in Crude Oils. **Chemical Engineering Research and Design**, 94, 2015, p. 573-583.
- CHAOGANG, C.; GUO, J.; AN, N.; PAN, Y.; LI, Y.; JIANG, Q. Study of asphaltene dispersion and removal for high-asphaltene oil wells. **Petroleum Science**, v. 9, p. 551-557, 2012.
- CZARNECK, J. Stabilization of Water in Crude Oil Emulsions. Part 2., v. 23, p. 1253-1257, 2009.
- DA SILVA, M. P. F.; BRITO, L. R.; HONORATO, F. A.; PAIM, A. P. S.; PASQUINI, C.; PIMENTEL, M. F. Classification of gasoline as with or without dispersant and detergent additives using infrared spectroscopy and multivariate classification. **Fuel**, v. 116, p. 151-157, 2014.
- DAAOU, M.; LARBI, A.; MARTÍNEZ, B.; ROGASLKI, M. A comparative study of the chemical structure of asphaltenes from Algerian petroleum collected at different stages of extraction and processing. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 138, p. 50-56, 2015.
- DURAND, E.; CLEMANCEY, M.; LANCELIN, J. M.; VERSTRAETE, J.; ESPINAT, D.; QUOINEAUD, A. A. Aggregation States of Asphaltenes: Evidence of Two Chemical Behaviors by H Diffusion-Ordered Spectroscopy Nuclear Magnetic Resonance. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 16266-16276, 2009.
- FAHIM, M. A.; ALSAHHAF, T. A.; ELKILANI, A. **Fundamentals of Petroleum Refining**. 1<sup>st</sup> Edition, Elsevier B. V., Amsterdam.
- FALLA, F. S.; LARINI, C.; LE ROUX, G. A. C.; QUINA, F. H.; MORO, L. F. L.; NASCIMENTO, C. A. O. Characterization of crude petroleum by NIR. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 51, p. 127-137, 2006.
- FAROOQ, U.; SJÖBLOM, J.; OYE, G. Desorption of Asphaltenes from Silica-Coated Quartz Crystal Surfaces in Low Saline Aqueous Solutions. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 32, p. 1388-1395, 2011.

FÁVERO, C. V. B.; MAQBOOL, T.; HOEPFNER, M.; HAJI-AKBARI, N.; FOGLER, H. S. Revisiting the flocculation kinetics of destabilized asphaltenes. **Advances in Colloid and Interface Science**, 2016. 1-14.

FITO, P.; BARAT, J. Multivariate statistical analysis. **Journal of Food Quality**, 22, p. 653–661, 1998.

FLORY, P. J. Thermodynamics of high-polymer solutions. **The Journal of chemical physics**, 1, 1945. 25–30.

FORCHETTI, D. A. P.; POPPI, J. Use of NIR hyperspectral imaging and multivariate curve resolution (MCR) for detection and quantification of adulterants in milk powder. **LWT - Food Science and Technology**, 76-B, 2017. 337-343.

FOSSEN, M.; KALLEVIK, H.; KNUDSEN, K. D.; SJÖBLOM, J. Asphaltenes Precipitated by a Two-Step Precipitation Procedure. 1. Interfacial Tension and Solvent Properties. **Energy and Fuels**, v. 21, p. 1030-1037, 2007.

FOSSEN, M.; KALLEVIK, H.; KNUDSEN, K. D.; SJÖBLOM, J. Asphaltenes precipitated by a two-step precipitation procedure. 2. Physical and chemical characteristics. **Energy and Fuels**, 25 (8), 2011. 3552–3567.

GAFONOVA, O. V.; YARRANTON, H. W. The Stabilization of Water-in-Hydrocarbon Emulsions by Asphaltenes and Resins. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 241, p. 469-478, 2001.

GALTIER, O.; ABBAS, O.; LE DRÉAU, Y.; REBUFA, C.; KISTER, J.; ARTAUD, J.; DUPUY, N. Comparison of PLS1-DA, PLS2-DA and SIMCA for classification by origin of crude petroleum oils by MIR and virgin olive oils by NIR for different spectral regions. **Vibrational Spectroscopy**, v. 55, p. 132-140, 2011.

GAYDOU, V.; KISTER, J.; DUPUY, N. Evaluation of multiblock NIR/MIR PLS predictive models to detect adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetal oil. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 106, p. 190-197, 2011.

GOUAL, L.; SEDGHI, M.; WANG, X.; ZHU, Z. Asphaltene Aggregation and Impact of Alkylphenols. **Langmuir**, 30 (19), 2014. 5394–5403.

GUZMÁN, R.; ANCHEYTA, J.; TREJO, F.; RODRÍGUEZ, S. Methods for determining asphaltene stability in crude oils. **Fuel**, 188, 2017. 530–543.

HANNISDAL, A.; HEMMINGSEN, P. V.; SJÖBLOM, J. Group-Type Analysis of Heavy Crude Oils Using Vibrational Spectroscopy in Combination with Multivariate Analysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 1349-1357, 2005.

HANSEN, M. The Universality of the Solubility Parameter. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, 8, 1969. 2-11.

- HASHMI, S. M.; FIROOZABADI, A. Effect of Dispersant on Asphaltene Suspension Dynamics: Aggregation and Sedimentation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, p. 15780-15788, 2010.
- HEMMATI-SARAPARDEH, A.; AMELI, F.; DABIR, B.; AHMADI, M.; MOHAMMADI, A. H. On the evaluation of asphaltene precipitation titration data: Modeling and data assessment. **Fluid Phase Equilibria**, 415, 2016. 88-100.
- HILDEBRAND, J. H. Solubility. III. Relative Values of Internal Pressures and Their Practical Application. **Journal of the American Chemical Society**, 2297 (1917), 1919. 1067.
- HILDEBRAND, J. H.; SCOTT, L. **The Solubility of Non-Electrolytes**. New York City: Dover Publications, Inc., 1936.
- HIRSCHBERG, A.; DE JONG, L. N. J.; SCHIPPER, B. A.; MEIJER, J. G. Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation. **Society of Petroleum Engineers Journal**, 24 (3), 1984. 283–293.
- HOEPFNER, M. P.; LIMSAKOUNE, V.; MAQBOOL, T.; FOGLER, H. S.. A Fundamental Study of Asphaltene Deposition. **Energy and Fuels**, v. 27, p. 725-735, 2013.
- HUGGINS, M. L. Solutions of Long Chain Compounds. **The Journal of Chemical Physics**, 9 (5), 1941. 440.
- JAUMOT, J.; JUAN, A.; TAULER, R. MCR-ALS GUI 2.0: New features and applications. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, 140, 2015. 1-12.
- JOSHI, N. B.; MULLINS, O. C.; JAMALUDDIN, A.; CREEK, J.; MCFADDEN, J. Asphaltene Precipitation from Live Crude Oil. **Energy and Fuels**, v. 15, p. 979-986, 2001.
- KALLEVIK, H.; KVALHEIM, O. M.; SJÖBLOM, J. Quantitative Determination of Asphaltenes and Resins in Solution by Means of Near-Infrared Spectroscopy. Correlations to Emulsion Stability. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 225, p. 494-504, 2000.
- KHANMOHAMMADI, M.; GARMARUDI, A. B.; DE LA GUARDIA, M. Characterization of petroleum-based products by infrared spectroscopy and chemometrics. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 35, p. 135-139, 2012.
- KORD, S.; AYATOLLAHI, S. Asphaltene precipitation in live crude oil during natural depletion: Experimental investigation and modeling. **Fluid Phase Equilibria**, 336, 2012. 63-70.

- LEONTARITIS, K. J.; MANSOORI, G. A. **Asphaltene Flocculation During Oil Production and Processing: A Thermodynamic Colloidal Model**. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. [S.I.]: Society of Petroleum Engineers. 1987.
- LONG, Y.; DABROS, T. Monitoring the Settling of Water-Solids-Asphaltenes Aggregates Using In-Line Probe Coupled with a Near-Infrared Spectrophotometer. **Energy and Fuels**, v. 19, p. 1542-1547, 2005.
- MANSUR, C. R. E.; MELO, A. R.; LUCAS, E. F. Determination of Asphaltene Particle Size: Influence of Flocculant, Additive, and Temperature. **Energy and Fuels**, v. 26 (8), p. 4988-4994, 2012.
- MAQBOOL, T.; SRIKIRATIWONG, P.; FOGLER, H. S. Effect of Temperature on the Precipitation Kinetics of Asphaltenes. **Energy and Fuels**, v. 25, p. 694-700, 2011.
- MARCZAK, W.; DAFRI, D.; MODARESSI, A.; ZHOU, H.; ROGALSKI, M. Physical state and aging of flocculated asphaltenes. **Energy and Fuels**, v. 21 (3). p. 1256-1262, 2007.
- MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and Chemometrics**. 6 th. ed. Essex: Pearson, 2010.
- MIRZAEI, A.; AGHAMIRI, S. F. The Prediction of Asphaltene Precipitation from Crude-Oils. **Petroleum Science and Technology**, 30 (22), 2012. 2316–2328.
- MOHAMADSHAHI, N.; NAZAR, A. R. S. Experimental Evaluation of the Additive Compounds Performance on Asphaltene Precipitation Using Automatic Titration Method. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 33, p. 821-826, 2012.
- MONTGOMERY, C.; RUNGER, G. C.; HUBELE, N. F. **Engineering statistics**. 4 th. ed. [S.I.]: John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- MORADI, M.; ALVARADO, V.; HUZURBAZAR, S. Effect of Salinity on Water-in-Crude Oil Emulsion: Evaluation through Drop-Size Distribution Proxy. **Energy & Fuels**, 25, 2011. 260-268.
- MORADI, S.; DABIRI, M.; DABIR, B.; RASHTCHIAN, D.; EMADI, M. A. Investigation of asphaltene precipitation in miscible gas injection processes: Experimental study and modeling. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 29 (3), 2012. 665–676.
- MORAIS, J. M. **Petróleo em águas profundas: uma história tecnológica da Petrobras na exploração e produção offshore**. Rio de Janeiro: IPEA - Instituto de Pesquisa Econômica e Aplicada, 2013.
- MORGADO, J. AQUINO-OLIVOS, M. A.; MARTÍNEZ-HERNÁNDES, R.; GROLIER, J. P. E.; DEL RÚO, J. M. Thermodynamics of Interactions at Infinite

- Dilution between Asphaltenes and a Surfactant or Crude Oil Resins. **Energy and Fuels**, v. 23, p. 2581-2591, 2009.
- MOSTOWFI, F.; INDO, K.; MULLINS, O. C.; MCFARLANE, R. Asphaltene Nanoaggregates Studied by Centrifugation. **Energy and Fuels**, v. 23, p. 1194-1200, 2009.
- MOZAFFARI, S.; TCHOUKOV, P.; ATIAS, J.; CZARNECKI, J.; NAZEMIFARD, N. Effect of Asphaltene Aggregation on Rheological Properties of Diluted Athabasca Bitumen. **Energy and Fuels**, v. 29 (9), p. 5595-5599, 2015.
- MULLINS, C. The Modified Yen Model. **Energy and Fuels**, v. 24, p. 2179-2207, 2010.
- MULLINS, O. C.; SHEU, E. Y.; HAMMAMI, A.; MARSHAL, A. G. In: **Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics**. New York City: Springer, 2007.
- MULLINS, O. C.; SABBAH, H.; EYSSAUTIER, J.; POMERANTZ, A. E.; BARRÉ, L.; ANDREWS, A. B.; RUIZ-MORALEZ, Y.; MOSTOWFI, F.; MCFARLANE, R.; GOUAL, L.; LEPKOWICZ, R.; COOPER, T.; ORBULESCU, J.; LEBLANC, R. M.; EDWARDS, J.; ZARE, R. N. Advances in Asphaltene Science and the Yen-Mullins Model. **Energy and Fuels**, v. 26 (7), p. 3986-4003, 2012.
- NAJI, H. S. Characterizing Pure and Undefined Petroleum Components. **International Journal of Engineering & Technology IJET-IJENS**, 10 (2), 2010. 28–48.
- NAKHLI, H.; ALIZADEH, A.; MOQADAM, M. S.; AFSHARI, S.; KHARRAT, R.; GHAZANFARI, M. H. Monitoring of asphaltene precipitation: Experimental and modeling study. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 78, p. 384-395, 2011.
- NATARAJAN, A.; XIE, J.; WANG, S.; LIU, Q.; MASLIYAH, J.; ZENG, H.; XU, Z. Understanding Molecular Interactions of Asphaltenes in Organic Solvents Using a Surface Force Apparatus. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 16043-16051, 2011.
- NIELSEN, B. B.; SVRCEK, W. Y.; MEHROTRA, A. K. Effects of temperature and pressure on asphaltene particle size distributions in crude oils diluted with n-pentane. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 33, p. 1324-1330, 1994.
- NIKOOYEH, K.; BAGHERI, R.; SHAW, J. Interactions Between Athabasca Pentane Asphaltenes and n-Alkanes at Low Concentrations. **Energy and Fuels**, v. 26, p. 1756-1766, 2012.
- NORDGARD, L.; SORLAND, G.; SJÖBLOM, J. Behavior of Asphaltene Model Compounds at W/O Interfaces. **Langmuir**, v. 26 (4), p. 2352-2360, 2009.

NORGAARD, L.; RASMUS, B.; ENGELSEN, S. Principal Componente Analysis and Near Infrared Spectroscopy. **Foss**, 1, 2014. 2-7.

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

OKAFOR, J. C. Characterization of Non-Distillable Crude and Refined Oil Fractions for Asphaltene Precipitation Modeling. **PhD thesis**, Calgary, 2014.

OLIVEIRA, E. C. D. S.; NETO, A. C.; LACERDA JÚNIOR, V.; CASTRO, E. V. R.; MENEZES, S. M. C. Study of Brazilian asphaltene aggregation by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. **Fuel**, v. 117, p. 146-151, 2014.

ORREGO-JUIZ, J. A.; GUZMÁN, A.; MOLINA, D.; MEJÍA-OSPINO, E. Mid-infrared Attenuated Total Reflectance (MIR-ATR) Predictive Models for Asphaltene Contents in Vacuum Residua: Asphaltene Structure-Functionality Correlations Based on Partial Least-Squares Regression (PLS-R). **Energy and Fuels**, v. 25, p. 3678-3686, 2011.

ÖSTLUND, J. -A.; NYDÉN, M.; AUFLEM, I. H.; SJÖBLOM, J. Interactions between Asphaltenes and Naphtenic Acids. **Energy and Fuels**, v. 17, p. 113-119, 2003.

PAK, T.; KHARRAT, R.; BAGHERI, M.; KHALILI, M.; HEMATFAR, V. Experimental Study of Asphaltene Deposition During Different Production Mechanisms. **Petroleum Science and Technology**, v. 29, p. 1853-1863, 2011.

PELL, R. J.; CHEN, X. Multivariate curve resolution for understanding complex reactions. **Journal of Chemometrics**, 28 (5), 2014. 411–419.

PEÑA, A. M.; GOICOECHEA, H. H.; ESCANDAR, G. M.; OLIVIERI, A. C. **Fundamentals and Analytical Applications of Multiway Calibration**. 1 st. ed. [S.l.]: Elsevier Inc., 2015.

POWERS, D. P.; SADEGHI, H.; YARRANTON, H. W.; VAN DEN BERG, F. G. A. Regular solution based approach to modeling asphaltene precipitation from native and reacted oils: Part 1, molecular weight , density , and solubility parameter distributions of asphaltenes. **Fuel**, 178, 2016. 218–233.

POWERS, P. Characterization and Asphaltene Precipitation Modeling of Native and Reacted Crude Oils. **PhD thesis**, Calgary, 2014.

PUNNAPALA, S.; VARGAS, F. M. Revisiting the PC-SAFT characterization procedure for an improved asphaltene precipitation prediction. **Fuel**, 108, 2013. 417–429.

RAMOS, A. C. S.; ROLEMBERG, M. P.; MOURA, L. G. M.; ZILIO, E. L.; SANTOS, M. F. P.; GONZÁLES, G. Determination of solubility parameters of oils and prediction

of oil compatibility. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 102, 2013. 36-40.

RENCHER, A. **Methods of Multivariate Analysis**. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2012.

RINGNÉR, M. What is principal component analysis? **Nature Biotechnology**, 26 (3), 2008. 303-304.

ROGEL, E.; OVALLES, C.; MOIR, M. Determination of Asphaltenes in Crude Oil and Petroleum Products by the on Column Precipitation Method. **Energy and Fuels**, v. 23, p. 4515-4521, 2009.

ROHMAN, A.; MAN, Y. B. C. The use of Fourier transform mid infrared (FT-MIR) spectroscopy for detection and quantification of adulteration in virgin coconut oil. **Food Chemistry**, v. 129, p. 583-588, 2011.

RUCKEBUSCH, C.; BLANCHET, L. Multivariate curve resolution: A review of advanced and tailored applications and challenges. **Analytica Chimica Acta**, 765, 2013. 28–36.

SADEQIMOQADAM, M.; FIROOZINIA, H.; KHARRAT, R.; GHAZANFARI, M. H. The Impact of CO<sub>2</sub> Injection and Pressure Changes on Asphaltene Molecular Weight Distribution in a Heavy Crude Oil: An Experimental Study. **Petroleum Science and Technology**, v. 28, p. 1728-1739, 2010.

SAFIEVA, J. O.; LIKHATSKY, V. V.; FILATOV, V. M.; SYUNYAEV, R. Z. Composition of Asphaltene Solvate Shell at Precipitation Onset Conditions and Estimation of Average Aggregate Sizes in Model Oils. **Energy and Fuels**, v. 24, p. 2266-2274, 2010.

SCATCHARD, G. Equilibria in non-electrolyte solutions in relation to the vapor pressures and densities of the components, Cambridge, XV, 1931.

SCOTT, R. L.; MAGAT, M. The Thermodynamics of High-Polymer Solutions: I. The Free Energy of Mixing of Solvents and Polymers of Heterogeneous Distribution. **The Journal of Chemical Physics**, 13 (5), 1945. 172.

SEDGHI, M.; GOUAL, L. Role of Resins on Asphaltene Stability. **Energy and Fuels**, v. 24, p. 2275-2280, 2010.

SEIFRIED, C. M.; CRAWSHAW, J.; BOEK, E. S. Kinetics of Asphaltene Aggregation in Crude Oil Studied by Confocal Laser-Scanning Microscopy. **Energy and Fuels**, v. 27, p. 1865-1872, 2013.

SHADMAN, M. M.; DEHAGHANI, A. H. S.; SEFTI, M. V.; DEHGHANIZADEH, M. The Effect of Inhibitors on Asphaltene Precipitation in Crude Oil Using the Viscometric Method. **Energy Sources, Part A**, v. 34, p. 827-838, 2012.

SIESLER, H. W.; OZAKI, Y.; KAWATA, S.; HEISE, H. M. (Eds.). **Near-Infrared Spectroscopy: Principles, Instruments, Applications**. [S.l.]: Wiley-VCH, 2002.

SJÖBLOM, J.; ASKE, N.; HARALD, A. I.; BRANDAL, O.; HAVRE, T. E.; SÆTHER, O.; WESTVIK, A.; ENG, J. E.; KALLEVIK, H. Our Current Understanding of Water-in-Crude Oil Emulsions. Recent Characterization Techniques and High Pressure Performance. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100-102, p. 399-473, 2003.

SOLAIMANY-NAZAR, A.; RAHIMI, H. Investigation on Agglomeration-Fragmentation Process in Colloidal Asphaltene Suspensions. **Energy and Fuels**, v. 23, p. 967-974, 2009.

SOORGHALI, F.; ZOLGHADR, A.; AYATOLLAHI, S. Effect of resins on asphaltene deposition and the changes of surface properties at different pressures: A microstructure study. **Energy and Fuels**, 28 (4), 2014. 202–208.

SPIECKER, P. M.; KILPATRICK, P. K. Interfacial Rheology of Petroleum Asphaltenes at the Oil-Water Interface. **Langmuir**, v. 20, p. 4022-4032, 2004.

STARK, J. L.; ASOMANING, S. Crude oil blending effects on asphaltene stability in refinery fouling. **Petroleum Science and Technology**, 21, 2003. 569-579.

TABISH, M.; SRIKIRATIWONG, P.; FOGLER, H. S. Effect of Temperature on the Precipitation Kinetics of Asphaltenes. **Energy and Fuels**, v. 25, p. 694-700, 2011.

TAULER, R. **Multivariate Curve Resolution: theory and applications**. [S.l.]: Constraints, 2005.

TAVAKKOLI, M.; KHARRAT, R.; MASIHI, M.; GHAZANFARI, M. H.; FADAEI, S. et al. Phase behavior modeling of asphaltene precipitation for heavy crudes: A promising tool along with experimental data. **International Journal of Thermophysics**, 33 (12), 2012. 2251–2266.

TAVAKKOLI, M.; CHEN, A.; VARGAS, F. M. Rethinking the modeling approach for asphaltene precipitation using the PC-SAFT Equation of State. **Fluid Phase Equilibria**, 416, 2016. 120–129.

THARANIVASAN, A. K.; YARRANTON, H. W.; TAYLOR, S. D. Application of a regular solution-based model to asphaltene precipitation from live oils. **Energy and Fuels**, 25 (2), 2011. 528–538.

THARANIVASAN, K.; SVRCEK, W. Y.; YARRANTON, H. W.; TAYLOR, S. D.; MERINO-GARCIA, D.; RAHIMI, P. M.. Measurement and modeling of asphaltene precipitation from crude oil blends. **Energy and Fuels**, 23 (8), 2009. 3971–3980.

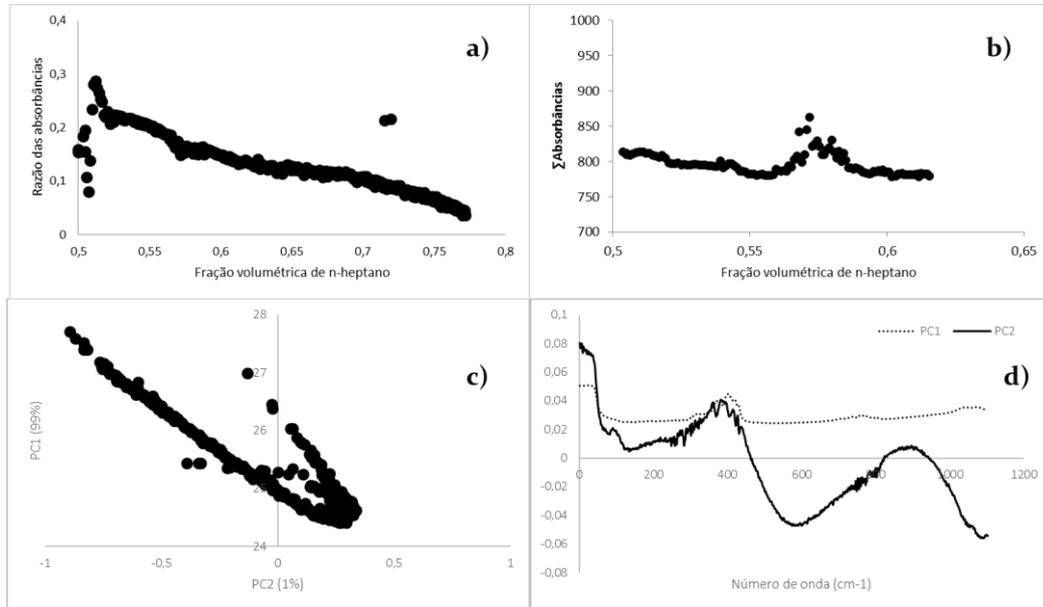
- TINSLEY, J. F.; JAHNKE, J. P.; DETTMAN, H. D.; PRUD'HOME, R. K. Waxy Gels with Asphaltenes 1: Characterization of Precipitation, Gelation, Yield Stress, and Morphology. **Energy and Fuels**, v. 23, p. 2056-2064, 2009.
- TOZZI, F. C.; SAD, C. M. S.; BASSANE, J. F. P.; SANTOS, F. D.; SILVA, M.; FILGUEIRAS, P. R.; DIAS, H. P.; ROMÃO, W.; CASTRO, E. V. R.; LACERDA, V. Improving the physicochemical properties of Brazilian onshore and offshore crude oils using the production of blends. **Fuel**, 159, 2015. 607–613.
- VICTOROV, A. I.; FIROOZABADI, A. Thermodynamic of asphaltene precipitation in petroleum fluids by micellization model. **AIChE Journal**, 42, 1996. 1753-1764.
- VICTOROV, A. I.; SMIRNOVA, N. A. Thermodynamic Model of Petroleum Fluids Containing Polydisperse Asphaltene Aggregates. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 37 (8), 1998. 3242–3251.
- WALCZAK, B.; BUYDENS, L. **Resolving Spectral Mixtures with Applications from Ultrafast Time-Resolved Spectroscopy to Super-Resolution Imaging**. 1 st. ed. Kidlington: Elsevier Inc., 2016.
- WANG, J.; BUCLEY, J. S. Asphaltene Stability in Crude Oil and Aromatic Solvents - The Influence of Oil Composition. **Energy and Fuels**, 17 (6), 2003. 1445–1451.
- WANG, S.; LIU, J.; ZHANG, L.; MASLIYAH, J.; XU, Z. Interactions Forces between Asphaltenes Surfaces in Organic Solvents. **Langmuir**, v. 26 (1), p. 183-190, 2009.
- WOLD, S.; ESBENSEN, K.; GELADI, P. Principal component analysis. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, 2, 1987. 37-52.
- YANG, X.; VERRUTO, V. J.; KILPATRICK, P. K. Dynamic Asphaltene - Resin Exchange at the Oil / Water Interface?: Time-Dependent W / O Emulsion Stability for Asphaltene / Resin Model Oils. **Energy and Fuels**, 64 (9), 2007. 1343–1349.
- YARRANTON, H. W.; MASLIYAH, J. H. Molar mass distribution and solubility modeling of asphaltenes. **AIChE Journal**, 42 (12), 1996. 3533–3543.
- YONEBAYASHI, H.; MASUZAWA, T.; DABBOUK, C.; URASAKI, D. Ready for Gas Injection: Asphaltene Risk Evaluation by Mathematical Modeling of Asphaltene-Precipitation Envelope (APE) With Integration of All Laboratory Deliverables. **SPE Projects, Facilities & Construction**, 6 (2), 2011. 71–81.
- YUDIN, I. K.; ANISIMOV, M. A. Dynamic light scattering monitoring of asphaltene aggregation in crude oils and hydrocarbon solutions. In: MULLINS, O. C., et al. **Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics**. New York: Springer, 2007.
- ZANGANEH, P.; AYATOLLAHI, S.; ALAMDARI, A; ZOLGHADR, A.; DASHTI, H.; KORD, S. Asphaltene Deposition during CO<sub>2</sub> Injection and Pressure Depletion: A Visual Study. **Energy and Fuels**, v. 26, p. 1412-1419, 2011.

ZHANG, L.; SHI, C.; LU, Q.; LIU, Q.; ZENG, H. Probing Molecular Interactions of Asphaltenes in Heptol Using a Surface Forces Apparatus: Implications on Stability of Water-in-Oil Emulsions. **Langmuir**, 32 (19), 2016. 4886–4895.

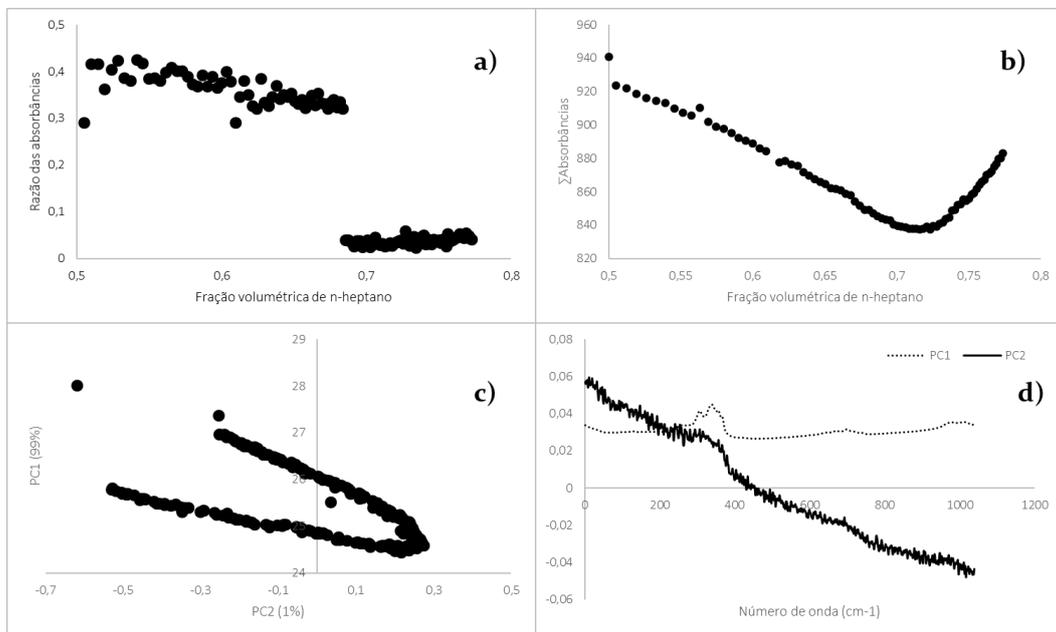
ZHAO, B.; BECERRA, M.; SHAW, J. M. On Asphaltene and Resin Association in Athabasca Bitumen and Maya Crude Oil. **Energy and Fuels**, v. 23, p. 4431-4437, 2009.

ZIELINSKI, L.; SAHA, I.; FREED, D. E.; HÜRLIMANN, M. D.; LIU, Y. Probing Asphaltene Aggregation in Native Crude Oils with Low-Field NMR. **Langmuir**, v. 26 (7), p. 5014-5021, 2010.

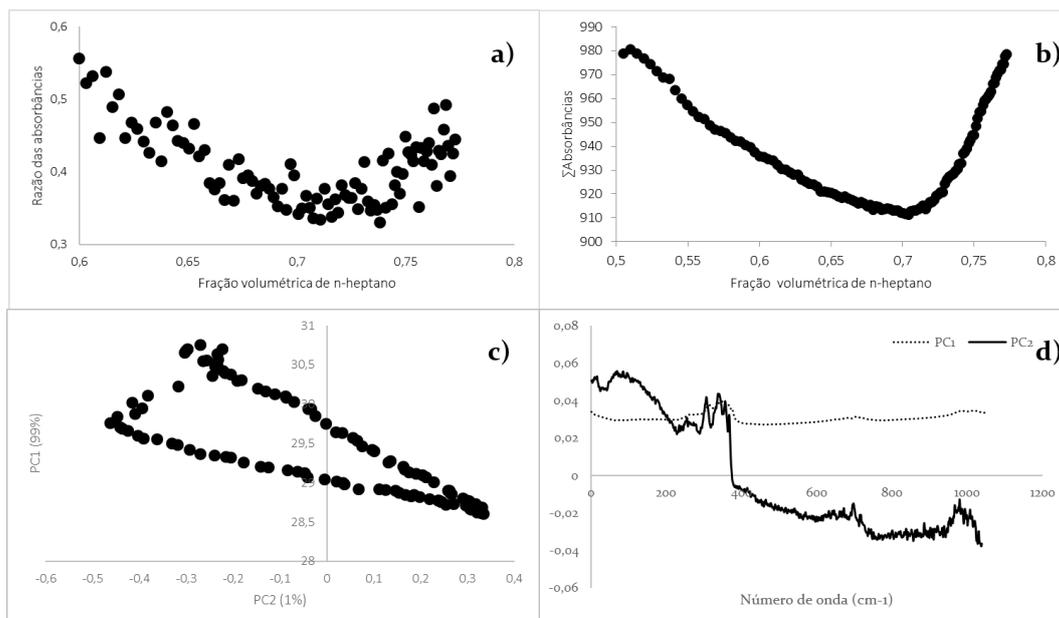
7 ANEXO A



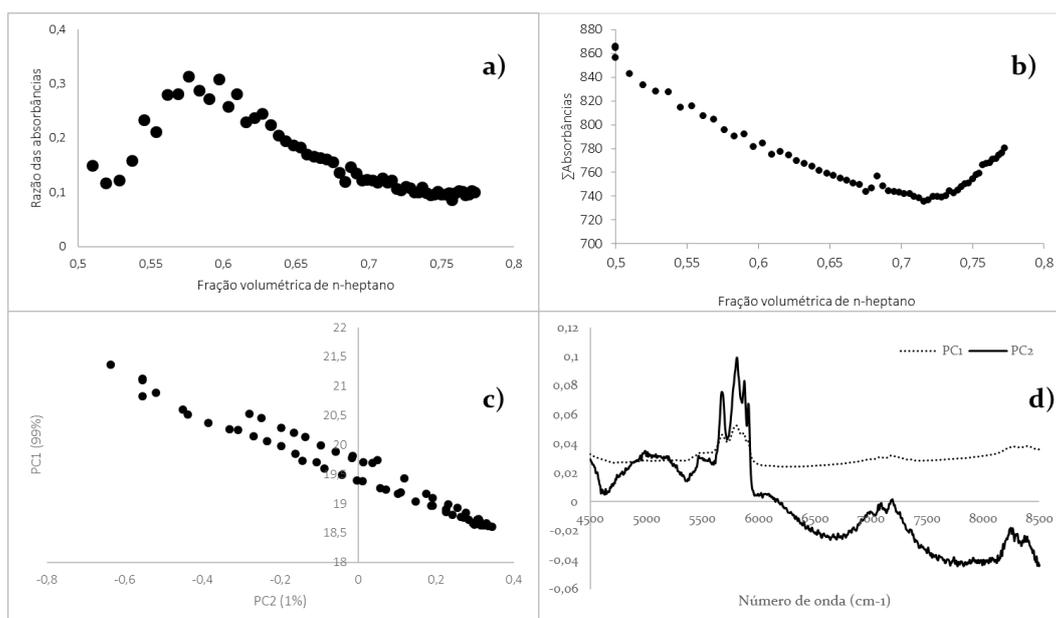
**Figura 48:** Diagramas de ponto de floculação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR1-1. a) razão das absorvâncias; b) soma das absorvâncias; c) *scores* obtidos via PCA; d) *loadings* obtidos via PCA.



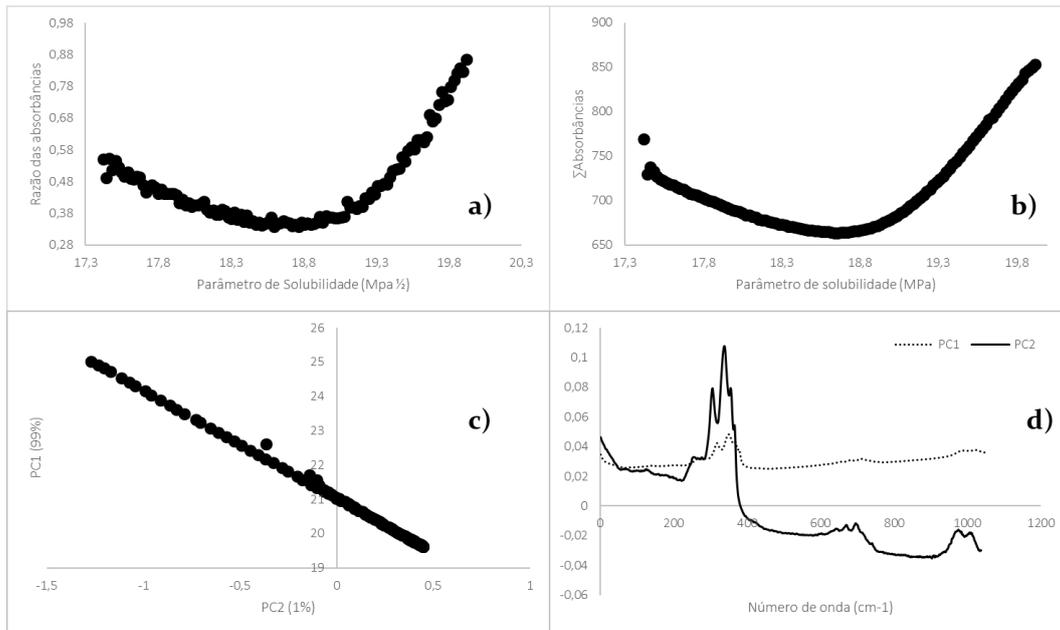
**Figura 49:** Diagramas de ponto de floculação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR1-2. a) razão das absorvâncias; b) soma das absorvâncias; c) *scores* obtidos via PCA; d) *loadings* obtidos via PCA.



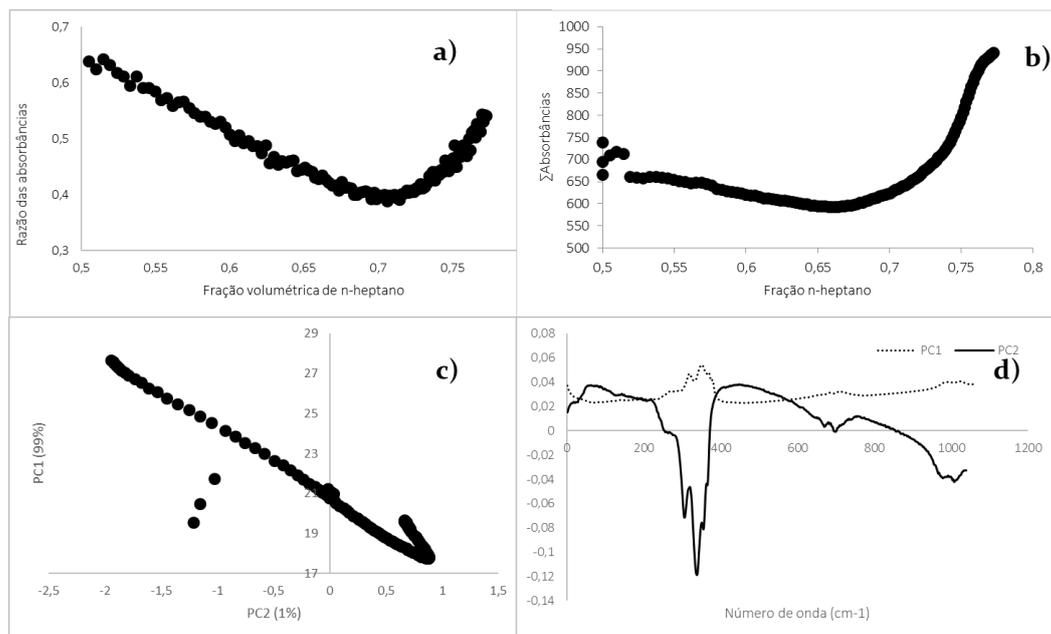
**Figura 50:** Diagramas de ponto de flocação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR1-3. a) razão das absorvâncias; b) soma das absorvâncias; c) *scores* obtidos via PCA; d) *loadings* obtidos via PCA.



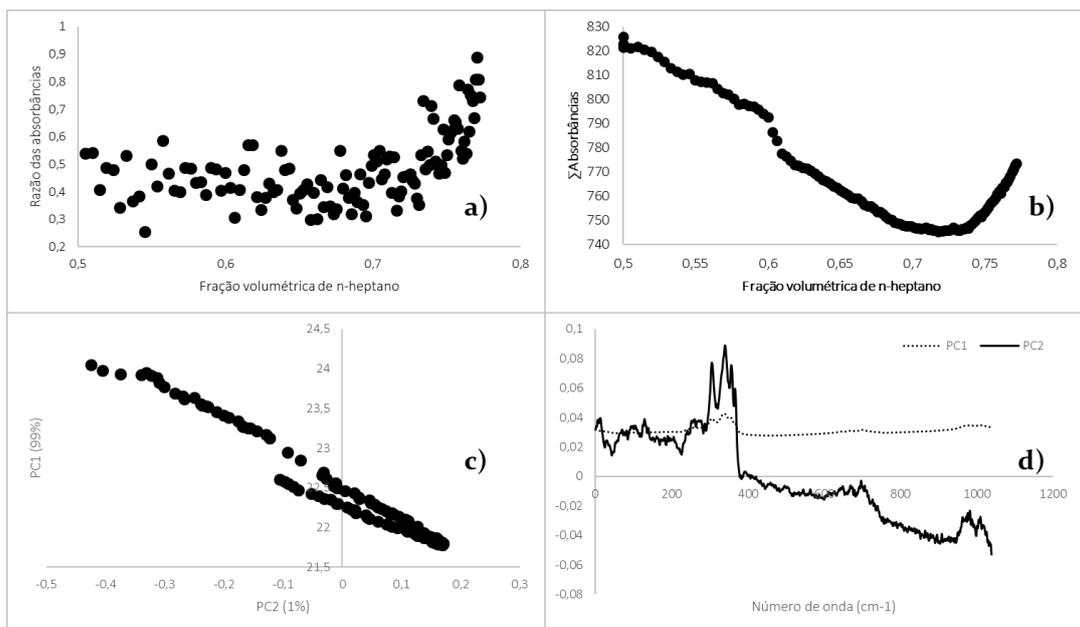
**Figura 51:** Diagramas de ponto de flocação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR1-4. a) razão das absorvâncias; b) soma das absorvâncias; c) *scores* obtidos via PCA; d) *loadings* obtidos via PCA.



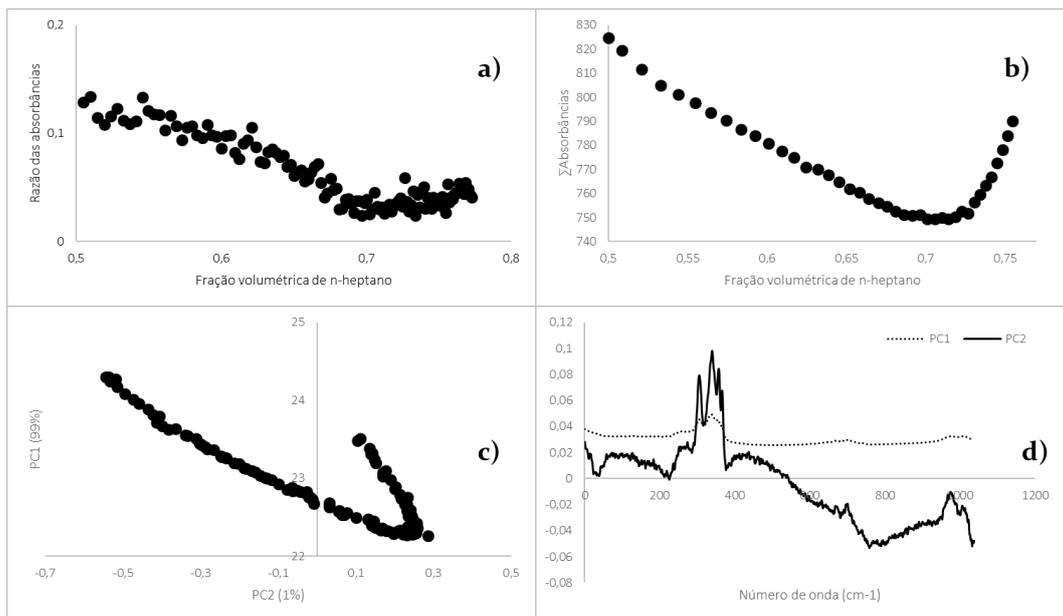
**Figura 52:** Diagramas de ponto de flocculação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR1-5. a) razão das absorvâncias; b) soma das absorvâncias; c) *scores* obtidos via PCA; d) *loadings* obtidos via PCA.



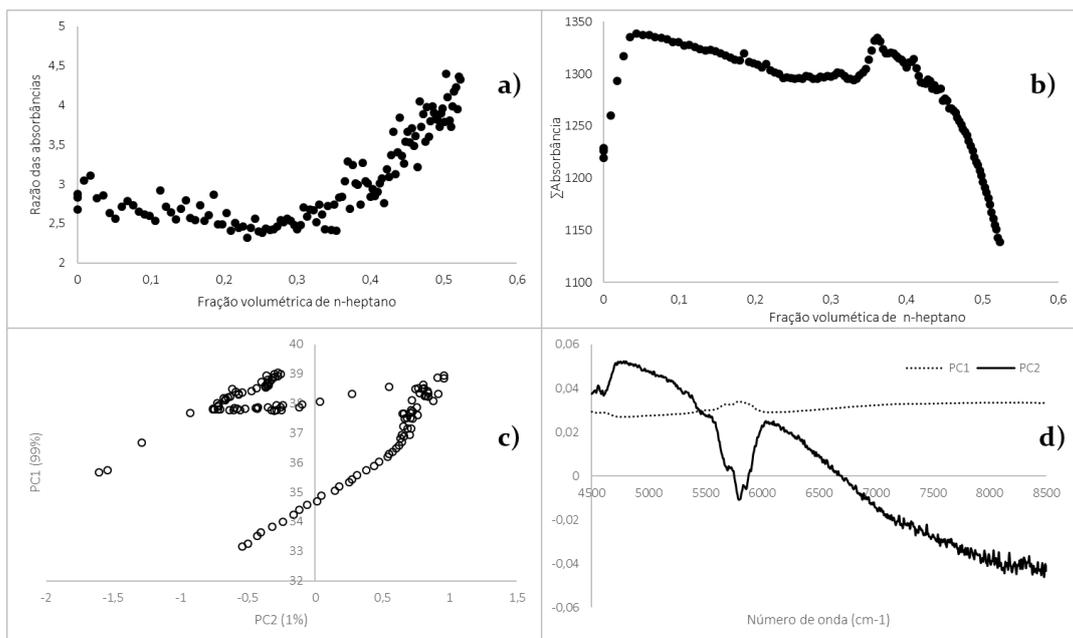
**Figura 53:** Diagramas de ponto de flocculação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR1-6. a) razão das absorvâncias; b) soma das absorvâncias; c) *scores* obtidos via PCA; d) *loadings* obtidos via PCA.



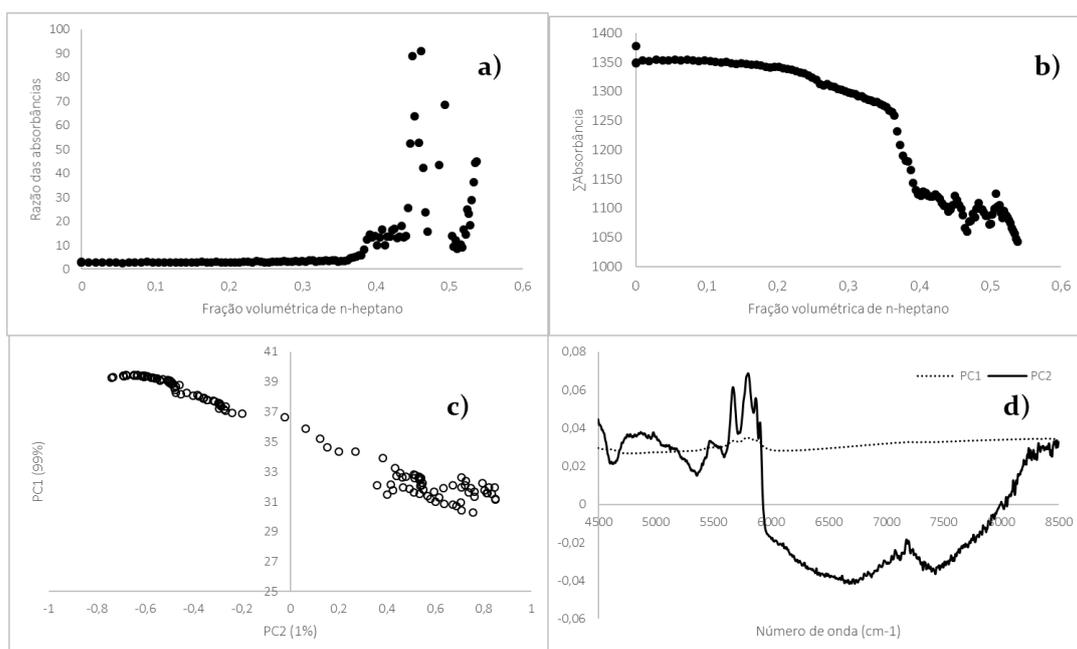
**Figura 54:** Diagramas de ponto de flocação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR1-7. a) razão das absorbâncias; b) soma das absorbâncias; c) *scores* obtidos via PCA; d) *loadings* obtidos via PCA.



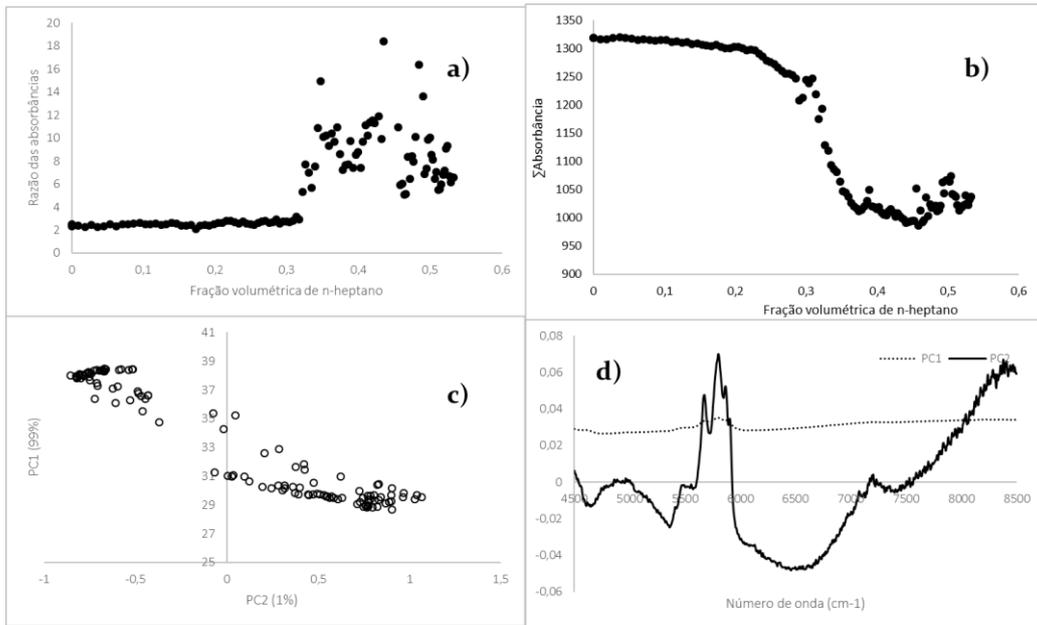
**Figura 55:** Diagramas de ponto de flocação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR1-8. a) razão das absorbâncias; b) soma das absorbâncias; c) *scores* obtidos via PCA; d) *loadings* obtidos via PCA.



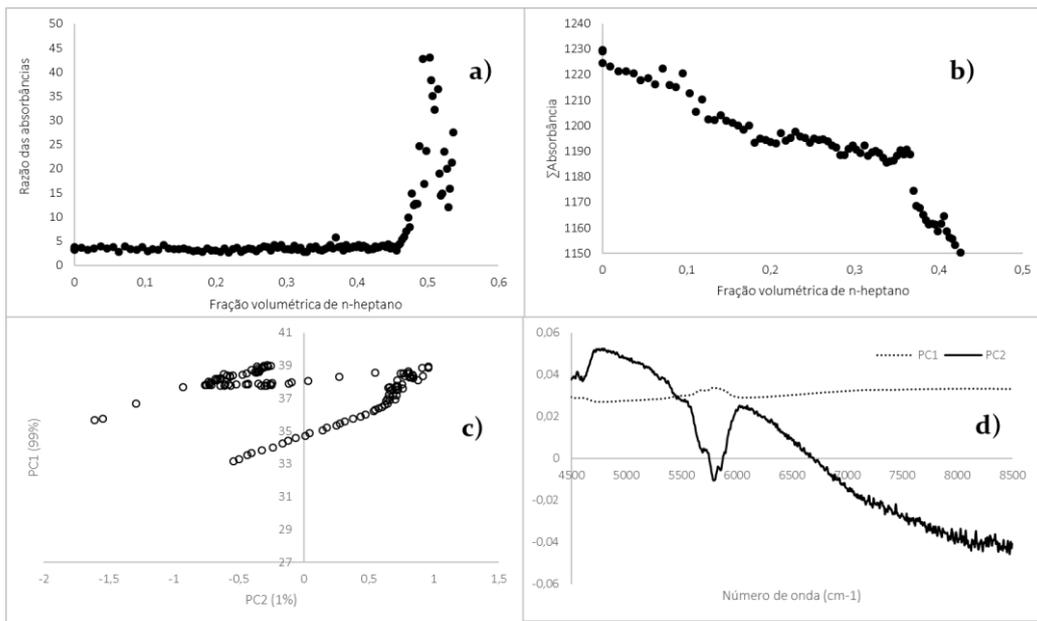
**Figura 56:** Diagramas de ponto de flocação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR2-2. a) razão das absorvâncias; b) soma das absorvâncias; c) *scores* obtidos via PCA; d) *loadings* obtidos via PCA.



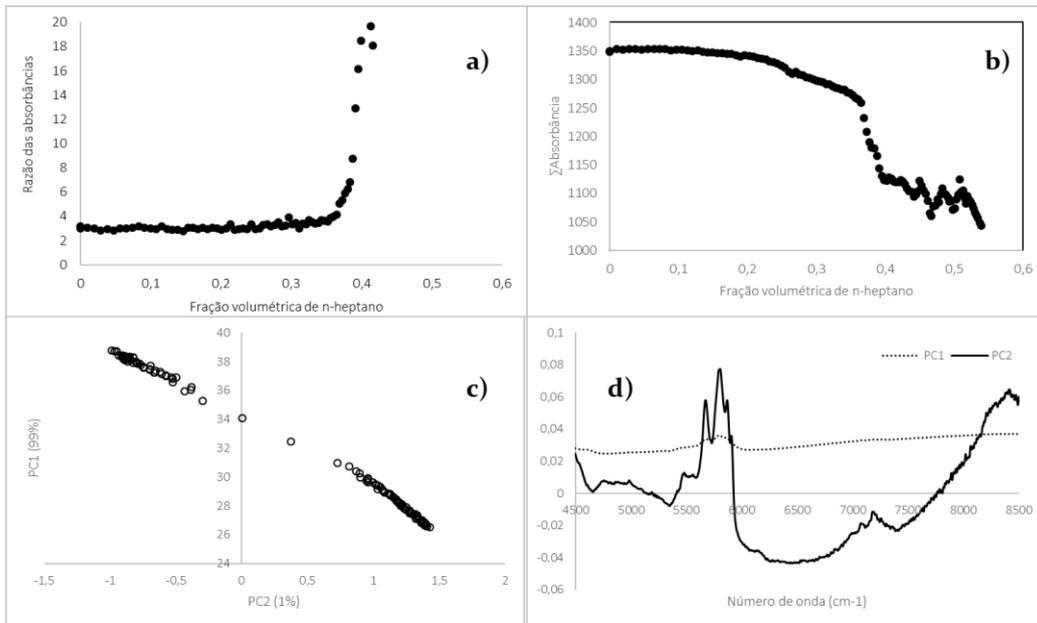
**Figura 57:** Diagramas de ponto de flocação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR2-3. a) razão das absorvâncias; b) soma das absorvâncias; c) *scores* obtidos via PCA; d) *loadings* obtidos via PCA.



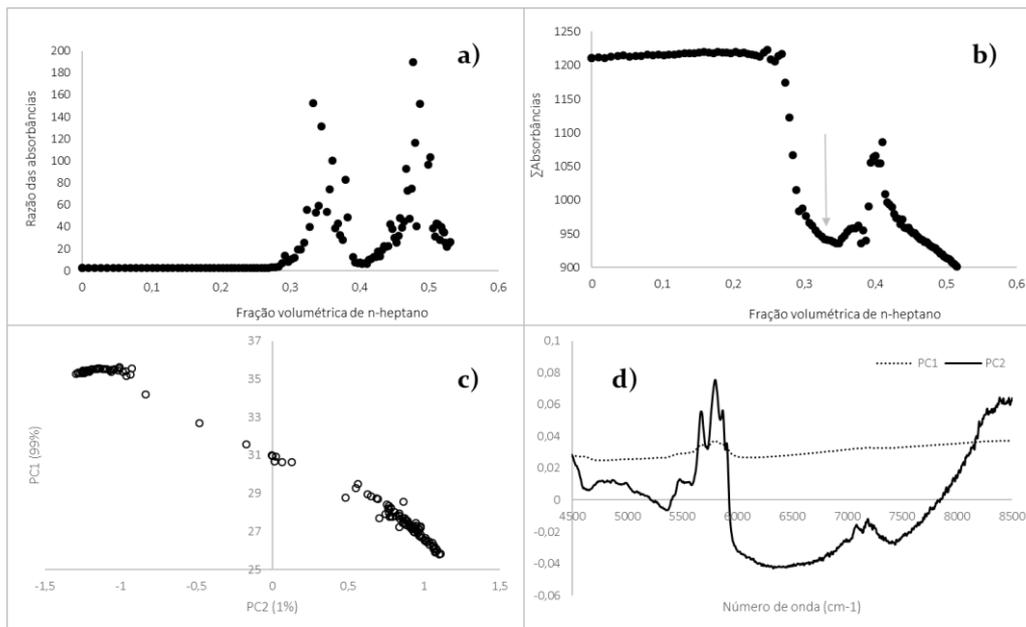
**Figura 58:** Diagramas de ponto de flocação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR2-4. a) razão das absorvâncias; b) soma das absorvâncias; c) *scores* obtidos via PCA; d) *loadings* obtidos via PCA.



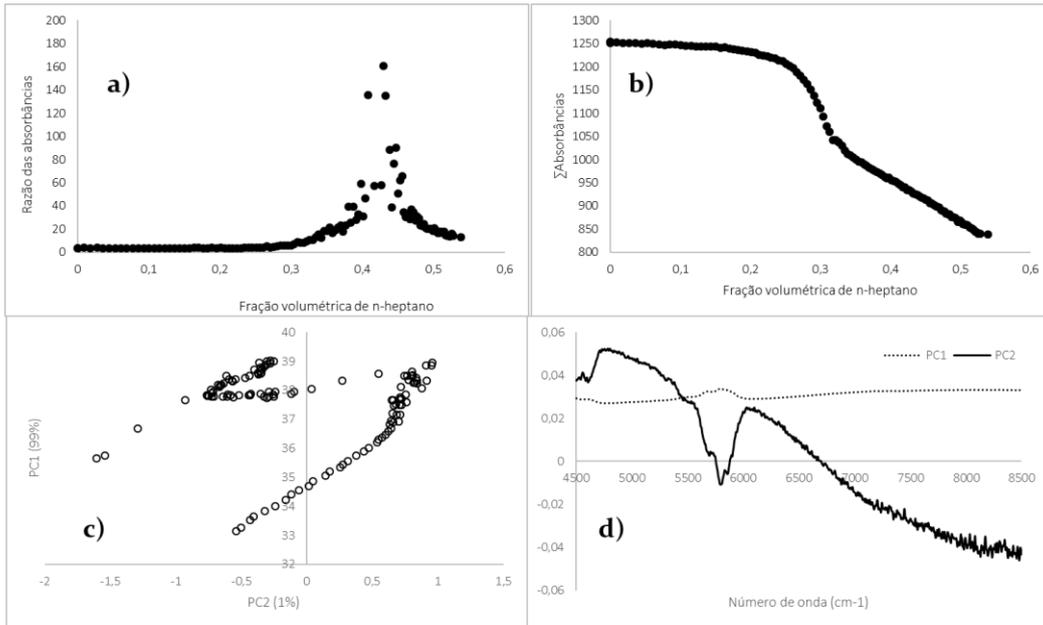
**Figura 59:** Diagramas de ponto de flocação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR2-5. a) razão das absorvâncias; b) soma das absorvâncias; c) *scores* obtidos via PCA; d) *loadings* obtidos via PCA.



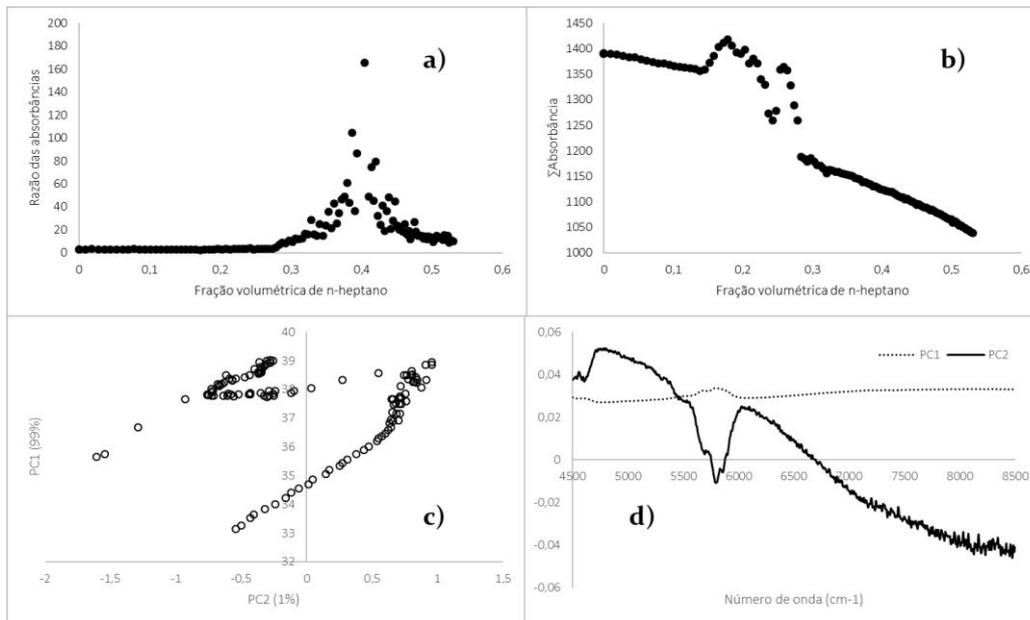
**Figura 60:** Diagramas de ponto de floculação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR2-6. a) razão das absorvâncias; b) soma das absorvâncias; c) *scores* obtidos via PCA; d) *loadings* obtidos via PCA.



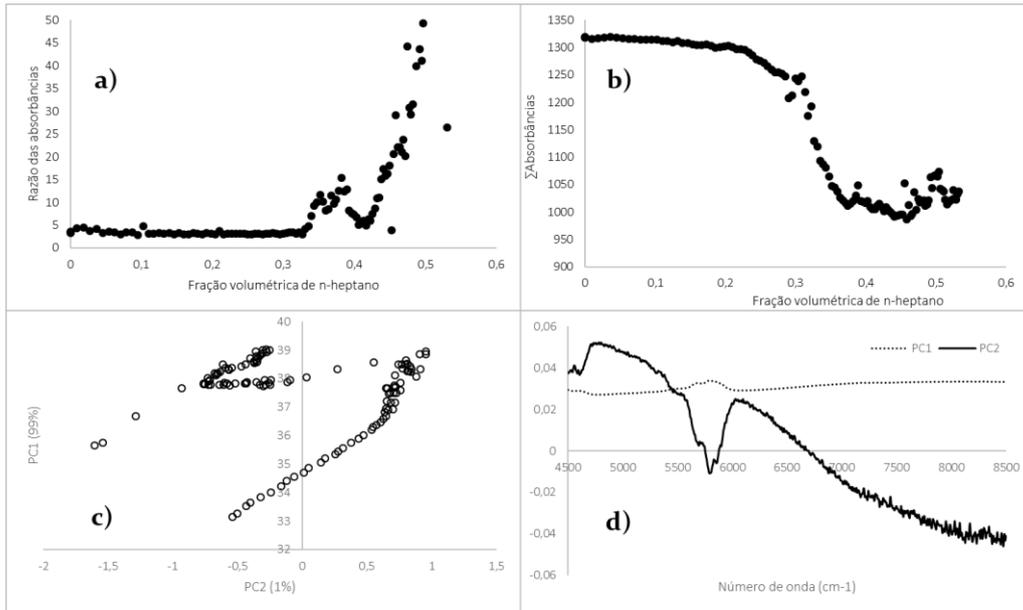
**Figura 61:** Diagramas de ponto de floculação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR2-7. a) razão das absorvâncias; b) soma das absorvâncias; c) *scores* obtidos via PCA; d) *loadings* obtidos via PCA.



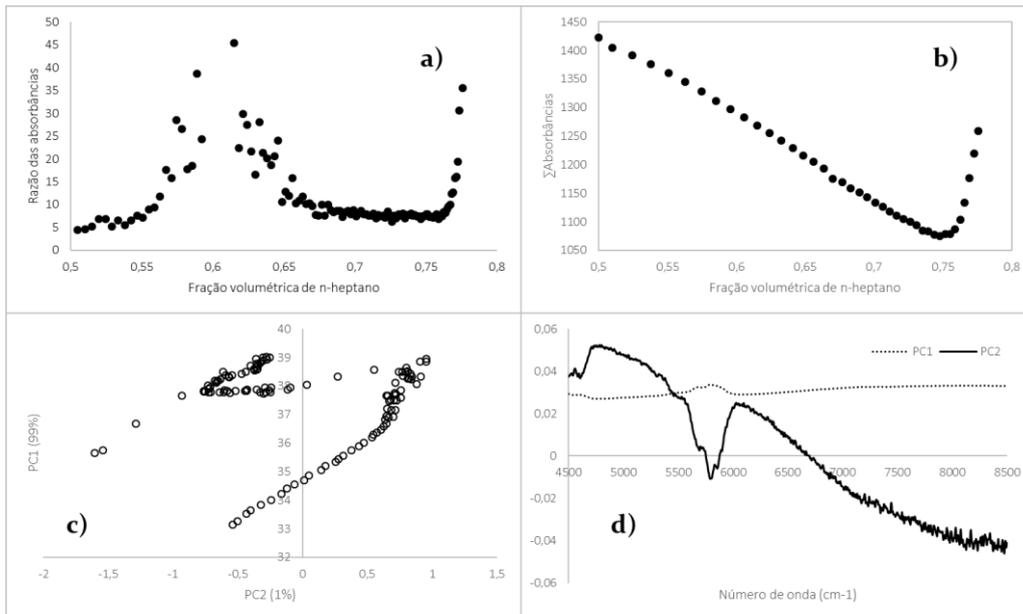
**Figura 62:** Diagramas de ponto de flocação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR2-8. a) razão das absorvâncias; b) soma das absorvâncias; c) *scores* obtidos via PCA; d) *loadings* obtidos via PCA.



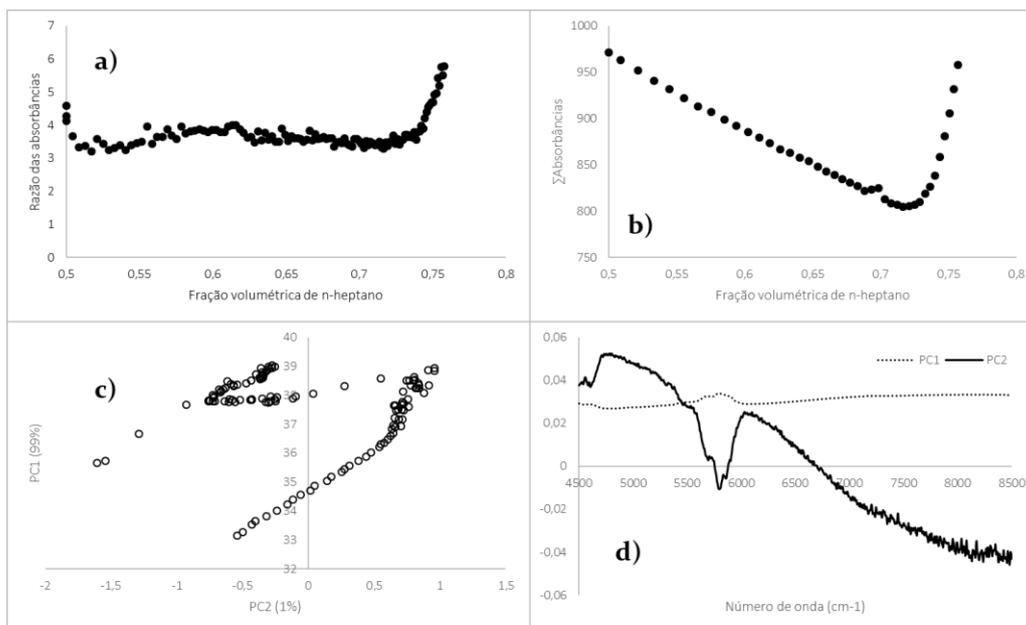
**Figura 63:** Diagramas de ponto de flocação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR2-9. a) razão das absorvâncias; b) soma das absorvâncias; c) *scores* obtidos via PCA; d) *loadings* obtidos via PCA.



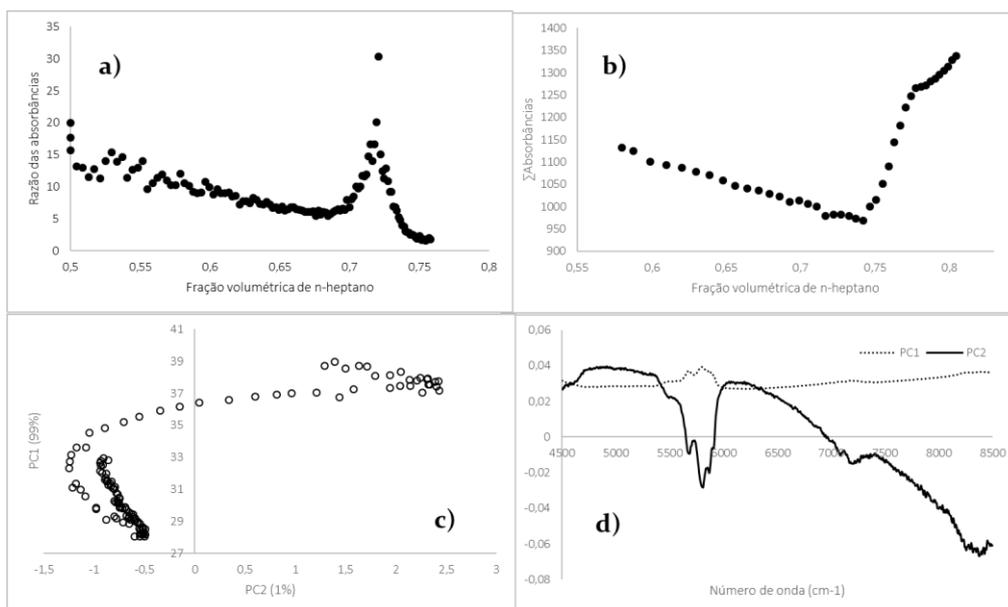
**Figura 64:** Diagramas de ponto de flocação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR2-10. a) razão das absorvâncias; b) soma das absorvâncias; c) *scores* obtidos via PCA; d) *loadings* obtidos via PCA.



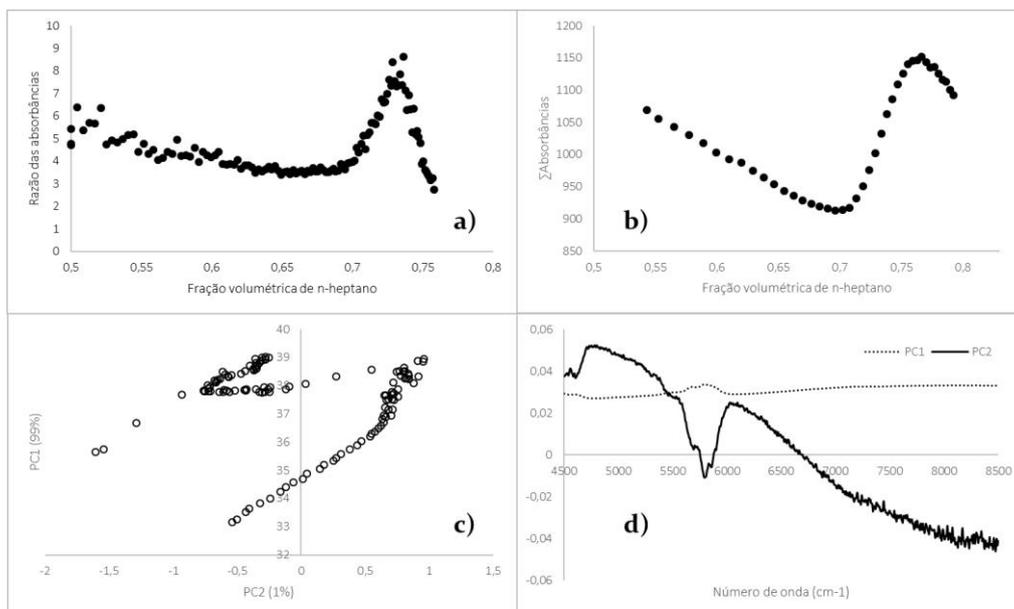
**Figura 65:** Diagramas de ponto de flocação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR3-1. a) razão das absorvâncias; b) soma das absorvâncias; c) *scores* obtidos via PCA; d) *loadings* obtidos via PCA.



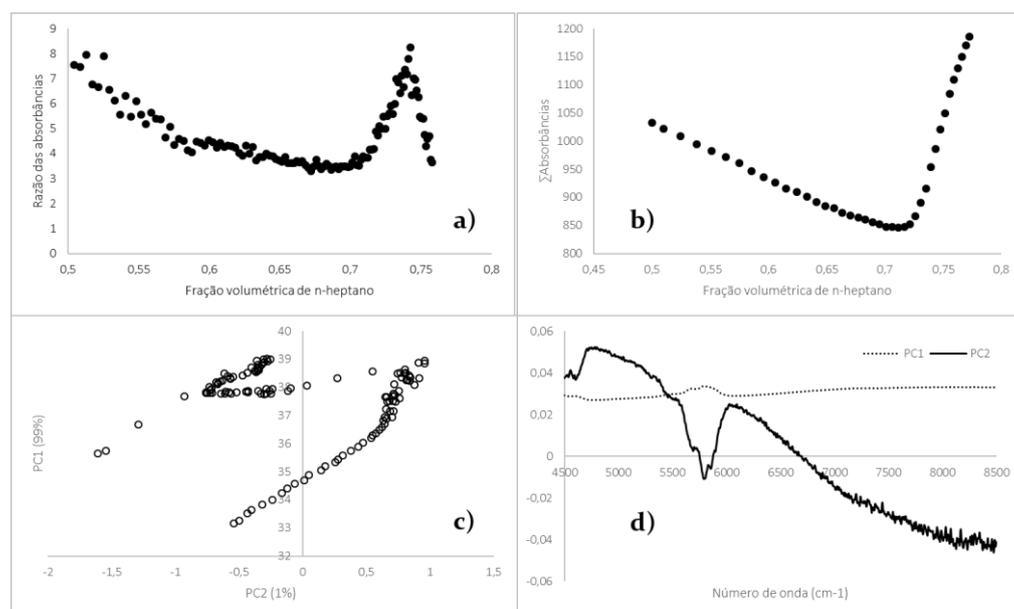
**Figura 66:** Diagramas de ponto de flocculação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR1-BR2-1. a) razão das absorvâncias; b) soma das absorvâncias; c) *scores* obtidos via PCA; d) *loadings* obtidos via PCA.



**Figura 67:** Diagramas de ponto de flocculação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR2-BR3-1. a) razão das absorvâncias; b) soma das absorvâncias; c) *scores* obtidos via PCA; d) *loadings* obtidos via PCA.



**Figura 68:** Diagramas de ponto de flocação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR1-BR3-1. a) razão das absorvâncias; b) soma das absorvâncias; c) *scores* obtidos via PCA; d) *loadings* obtidos via PCA.



**Figura 69:** Diagramas de ponto de flocação detectados via espectroscopia de infravermelho próximo para o teste BR1-BR2-BR3-1. a) razão das absorvâncias; b) soma das absorvâncias; c) *scores* obtidos via PCA; d) *loadings* obtidos via PCA.

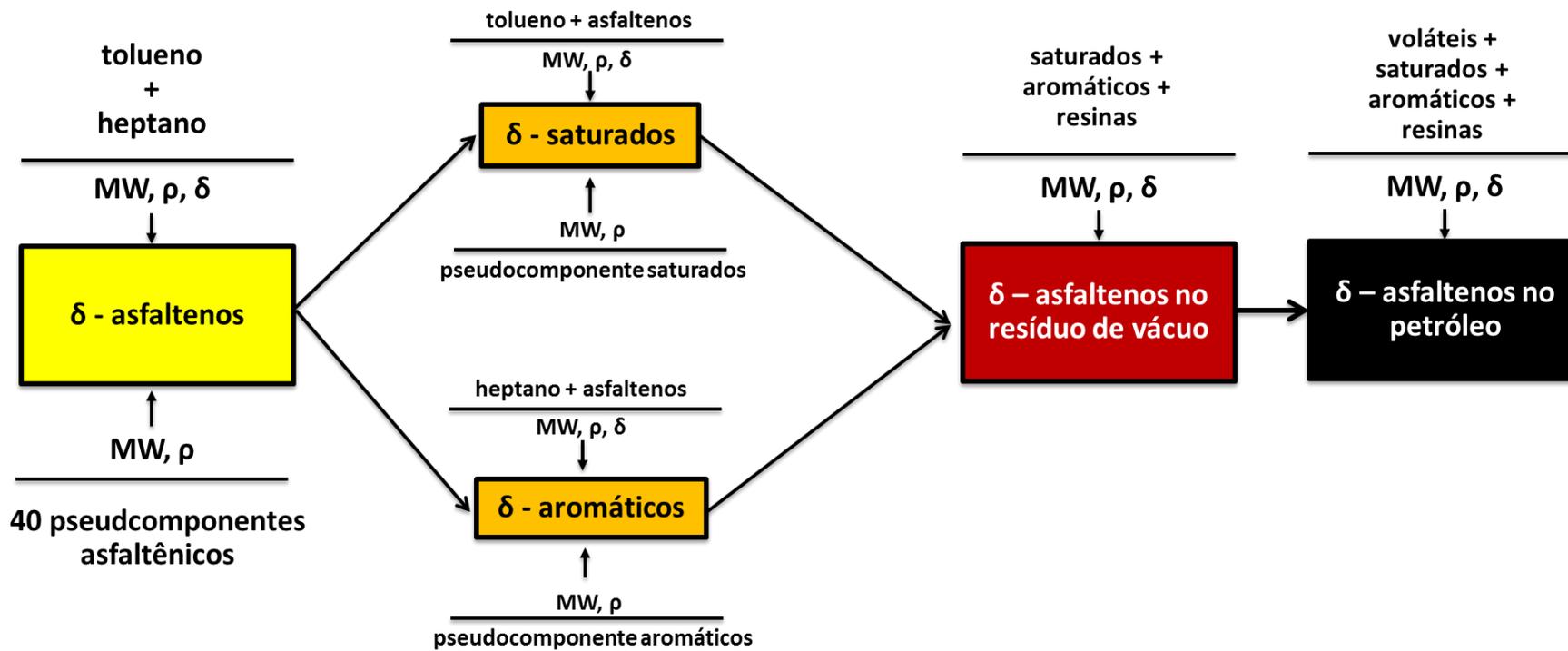


Figura 70: Algoritmo do modelo modificado de soluções regulares utilizado nesta Tese.