

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**EMPREGO DE ESPECTROSCOPIA NIR PARA DETERMINAÇÃO DO ONSET
SUPERIOR DA PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS INDUZIDA PELO DIÓXIDO
DE CARBONO EM SISTEMA MODELO**

Autor: Arley Alles Cruz

Orientadores: Prof^o.Gustavo Rodrigues Borges, D.Sc.

Prof^o. Elton Franceschi, D. Sc

ARACAJU, SE-BRASIL

FEVEREIRO DE 2018

EMPREGO DE ESPECTROSCOPIA NIR PARA DETERMINAÇÃO DO ONSET
SUPERIOR DA PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS INDUZIDA PELO DIÓXIDO DE
CARBONO EM SISTEMA MODELO

Arley Alles Cruz

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

Aprovada por:

Gustavo Borges, Dr.

Elton Franceschi, Dr.

Papa Matar Ndiaye, Dr.

Claudio Dariva, Dr.

Denisson Santos, Dr.

ARACAJU, SE-BRASIL

FEVEREIRO DE 2018

FICHA CATALOGRÁFICA

Cruz , Arley Alles.

C955e Emprego de espectroscopia NIR para determinação do onset superior da precipitação de asfaltenos induzida pelo dióxido de Carbono em sistema modelo / Arley Alles Cruz ; orientação [de] Profº. Drº. Gustavo Borges – Aracaju: UNIT, 2018.

82 f. il.: 30cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, 2018
Inclui bibliografia.

1. Asfaltenos. 2. CO2. 3. Espectroscopia de infravermelho próximo. 4. Técnicas quimiométricas. 5. Onset de precipitação. I. Cruz, Arley Alles. II. Borges, Gustavo. (orient.). III. Universidade Tiradentes. V. Título.

CDU: 665.61:543.422.3-74

Aos meus pais
Aos meus irmãos
À minha família

Agradecimentos

Nesta etapa da vida gostaria de agradecer, primeiramente a DEUS que foi minha força a minha sabedoria meu maior orientador em todos os momentos da minha jornada

À minha mãe, Maria Adélia do Santos e aos meus irmãos Anderson Alles de Jesus e Alessandro Alles de Jesus por cuidarem de mim durante todos esses anos e por sempre estarem ao meu lado, apoiando minhas decisões e não me deixando cair nos momentos de fraqueza.

À minha namorada Larisse Ribeiro do Nascimento por todos os momentos difíceis que passamos juntos durante a etapa do mestrado. Por sua paciência, força e dedicação por mim mesmo nos momentos em que me fiz ausente.

Aos orientadores: Gustavo Borges e Elton Franceschi pelo apoio, confiança, paciência e pela excelente orientação durante todas as fases do mestrado.

Ao corpo docente do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes pelo conhecimento repassado. Em especial ao professor Claudio Dariva pelos ensinamentos não unicamente acadêmicos mas de vida em geral.

Aos meus colegas e amigos do NUESC, Rooney, Marília, Kelvis, Mychelle, Moema, Kátilla, Isabelle, Ayslan, Monique, Denisson, Everton, Douglas, Fabiane, João Henrique, Iago e Marcela.

Aos grandes irmãos do coração Anthony Cavalcante e Cláudio Cavalcante pelos ensinamentos de vida, momentos de descontração e felicidade que passei com vocês. Ao grande amigo Isaac pelos conselhos e ensinamentos da vida. A Yago Veloso pelos momentos de felicidade durante a graduação e mestrado.

A segunda família que Deus me deu que são Cláudia Cavalcante, Sandra Vasconcelos e Clyvia Cavalcante. Mãe, tia e irmã que a vida me deu e aprendi muito com elas. Obrigado por todos os ensinamentos e momentos de descontração.

Aos grandes amigos do Dinâmico: Bruno e Matheus pela força e companheirismo mesmo após o término do ensino médio.

A Universidade Tiradentes pela estrutura e seus funcionários e a FAPITEC pelo apoio financeiro e ao Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC) – ITP.

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

EMPREGO DE ESPECTROSCOPIA NIR PARA DETERMINAÇÃO DO ONSET SUPERIOR DA PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS INDUZIDA PELO DIÓXIDO DE CARBONO EM SISTEMA MODELO

Arley Alles Cruz

A recente descoberta de grandes reservas petrolíferas na região do pré-sal, vem levado as indústrias a voltarem a atenção para a produção de óleo desta região. Contudo a obtenção deste recurso energético não é uma tarefa de fácil realização, devido às altas concentrações de dióxido de carbono (CO₂) contidas nos reservatórios do pré-sal que propiciam a formação de precipitados de asfaltenos durante o processo produtivo. Tais precipitados são responsáveis pela queda da produtividade além de danificar os equipamentos de produção e refino. Com propósito de reduzir tal adversidade, estudos do comportamento de fases em sistemas pressurizados envolvendo asfaltenos e CO₂ se tornam indispensáveis para uma maior compreensão acerca do fenômeno da precipitação. Neste tocante, a espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) mostra ser uma ferramenta eficaz na obtenção de dados termodinâmicos por conta da sua capacidade de análise *in-situ* e em tempo real. No trabalho proposto, foi utilizado o NIR junto aos tratamentos quimiométricos PCA e somatório das absorvâncias para o estudo da estabilidade de asfaltenos na presença de CO₂. Foram realizadas injeções intermitentes do CO₂ nos sistemas CeTol/asfaltenos e HepTol/asfaltenos a 100, 175 e 250 bar com concentrações de asfaltenos de 1000, 5000 e 10000ppm, e coleta dos espectros durante 30 minutos cada injeção. Algumas variáveis como tipo de sistema modelo mostrou uma relativa influência no *onset* de precipitação, uma vez que a precipitação dos asfaltenos em HepTol ocorreu com 0,3 molar de CO₂ injetado enquanto que no CeTol os precipitados foram identificados com 0,46 molar.

Palavras-chave: Asfaltenos, precipitados, CO₂, espectroscopia de infravermelho próximo, técnicas quimiométricas, *onset* de precipitação.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

APPLICATION OF SPECTROSCOPY NIR FOR THE DETERMINATION OF UPPER ASPHALTENE ONSET PRECIPITATION CAUSED BY CARBON DIOXIDE IN MODEL SYSTEM

Arley Alles Cruz

With the current discovery of large oil reserves in the pre-salt fields, companies have turned their attention to production of petroleum in this region. Although, obtaining this energetic resource is not a simple task, due to the high concentrations of carbon dioxide (CO₂) contained in pre-salt reservoirs, which promote the formation of asphaltene precipitates during the production process. Such precipitates are responsible for reducing the productivity as well as damaging production and refining equipment. In order to reduce such adversity, phase behavior studies in pressurized systems with asphaltenes and CO₂ are indispensable for a better understanding of precipitation phenomena. In this point, near infrared spectroscopy (NIR) combined with chemometric techniques show be an interesting tool for extraction of thermodynamic data once it allows an in-situ and online analysis. This proposed work, has used NIR with chemometric methods PCA and sum of absorbances for asphaltene stability studies, induced by CO₂. Intermittent injections of CO₂ were made in the systems CeTol/asphaltenes and HepTol/asphaltenes with 100, 175 e 250bar and asphaltene content of 1000, 5000 and 10000ppm. The spectra acquisition occurred during 30 minutes of each injection. Such variables as type of model system had a relative influence on the onset precipitation, once precipitation of asphaltenes in HepTol system trigged in 0.3M of CO₂ injected, while CeTol system presented precipitation with 0.46M of CO₂.

Keywords: Asphaltenes, precipitates, CO₂, near infrared spectroscopy, chemometrics.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 PETRÓLEO.....	4
2.2 ASFALTENOS	5
2.2.1 Precipitação dos Asfaltenos.....	7
2.2.2. Principais fatores da precipitação dos asfaltenos	8
2.2.3. Técnicas para observação da precipitação de asfaltenos.....	13
2.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	15
2.3.1 Aspectos Gerais	15
2.3.2 Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR).....	18
2.3.3 Instrumentação	19
2.3.4. Quimiometria	22
2.3.5. Aplicação do NIR para detecção da precipitação dos asfaltenos.....	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	25
3.1. APARATO EXPERIMENTAL	25
3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA AS MEDIDAS DE EQUILÍBRIO DE FASES LÍQUIDO VAPOR E VALIDAÇÃO DA UNIDADE	29
3.3. AVALIAÇÃO DO EFEITO DO CO ₂ SOBRE A PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS EM SISTEMA MODELO A ALTA PRESSÃO	31
3.3.1. Extração dos asfaltenos e preparo do sistema modelo	31
3.3.2. Avaliação da sensibilidade do NIR para detecção da precipitação de asfaltenos.....	33
3.3.3. Avaliação do efeito das variáveis de processo sobre a precipitação de asfaltenos	35
3.4. TRATAMENTO DOS ESPECTROS NIR.....	35
4. RESULTADOS	37
4.1. VALIDAÇÃO DA UNIDADE EXPERIMENTAL	37
4.1.1. Identificação de transição de fses líquido-vapor por NIR	37
4.2. EQUILÍBRIO DE FASES CETOL/ASFALTENOS/CO ₂	44
4.3. EFEITO DA PRESSÃO SOBRE A PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS	52
4.4. EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS	53
4.5. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DA FRAÇÃO ASFÁLTICA SOBRE A PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS	55
4.6. EFEITO DA RAZÃO DOS COMPOSTOS DO SISTEMA MODELO SOBRE A PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS	58
4.7. EFEITO DA MATRIZ DO SISTEMA MODELO SOBRE A PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS	59
5. CONCLUSÕES.....	62
5.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	63
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA.....	64

Lista de figuras

FIGURA 01: TIPOS DE ESTRUTURA DOS ASFALTENOS: A) TIPO ILHA/CONTINENTAL; B) TIPO ARQUIPÉLAGO; (DURAND ET AL., 2010).	6
FIGURA 02: (A)REPRESENTAÇÃO DE UMA ÚNICA MOLÉCULA DE ASFALTENO DE ESTRUTURA EM ILHA, (B) MOLÉCULAS UNIDAS NA FORMA DE NANOAGREGADOS, (C) NANOAGREGADOS UNIDOS NA FORMA DE CLUSTERS (ADAPTADA DE FORTE & TAYLOR, 2015).....	7
FIGURA 03: ASFALTENOS PRECIPITADOS VERSUS PRESSÃO (ADAPTADA DE MOHAMMADI ET AL. 2013).....	10
FIGURA 04: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA DEPOSIÇÃO DE ASFALTENOS COM A PRESENÇA DO CO ₂ (ZHANG, ET AL. 2017).....	11
FIGURA 05: RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA PERCORRENDO O EIXO X. E _y CORRESPONDE A COMPONENTE ELÉTRICA ENQUANTO H _z CORRESPONDE A COMPONENTE MAGNÉTICA (HOLLAS, 2004).....	16
FIGURA 06: REPRESENTAÇÃO DAS MOLÉCULAS DURANTE OS PROCESSOS DE ESTIRAMENTO SIMÉTRICO E ASSIMÉTRICO RESPECTIVAMENTE (SKOOG ET AL., 2002).....	17
FIGURA 07: REPRESENTAÇÃO DAS MOLÉCULAS DURANTE OS PROCESSOS DE DEFORMAÇÃO ANGULAR (SKOOG ET AL., 2002).....	17
FIGURA 08: REGIÃO DO ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO (SILVERSTEIN ET AL., 1979).	18
FIGURA 09: ETAPAS RELACIONADAS À PARTE INSTRUMENTAL DA ESPECTROFOTOMETRIA (ADAPTADA DE SKOOG ET AL. 2002).....	20
FIGURA 10: ESQUEMA REPRESENTATIVO DA LUZ INCIDENTE SENDO REFRACTADA NA AMOSTRA ANALISADA (ADAPTADA DE GALO E COLOMBO, 2009).....	21
FIGURA 11: ESQUEMA REPRESENTATIVO DO APARATO EXPERIMENTAL. (1) CÉLULA DE EQUILÍBRIO DE VOLUME VARIÁVEL, (2) PISTÃO, (3) JANELAS DE SAFIRA, (4) CAMISA DE AQUECIMENTO/RESFRIAMENTO, (5) ESPECTROFOTÔMETRO DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO, (6) CILINDRO DE CO ₂ , (7) BOMBA SERINGA DE CO ₂ , (8) TERMOPAR, (9) CILINDRO DE PROPANO, (11) BOMBA SERINGA DE PROPANO, (10, 12, 13, 14, 15, 16) CONJUNTO DE VÁLVULAS PARA CONTROLE DOS GASES, (17) BANHO TERMOSTÁTICO.....	26
FIGURA 12: CÉLULA DE EQUILÍBRIO DE VOLUME VARIÁVEL EMPREGADA NOS EXPERIMENTOS DE EQUILÍBRIO DE FASES E PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS EM CONDIÇÕES DE ALTA PRESSÃO.. (A) VISTA FRONTAL; (B) VISTA SUPERIOR; (C) VISTA LATERAL	27
FIGURA 13: EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA OBTENÇÃO DOS DADOS. (A) SONDA DO NIR COM OS PARAFUSOS DE VEDAÇÃO DA UNIDADE, (B) ESPECTROFOTÔMETRO DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR).....	28
FIGURA 14: EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA A PRESSURIZAÇÃO/ALIMENTAÇÃO DA CÉLULA DE EQUILÍBRIO.....	28
FIGURA 15: UNIDADE DE EQUILÍBRIO DE FASES E PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS A ALTA PRESSÃO: (A) VISÃO LATERAL DA CÉLULA DE EQUILÍBRIO COM A SONDA DO NIR, (B) VISÃO FRONTAL DA CÉLULA DE EQUILÍBRIO COM A SONDA ACOPLADA.	29
FIGURA 16: FRAÇÃO ASFÁLTICA EXTRAÍDA DO PETRÓLEO PELA ADAPTAÇÃO DA NORMA NORMA ASTM D6560-00.....	32
FIGURA 17: SISTEMA MODELO CETOL NA RAZÃO 1:1 V/V COM A FRAÇÃO ASFÁLTICA A 1000 PPM. 33	
FIGURA 18: DIAGRAMA P-X PARA O SISTEMA CETOL/CO ₂ PARA AS TEMPERATURAS DE 303K, 323K, 343K.	38
FIGURA 19: ESPECTROS OBTIDOS NO TESTE DE EQUILÍBRIO DE FASES CETOL/CO ₂ A 303K NAS CONDIÇÕES DE (A) 0,2 MOLAR DE CO ₂ E (B) 0,4 MOLAR DE CO ₂ . ESPECTROS COLETADOS NA FAIXA DE PRESSÃO ENTRE 43 BAR E 18 BAR E ENTRE 56 BAR E 30 BAR RESPECTIVAMENTE.	40

FIGURA 20: RESULTADOS APRESENTADOS PELO PCA: (A) 0,1984 MOLAR A 303K; (B) 0,3997 MOLAR A 303K	41
FIGURA 21: RESULTADOS APRESENTADOS PELA SOMA DAS ABSORBÂNCIAS: (A) 0,1984 MOLAR A 303K; (B) 0,3997 MOLAR A 303K;	42
FIGURA 22: COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DE TRANSIÇÃO DE FASES ENTRE O MÉTODO VISUAL E O ESPECTROSCÓPICO	43
FIGURA 23: RESULTADOS OBTIDOS PARA A CONDIÇÃO DE 0 PPM DE FRAÇÃO ASFÁLTICA A 100 BAR E 303K: (A) ESPECTROS OBTIDOS PARA AS INJEÇÕES DE CO₂; (B) SOMATÓRIO DAS ABSORBÂNCIAS	45
FIGURA 24: RESULTADOS OBTIDOS PARA A CONDIÇÃO DE 1000 PPM DE FRAÇÃO ASFÁLTICA A 100 BAR E 303K: (A) ESPECTROS OBTIDOS PARA AS INJEÇÕES DE CO₂; (B) SOMATÓRIO DAS ABSORBÂNCIAS	46
FIGURA 25: RESULTADOS OBTIDOS PARA A CONDIÇÃO DE 1000 PPM DE FRAÇÃO ASFÁLTICA A 100 BAR E 303K NA INJEÇÃO INTERMITENTE: (A) ESPECTROS OBTIDOS PARA AS INJEÇÕES DE CO₂; (B) SOMATÓRIO DAS ABSORBÂNCIAS	48
FIGURA 26: RESULTADOS OBTIDOS PARA A CONDIÇÃO DE 1000 PPM, 100BAR E 293K: (A) SOMA DAS ABSORBÂNCIAS ENTRE 6150 CM⁻¹ E 7690 CM⁻¹ (B) ANÁLISE POR PCA ENTRE 6150 CM⁻¹ E 7690 CM⁻¹; .	50
FIGURA 27: DIAGRAMA P-X PARA AVALIAÇÃO DO EFEITO DA PRESSÃO NA PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS NAS CONDIÇÕES DE 100 BAR E 250 BAR, 1000 PPM E 303K	52
FIGURA 28: DIAGRAMA P-X PARA AVALIAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA NA PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS NAS CONDIÇÕES DE 303K E 348K, 250 BAR E 1000 PPM	53
FIGURA 29: DIAGRAMA P-X PARA AVALIAÇÃO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO ASFÁLTICA NA PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS NAS CONDIÇÕES DE 1000 PPM, 5000 PPM E 10000 PPM A 175 BAR E 343K	56
FIGURA 30: RESULTADOS DO ONSET DE PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS PELO SOMATÓRIO DAS ABSORBÂNCIAS NAS CONCENTRAÇÕES: (A) 1000PPM; (B) 5000PPM; (C) 10000PPM	57
FIGURA 31: DIAGRAMA P-X PARA AVALIAÇÃO DO EFEITO DA RAZÃO DOS COMPOSTOS DO SISTEMA MODELO NA PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS NAS CONDIÇÕES DE CICLOHEXANO/TOLUENO DE 1:1; 3:1 E 1:3	59
FIGURA 32: DIAGRAMA P-X PARA AVALIAÇÃO DO EFEITO DA MATRIZ DO SISTEMA MODELO NA PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS UTILIZANDO OS SISTEMAS CETOL E HEPTOL NA CONDIÇÃO DE 175 BAR E 323K	60

Lista de Tabelas

<i>TABELA 01: CLASSIFICAÇÃO SIMPLES DO PETRÓLEO (THOMAS, 2004).....</i>	<i>31</i>
<i>TABELA 02: DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES PARA O SISTEMA CETOL (2)/CO₂ (1) A 303K. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS VISUAIS E OS DADOS POR NIR.....</i>	<i>43</i>

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

O aumento da demanda energética, ocasionada pelo crescimento populacional mundial, vem intensificando a busca por novas fontes de energia ao longo dos anos. No Brasil a descoberta de grandes reservas de óleo na camada do pré-sal marca um grande avanço no setor energético e econômico do país. As grandes reservas petrolíferas contidas no pré-sal devem colocar o Brasil como o país com o maior crescimento produtivo de óleo entre os países fora da OPEC (*Organization of the Petroleum Exporting Countries*) em 2030. Contudo a descoberta destas reservas traz também novos desafios para o setor petrolífero como as grandes profundidades nas quais estes reservatórios encontram-se (entre 5 km e 9 km) e as grandes camadas de sal que são responsáveis pelo bloqueio dos poços durante a perfuração. Além disso, existe a problemática da formação de precipitados orgânicos nas mais diversas etapas de produção. Dentro deste contexto, a precipitação de asfaltenos, encontrados nas frações mais pesadas do petróleo, tem sido fonte de diversos estudos por conta das problemáticas causadas por este composto (WERNER, *et al.* 1998; MAGALHÃES & DOMINGUES, 2014).

Tais compostos possuem a capacidade de se agregar motivado por forças intermoleculares como as ligações de Van der Waals, acarretando na formação de aglomerados que eventualmente precipitam nos hidrocarbonetos, gerando constantes problemas nos setores de produção, transporte, processamento e refino. Quando a deposição destes materiais ocorre na rocha reservatório, eles podem causar a obstrução dos poros com a consequente redução da porosidade e permeabilidade relativa, além de mudanças na molhabilidade da rocha. Nas linhas de produção estes compostos levam ao bloqueio da circulação dos fluidos e conseqüentemente a perda de produção dos mesmos (CHO, *et al.* 2016; EBRAHIMI, *et al.* 2016).

As variações das condições de pressão, temperatura e composição do óleo cru no interior do reservatório são significativas para a deposição dos asfaltenos. Dentro deste contexto, a presença do CO₂ nos reservatórios petrolíferos é um fator que pode causar mudanças nas condições de equilíbrio do sistema, favorecendo a formação de precipitados. Na região do pré-sal os altos níveis de dióxido de carbono presentes nas reservas, colaboram para a considerável incidência do processo de precipitação dos

asfaltenos. Além disso, a injeção de gases, como o CO₂, em métodos de recuperação avançada (EOR do inglês *Enhanced Oil Recovery*) é um fator que pode causar mudanças nas condições de equilíbrio do sistema favorecendo a formação de precipitados. A utilização do dióxido de carbono é frequente uma vez que altas taxas de recuperação de óleo são obtidas além da possibilidade de reutilização do CO₂ que é injetado, bem como a alta produção deste gás nos reservatórios do pré-sal. Diante destes fatos, a avaliação do comportamento das fases em sistemas envolvendo petróleo e CO₂ é fundamental para a busca de um maior entendimento de tal fenômeno colaborando com isso, na estabilidade econômica e a produtividade industrial do setor petrolífero (SILVA, *et al.* 2014; HEMMATI-SARAPARDEH, *et al.* 2016).

Diversos métodos vêm sendo desenvolvidos para a determinação do ponto de precipitação dos asfaltenos, ocasionado pela adição de um agente precipitante. Métodos como microscopia, índice de refração, capilaridade, ressonância magnética nuclear são empregadas para o estudo da estabilidade dos asfaltenos em condições ambientes de pressão. Quando o processo é analisado em situações de alta pressão, algumas técnicas são utilizadas como gravimetria, filtração a alta pressão e ressonância acústica. Entretanto tais técnicas estão ligadas a algumas limitações como a necessidade de consideráveis quantidades de amostra e delonga do processo para a gravimetria; necessidade de amostragem e dependência do tamanho filtro no caso da filtração; possibilidade de ambiguidade dos resultados devido a existência de outros materiais sólidos no meio ou interfaces líquido-vapor no sistema, atrelado à ressonância acústica (ZENDEHBOUDI, *et al.* 2014; TAVAKKOLI, *et al.* 2015). Tais limitações oferecem uma busca por uma técnica eficaz para o monitoramento de sistemas contendo asfaltenos quando submetidos a variações termodinâmicas, mais especificamente a influência do CO₂, para a implementação desta técnica na indústria petrolífera.

A partir de tais limitações, a espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) se destaca como um método eficaz para a análise de sistemas complexos envolvendo hidrocarbonetos e CO₂. Seu sucesso está ligado a possibilidade da análise rápida e não invasiva de sistemas multicomponentes, podendo ser aplicada para a observação da precipitação dos asfaltenos em sistemas opacos e em condições de pressão e temperatura similares ao reservatório. Através dos espectros gerados pelo NIR junto a técnicas quimiométricas é possível detectar transições de fases ocorridas no sistema durante a mudança de alguma variável termodinâmica, por meio da variação das absorbâncias do

sistema. Isto foi observado no trabalho de BORGES *et al.* (2015) o qual utilizaram uma sonda NIR para detecção do ponto de transição de fases do sistema CO₂ e frações de petróleo destilado. Os resultados foram comparados com dados obtidos visualmente e apresentaram uma boa conformidade mostrando, com isso, a eficácia do NIR para detecção de transições do tipo líquido-vapor.

Diante disso, o objetivo principal do presente trabalho é desenvolver uma metodologia para estudar a precipitação de asfaltenos, ocasionada pela presença do CO₂ em sistemas modelo, através da espectroscopia de infravermelho próximo em condições de alta pressão. Já os objetivos específicos contemplam: 1-) Obter dados de transição de fases para o sistema modelo (CeTol e HepTol) com CO₂ com o intuito de encontrar condições operacionais de pressão e temperatura favoráveis para estudar a precipitação dos asfaltenos no meio e validar a unidade experimental; 2-) Realizar a extração dos asfaltenos contidos em um petróleo nacional para o preparo do sistema modelo; 3-) Aplicar técnicas de quimiometria nos espectros obtidos do sistema com o intuito de identificar o momento da formação dos precipitados de asfaltenos no sistema modelo.; 4-) Avaliar a influência de algumas variáveis tais como pressão e temperatura na estabilidade dos asfaltenos.

Para a apresentação da dissertação, adotou-se a seguinte estrutura: o Capítulo 2 apresenta uma breve revisão da literatura a respeito do mecanismo de precipitação dos asfaltenos, parâmetros de solubilidade e a espectroscopia infravermelho; No Capítulo 3 apresenta a descrição dos materiais empregados, dos métodos e procedimentos experimentais utilizados para a obtenção dos dados. Os resultados obtidos são apresentados e discutidos no Capítulo 4. No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões obtidas dos resultados de precipitação seguidas das sugestões para possíveis trabalhos futuros e por fim no capítulo 6 encontram-se as referências bibliográficas do trabalho.

Capítulo 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 *Petróleo*

O petróleo pode ser definido, de maneira simplificada, como uma mistura de hidrocarbonetos (geralmente em estado líquido) contendo ainda átomos como enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais dentre outros elementos. Do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), o petróleo é considerado como uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água e seu aspecto varia da cor preta ao castanho-claro (THOMAS, 2001; SZKLO, 2005). A depender das condições de pressão e temperatura que a mistura esteja submetida é possível também encontrar o petróleo nos estados sólido e gasoso (ROSA *et. al.*, 2006).

O crescente aumento da produção e consumo do petróleo se deve pelo auto potencial energético que os seus derivados possuem e que suprem as necessidades da população mundial. A agência nacional do petróleo (ANP) totalizou, em 2016, um consumo de mais de 96 milhões de barris por dia, conferindo um aumento de 1,6% em comparação a 2015. No Brasil a produção atingiu 2,6 milhões de barris por dia em 2016, apresentando um aumento expressivo de 3,16% com relação ao ano de 2015 (ANP, 2017).

Uma etapa fundamental na realização de processos de refino da indústria petrolífera está atrelada ao conhecimento composicional do petróleo. Entretanto, uma análise composicional detalhada é uma tarefa árdua, devido à grande complexidade que o petróleo apresenta pela presença de milhares de compostos, constituindo um sistema multicomponente e de difícil análise (ROSA *et al.*, 2006). Como forma alternativa, a análise do óleo cru é feita pelo fracionamento em agrupamentos químicos pré-definidos. Neste contexto, a caracterização baseada na diferença de solubilidade dos compostos é amplamente utilizada sendo estes compostos divididos em: saturados; aromáticos; resinas; asfaltenos (*SARA*) (CHOI *et al.* 2016).

O grupo dos saturados é constituído por hidrocarbonetos de cadeia normal (*n*-parafinas) e cadeia ramificada (*iso*-parafinas). Existe ainda a presença de cicloalcanos

que também são compostos saturados, os quais possuem cadeias fechadas de carbono em sua estrutura, usualmente conhecidos como naftênicos. Os aromáticos são hidrocarbonetos que possuem um ou mais anéis benzênicos em sua estrutura. A fração de resina apresenta uma viscosidade entre o líquido pastoso e um semi sólido o qual é completamente miscível tanto em compostos alifáticos quanto aromáticos sendo este o principal parâmetro de distinção entre as resinas e os asfaltenos. Os asfaltenos são hidrocarbonetos com elevado peso molecular caracterizados como insolúveis em compostos alifáticos porém solúveis em solventes aromáticos (ZANGANEH, *et al.* 2015).

Dentre os diversos compostos presentes no óleo, os asfaltenos têm recebido destaque por conta das problemáticas inerentes a este composto. Isto se deve pela sua tendência de auto agregação e possibilidade de formação de precipitados induzidos, principalmente, pela variação das condições termodinâmicas do sistema durante a produção do petróleo (ASKE *et al.* 2002). Por conta das adversidades ocasionadas por esse composto, surge a necessidade do estudo da precipitação dos asfaltenos ocasionado pela injeção de gases, com o intuito de minimizar a formação destes precipitados durante o processo produtivo.

2.2 *Asfaltenos*

A caracterização dos asfaltenos é um processo de difícil realização pelo fato da vasta variedade composicional, atribuída pela grande variedade de óleos existentes. Genericamente os asfaltenos são classificados em termos de solubilidade como compostos insolúveis em hidrocarbonetos leves como n-pentano, n-heptano, n-decano porém solúveis em solventes como tolueno, benzeno e xileno. Estas frações de hidrocarbonetos possuem uma alta massa molar da ordem de 10^3 a 10^5 g.mol⁻¹. São compostos polares que possuem anéis aromáticos condensados com algumas cadeias alifáticas em sua estrutura. Além dos compostos aromáticos e alifáticos, os asfaltenos apresentam heteroátomos como nitrogênio, enxofre e oxigênio em sua estrutura molecular (FORTE & TAYLOR, 2015; ZANGANEH, *et al.* 2015; CHO, *et al.* 2016; GHOSH, *et al.* 2016; YANG, *et al.* 2016).

Do ponto de vista estrutural, existem dois modelos amplamente empregados para a representação molecular dos asfaltenos: estrutura em ilha (ou continental) e estrutura em arquipélago, representadas na Figura 01. Na estrutura em ilha, a molécula é constituída por anéis aromáticos condensados que se encontram na região central e são cercados por cadeias alifáticas. Por sua vez na estrutura molecular em arquipélago, vários anéis aromáticos menores estão ligados por cadeias alifáticas gerando agregados de grande complexidade (FORTE & TAYLOR, 2015; SUBRAMANIAN, 2016).

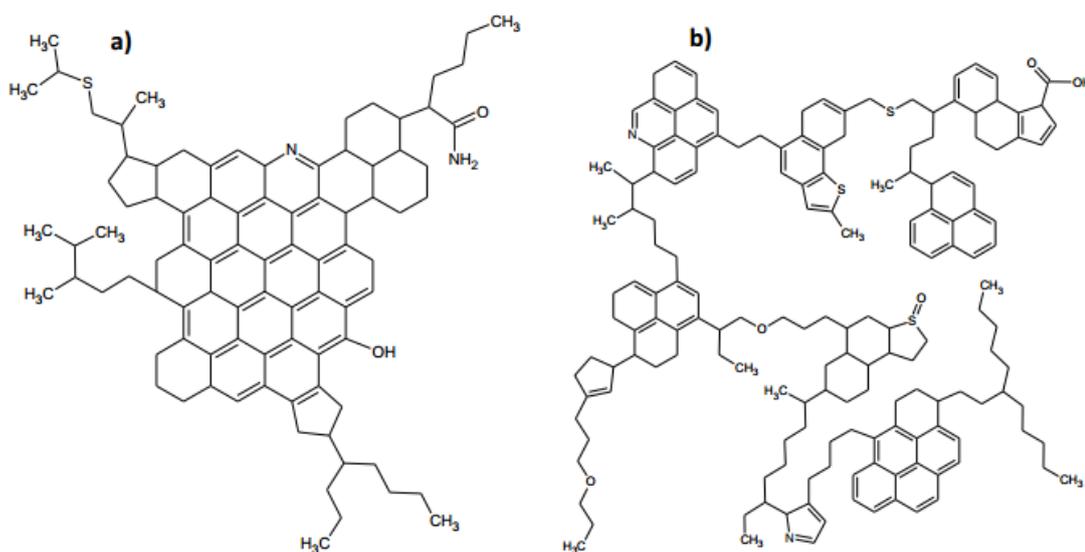


Figura 01: Tipos de estrutura dos asfaltenos: a) Tipo ilha/continental; b) Tipo arquipélago; (DURAND et al., 2010).

Na literatura existem controvérsias a respeito da predominância estrutural dos asfaltenos. Um modelo comumente utilizado, conhecido como modelo de Yen-Mullins, considera a estrutura em ilha como predominante. Neste modelo, ilustrado na Figura 02, a presença dos anéis poliaromáticos e tendência polar resulta na interação entre moléculas de asfaltenos através de ligações π - π , favorecendo a formação de dímeros, trímeros, e até a união de quatro monômeros, gerando com isso os nanoagregados.

Contudo, tais nanoagregados apresentam um limite de crescimento após a união de algumas moléculas, oriundo da estabilização estérica produzida pelas cadeias alifáticas

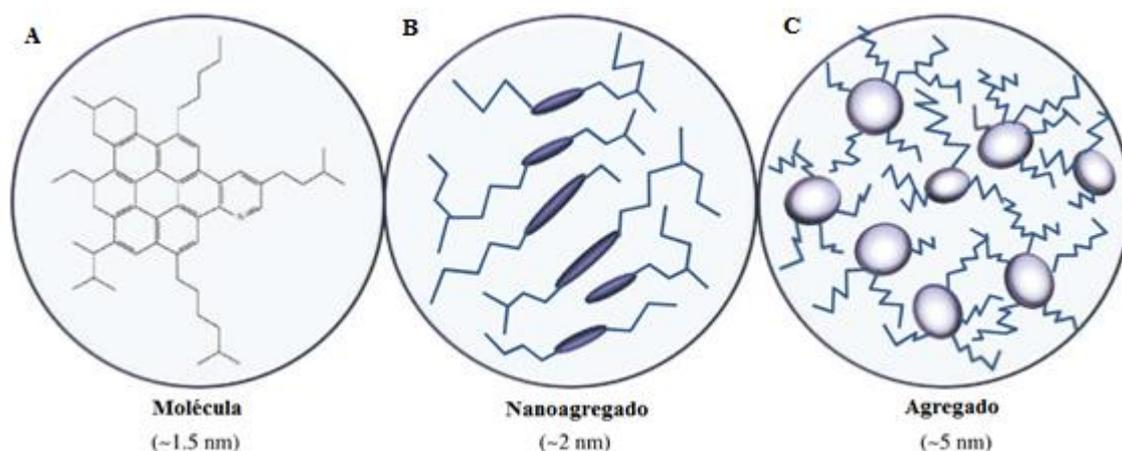


Figura 02: (A) Representação de uma única molécula de asfalto de estrutura em ilha, (B) moléculas unidas na forma de nanoagregados, (C) nanoagregados unidos na forma de clusters (Adaptada de FORTE & TAYLOR, 2015)

existentes. Este limite de aglomeração das moléculas é conhecido como concentração crítica de nanoagregação (CNAC do inglês *critical nanoaggregate concentration*) que é em torno de 100 mg.L^{-1} em tolueno. Os asfaltenos nanoagregados contêm de 6 a 9 moléculas unidas e possuem um diâmetro médio de 2 nm. Com o aumento da concentração de asfaltenos no sistema, os nanoagregados podem ainda associar-se, gerando *clusters* os quais apresentam um diâmetro médio de 5 nm. Estes *clusters* possuem um limite conhecido como concentração crítica de formação de *clusters* (CCC do inglês *critical cluster concentration*) que é de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ a 2 g.L^{-1} aproximadamente em tolueno. Quando os *clusters* adquirem um crescimento onde eles tornam-se instáveis em solução do ponto de vista coloidal, ocorre o processo de floculação. Por fim a precipitação surge quando a floculação é elevada e os asfaltenos não conseguem permanecer em solução e com isso ocorre a separação das fases (GOUAL, *et al.*, 2014; FORTE & TAYLOR, 2015; SUBRAMANIAN, 2016).

2.2.1 Precipitação dos Asfaltenos

A precipitação dos asfaltenos é considerada como um processo complexo e vem sendo fonte de diversos estudos por conta da escassez de informações acerca deste fenômeno que é responsável por uma série de adversidades. Dentre os problemas causados, os asfaltenos podem se depositar em bombas, válvulas e tubulações, causar incrustações em instalações de superfície e atuar como veneno em catalisadores. Eles ainda são responsáveis pela obstrução dos poros da formação que reduzem a porosidade

e permeabilidade do reservatório. Outro fator está relacionado com o caráter anfifílico, onde sua estrutura molecular é constituída por uma parte polar e outra apolar, proporcionando uma interação na interface água/óleo. Esse processo acaba interferindo a molhabilidade da rocha diminuindo a eficiência de recuperação do óleo (DICHARRY *et al.* 2006; ZANGANEH, *et al.* 2015; YANG, *et al.* 2016).

Como forma alternativa da remediação destes problemas, a inibição prévia da formação dos precipitados através da predição é considerada a melhor estratégia, frente a utilização de técnicas químicas (xileno e tolueno) e mecânicas (raspadores de hastes) atualmente apresentadas pelas indústrias para reparar os danos ocasionados pelos precipitados. Esta preferência se deve pelos elevados custos financeiros e operacionais que tais técnicas proporcionam (ZANGANEH, *et al.* 2015; KOR & KHARRAT, 2016).

A análise preditiva da precipitação dos asfaltenos é realizada por meio de modelos robustos que são capazes de oferecer uma boa descrição do fenômeno com uma quantidade limitada de dados experimentais. Na literatura duas abordagens são frequentemente usadas para modelar a solubilidade dos asfaltenos. A primeira abordagem assume os asfaltenos como partículas suspensas no óleo cru por meio das resinas que são adsorvidas na superfície. Em tal situação as resinas atuam como agente estabilizador decorrente da repulsão eletrostática que é gerada. Neste caso a precipitação é causada pelo processo de dessorção das resinas da superfície das partículas de asfaltenos gerado pela diluição em n-alcenos. Na segunda, os asfaltenos são encontrados solubilizados na fase óleo em condições do reservatório. Com variações nas condições de pressão, temperatura e composição que são impostas ao meio durante a produção do óleo, os asfaltenos são induzidos ao processo de formação de precipitados (SOORGHALI, *et al.* 2014; SOUZA, *et al.* 2015; EBRAHIMI, *et al.* 2016; YANG, *et al.* 2016).

2.2.2. Principais fatores da precipitação dos asfaltenos

Como comentado anteriormente, a precipitação dos asfaltenos em óleo cru está ligada a variações das condições termodinâmicas do sistema que são acarretadas pelas intervenções realizadas para a extração dos hidrocarbonetos do reservatório até a superfície. As variações de pressão, temperatura e composição do sistema são fatores que colaboram para a instabilidade dos asfaltenos e são, frequentemente, foco de estudos de diferentes grupos de pesquisa.

- Temperatura

A temperatura tem um papel significativo na dissolução dos asfaltenos na fase contínua do óleo cru. Contudo, existem controvérsias a respeito do efeito da temperatura na solubilidade e precipitação dos asfaltenos. Alguns estudos revelam que para baixas temperaturas, os asfaltenos estão mais suscetíveis ao processo de precipitação. CHANDIO, *et al.* (2015) estudaram o efeito da temperatura na solubilidade dos asfaltenos para seis diferentes amostras de petróleo em uma faixa de temperatura entre 293K e 368K e observaram um aumento na estabilidade dos asfaltenos com o incremento da temperatura. YANG, *et al.* (2016) realizaram estudos de estabilidade com diferentes frações de asfaltenos na faixa de temperatura entre 303K e 373K e concluíram que as frações mais leves de asfaltenos apresentaram um aumento da estabilidade com o aumento da temperatura. Entretanto, trabalhos existentes na literatura já evidenciaram o aumento da estabilidade dos asfaltenos com o decréscimo da temperatura do sistema, como o mesmo trabalho de YANG *et al.* (2016). Eles observaram que as frações mais pesadas de asfaltenos extraídos apresentaram um aumento da estabilidade com o decréscimo da temperatura.

O efeito da temperatura na precipitação dos asfaltenos descrito na literatura ainda proporciona uma série de estudos, contudo existem ainda muitos questionamentos referentes a sua implicação no processo de agregação dos asfaltenos, uma vez que não há uma explicação concisa a respeito desta variável.

- Pressão

Um dos fatores mais importantes que afeta na estabilidade dos asfaltenos no óleo cru durante a produção é a pressão. Em condições de reservatório, a precipitação ocorre em uma faixa específica de pressão conforme mostrado na Figura 03. Os pontos máximo e mínimo de tal faixa são conhecidos como ponto máximo de pressão para precipitação de asfaltenos (*upper AOP*) e ponto mínimo de pressão para precipitação de asfaltenos (*lower AOP*) respectivamente.

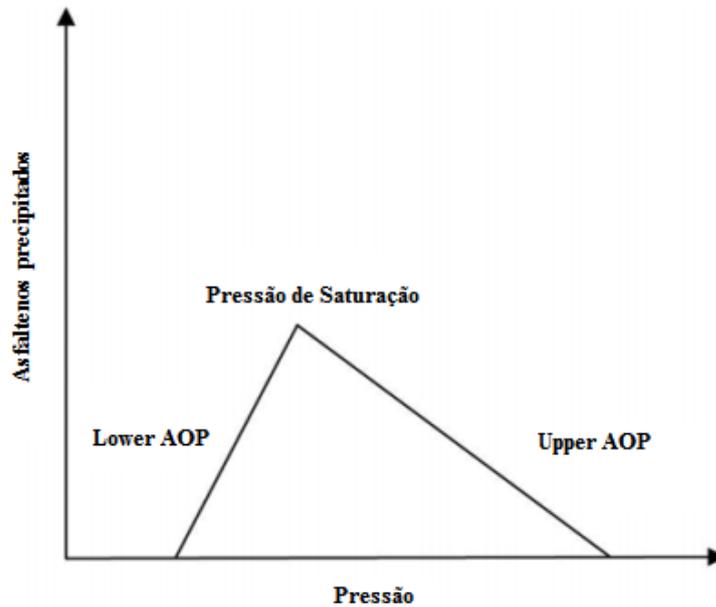


Figura 03: Asfaltenos precipitados versus pressão (Adaptada de MOHAMMADI *et al.* 2013)

Durante o processo de despressurização, decorrente da produção do óleo, a precipitação dos asfaltenos se dá inicialmente no ponto de *upper* AOP, decorrente do aumento da fração volumétrica relativa dos compostos leves dentro da fase líquida, os quais são incompatíveis com os asfaltenos. Em uma análise coloidal o aumento da quantidade de hidrocarbonetos leves seriam responsáveis pela solubilização das resinas que encontram-se adsorvidas na superfície dos asfaltenos, promovendo a formação dos precipitados no óleo (HENG, *et al.* 2017). A sucessiva despressurização do óleo faz aumentar a quantidade de precipitados no meio, onde no ponto de saturação do óleo encontra-se quantidade máxima de asfaltenos precipitados. Contudo, abaixo do ponto de saturação o processo é invertido, gerando uma diminuição da quantidade de precipitados, uma vez que os componentes mais leves do petróleo acabam evaporando e com isso estabilizando os asfaltenos no sistema. É válido salientar que este processo de reversibilidade dos asfaltenos abaixo da saturação entra em contradição com a modelo coloidal apresentado por algum autores onde a precipitação de dispersões estabilizadas é um processo irreversível (PORTE, *et al.* 2003).

- Composição

Uma variável responsável pela estabilidade dos asfaltenos é a composição do petróleo e neste contexto a influência do CO₂ pode contribuir na variação das condições de equilíbrio do sistema. Mais especificamente relacionado com o modelo coloidal a presença deste gás reflete no decréscimo da quantidade de resinas adsorvidas na superfície dos asfaltenos a qual está esquematizada na Figura 04.

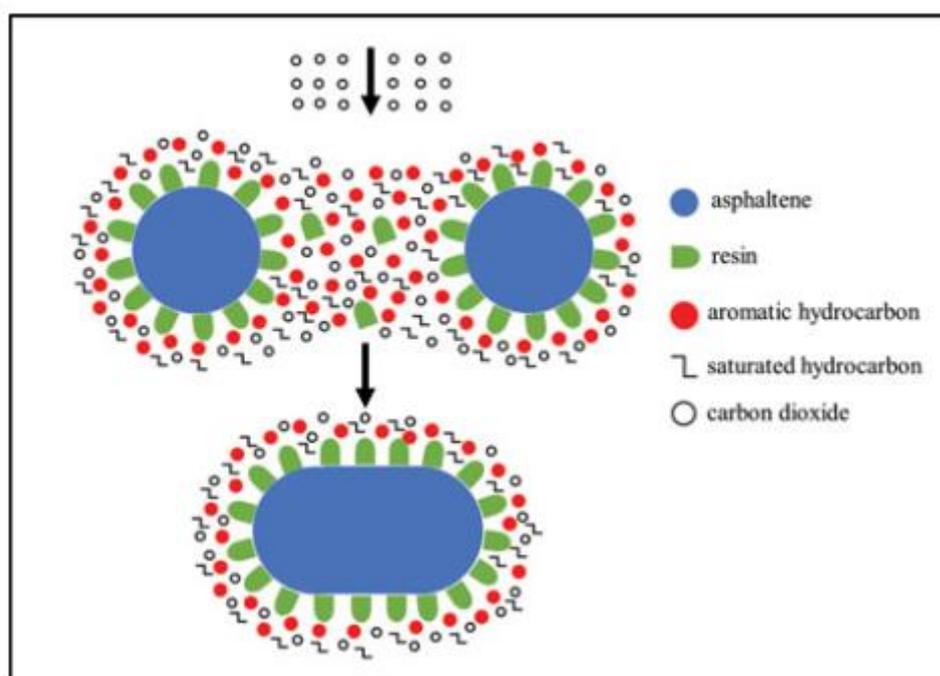


Figura 04: Diagrama esquemático da deposição de asfaltenos com a presença do CO₂ (ZHANG, *et al.* 2017)

Isto ocorre pela gradual ocupação das pequenas moléculas do CO₂ ao longo da superfície das moléculas dos asfaltenos, acarretando na diminuição das moléculas de resinas e conseqüentemente a desestabilização das micelas. Esta perturbação ao sistema proporciona a associação entre moléculas de asfaltenos que ao atingir um valor crítico de agregação, precipitam no óleo cru (HENG, *et al.* 2017).

A influência do CO₂ para a desestabilização dos asfaltenos no meio, tem sido fonte de diversos estudos em que a busca por uma metodologia eficaz ainda se faz presente. Na literatura é possível destacar alguns trabalhos que avaliam o efeito deste agente precipitante com diferentes técnicas.

LOUREIRO *et al.* (2015), analisaram a influência do CO₂ na desestabilização asfáltica em sistema modelo, bem como a contribuição de aditivos comerciais (CAAS)

para evitar a precipitação dos asfaltenos. Neste trabalho, uma mistura de heptano e tolueno a uma proporção volumétrica de 50:50% foi utilizada. Foram usadas as concentrações de 1% e 0,5% massa/volume de asfaltenos e concentração volumétrica de aditivos de 0,05% e 0,1%. A análise da precipitação foi realizada na parte sobrenadante do sistema, utilizando espectroscopia no UV-visível. Os resultados elucidaram a capacidade do CO₂ na desestabilização dos asfaltenos em diferentes pressões (34,5 bar e 68,9 bar). Entretanto não houve significativa mudança da quantidade de precipitado com a variação da pressão. O efeito do aditivo teve resultados positivos para a concentração de 0,05% e pressão de 34,5 bar. O aumento da concentração para 0,1% não favoreceu a estabilização dos asfaltenos.

ZANGANEH *et al.* (2015), observaram o efeito do dióxido de carbono na precipitação dos asfaltenos por meio da microscopia de alta pressão. Os asfaltenos foram extraídos de campo iraniano os quais foram inseridos em um sistema modelo contendo tolueno e heptano. Uma célula de equilíbrio de alta pressão, acoplado a um microscópio foram utilizados para a detecção dos asfaltenos em meio pressurizado (30 bar, 60 bar, 100 bar, 140 bar). Na condição de 140 bar e 90°C, o aumento da fração molar injetada de 0,05 para 0,2 de CO₂ resultou em um aumento da precipitação de asfaltenos de 56%. Tais resultados constataam que o aumento da injeção do agente precipitante, proporciona um crescente aumento na deposição dos asfaltenos.

SHEN & SHENG (2016), avaliaram o efeito do CO₂ e do CH₄ na precipitação dos asfaltenos em amostras de óleo retiradas de reservatórios de xisto. O estudo foi realizado por meio da agregação dos asfaltenos, através de nano-filtração com filtros de 200nm, 100nm e 30nm. Foi constatado que o aumento da concentração dos gases injetados, resulta no aumento dos precipitados no óleo, onde a presença do CO₂ resultou em uma maior quantidade de precipitados (entre 30% e 75% mols injetados) quando comparado com o CH₄. A análise realizada em cada filtro mostrou que o aumento na concentração de gás injetado resulta em um aumento do tamanho dos agregados que são formados. Para o CO₂ o aumento da quantidade de precipitados nos filtros de 200nm foi de 4,1% para o aumento de CO₂ injetado de 41,2%.

Outro fator considerável está ligado à incompatibilidade entre óleos provenientes de diferentes reservatórios que são destinados a refinarias para posterior tratamento. Quando óleos que apresentam características composicionais divergentes são misturados,

existe a formação dos precipitados de asfaltenos que acabam influenciando na qualidade de alguns produtos oriundos da etapa do refino tais como o óleo combustível e o diesel. (LOUREIRO *et al.* 2015; SANTOS, *et al.* 2017; GUZMÁN, 2017).

2.2.3. Técnicas para observação da precipitação de asfaltenos

Visto anteriormente, o processo de precipitação dos asfaltenos é responsável por adversidades na indústria petrolífera que ocorrem desde a etapa de reservatório até o processamento e refino do óleo. Observando as dificuldades causadas pela precipitação destes compostos e a importância do óleo no suprimento das necessidades energéticas mundiais, a busca pelo entendimento do processo de desestabilização dos asfaltenos vem crescendo consideravelmente.

Neste sentido, a identificação do momento inicial da precipitação (*onset* de precipitação) decorrida da variação destas condições termodinâmicas é fundamental para estudos de estabilidade entre os asfaltenos e o petróleo, como forma de minimizar a formação destes precipitados e com isso reduzir as problemáticas inerentes.

O estudo da precipitação dos asfaltenos é realizado através de diversas técnicas de análise que podem ser encontradas na literatura. Entre tais técnicas, é possível citar algumas como por exemplo a ressonância acústica, microscopia a alta pressão e a espectroscopia de infravermelho próximo.

- Ressonância Acústica (ART)

A técnica de ressonância acústica (do inglês *Acoustic Resonance Technology*, ART) é baseada em medições de respostas acústicas de um fluido ou mistura de fluidos contido em um ressonador cilíndrico. Em estudos de ART, avalia-se a evolução das respostas de ressonância dos fluidos analisados sob condições fixas ou variáveis de pressão, volume e temperatura. Em tais casos, informações relacionadas ao comportamento de fases de um determinado fluido podem ser obtidas (SIVARAMAN, *et al.* 1997).

A parte principal do equipamento está contido em um ressonador cilíndrico de aproximadamente 6,26 mm de diâmetro. A estimulação acústica é realizada por elemento piezoelétrico, formando uma extremidade da cavidade cilíndrica. Este elemento vibra em resposta a uma determinada tensão aplicada. A outra extremidade da cavidade é formada por um elemento semelhante que gera tensão principalmente em resposta às oscilações

do fluido estimulado. Em certas frequências de estimulação que são aplicadas, as ondas estacionárias (ressonâncias) são geradas. A ressonância acústica apresenta as vantagens de ser uma técnica de análise rápida e com a necessidade de pouca quantidade de amostra. Contudo tal técnica apresenta mudança nas propriedades acústicas com a existência de outros materiais sólidos e interfaces líquido-vapor (JAMALUDDIN, *et al.* 2002; ZENDEHBOUDI, *et al.* 2014).

- Microscópio de Alta Pressão

O microscópio de alta pressão (do inglês *High Pressure Microscopy*, HPM) é um equipamento utilizado para a observação visual de mudança de fases, podendo ser utilizado para a identificação da precipitação dos asfaltenos em condições de pressão acima de 1114 bar e temperaturas superiores a 473K. Por meio do HPM, é possível monitorar a variação do tamanho e estrutura dos particulados sólidos em termos de pressão, tempo e temperatura (ZENDEHBOUDI, *et al.* 2014).

O equipamento é composto por acessórios que permitem o estudo a pressões elevadas e o microscópio propriamente dito. O acessório mais importante deste equipamento é a câmara de alta pressão onde a amostra em análise é colocada e as imagens microscópicas em alta pressão são obtidas. Apesar do benefício da análise de amostras em condições elevadas de pressão, existe uma adversidade quanto a performance da qualidade do microscópio. Isto ocorre por conta das lentes objetivas do microscópio que não apresentam uma boa compatibilidade com o material das janelas óticas da câmara que são feitas de quartzo, safira ou diamante. Isto resulta, basicamente, em uma diminuição do poder de resolução das imagens adquiridas (NISHIYAMA, 2017).

Uma outra limitação da técnica está atrelada à dependência do analista para a observação do momento da precipitação dos asfaltenos. Este entrave relacionado a habilidade do observador pode levar a subjetividade do ponto de precipitação dos asfaltenos. Tal problemática leva a busca por um método de análise que evite tal subjetividade de análise.

- Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR)

O NIR é uma técnica que utiliza a intensidade de luz transmitida, situada na região do infravermelho próximo, para a análise da amostra em estudo. Tal recurso de análise

está relacionado com as variações no estado vibracional das moléculas por conta da absorção de parte da radiação incidida. Em relação ao estudo da estabilidade dos asfaltenos, o momento da precipitação, gerado por variações de composição, temperatura e pressão do sistema, é observado pelo espalhamento da luz, acarretando em um decréscimo da transmitância (PASQUINI, 2003; ZENDEHBOUDI, *et al.* 2014). Esta técnica será utilizada ao longo do trabalho e por isso será melhor detalhada.

2.3 *Espectroscopia de Infravermelho*

A espectroscopia de infravermelho é um método analítico que tem recebido um grande destaque ao longo das últimas décadas. O uso crescente desta técnica se deve pela acessibilidade ao equipamento e a vasta quantidade de informações que é possível extrair dos espectros gerados. Por meio desta técnica, a análise de materiais pode ser feita nas mais diferentes condições (forma, tamanho, estado físico, etc.), o que torna a espectroscopia bastante atrativa. Tais pontos fazem da espectroscopia de infravermelho uma ferramenta primordial para a análise de amostras (ELLIS & MARTIN, 2016).

2.3.1 *Aspectos Gerais*

O princípio da espectroscopia de infravermelho está baseado na utilização da radiação eletromagnética com o intuito de obter dados referentes às amostras estudadas. De acordo com a teoria clássica de Maxwell, a radiação eletromagnética é considerada como a oscilação em um plano simples dos campos elétrico e magnético perpendiculares entre si. A Figura 05 ilustra um fóton da radiação percorrendo ao longo do eixo x. A componente **E** no eixo das ordenadas representa o campo elétrico, enquanto a componente **H** no eixo das abscissas representa o campo magnético.

Pelo fato do espectro eletromagnético possuir uma vasta extensão, existe uma conveniente “divisão” do espectro em diferentes regiões, delimitadas pelo número de onda (cm^{-1}) ou comprimento de onda (mm, μm , nm). Estas divisões são importantes para a identificação de qual técnica experimental deverá ser usada devido aos diferentes tipos de transições moleculares ou atômicas que cada região gera. O espectro compreende zonas que vão desde regiões de baixa energia (ondas de rádio) até regiões de alta energia

(raios gama) onde dentro desta faixa encontra-se o infravermelho. (HOLLAS, 2004; STUART, 2004).

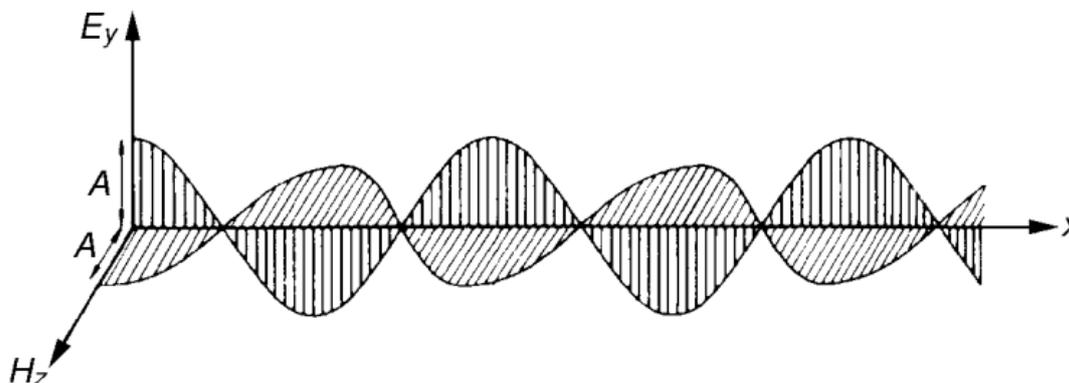


Figura 05: Radiação eletromagnética percorrendo o eixo x. E_y corresponde a componente elétrica enquanto H_z corresponde a componente magnética (HOLLAS, 2004).

O espectro infravermelho é obtido através da interação entre a radiação emitida e os componentes da amostra. Esta interação é referente à similaridade entre a radiação infravermelho incidente e o campo elétrico gerado pela ligação dos átomos da molécula. Isto resulta, basicamente, na excitação dos átomos dos compostos estudados, acarretado pelo aumento dos movimentos vibracionais, havendo com isso uma variação no momento dipolo da molécula. (GONZAGA & PASQUINI, 2010).

Os movimentos vibracionais são classificados em duas categorias: estiramentos e deformações angulares. Estiramentos são definidos como a distância interatômica contínua ao longo do eixo da ligação entre dois átomos e podem ser classificados como simétricos ou assimétricos que estão representados na Figura 06. As deformações angulares estão relacionadas à mudança no ângulo das ligações interatômicas e são classificadas de acordo com o comportamento no plano. A Figura 07 ilustra os quatro tipos de movimentos relacionados às deformações angulares descritos como balanço (*rocking*), torção (*twisting*), sacudida (*wagging*) e tesoura (*scissoring*) (BEER *et al.* 2010; BORGES, 2011, SANTOS, 2015).

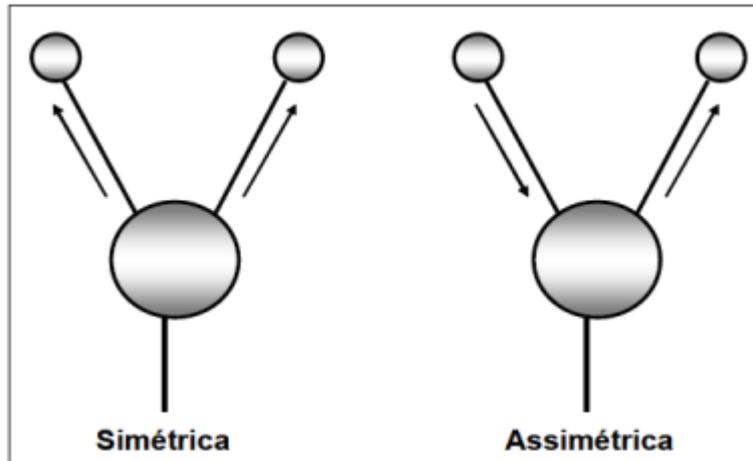


Figura 06: Representação das moléculas durante os processos de estiramento simétrico e assimétrico respectivamente (SKOOG *et al.*, 2002)

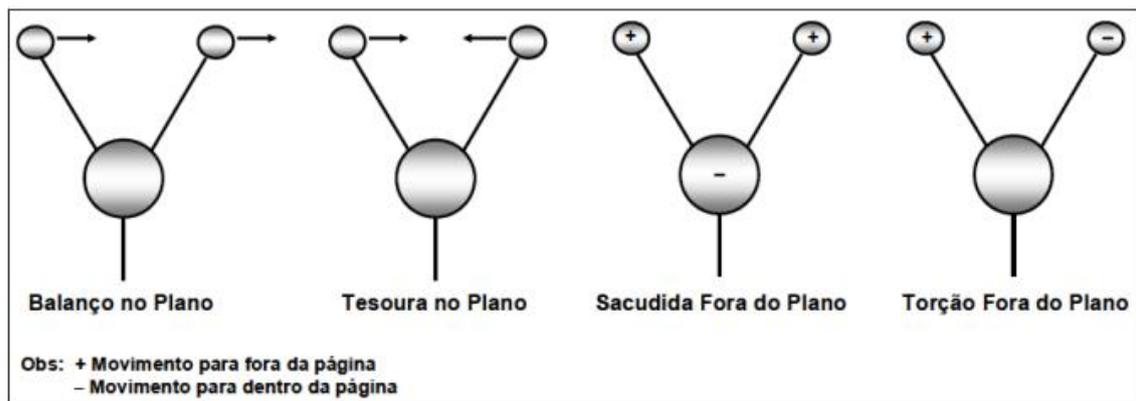


Figura 07: Representação das moléculas durante os processos de deformação angular (SKOOG *et al.*, 2002)

Segundo BORGES (2011) o espectro infravermelho é dividido em três regiões devido à grande faixa de comprimento de onda que o mesmo possui. Esta divisão é feita de acordo com a proximidade do espectro visível e é encontrada em uma faixa espectral com números de onda entre $0,77 \mu\text{m}$ e $1000 \mu\text{m}$ (ELLIS & MARTIN, 2016). A Figura 08 ilustra o espectro eletromagnético e as regiões do infravermelho.

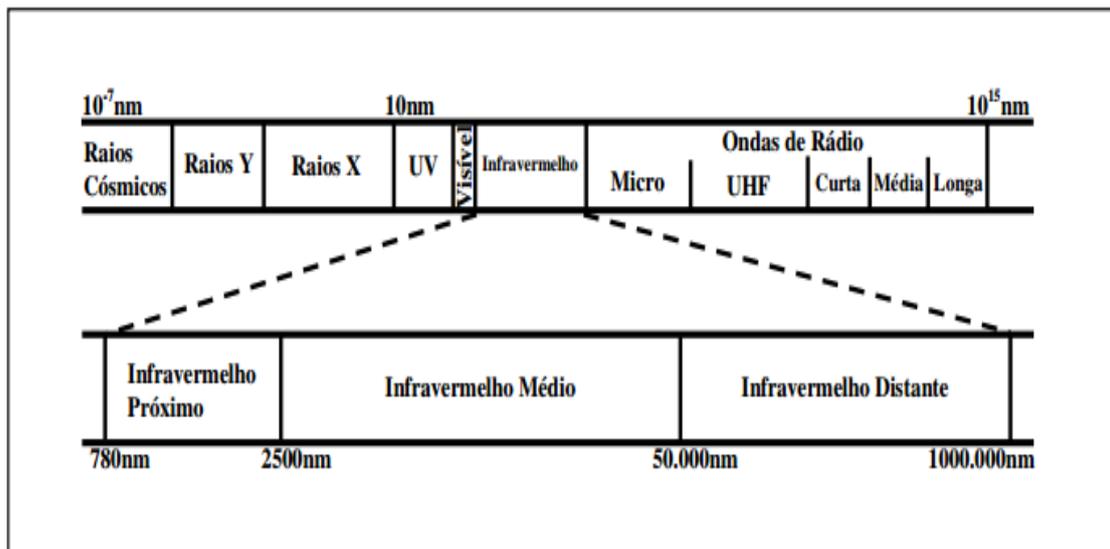


Figura 08: Região do espectro eletromagnético (SILVERSTEIN *et al.*, 1979).

- Infravermelho distante (FIR) está compreendido em uma faixa de comprimento de onda entre 25 μm e 1000 μm . Esta região do espectro infravermelho é utilizada para estudo de compostos inorgânicos como sais e óxidos metálicos, nos quais há uma baixa energia dos movimentos vibracionais (LI & ZHANG, 2016).
- Infravermelho médio (MIR) está situado em uma faixa de comprimento de onda entre 2,5 μm e 25 μm . Esta região está relacionada com o primeiro estado vibracional excitado e o estado fundamental das moléculas (HONGFU, *et al.* 2006)
- Infravermelho próximo (NIR) é um tipo de espectroscopia vibracional que utiliza *fótons* em um escala de $2,65 \times 10^{-19}$ J a $7,96 \times 10^{-20}$ J, que corresponde a uma faixa de comprimento de onda entre 0,77 μm e 2,5 μm . Com essa faixa de comprimento de onda é possível provocar o aumento do estado vibracional dos átomos da amostra estudada. Essa perturbação gerada no sistema é avaliada pelo espectrofotômetro que informará dados quantitativos e qualitativos sobre a amostra (PASQUINI, 2003)

2.3.2 Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR)

A região correspondente ao infravermelho próximo foi descoberta por John F. W. Herschel há mais de 200 anos e começou a ser uma técnica popular desde 1960. O sucesso do NIR se deve a Norris *et al.* (1976) que reconheceram o potencial desta técnica como

uma importante ferramenta analítica na prática industrial para medição e controle de qualidade de certos tipos de produtos alimentícios e agrícolas (WANG *et al.*, 2016).

Atualmente a espectroscopia de infravermelho próximo trata-se de uma técnica amplamente utilizada, tanto em áreas industriais quanto em pesquisas científicas, para o monitoramento de amostras. Esta técnica surge da aquisição de sobretons e combinações de vibrações dos grupamentos funcionais O-H, N-H, S-H e C-H, sendo uma alternativa para a análise de compostos orgânicos (PASQUINI, 2003).

A mecânica quântica, por meio do modelo do oscilador harmônico, diz respeito às separações entre os níveis vibracionais que sempre são equivalentes e a transição se dá apenas entre os níveis adjacentes ($\Delta v = \pm 1$). Porém o caso do infravermelho próximo está ligado com o modelo das oscilações anarmônicas onde as separações entre os níveis são distintas e tendem a diminuir com o aumento energético. Neste tipo de modelo as transições ocorrentes possuem $\Delta v = 2$ ou superior, dando origem aos sobretons que são transições observadas pelo NIR. As bandas de combinações surgem da soma dos múltiplos de cada frequência (SKOOG *et al.*, 2002; PASQUINI, 2003).

2.3.3 Instrumentação

A utilização do NIR, como método de análise de amostras, pode ser observada nos mais diversos segmentos industriais (petroquímico, farmacêutico, etc.) a qual se deve por uma série de vantagens. Trata-se de uma técnica de considerável facilidade de uso instrumental, ser não destrutiva e com a possibilidade de aquisição dos mais diferentes tipos de dados. Para estudos envolvendo a precipitação de asfaltenos, o NIR se adequa por conta da possibilidade de análise em sistemas sem a necessidade de técnicas de amostragem, não necessitando a descaracterização das condições de reservatório de pressão e temperatura, obtenção de resultados em tempo real (*online*) e o estudo de sistemas escuros como o caso do petróleo.

Dentre todos os pontos que fazem deste método analítico ser bastante atrativo, o fator que destaca os espectrofotômetros de infravermelho próximo é a utilização de uma sonda de imersão conectada a um conjunto de fibra ótica para a transmissão de luz. A utilização da sonda permite levar a fonte de radiação até o local de análise e obter o resultados por meio de um detector. A boa capacidade da transmissão de radiação pelo quartzo (principal constituinte da fibra ótica) permite que toda a aparelhagem referente

ao espectrômetro possa ser instalada a consideráveis distâncias quando necessário. Essa configuração permite o monitoramento em tempo real (*on-line*), sem a necessidade de expor o equipamento às condições hostis do processo (SANTOS *et al.* 2000; PASQUINI, 2003; SANTOS, 2015).

De uma forma geral o procedimento de obtenção de dados de espectroscopia de infravermelho próximo consiste primeiramente da emissão de radiação policromática na amostra analisada. Esta é geralmente feita por lâmpadas de tungstênio/halogênio. Em seguida a radiação gerada passa por um monocromador (constituído por uma série espelhos) que irá filtrar a radiação indesejada, separando os comprimentos de onda que não são necessários. Após a etapa de filtragem da radiação, a região espectral do NIR incide sobre a amostra estudada, afim de obter os resultados referentes à mesma. Os detectores, constituídos por fotocondutores de sílica/sulfeto plumboso, são responsáveis por coletar os sinais da interação entre a radiação incidente e os átomos da substância. É feito uso de processadores de sinal que amplificam e removem componentes indesejados do sinal elétrico proveniente do detector. Por fim os dispositivos de leitura trazem os resultados finais obtidos. A figura 09 ilustra um esquema básico dos principais componentes do espectrômetro (CHRISTIAN, 1994; SKOOG, *et al.* 2002; SANTOS, 2015).

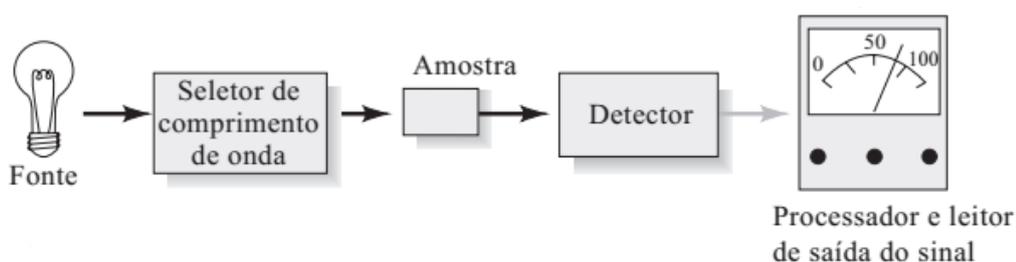


Figura 09: Etapas relacionadas à parte instrumental da espectrofotometria (Adaptada de SKOOG *et al.* 2002)

A quantidade de radiação monocromática que é absorvida pela amostra é descrita pela Lei de Beer-Bouguer-Lambert, mais comumente conhecida como Lei de Beer. A intensidade de luz incidente (I_0) passa através da amostra de concentração (c) e espessura (l). A intensidade de luz transmitida (I) é então medida pelos detectores do espectrofotômetro. Bourguer em 1729 e Lambert em 1760 reconheceram que quando a

energia eletromagnética é absorvida, a energia transmitida sofre um decréscimo exponencial (CHRISTIAN, 1994; GALO & COLOMBO, 2009). A Figura 10 esquematiza o decaimento da intensidade de luz incidente no momento em que percorre a amostra.

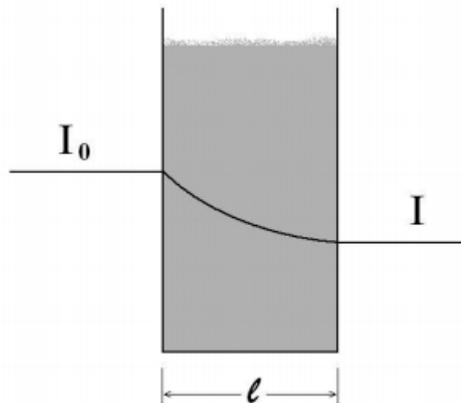


Figura 10: Esquema representativo da luz incidente sendo refratada na amostra analisada (Adaptada de GALO e COLOMBO, 2009)

Essa energia transmitida que possui uma tendência de decaimento exponencial pode ser escrita através da Equação 04:

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-kl} \quad (\text{Eq. 04})$$

Onde T corresponde à transmitância de luz e k é o coeficiente de absorção. Em muitos artigos científicos e livros, a Lei de Beer é mais comumente representada em termos de absorbância (A). Tal forma é vista na Equação 05:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (\text{Eq. 05})$$

As formas de obtenção dos espectros no NIR atualmente são diversas. As mais comuns são por transmitância, transflectância e reflectância difusa. As medidas obtidas por transmitância são obtidas de maneira análoga à espectroscopia no UV-visível, na qual as amostras são analisadas com caminhos óticos variando de 1mm a 50mm. Quando sondas de feixe ótico são utilizadas, a transflectância é preferencialmente usada. A diferença para as medidas de transmitância está no caminho ótico dobrado que a transflectância utiliza, uma vez que a radiação de luz emitida passa duas vezes pela

substância. A reflectância difusa está relacionada a amostras sólidas pulverizadas nas quais os grânulos são responsáveis pela variação na intensidade do sinal. Neste caso, a radiação é refletida de forma aleatória (PASQUINI, 2003). Quanto aos espectrofotômetros, na espectroscopia de infravermelho existem dois tipos de instrumentos que se destacam: espectrofotômetros dispersivos e os espectrofotômetros com transformada de Fourier (FTIR).

Espectrofotômetros de infravermelho convencionais são classificados como instrumentos dispersivos. Com o avanço da tecnologia de instrumentação, tais aparelhos têm sido substituídos por espectrômetros com transformada de Fourier (não dispersivos) que utilizam interferômetro de Michelson no qual todos os comprimentos de onda são detectados e medidos simultaneamente devido aos padrões de interferência que são causados (CHRISTIAN, 1994).

Um aspecto que torna os aparelhos não dispersivos mais vantajosos, é a boa relação sinal/ruído para uma dada resolução. A melhora se deve, principalmente, ao fato de que o FTIR utiliza a energia inteira do espectro ao invés de utilizar uma sequência de pequenas faixas de comprimento de onda geradas pelo monocromador. Existem outros fatores como maior exatidão dos valores de frequência e rapidez no processamento de dados que fazem do FTIR um equipamento de análise de amostras bastante requisitado extinguindo, praticamente, o uso dos instrumentos dispersivos (HARRIS, 2012).

2.3.4. *Quimiometria*

Apesar de todos os aspectos positivos que a espectroscopia de infravermelho próximo pode oferecer, algumas informações de interesse que estão contidas nos espectros do NIR não podem ser obtidas de maneira direta. Devido a isso, a análise de dados pelo NIR geralmente está atrelada a um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas conhecidas como quimiometria. Tais técnicas são ferramentas importantes na aquisição de informações de dados químicos multivariados, filtrando parte relevante dos resultados sem a perda de informações essenciais (LIU, *et al.* 2016; MATERAZZI, *et al.* 2017). As técnicas comumente utilizadas na quimiometria são: Análise de Componentes Principais (PCA- *Principal Component Analysis*), Mínimos Quadrados Parcial (PLS- *Partial Least Square*), Redes Neurais Artificiais (ANNs- *Neural Networks*), Regressão

por Componentes Principais (PCR- *Principal Component Regression*) (PASQUINI, 2003).

A existência de novas técnicas quimiométricas é um fator importante na análise de amostras. Neste contexto a técnica do somatório das absorbâncias proposta por BORGES *et al.* (2015) é utilizada neste trabalho para detecção da precipitação dos asfaltenos. A escolha desta técnica se deve por conta da facilidade no tratamento dos espectros além dos resultados satisfatórios que tal técnica apresentou para detecção de transição de fases em sistemas a alta pressão.

2.3.5. Aplicação do NIR para detecção da precipitação dos asfaltenos

A revisão bibliográfica apresentada ressalta a importância da compreensão dos fenômenos que ocasionam a precipitação dos asfaltenos, com o propósito da redução desta nas mais diversas etapas industriais. Neste contexto, o NIR aliado a técnicas quimiométricas destaca-se pela sua capacidade de análise precisa e em tempo real para o monitoramento dos asfaltenos, podendo inclusive ser aplicada em sistemas de difícil visualização (sistemas escuros).

ASKE *et al.* (2002) estudaram a influência da pressão no fenômeno de agregação dos asfaltenos em sistemas modelos (tolueno/pentano) e em óleo cru. Por meio do NIR junto ao PCA eles determinaram o *onset* de precipitação dos asfaltenos. Neste trabalho houve ainda o estudo da reversibilidade da solubilização dos asfaltenos por meio da pressurização do sistema.

TAKAHASHI *et al.* (2003) utilizaram o NIR para determinar da pressão do *onset* de precipitação dos asfaltenos (AOP) da mistura de óleo cru e CO₂. O experimento foi realizado em uma célula PVT acoplada a um sistema de detecção de sólidos onde o CO₂ e óleo foram pressurizados (344,74 bar). Em seguida foi efetuada a despressurização gradual do sistema, onde variações da concentração de CO₂ foram analisadas. Foram estudadas condições de concentração de agente precipitante de 0,5 molar, 0,6 molar, 0,7 molar e 0,8 molar. Foi constatado que o aumento na quantidade de precipitados foi proporcionado pelo aumento da concentração de CO₂ no meio.

HASSANVAND *et al.* (2012) avaliaram a instabilidade dos asfaltenos em óleo através do NIR. O foco deste trabalho foi estudar o efeito da temperatura no *onset* de

precipitação. Foram escolhidas temperaturas de 418,87K, 416,15K e 363,15K. Foi feita a despressurização do sistema em cada condição e a análise *on-line* da precipitação pelo NIR. A análise mostrou que o acréscimo da temperatura reflete no aumento da desestabilização dos asfaltenos em condições acima do ponto de bolha.

GARRETO *et al.* (2013) utilizaram o NIR para determinação do onset de precipitação em misturas de petróleo com solventes para a obtenção de parâmetros de solubilidade do óleo. Os parâmetros encontrados foram comparados com parâmetros de solubilidade de alguns solventes para a obtenção de um melhor solvente para o óleo sem haver a mudança no comportamento das fases.

MOHAMMADI *et al.* (2013) observaram o efeito do nitrogênio (N₂), metano (CH₄) e CO₂ na precipitação de asfaltenos em óleo Iraniano. A parte experimental foi realizada em uma célula PVT junto a um sistema detector de sólidos que utiliza o infravermelho próximo para observar a formação dos precipitados. O sistema contendo petróleo e agente precipitante a uma concentração de 0,043 moles foi pressurizado a 620,53 bar e em seguida despressurizado a passos de 6,89 bar com o propósito de obter a pressão de *onset* de precipitação dos asfaltenos (AOP) e verificar o efeito dos gases na precipitação. Foi constatado que a injeção dos gases N₂ e CH₄ promovem a instabilidade dos asfaltenos no óleo e com isso a precipitação. Contudo os resultados obtidos com a injeção de CO₂ apresentaram um aumento na estabilidade dos asfaltenos no meio, uma vez que a AOP (219,94 bar) foi ainda menor que a observada pela despressurização sem agente precipitante. Esse fenômeno foi explicado através da modelagem da precipitação pela equação de estado PC-SAFT (*Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory*). Os cálculos mostraram que o CO₂ atuou como um inibidor da precipitação, alterando o parâmetro de solubilidade dos asfaltenos, por conta da temperatura utilizada (356K) ter sido menor que a temperatura *crossover* (395K).

Apesar da quantidade significativa de trabalhos encontrados na literatura, existe uma carência em trabalhos que apresentem uma metodologia eficaz para avaliar o efeito do CO₂ sobre a precipitação dos asfaltenos em condições de alta pressão. A partir desta escassez de informações, o trabalho proposto visa contribuir com o estudo de sistemas modelo envolvendo asfaltenos e CO₂ a altas pressões por meio da aplicação de espectroscopia de infravermelho próximo.

Capítulo 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo traz uma descrição de todos os materiais e procedimentos experimentais que foram realizados neste trabalho. O trabalho pode ser dividido em três etapas fundamentais: estudos de equilíbrio de fases líquido-vapor e validação da unidade experimental; extração dos asfaltenos do petróleo e preparo do sistema modelo; ensaios de precipitação de asfaltenos em diferentes condições de pressão, temperatura e composição.

Todas estas atividades foram executadas no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais – NUESC, pertencente ao Instituto de Tecnologia e Pesquisa situado na Universidade Tiradentes – UNIT.

3.1. Aparato Experimental

O diagrama esquemático do aparato experimental utilizado nos estudos de equilíbrio de fases e de precipitação de asfaltenos está representado na Figura 11. Esta unidade contempla, basicamente, uma célula de equilíbrio, espectrofotômetro de infravermelho próximo, bombas seringas, banho termostático, transdutores de pressão e temperatura, válvulas agulha e esfera. Toda a unidade experimental utilizada encontra-se nas instalações do NUESC/ITP.

O estudo de equilíbrio de fases e de precipitação de asfaltenos se deu em uma célula de equilíbrio de volume variável (1), apresentada pela Figura 12. Esta célula possui dimensões de 30 cm de comprimento, 1,9 cm de diâmetro interno e apresenta um volume total de aproximadamente 83 mL. O volume útil da célula é reduzido para 54 mL por conta do pistão (2) que é responsável pela pressurização do sistema. Além disso, o espaço da célula é ainda mais reduzido pela sonda do NIR que é inserida na célula e ocupa um volume de aproximadamente 7,87 mL. A célula possui janelas de safira na suas laterais e duas entradas em sua parte superior as quais são destinadas para a inserção do termopar e alimentação do sistema em estudo.

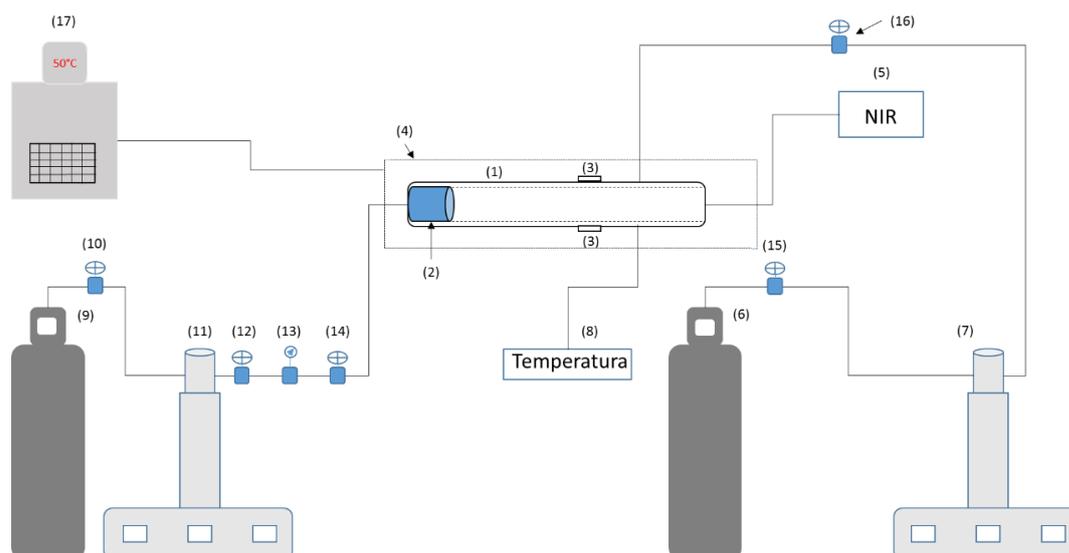


Figura 11: Esquema representativo do aparato experimental. (1) Célula de equilíbrio de volume variável, (2) pistão, (3) janelas de safira, (4) camisa de aquecimento/resfriamento, (5) espectrofotômetro de infravermelho próximo, (6) cilindro de CO₂, (7) bomba seringa de CO₂, (8) termopar, (9) cilindro de propano, (11) bomba seringa de propano, (10, 12, 13, 14, 15, 16) conjunto de válvulas para controle dos gases, (17) banho termostático.

A parte frontal da célula é composta por uma sonda NIR série 650 da PSD (*Precision Sensing Devices, Inc*) apresentada na Figura 13A. O flange da sonda é fixado na célula através de quatro parafusos que promovem a vedação de todo o sistema. A sonda possui uma resistência a pressões de até 340 bar e temperaturas até 573,15K e atua com um caminho ótico fixo (5 mm x 2 = 10mm). A sonda é ligada ao espectrofotômetro de infravermelho próximo (5), (Antaris MX Process Analyzer fabricado pela Thermo Fisher Scientific) através de um conjunto de fibras ópticas. A sonda do NIR funciona por transfectância e atua em uma faixa espectral de 14000 cm⁻¹ a 3800 cm⁻¹ (714 – 2631 nm). O equipamento pode ser visto através da Figura 13B.

O controle da pressão da célula foi feito por meio de uma bomba seringa (Teledyne ISCO, 260D (11)), que possui um volume interno de aproximadamente 266 ml, anexado a um controlador digital para a manipulação das pressões desejadas. Neste trabalho o fluido pneumático utilizado foi o propano por possuir baixa pressão de vapor (5,84 bar a 280K) fato importante para medidas de transições de fases em pressões moderadas (até 50 bar) como é o caso das encontradas neste trabalho. Uma segunda bomba seringa (7) do mesmo modelo foi utilizada para a injeção do dióxido de carbono na parte frontal da célula. Um banho termostático é atrelado a essas bombas para manter os gases a uma

temperatura constante de 280K. Através da Figura 14 é possível observar os equipamentos



Figura 12: Célula de equilíbrio de volume variável empregada nos experimentos de equilíbrio de fases e precipitação de asfaltenos em condições de alta pressão.. (A) Vista frontal; (B) Vista superior; (C) Vista lateral



Figura 13: Equipamento utilizado para obtenção dos dados. (A) Sonda do NIR com os parafusos de vedação da unidade, (B) Espectrofotômetro de infravermelho próximo (NIR)



Figura 14: Equipamentos utilizados para a pressurização/alimentação da célula de equilíbrio

A pressão exercida no sistema foi monitorada por um transdutor de pressão (NOVUS, TP HUBA, 691 (13)) anexado a um indicador (NOVUS, N1500). A célula de alta pressão ainda dispõe de um sistema para controle de temperatura composto por uma

camisa térmica de alumínio (4) que é aquecida/resfriada através do fluido proveniente de um banho termostático (JULABO, EH (17)). Para monitorar a temperatura no interior da célula foi utilizado um termopar tipo J, acoplado a um indicador (NOVUS, N1500 (8)). O conjunto de válvulas (10, 12, 14 15, 16) é responsável pelo isolamento dos gases. Uma vista geral de toda a unidade de equilíbrio de fases pode ser observada na Figura 15.



Figura 15: Unidade de equilíbrio de fases e precipitação de asfaltenos a alta pressão: (A) Visão lateral da célula de equilíbrio com a sonda do NIR, (B) Visão frontal da célula de equilíbrio com a sonda acoplada.

3.2. Procedimento experimental para as medidas de equilíbrio de fases líquido vapor e validação da unidade

No primeiro momento deste trabalho foram realizadas as medidas de transição de fases com o sistema formado por dióxido de carbono (CO₂ White Martins, 99,9%) e CeTol (mistura do ciclohexano (Sigma-Aldrich, 99%) com o tolueno (Sigma-Aldrich, 99,9%) em uma razão de 1:1 v/v). Nessas medidas as pressões de transição de fases (líquido-vapor) foram determinadas empregando o espectrofotômetro de infravermelho próximo. Tais testes foram realizados para validar a unidade experimental proposta através da comparação das pressões de transição obtidas pelo NIR com os dados obtidos previamente em uma célula menor baseada no método estático sintético com sistema de visualização.

O procedimento experimental consistiu, inicialmente, na montagem da unidade experimental. Primeiramente o pistão é montado para a posterior inserção deste na parte do fundo da célula. O aperto do pistão deve ser suficiente para que os fluidos de

pressurização e o sistema não entrem em contato. Sucetida a etapa anterior, a sonda do NIR é colocada na parte frontal da célula, através de quatro parafusos que junto ao flange da sonda, promovem a vedação da unidade. Após toda a montagem, as bombas de CO₂ e propano são ligadas junto ao banho termostático que faz o controle da temperatura destes gases. Além do banho termostático das bombas, o banho que faz o controle da temperatura da célula de equilíbrio também é ligado. Sucetida esta etapa inicial, dá-se início ao preparo do sistema, primeiramente com a pesagem do soluto (CeTol) empregando uma balança analítica (Shimadzu, modelo AY 220). A massa desejada do soluto para cada condição experimental é inserida na célula (pela entrada do CO₂) com o auxílio de uma seringa. Em seguida o CO₂ é adicionado por meio de uma bomba do tipo seringa até atingir a composição de interesse. Ressalta-se que a bomba de seringa é mantida em condições fixas de temperatura e pressão, tipicamente a 280K e 150 bar, respectivamente. Assim, pode-se calcular a densidade do CO₂ para estas condições (0,9685 g.mL⁻¹) e determinar precisamente a massa de CO₂ adicionada ao sistema, uma vez que a bomba de seringa indica apenas o volume de solvente deslocado.

Após a adição dos compostos, o sistema foi mantido em agitação contínua (a uma velocidade de rotação de 400 rpm) para promover a homogeneização do sistema. A agitação é efetuada através de uma barra magnética de Teflon® posta no interior da célula e uma placa de agitação magnética. Com a temperatura do sistema já previamente ajustada, é dado início à pressurização do sistema (por meio da bomba do tipo seringa) até a homogeneização das fases. Nestes testes o fluido pneumático utilizado foi o propano. O sistema é pressurizado até a pressão para presença de uma única fase (em torno de 15 bar acima do ponto de transição já observado visualmente), e o sistema foi colocado em repouso por volta de 20 minutos na condição de pressão atingida para homogeneização. Decorrida a etapa anterior, a despressurização do sistema foi realizada por meio da programação do controlador da bomba do tipo seringa a uma taxa de 2 bar/min. A detecção da transição foi feita por meio do espectrofotômetro de infravermelho próximo que retirava espectros a cada 30 segundos, ou seja, 1 espectro a cada 1 bar despressurizado. Após a coleta dos espectros e sucedida a rampa de despressurização, todo o processo foi submetido às mesmas condições de pressão e temperatura para obter as incertezas do procedimento experimental. Por fim, os espectros coletados em cada corrida passaram pelos tratamentos quimiométricos do PCA e somatório das absorbâncias (os quais estão descritos no tópico de tratamento dos espectros) para identificação do

ponto de transição de fases. Os resultados foram comparados com os obtidos pelo método estático sintético visual com o intuito de validar a unidade experimental.

3.3. Avaliação do efeito do CO₂ sobre a precipitação de asfaltenos em sistema modelo a alta pressão

Para a avaliação do efeito do CO₂ sobre a precipitação de asfaltenos em sistema modelo a alta pressão foi necessária, primeiramente, a extração dos asfaltenos de um petróleo de interesse para após formar o sistema modelo. A caracterização SARA (cedida pelo CENPES/PETROBRAS) do petróleo selecionado é apresentada na Tabela 1, na qual verifica-se que o mesmo possui 3,1% (m/m) de asfaltenos.

Tabela 1: Dados de composição do petróleo selecionado

Caracterização SARA	
Saturados (%m/m)	45,3
Aromáticos (%m/m)	26,8
Resinas (%m/m)	24,8
Asfaltenos (%m/m)	3,1

3.3.1. Extração dos asfaltenos e preparo do sistema modelo

Para extração dos asfaltenos realizou-se uma adaptação da norma ASTM D6560-00. Essa norma descreve a metodologia usada para extrair e quantificar essa fração pesada em petróleos e em resíduos atmosféricos ou de vácuo. O método consiste, basicamente, na mistura da amostra de petróleo com n-heptano (1:40 m/v) para precipitação da fração asfáltica seguida por uma filtração para a recuperação dos precipitados, por fim uma etapa de purificação da fração obtida com tolueno quente. Na proposta da dissertação, a etapa da purificação dos asfaltenos foi removida por conta da dificuldade encontrada na solubilização dos asfaltenos purificados no sistema modelo utilizado, tendo com isso a presença de maltenos nesta fração asfáltica. Isto pode ocorrer pelo fato das resinas presentes nos maltenos realizarem a estabilização dos asfaltenos no sistema modelo e com a purificação tais compostos serem removidos, dificultando a solubilização dos asfaltenos.

Para a extração dos asfaltenos, pesou-se aproximadamente 20 gramas da amostra do petróleo em uma balança analítica (Shimadzu, modelo AY 220) e 800 mL de n-heptano (Sigma-Aldrich, 99% pureza) em um béquer com capacidade para 2L. O béquer foi totalmente revestido com papel alumínio, a fim de evitar a presença de luz, e a mistura mantida sob agitação por um período de 4 horas. Em seguida, a solução foi mantida em repouso por 24 horas sob abrigo de luz. Após o repouso, a solução foi filtrada a vácuo, utilizando papel filtro Whatman n°42.

Antes de iniciar a filtração, o papel filtro foi levado à estufa por 10 min a temperatura de 383K para a retirada da umidade do filtro. Após tal etapa, é realizada a filtração, e a fração asfáltica obtida foi levada para secagem na estufa por 30 min a temperatura de 383K. Após a secagem na estufa, o sólido retido no papel filtro foi retirado e coletado, podendo ser visto na Figura 16.



Figura 16: Fração asfáltica extraída do petróleo pela adaptação da norma norma ASTM D6560-00

Após a etapa de extração preparou-se os sistemas modelos a serem investigados neste trabalho. Inicialmente o procedimento se deu com a pesagem da fração asfáltica na concentração desejada e em seguida a pesagem do tolueno nas frações volumétricas utilizadas, de acordo com a sua densidade ($0,865 \text{ g.mL}^{-1}$). Vale ressaltar que a quantidade de fração asfáltica pesada, está relacionada com o volume total de CeTol. A pesagem da

fração asfáltica e o tolueno foram realizados por meio da mesma balança analítica utilizada na etapa de equilíbrio líquido vapor. Posteriormente, o sistema tolueno + fração asfáltica foi posto em repouso por aproximadamente 15 horas para promover uma solubilização inicial da fração asfáltica. Ocorrida a etapa anterior, a mistura tolueno/fração asfáltica passou por um processo de homogeneização através do banho ultrassônico por 30 minutos. Após a etapa de homogeneização entre a fração asfáltica e o tolueno, o ciclohexano foi adicionado (de forma similar ao tolueno) com o tolueno + fração asfáltica, e posto em agitação por mais 30 minutos no banho ultrassônico. A mistura CeTol + fração asfáltica, está ilustrada na Figura 17.



Figura 17: Sistema modelo CeTol na razão 1:1 v/v com a fração asfáltica a 1000 ppm.

Neste trabalho outro sistema modelo foi analisado o qual consiste no HepTol (mistura do heptano (Sigma-Aldrich, 99%) com o tolueno (Sigma-Aldrich, 99,9%) em uma razão de 1:1 v/v). O preparo deste sistema junto aos asfaltenos é similar ao feito para o CeTol, diferenciando, apenas, do uso do heptano em lugar do ciclohexano.

3.3.2. Avaliação da sensibilidade do NIR para detecção da precipitação de asfaltenos

Devido à variação entre as metodologias de equilíbrio líquido vapor e da precipitação dos asfaltenos, foi feito um teste para a condição de 0 ppm de fração asfáltica

e a injeção intermitente de CO₂ para verificar quais as variações que poderiam ser observadas nos espectros e no tratamento quimiométrico, por conta das sucessivas variações de concentração de CO₂ no meio.

Após o preparo do sistema modelo, seguindo os passos descritos no tópico anterior, adiciona-se um volume de aproximadamente 34 mL da solução na célula de equilíbrio com o auxílio de uma seringa. Após a adição do CeTol + asfaltenos, o sistema é mantido em agitação contínua (a uma velocidade de rotação de 400 rpm) para garantir homogeneização. A agitação é feita por meio de uma barra magnética de Teflon® posta no interior da célula acionada por uma placa de agitação magnética. Após a introdução do sistema modelo na célula, o mesmo é pressurizado com uma bomba do tipo seringa até as condições de trabalho (100 bar, 175 bar ou 250 bar).

O controle da temperatura (303K, 323K, 348K) foi realizado por uma camisa de alumínio a qual envolve a célula e é aquecida/resfriada pela circulação do fluido do banho termostático utilizado. Tais condições foram empregadas para garantir que todo CO₂ injetado na célula de alta pressão permanecesse na fase líquida, pois de acordo com o diagrama de fases do sistema CO₂/CeTol (obtido previamente), não ocorrem transições de fases líquido-vapor nestas regiões de pressão e temperatura.

Finalizada a pressurização e estabilização da temperatura do sistema, foram feitas sucessivas adições de CO₂ por meio de outra bomba do tipo seringa em quantidades calculadas a partir do volume inicial do sistema. A cada injeção de CO₂ para uma nova fração molar requerida, era feita a diferença da fração molar já existente no sistema da injeção anterior da quantidade que se deseja injetar. A bomba de seringa utilizada para as injeções do agente precipitante é mantida a temperatura de 280K e pressão de 300 bar para garantir que o CO₂ esteja a uma pressão maior que o sistema e com isso entrasse na célula.

Neste trabalho foram avaliadas duas formas de injeção do CO₂ para definição da metodologia. Em um primeiro momento foram feitas injeções intermitentes do CO₂ com a coleta dos espectros após 30 minutos de cada injeção. A segunda alternativa foram feitas injeções contínuas do CO₂ onde os espectros foram coletados a cada 30 segundos. Para ambas as formas de injeção a vazão de entrada do CO₂ na célula sempre foi controlada para não exceder 1 mL.min⁻¹. Contudo, pelo fato da injeção ser controlada manualmente, houve uma dificuldade da fixação da mesma vazão para as diferentes formas de injeção.

As injeções de CO₂ eram realizadas até o momento em que se verificava visualmente alterações significativas na linha base do espectro NIR causadas pelas partículas de asfaltenos. Em seguida o sistema era despressurizado, a célula de alta pressão era desconectada da unidade experimental, desmontada e lavada para que outra medida pudesse ser realizada. Os espectros NIR coletados durante o procedimento são submetidos aos tratamentos quimiométricos (descritos no tópico a seguir) para a identificação do *onset* de precipitação dos asfaltenos.

3.3.2. Avaliação do efeito das variáveis de processo sobre a precipitação de asfaltenos

Neste trabalho algumas variáveis que influenciam no momento da precipitação dos asfaltenos foram analisadas, para observar a capacidade do NIR em verificar a influência destas no *onset* de precipitação. O efeito da pressão foi estudado para as condições de 100 bar e 250 bar uma vez que acima desta condição máxima de pressão utilizada, existia uma dificuldade do estudo por conta de vazamentos. A questão da temperatura foi investigada nas condições de 303K e 348K. A composição do sistema modelo também foi investigada para as condições de 1:1; 1:3; 3:1 v/v de CeTol em uma condição intermediária de pressão e temperatura (175 bar e 343K, respectivamente). A concentração de fração asfáltica no CeTol foi avaliada nas condições de 1000 ppm, 5000 ppm e 10000 ppm a 175 bar e 343K. Por fim foi estudado outro sistema modelo composto por HepTol (em uma razão de 1:1 v/v) também a 175 bar e 343K.

3.4. Tratamento dos espectros NIR

Na proposta do trabalho, o uso de técnicas quimiométricas foi fundamental para interpretação dos resultados de interesse contidos nos espectros coletados. As técnicas utilizadas foram o PCA e somatório das absorvâncias as quais são eficazes na detecção de alterações no sistema, provocadas pela transição de fases.

O PCA é uma técnica exploratória, multivariada e estatística, usada na avaliação da variabilidade dos dados. Em simples termos, o PCA é uma técnica de redução dos dados onde novas variáveis (conhecidas como componentes principais ou fatores) são calculadas a partir de combinações lineares das variáveis originais. Para a representação dos dados, diversas componentes podem existir onde a primeira componente principal

apresenta a maior variedade dos dados, seguida da segunda componente (que tem a segunda maior variedade dos dados) e assim sucessivamente. Tais componentes são divididas em vetores *score* e *loading* onde o primeiro indica a relação entre a amostra e cada fator podendo ser usado para investigar similaridades entre amostras onde amostras com composição similar, apresentam um mesmo *score*. Os *loadings* referem-se à relação entre as variáveis originais e os fatores (GÁL, *et al.* 2015).

Os dados que são coletados para a realização do PCA são agrupados em uma matriz D de dimensões de m linhas e n colunas. As linhas da matriz representam o número de amostras e as colunas estão ligadas às variáveis. O processo consiste na substituição da matriz original por duas novas matrizes T e P que representam os *scores* e *loadings* respectivamente e pode ser observado pela equação 06 (GÁL, *et al.* 2015, POTAPOV, *et al.* 2017).

$$D = (T * P^T) \quad (\text{Eq. 6})$$

A matriz T irá conter a mesma informação da matriz D porém com menor quantidade de elementos e conseqüentemente menor complexidade que D . A matriz P será responsável pela qualidade da componente na representação da variação da variável em todos os pontos dos dados.

O somatório das absorvâncias está representado pela soma do valor das absorvâncias em uma região selecionada para cada fração molar de CO₂ que é injetada no sistema modelo. Trata-se de um tratamento quimiométrico qualitativo mais simplificado que o PCA, entretanto com a possibilidade de observar diversos fenômenos ocorrentes no processo, uma vez que o somatório das absorvâncias trata-se de uma relação direta das absorvâncias com o CO₂ presente no sistema.

Na etapa de equilíbrio de fases entre CeTol/CO₂ a análise dos espectros foi realizada em uma região situada entre 5561,70 cm⁻¹ e 4751,74 cm⁻¹ por tratar-se da região característica do CO₂ (TAKEBAYASHI, *et al.* 2011). Nessa região espera-se haver uma maior alteração do espectro devido a diminuição da concentração do CO₂ na região analisada pelo NIR. Para a detecção da precipitação dos asfaltenos os espectros foram tratados usando a região entre 6150 cm⁻¹ a 7690 cm⁻¹ para evitar uma região mais característica das vibrações moleculares do CO₂, que poderiam alterar os resultados de precipitação uma vez que a variação do CO₂ no sistema é constate por causa das injeções que são efetuadas.

4. RESULTADOS

4.1. *Validação da unidade experimental*

4.1.1. *Identificação de transição de fases líquido-vapor por NIR*

A primeira etapa do trabalho consistiu na obtenção de dados de equilíbrio de fases do sistema binário CO₂/Cetol através do método visual em uma célula de equilíbrio baseada no método estático sintético de menor porte previamente validada com dados da literatura. Em seguida, algumas condições estudadas foram reproduzidas na célula de equilíbrio utilizada neste estudo e as transições de fase foram identificadas com o auxílio do espectrofotômetro de infravermelho próximo, uma vez que esta célula não permite análise visual do sistema completo.

Os experimentos realizados na etapa de equilíbrio CeTol/CO₂ foram conduzidos nas temperaturas de 303K, 323K e 343K com a fração molar de CO₂ variando de 0,05 até 0,8. Nos experimentos foram observados equilíbrios líquido-vapor com transições de fases do tipo bolha (ELV-PB) para todas as condições investigadas. Os desvios-padrão calculados a partir da triplicata de medida indicam uma boa reprodutibilidade de medida, com desvio médio de 0,1 bar.

Tais estudos foram fundamentais para a etapa de detecção da precipitação dos asfaltenos pelo NIR pois por meio destes experimentos foram definidas as condições de pressão, temperatura e composição de CO₂ que estão acima da transição líquido-vapor do CeTol/CO₂. Por meio da Figura 18 é possível observar o diagrama P-X para o sistema CeTol/CO₂ com destaque na região acima das curvas de ELV na qual os testes de precipitação dos asfaltenos foram realizados.

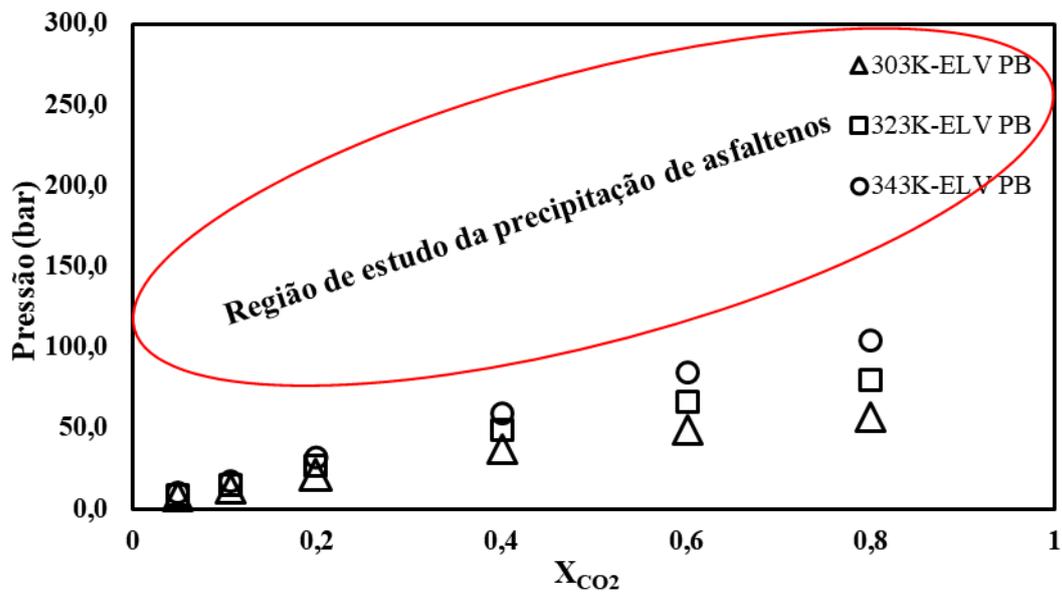


Figura 18: Diagrama P-x para o sistema CeTol/CO₂ para as temperaturas de 303K, 323K, 343K.

Uma vez observadas as regiões de pressão onde as transições ELV-PB ocorrem para cada temperatura e composição de CO₂ no sistema, as condições termodinâmicas (pressão, temperatura, composição de CO₂) para a etapa de medida de equilíbrio de fases com asfaltenos foram estabelecidas (região do gráfico destacada). O conhecimento destas condições é fundamental para que os estudos de precipitação de asfaltenos com o NIR sejam efetuados de maneira otimizada, uma vez que a análise de precipitação realizada em condições muito próximas ou abaixo da transição líquido-vapor do sistema, poderia interferir nos resultados obtidos pelo NIR, levando a possíveis resultados equivocados. Isto se deve pela capacidade do NIR conseguir detectar transições líquido-vapor, além das transições do tipo sólido-líquido. Tal fato é comprovado através do trabalho de BORGES *et al.* (2015) que obteve pontos de transição de fases para sistemas envolvendo frações de petróleo e CO₂. Além disso, para avaliar o real efeito do CO₂ sobre a precipitação dos asfaltenos é necessário garantir que o CO₂ injetado seja totalmente miscível com o sistema modelo. Caso contrário, em uma região de coexistência de fases líquida e vapor, por exemplo, o CO₂ injetado iria se particionar em ambas as fases e a composição da fase de interesse (líquida) teria que ser calculada com modelos

termodinâmicos adequados ou amostrada e analisada quantitativamente, fato que não é possível com o aparato experimental disponível.

Para avaliar a sensibilidade do aparato experimental em relação as transições de fases líquido-vapor reproduziram-se duas condições avaliadas visualmente do sistema CO₂/CeTol. As condições selecionadas foram nas frações molares de CO₂ de aproximadamente 0,2 e 0,4 na temperatura de 303,15 K.

Como descrito anteriormente, os espectros são coletados a cada 30 segundos logo após o início da despressurização (1 espectro a cada bar), para posteriormente serem tratados, com o intuito de identificar a transição de fases ocorrida no sistema. Pela Figura 19 é possível observar todos os espectros coletados na condição de 0,2 e 0,4 molar de CO₂ a 303K na faixa de pressão entre 43 bar e 18 bar e entre 56 bar e 30 bar respectivamente. Observa-se nestes espectros a região destacada a qual é referente ao CO₂ e foi usada para os tratamentos quimiométricos.

Em uma análise de todos os espectros obtidos para a condição de 0,2 e 0,4 molar fica difícil definir o momento da transição de fases do sistema. Os espectros apresentam-se sobrepostos e com pequenas alterações em algumas regiões, principalmente próximo a 5000 cm⁻¹. Tal dificuldade foi encontrada devido a transição ser relativamente suave e ocorrer em uma parte minoritária da célula. O momento da transição para este sistema é identificado como uma pequena bolha formada, geralmente, na parte superior da célula. Esta formação da bolha reflete em uma pequena variação da concentração do CO₂ na fase do sistema aonde o caminho ótico da sonda do NIR encontra-se, e com isso existe uma maior dificuldade em detectar a transição em uma análise apenas observando os espectros.

Contudo, quando tais espectros passam pelos tratamentos quimiométricos (PCA e somatório das absorvâncias), observa-se algumas mudanças de tendências nos *scores* e no comportamento do somatório das absorvâncias em função da pressão, as quais podem ser atribuídas as transições de fases sofridas pelos sistemas. Nas Figuras 20 e 21 são apresentados os tratamentos dos espectros obtidos pelo PCA e somatório das absorvâncias, respectivamente, onde observa-se alterações de tendência para os espectros correspondentes as pressões próximas da transição de fases observada visualmente.

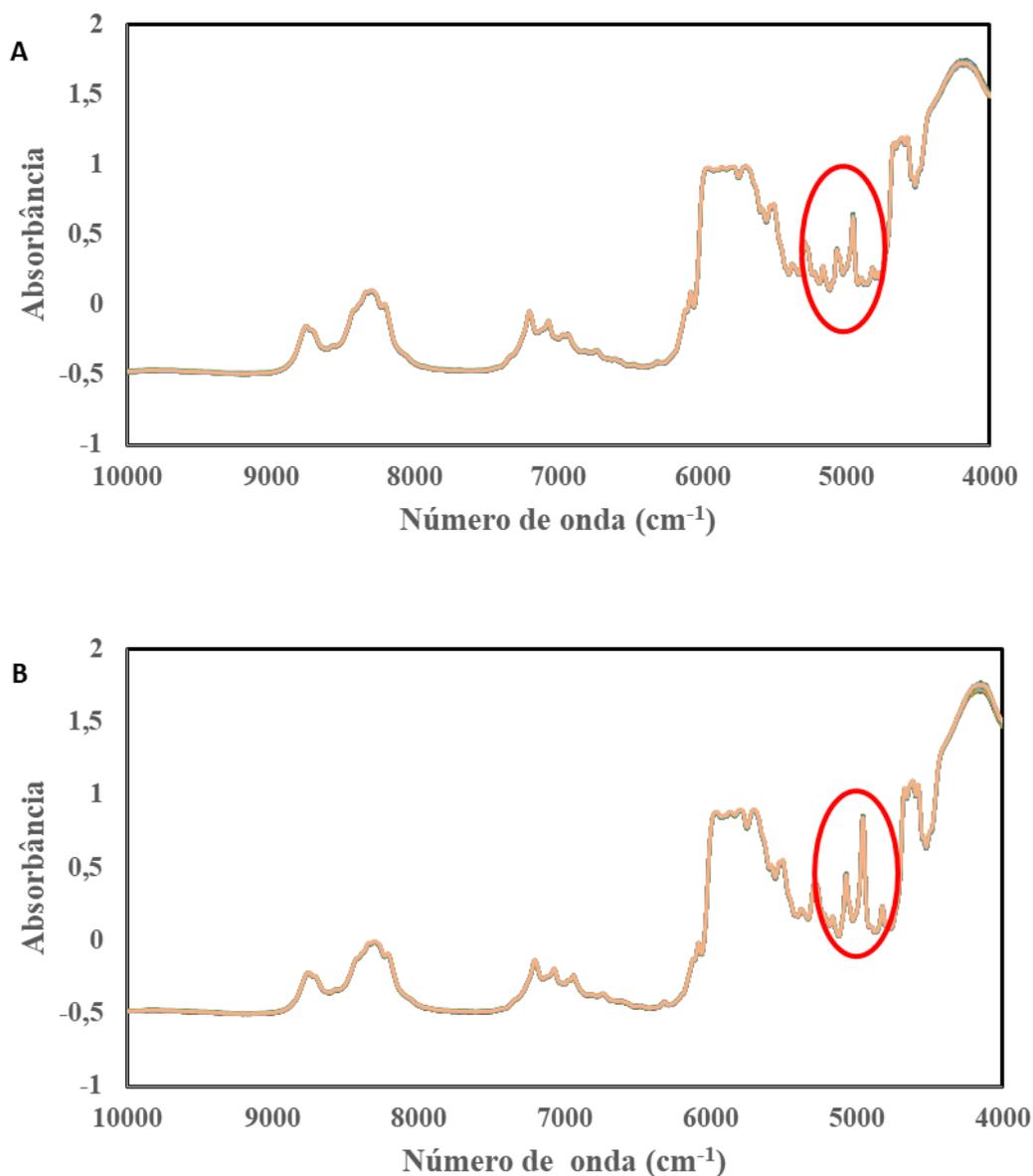


Figura 19: Espectros obtidos no teste de equilíbrio de fases CeTol/CO₂ a 303K nas condições de (A) 0,2 molar de CO₂ e (B) 0,4 molar de CO₂. Espectros coletados na faixa de pressão entre 43 bar e 18 bar e entre 56 bar e 30 bar respectivamente.

A análise pelo PCA foi realizada com a primeira e segunda componentes principais (PC1 e PC2) de cada condição experimental, as quais representam a grande totalidade da variância dos resultados. As variâncias de cada PC podem ser vistas nos gráficos e elas descrevem as diferenças entre os espectros conforme ocorrida a despressurização do sistema.

Observando os gráficos gerados, nota-se que os *scores* iniciais estão mais concentrados em uma determinada região, o que indica uma invariância no sistema ao

longo da despressurização antes do ponto de bolha do sistema. Contudo, em um determinado ponto (20,4 bar para 0,2 molar e 37,3 bar para 0,4 molar) existe um espalhamento considerável nos *scores*, frente aos obtidos inicialmente. Esta dispersão é atribuída a variação de composição local da mistura ocorrida durante a transição de fases (ASKE, *et al.* 2002; KUĆ, *et al.* 2016). Nestas condições de pressão para 0,2 e 0,4 onde observa-se o início do espalhamento dos *scores*, já é existente a transição de fases do CeTol/CO₂ levando então a determinação da transição de fases a pressão anterior a observada que foram de 21,2 bar e 37,8 bar para 0,2 e 0,4 molar, respectivamente.

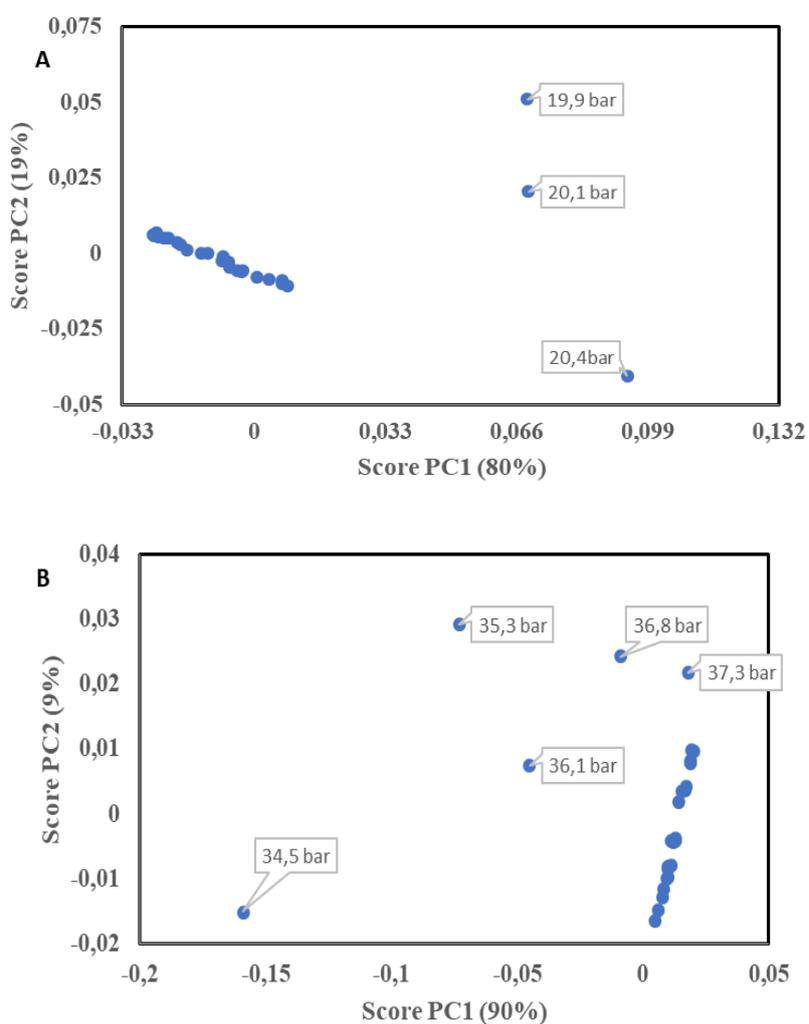


Figura 20: Resultados apresentados pelo PCA: (A) 0,1984 molar a 303K; (B) 0,3997 molar a 303K.

Outra forma da análise dos espectros gerados está no somatório das absorvâncias em função da pressão (Figura 21), conforme proposto por BORGES *et al.* (2015). De forma análoga à detecção pelo PCA, inicialmente a soma das absorvâncias de cada espectro permanece constante, indicando uma estabilidade na fase *bulk*. Entretanto, com a consecutiva despressurização do sistema os componentes mais leves contidos no meio começam a se “desprender”, tornando a parte *bulk* da mistura menos concentrada destes componentes mais leve. Este processo acaba aumentando o valor do somatório das absorvâncias, por conta do aumento da densidade do CeTol. Com isso tal variação é identificada como o momento da transição líquido-vapor do sistema.

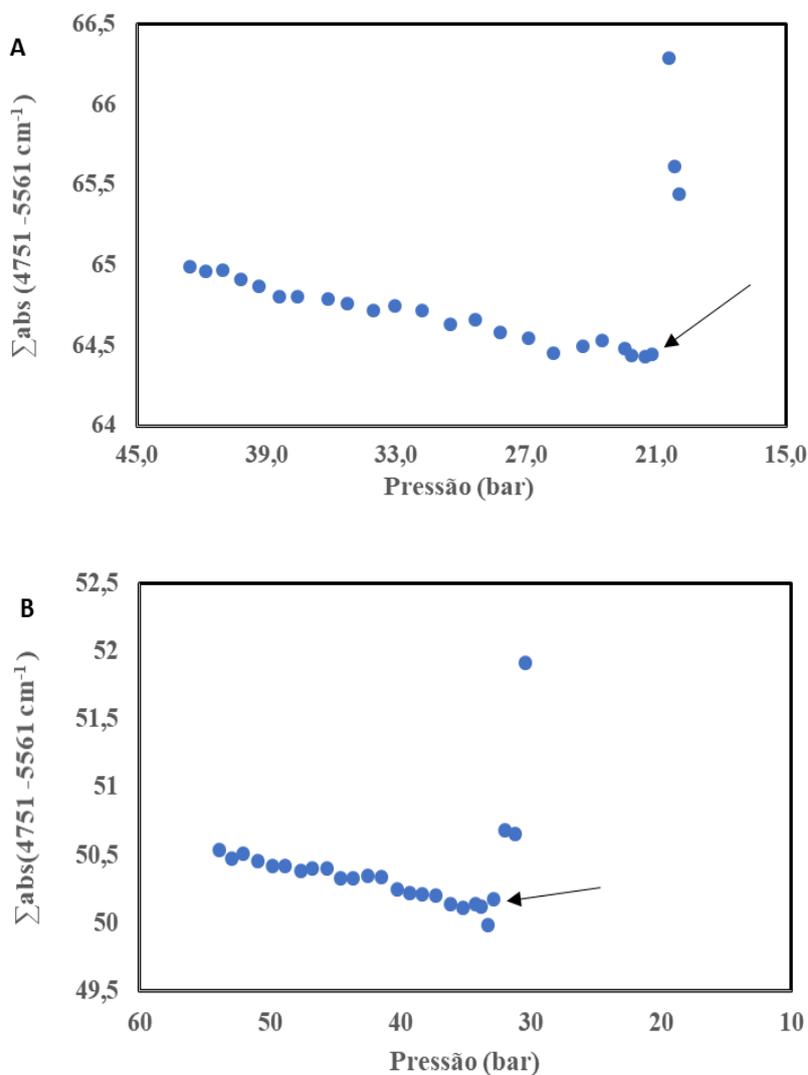


Figura 21: Resultados apresentados pela soma das absorvâncias: (A) 0,1984 molar a 303K; (B) 0,3997 molar a 303K;

Depois da aquisição de todos os espectros gerados e o tratamento dos mesmos pelas técnicas quimiométricas observadas anteriormente, uma comparação entre os dados visuais e espectroscópicos pode ser vista na Tabela 02 e no diagrama P-x na Figura 22.

Tabela 02: Dados de equilíbrio de fases para o sistema CeTol (2)/CO₂ (1) a 303K. Comparação entre os dados visuais e os dados por NIR.

X _a (1)	P _a (bar)	X _b (1)	Σ abs	PCA
			P _b (bar)	P _b (bar)
0,1997	21±0,15	0,1984	21,2±0,07	21,2±0,07
0,4005	37,3±0,1	0,3997	37,1±0,35	37,6±0,35

^a Resultados obtidos pelo método visual.

^b Resultados obtidos através do NIR.

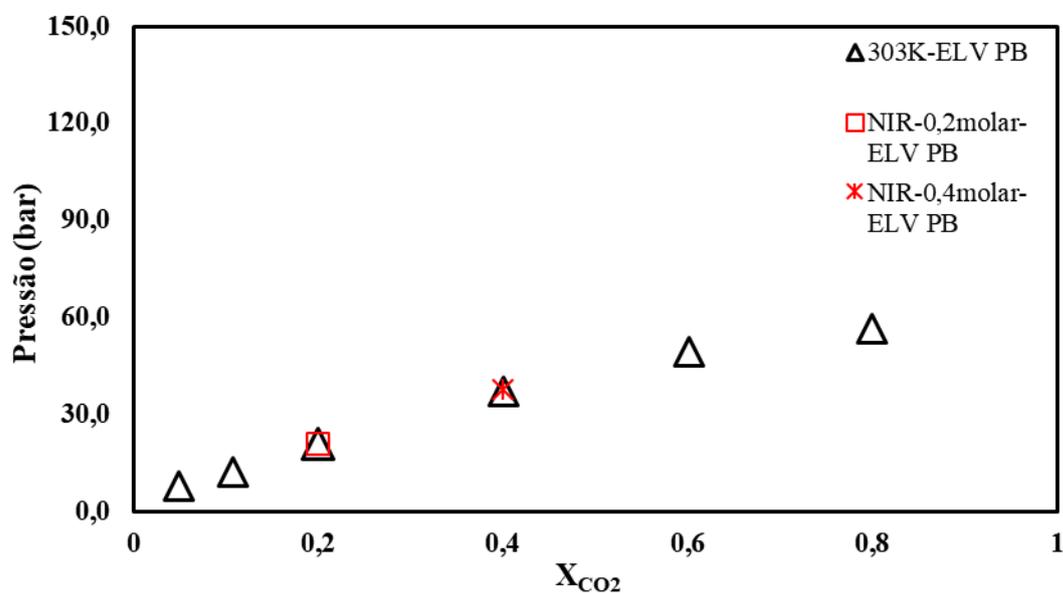


Figura 22: Comparação entre os resultados de transição de fases entre o método visual e o espectroscópico

Nestes testes comparativos nas condições com fração molar de CO₂ de 0,2 e 0,4 e temperatura de 303K para avaliar o desempenho do NIR em detectar a transição de fases líquido-vapor, mesmo com uma quantidade pequena de CO₂ no sistema, é notável que os resultados obtidos pelo NIR estão de acordo com os resultados obtidos visualmente. Isto mostrou a capacidade do NIR em identificar variações ocorridas em um determinado sistema quando este é submetido a mudanças nas condições termodinâmicas. Após a etapa de equilíbrio de fases líquido-vapor, foi dado início aos testes envolvendo asfaltenos.

4.2. *Equilíbrio de fases Cetol/Asfaltenos/CO₂*

Após constatada a capacidade do NIR em identificar as transições de fases líquido-vapor do sistema CO₂/CeTol, o aparato experimental foi aplicado para identificar a precipitação de asfaltenos no sistema modelo CeTol induzida pelo CO₂. Primeiramente um experimento apenas para avaliar o efeito da injeção do CO₂ no sistema modelo sem a presença de asfaltenos foi realizado a 100 bar e 303K. Tal procedimento foi realizado por conta da diferença entre as metodologias aplicadas para equilíbrio de fases líquido-vapor e sólido-líquido (precipitação de asfaltenos). Na primeira metodologia o CO₂ é injetado no início dos testes e a composição é mantida constante ao longo do experimento, sendo que a transição de fases é determinada alterando a pressão do sistema em uma temperatura fixa. Nos estudos de precipitação dos asfaltenos, fixou-se a pressão e temperatura do sistema e durante o experimento foram feitas sucessivas injeções de CO₂. Na Figura 23 são apresentados os espectros obtidos durante a injeção do CO₂ no sistema CeTol e o comportamento do somatório das absorbâncias para a faixa de fração molar de CO₂ injetada de 0,25 a 0,5 molar.

Na Figura 23A, diferentemente dos espectros de equilíbrio líquido-vapor, é possível observar uma variação nítida nos espectros devido a variação composicional do sistema. A Figura 23B indica que esta variação nos espectros é referente ao processo de solubilização do CO₂ no CeTol que pode influenciar na diminuição da densidade da solução ao longo das injeções. Existe ainda a possibilidade da redução das absorbâncias por conta do aumento da diluição do sistema modelo por conta da presença do CO₂, acarretando em uma diminuição da luz absorvida pelo sistema. Esta variação é vista pela diminuição da soma das absorbâncias com as consecutivas injeções de CO₂. Ressalta-se que de acordo com os dados de equilíbrio de fases apresentados na Figura 22 nas

condições de pressão, temperatura e composição avaliadas neste teste o sistema encontra-se em uma única fase. Com isso é possível concluir que o uso das técnicas quimiométricas qualitativas conseguem observar este fenômeno de diluição do CO₂ no sistema.

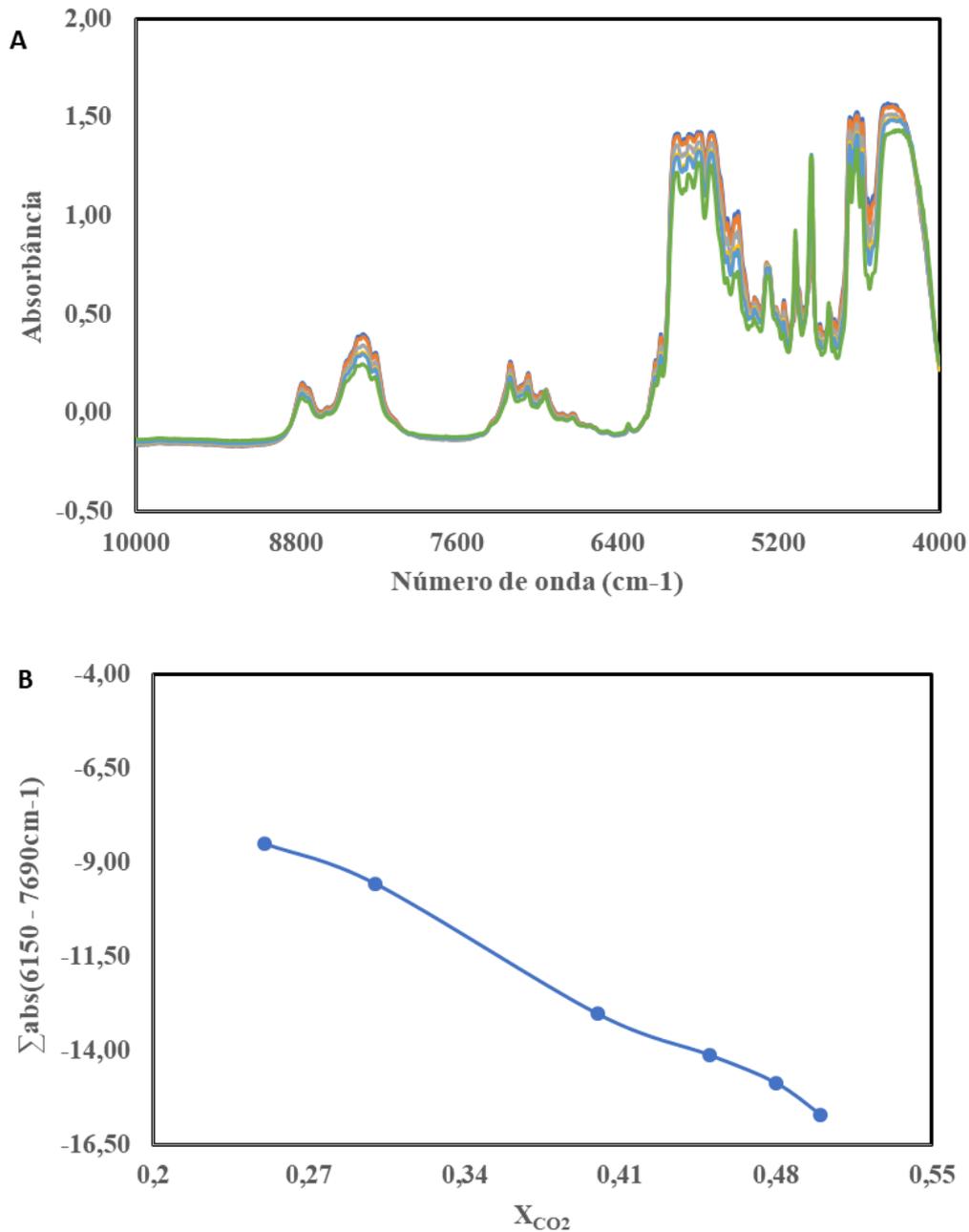


Figura 23: Resultados obtidos para a condição de 0 ppm de fração asfáltica a 100 bar e 303K: (A) espectros obtidos para as injeções de CO₂; (B) somatório das absorvâncias

Para avaliar o comportamento dos espectros NIR durante a injeção de CO₂ na presença de asfaltenos, realizou-se um teste para a concentração asfáltica de 1000 ppm a 100 bar e 303K (Figura 24).

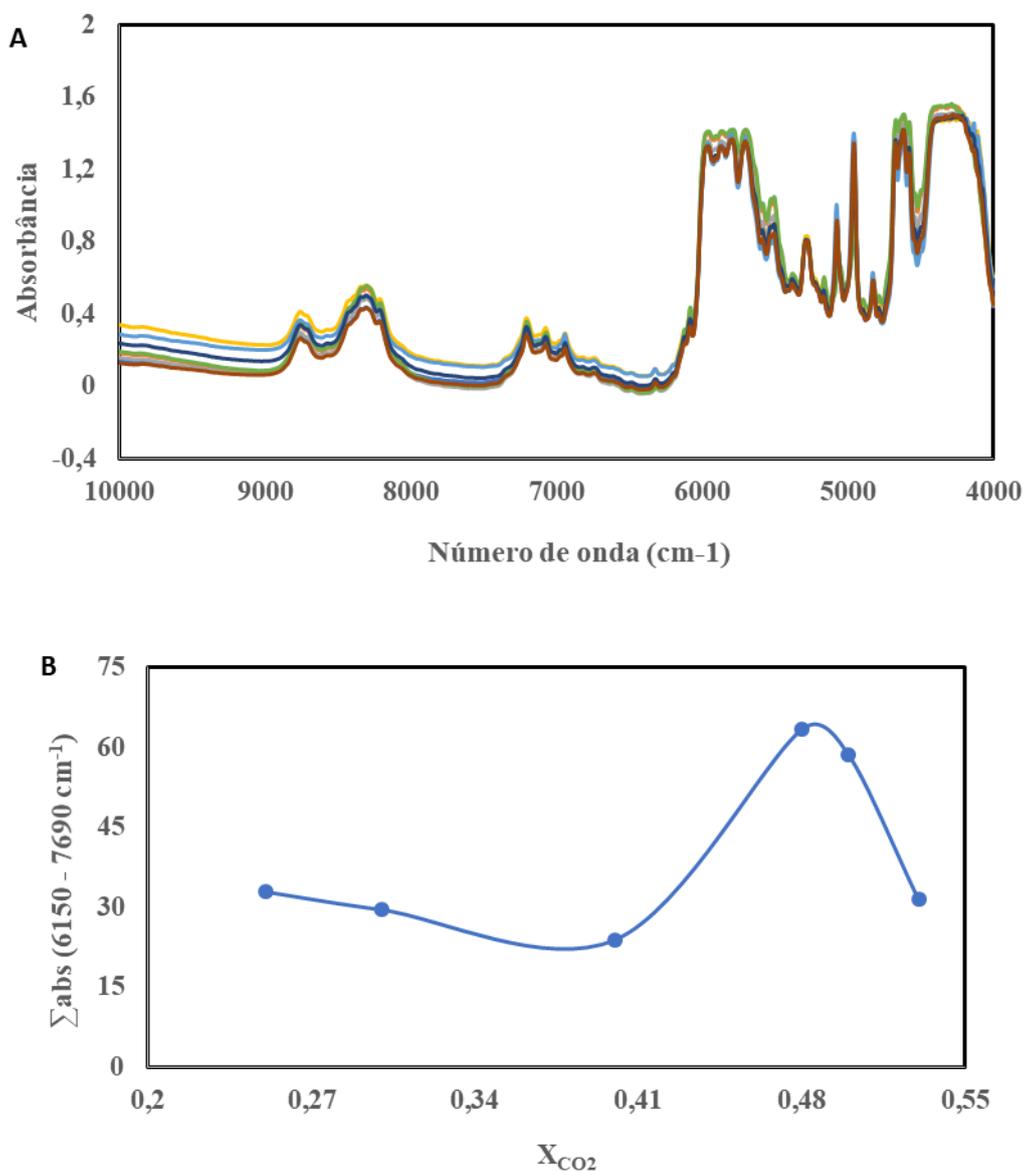


Figura 24: Resultados obtidos para a condição de 1000 ppm de fração asfáltica a 100 bar e 303K: (A) espectros obtidos para as injeções de CO₂; (B) somatório das absorbâncias

Observando os espectros da Figura 24A é perceptível a diferença entre estes e os espectros observados na Figura 23A. Nos espectros para a condição de 1000 ppm é possível destacar uma variação mais acentuada da observada na condição de 0 ppm. É

visto que a variação dos espectros ocorre até na linha base para 1000 ppm o que revela uma mudança significativa no sistema. Pela Figura 24B o somatório das absorvâncias revela uma tendência bastante distinta da observada na Figura 23B. Para a condição de 1000 ppm existe um leve decréscimo no valor da soma das absorvâncias para as primeiras frações molares de CO₂, como acontecido na condição 0 ppm. Entretanto, a partir de 0,4 molar de CO₂, existe uma elevação no somatório das absorvâncias. Este aumento na absorvância do sistema, decorre das primeiras partículas de asfaltenos que começam a precipitar da solução, iniciando o processo de extinção da luz emitida, gerando este aumento da absorvância nos espectros. Tal ocorrido é devido ao espalhamento da luz promovido pelas partículas precipitadas de asfaltenos no sistema (SANTOS, *et al.* 2017).

A partir deste resultado foi constatado que o NIR consegue identificar não apenas a diluição do CO₂ no CeTol mas também a precipitação dos asfaltenos devido a injeção do CO₂. Entretanto a metodologia de adição do CO₂ utilizada nas condições de 0 ppm e 1000 ppm, contemplam uma injeção intermitente com tempo de 30 minutos para cada variação composicional no sistema. É possível observar nos gráficos das Figuras 23B e 24B que existe uma significativa distância entre as frações molares de CO₂ injetada. Esta significativa diferença entre os pontos de injeção é devido à dificuldade na adição do agente precipitante a uma taxa de injeção mais baixa (onde a injeção foi realizada a uma taxa de adição de aproximadamente 1 mL.min⁻¹), por conta do procedimento ser realizado de forma manual pela abertura/fechamento da válvula agulha. Como forma de tentar reduzir a distância entre os pontos de injeção foi realizada uma mudança no procedimento de injeção do CO₂, onde uma adição contínua do mesmo (tentando manter a taxa de injeção em 1 mL.min⁻¹) foi efetuada para a condição de 1000 ppm a 100bar e 303K, vista na Figura 25.

Observando a Figura 25A é evidente a variação dos espectros para injeção contínua do CO₂. Diferentemente da injeção intermitente, é possível observar que a distância entre os pontos de injeção de CO₂ na metodologia contínua são bem menores, possibilitando o estudo da precipitação dos asfaltenos de forma mais precisa. Analisando o gráfico do somatório das absorvâncias na Figura 25B, é possível observar que o início da precipitação dos asfaltenos ocorre aproximadamente na fração molar de CO₂ de 0,5. De forma idêntica a metodologia de injeção intermitente, é observado, em um primeiro momento, um sutil decréscimo da absorvância com o aumento da concentração de CO₂,

mudando para uma elevação na absorbância decorrida do início da formação dos precipitados de asfaltenos.

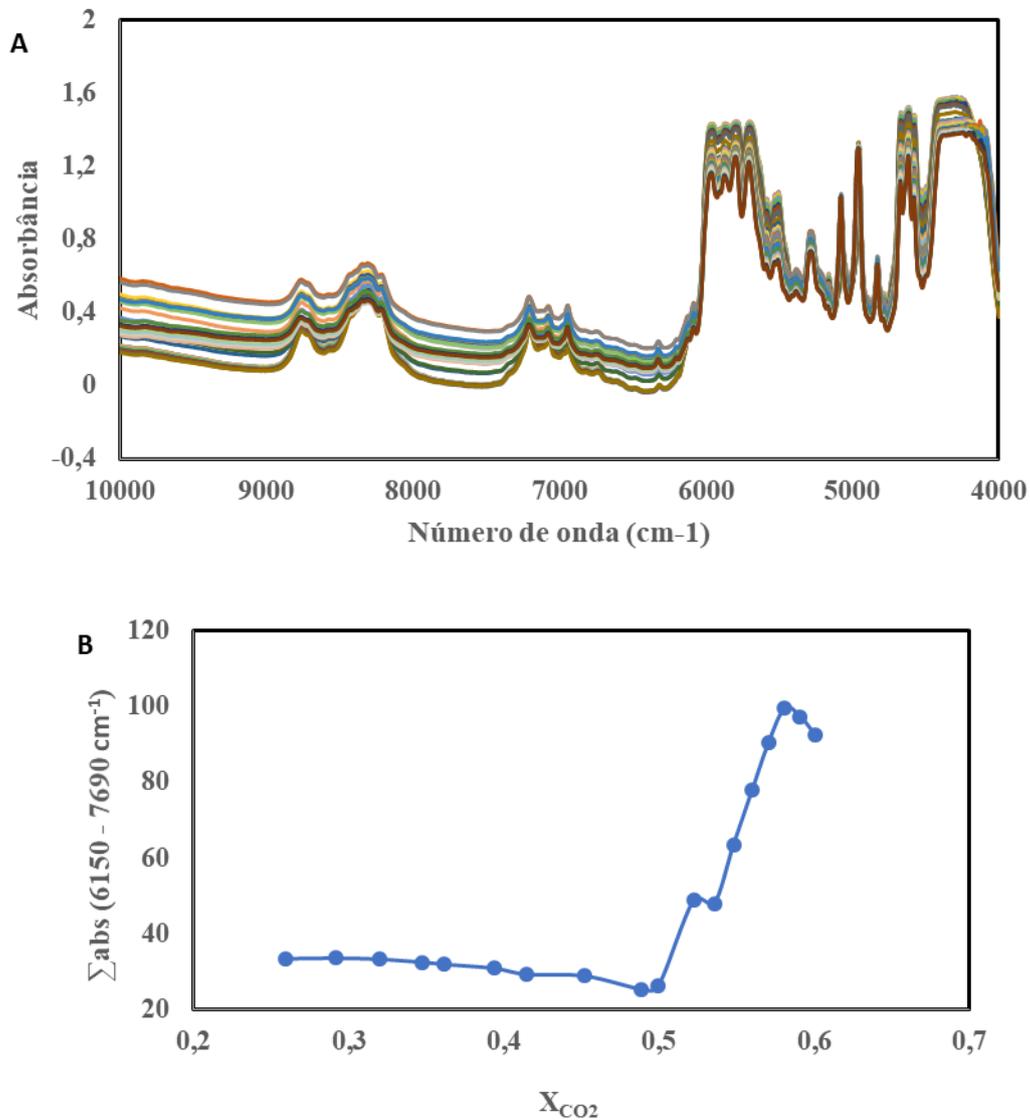


Figura 25: Resultados obtidos para a condição de 1000 ppm de fração asfáltica a 100 bar e 303K na injeção intermitente: (A) espectros obtidos para as injeções de CO₂; (B) somatório das absorbâncias.

Contudo, avaliando o início da precipitação dos asfaltenos por ambas as metodologias de injeção é vista a diferença entre elas. Para a injeção intermitente é possível observar o início da desestabilização a uma fração molar de 0,4. A injeção contínua indica a formação dos precipitados com a fração molar de 0,5 de CO₂. Esta diferença no *onset* de precipitação pode estar ligada a taxa de injeção ao qual os testes são efetuados e a dinâmica do processo de desestabilização do sistema. Olhando para os

gráficos da soma das absorvâncias das Figuras 24B e 25B nos pontos antecedentes a precipitação, é visto que não existe uma significativa diferença entre as metodologias, mostrando que a taxa de adição do CO₂ não influencia o sistema, fazendo acreditar que não existe uma dinamicidade no processo até este momento. Entretanto, em uma determinada concentração de CO₂ no sistema, existe o início da desestabilização dos asfaltenos onde o sistema apresenta uma dinâmica que pode ser vista no aumento do somatório das absorvâncias ao longo das injeções. A taxa de injeção de aproximadamente 1 mL.min⁻¹ para a injeção contínua pode estar refletindo em uma variação composicional muito acelerada (frente ao volume de solução usado que é de 34 mL) na região da precipitação que acaba não considerando a dinâmica da precipitação dos asfaltenos, disfarçando a real fração molar de CO₂ que inicia-se a desestabilização. Em contra partida, o tempo de espera de 30 minutos para variação de CO₂ no CeTol, acaba auxiliando na observação da dinâmica da desestabilização, conseguindo com isso, obter o momento da precipitação de forma mais precisa.

Para observar a relevância da taxa de adição usada e a dinâmica do processo, compara-se o momento da precipitação dos asfaltenos na injeção intermitente (fração molar de CO₂ de 0,4, correspondente a 9,0 mL aproximadamente) com a injeção contínua. Juntando o tempo usado na injeção intermitente para permitir que a dinâmica do processo ocorra (30 minutos) com a taxa de injeção usada (1 mL.min⁻¹), chega-se a uma quantidade injetada de CO₂ de 30 mL para a metodologia contínua. Esta quantidade de CO₂ seria muito maior que uma quantidade mínima necessária para que a precipitação dos asfaltenos ocorresse, não evidenciando a real *onset* de precipitação dos asfaltenos e negligenciando a dinâmica da precipitação. Isto mostra que para a injeção contínua do CO₂ ser eficaz, é necessário que haja uma diminuição significativa da taxa de injeção ao ponto de se equilibrar com a dinâmica da precipitação dos asfaltenos. Contudo existe a limitação para em reduzir tal taxa por conta do processo de injeção ser realizado de forma manual.

Com os resultados preliminares obtidos que mostram a considerável influência da dinâmica do processo e a dificuldade encontrada em reduzir a taxa de injeção, a metodologia aplicada para detecção do *onset* de precipitação neste trabalho foi a intermitente com o período de 30 minutos para cada injeção. Contudo foi feita uma variação na forma da coleta dos espectros em que foi realizada durante os períodos de

0,5; 5; 10; 20 e 30 minutos para cada injeção. Esta coleta ao longo dos 30 minutos teve o objetivo de observar o início da dinamicidade dos precipitados de asfaltenos.

Através da Figura 26 é possível observar o tratamento dos espectros adquiridos na precipitação dos asfaltenos para a condição de 100 bar a uma concentração de fração asfáltica de 1000 ppm e temperatura de 303K. Nos resultados apresentados na Figura 26A é possível observar o momento da precipitação dos asfaltenos pela elevação da soma das absorvâncias. Para o tratamento pelo PCA, Figura 26B, o *onset* é identificado pela variação dos scores ao longo do tempo de 30 minutos.

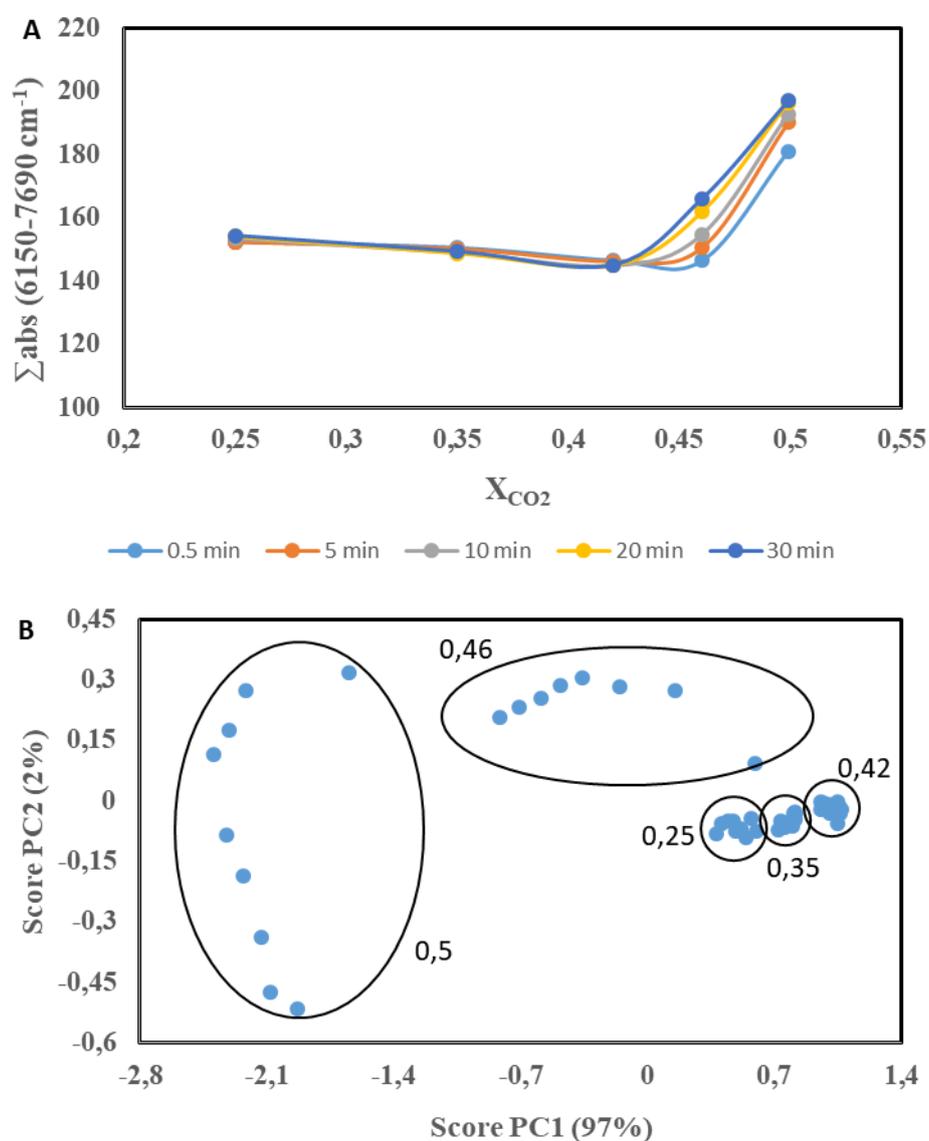


Figura 26: Resultados obtidos para a condição de 1000 ppm, 100bar e 293K: (A) Soma das absorvâncias entre 6150 cm^{-1} e 7690 cm^{-1} (B) Análise por PCA entre 6150 cm^{-1} e 7690 cm^{-1} ;

No início das injeções de dióxido de carbono até a fração molar de CO₂ de aproximadamente 0,42, percebe-se que além de uma leve diminuição na absorvência do sistema, o somatório das absorvências não variam ao longo dos 30 minutos. Isso indica que tal agente está sendo rapidamente solubilizado sem provocar a precipitação dos asfaltenos. Contudo, na fração molar de CO₂ de 0,46 observa-se uma crescente variação da soma das absorvências ao longo do tempo. Esta variação detectada, está ligada à formação de precipitados de asfaltenos no meio pressurizado. Quando foi feita a análise da precipitação através da Figura 24B observa-se uma abrupta elevação do somatório das absorvências após os 30 minutos de espera. Observando a Figura 26A, é identificada a precipitação desde os 5 minutos, mostrando que o início da precipitação ocorre antes mesmo de atingir os 30 minutos. Observa-se ainda que uma posterior adição de CO₂ provocou uma crescente inclinação nos gráficos da soma das absorvências, por conta da formação de mais precipitados no sistema. Isto se deve pelo aumento da quantidade de precipitados de asfaltenos no meio que acaba induzindo uma maior absorção de mais irradiação emitida (SANTOS *et al.* 2017).

No caso do PCA, para as primeiras frações de CO₂ injetadas (de 0,25 até 0,42 molar), os *scores* encontram-se aglomerados com o passar do tempo, indicando que as primeiras injeções não refletem na mudança no sistema. Entretanto é possível destacar que na fração molar de 0,46 os *scores* encontram-se mais separados uns dos outros ao longo dos 30 minutos de contato do CO₂ a 0,46 molar com o sistema. Esse espalhamento é referente a variações ocorridas no sistema modelo, devido a formação dos precipitados de asfaltenos.

A partir da análise dos resultados das técnicas quimiométricas da Figura 26, foi definido para este trabalho que a fração molar de CO₂ aonde ocorre uma variação da absorvência ao longo do tempo (quando o sistema começa a entrar em um estado dinâmico), como o início da formação dos precipitados de asfaltenos. Com a definição de toda a metodologia usada para identificação da precipitação de asfaltenos, alguns fatores que influenciam na estabilidade deste sistema tais como pressão; temperatura; concentração de asfaltenos; razão dos compostos e matriz do sistema modelo foram avaliados.

4.3. Efeito da pressão sobre a precipitação dos asfaltenos

Na análise do efeito da pressão sobre a precipitação dos asfaltenos no sistema modelo CeTol induzida pela injeção de CO₂, avaliou-se as condições de 100 e 250 bar na temperatura de 303 K em um sistema modelo com 1000 ppm de asfaltenos. Os resultados obtidos podem ser vistos no diagrama P-x apresentado na Figura 27.

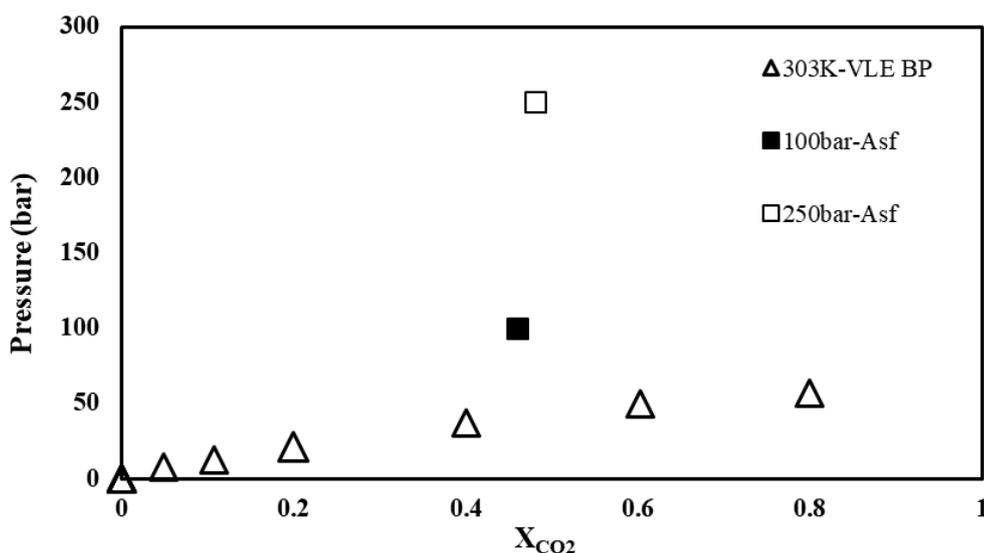


Figura 27: Diagrama P-X para avaliação do efeito da pressão na precipitação dos asfaltenos nas condições de 100 bar e 250 bar, 1000 ppm e 303K.

Observando o diagrama P-x na Figura 27 nota-se que o efeito da pressão apresentou apenas uma pequena variação (de 0,46 para 0,48 em fração molar de CO₂ nas pressões de 100 e 250 bar, respectivamente), frente a considerável diferença de pressão exercida (150 bar). Nestas mesmas condições foi realizado mais um teste com frações molares de CO₂ diferentes dos testes anteriores onde foi identificada a precipitação nas fações molares de 0,45 e 0,46 para 100 e 250 bar respectivamente. O aumento da pressão refletiu apenas em um aumento da fração molar de CO₂ injetada de 2% para os primeiros testes e 1% para os testes com injeções em diferentes pontos em ambas as técnicas quimiométricas. Esta mínima variação no ponto de precipitação observada pode estar atrelada às condições de pressão as quais foram utilizadas. Em tais condições de pressão é possível que o sistema esteja fora do envelope de fases de pressão. Em condições de reservatório, a precipitação ocorre em uma faixa específica de pressão. Os pontos máximo e mínimo de tal faixa são

conhecidos como ponto máximo de pressão para precipitação de asfaltenos (*upper AOP*) e ponto mínimo de pressão para precipitação de asfaltenos (*lower AOP*) respectivamente.

Durante o processo de despressurização, decorrente da produção do óleo, a precipitação dos asfaltenos se dá inicialmente no ponto de *upper AOP*, decorrente do aumento da fração volumétrica relativa dos compostos leves dentro da fase líquida. A quantidade máxima de precipitados é encontrada no ponto de saturação do óleo. Em tais condições usadas para avaliar o efeito da pressão, existe a possibilidade do sistema encontrar-se acima da *upper AOP* e com isso a variação da pressão não seja relevante (MOHAMMADI, *et al.* 2013; RASTGOO & KHARRAT, 2017).

4.4. Efeito da temperatura sobre a precipitação de asfaltenos

Uma variável que também é responsável pela a instabilidade dos asfaltenos em sistemas envolvendo petróleo e que vem sendo fonte de diversos estudos é a temperatura. Neste trabalho foi avaliado o efeito desta variável e as temperaturas escolhidas para o estudo da precipitação foram de 303K e 348K na condição de 250 bar, pela melhor representatividade das condições de pressão de reservatório, e 1000ppm de fração asfáltica. Os resultados podem ser vistos na Figura 28.

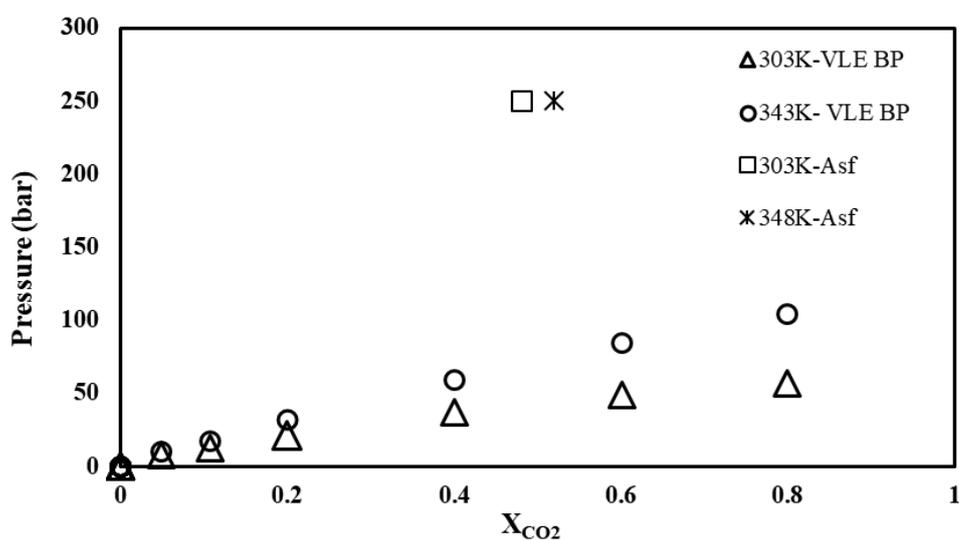


Figura 28: Diagrama P-x para avaliação do efeito da temperatura na precipitação dos asfaltenos nas condições de 303K e 348K, 250 bar e 1000 ppm.

Observando o deslocamento do ponto de precipitação no diagrama P-x, é possível concluir nestes testes que o aumento da temperatura resultou em uma maior estabilização dos asfaltenos no CeTol, uma vez que uma maior quantidade de agente precipitante foi necessária para promover o início da precipitação. Tanto o tratamento de soma das absorvâncias como o PCA apresentaram valores idênticos no momento da precipitação, sendo observada nas frações molares de 0,48 e 0,52 nas temperaturas de 303K e 348K respectivamente. Foram realizados outros testes nas mesmas condições de pressão e temperatura com injeções em frações molares diferentes destes testes e foi constatada a precipitação nas frações molares de CO₂ de 0,46 e 0,5 para 303K e 348K.

Do ponto de vista termodinâmico, muito embora o CO₂ seja normalmente considerado uma molécula apolar, o aumento das condições de pressão e temperatura para o seu estado supercrítico acaba tornando-o uma molécula de caráter mais polar. Na temperatura de 303K o CO₂ ainda encontra-se no seu estado líquido, diferentemente da temperatura de 348K, na qual o estado do dióxido de carbono está nas condições supercríticas. Neste sentido, na temperatura de 348K as moléculas do CO₂ apresentam uma maior tendência a interagir com os asfaltenos, que apresentam um caráter polar, do que na condição de 303K, dificultando o processo de precipitação na condição de maior temperatura (NGUELE *et al.* 2016).

Contudo é válido ressaltar que os asfaltenos são considerados como compostos polares, entretanto tais compostos tem apresentado afinidade com alguns compostos de caráter apolar, como o tolueno, havendo com isso uma contradição. Tal contraste é observado no trabalho de PORTE *et al.* (2003) onde foi observado que o processos de agregação e precipitação dos asfaltenos induzida por solventes está relacionado com forças intermoleculares existentes entre solvente-asfalteno. Para solventes com boa capacidade de estabilização dos asfaltenos, o processo de agregação é induzido por interações fortes (pontes de hidrogênio e/ou ligações polares). No caso de solventes com menor capacidade de estabilização o fator determinante está nas interações dispersivas entre solvente-asfalteno. WANG *et al.* (2010), apontam que diversos trabalhos reportam as interações dispersivas como principal mecanismo nas formação dos precipitados. Com o aumento da temperatura do sistema, existe a possibilidade do aumento das forças dispersivas entre CeTol-asfaltenos, acarretando em uma maior estabilização dos agregados.

De acordo com YANG *et al.* (2016) a estabilização dos asfaltenos com aumento da temperatura está ligada com a presença de forças atrativas e repulsivas existentes entre asfalto-asfalto. O processo de estabilidade ocorre com o equilíbrio das forças, a qual é perturbada pelo aumento da temperatura. Neste caso o aumento da temperatura poderia estar proporcionando uma maior movimentação das cadeias alifáticas periféricas existentes, gerando uma maior força repulsiva (repulsão estérica) entre as partículas de asfaltenos e com isso aumentando a solubilidade dos mesmos.

Apesar das situações descritas e observadas experimentalmente para o efeito da temperatura na estabilização dos asfaltenos no meio, é válido ressaltar que ainda existem dúvidas a respeito da real contribuição desta variável para o processo de precipitação. Como citado na revisão bibliográfica, existem trabalhos aonde é observada a estabilização com o aumento desta variável, porém existem situações onde a instabilidade é observada com o aumento da temperatura. Isto mostra que a temperatura ainda é um fator que deve ser analisado em detalhes para o melhor esclarecimento de sua contribuição da precipitação dos asfaltenos.

4.5. Efeito da concentração da fração asfáltica sobre a precipitação dos asfaltenos

Outra análise realizada neste trabalho está ligada ao efeito da concentração de fração asfáltica no *onset* de precipitação. As concentrações avaliadas foram de 1000, 5000 e 10000 ppm a uma condição de pressão e temperatura de 175 bar e 323K respectivamente. A escolha de tais concentrações teve o intuito de simular óleos com diferentes teores de asfaltenos. Os resultados de tal estudo estão apresentados na Figura 29.

Os resultados apresentados acima mostram que o efeito da concentração não apresenta uma diferença contundente no início da precipitação dos asfaltenos. Analisando o diagrama de fases na Figura 29, é visto que a fração molar de CO₂ usada para promover a precipitação praticamente não varia com o aumento da concentração. Foi observada uma variação de apenas 0,1 molar de 1000 ppm para as outras duas concentrações asfálticas. No caso das concentrações de 5000 ppm e 10000 ppm foi observada a transição de fases a uma mesma fração de CO₂ de 0,45.

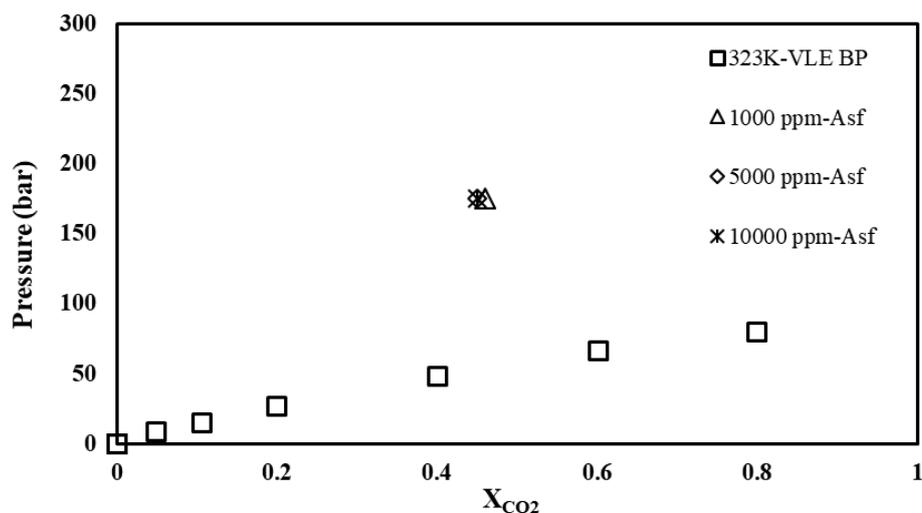


Figura 29: Diagrama P-x para avaliação do efeito da concentração asfáltica na precipitação dos asfaltenos nas condições de 1000 ppm, 5000 ppm e 10000 ppm a 175 bar e 343K.

De acordo com EBRAHIMI *et al.* (2016) o *onset* da precipitação dos asfaltenos é um fenômeno praticamente independente da concentração de asfaltenos no sistema e dependente dos demais compostos os quais encontram-se no meio. Neste sentido o momento da precipitação está relacionado à força das ligações existentes entre os asfaltenos e o solvente, aonde os compostos aromáticos apresentam fortes interações do tipo π - π com as moléculas dos asfaltenos, dificultando a precipitação dos mesmos.

Contudo, a concentração dos asfaltenos pode contribuir para mudanças estruturais das partículas que, por sua vez, podem causar um desequilíbrio entre as forças atrativas e repulsivas dos asfaltenos. Conseqüentemente, isso pode afetar na taxa de agregação após a desestabilização dos asfaltenos (AKBARI *et al.* 2014). Este processo pode ser observado através dos gráficos da soma das absorvâncias nas concentrações de 1000 ppm, 5000 ppm e 10000 ppm (figuras 30A, 30B e 30C respectivamente).

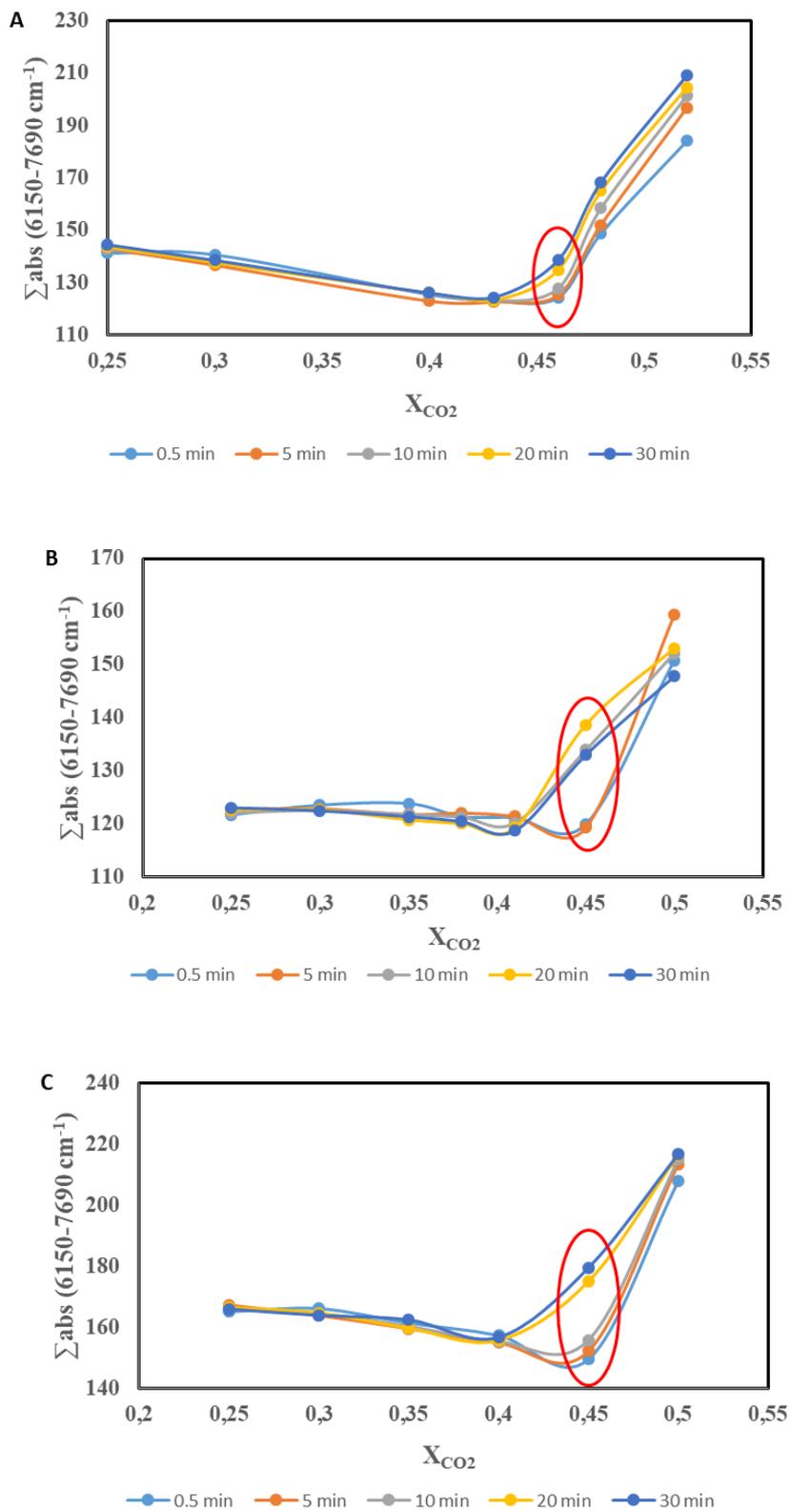


Figura 30: Resultados do *onset* de precipitação dos asfaltens pelo somatório das absorvâncias nas concentrações: (A) 1000ppm; (B) 5000ppm; (C) 10000ppm.

Nos gráficos da Figura 30 é possível observar uma variação na soma das absorvâncias mais significativa para as condições de 5000 ppm e 10000 ppm no momento da precipitação. Visualizando a região destacada nos gráficos, é visto que o aumento da soma das absorvâncias no *onset* é mais acentuado nas maiores concentrações asfálticas. Para 1000 ppm é obtida uma variação no somatório entre os tempos de 30 segundos e 30 minutos de 13,35. Em 5000 ppm e 10000 ppm a variação é de 19,68 e 30, respectivamente. Isto se deve à presença de uma maior quantidade de precipitados no sistema, acarretando em uma maior absorção da radiação emitida pelas partículas sólidas no meio. Esta maior quantidade de partículas precipitadas está relacionada a uma maior difusividade dos asfaltenos, gerando, com isso, um aumento da taxa de agregação após início da precipitação (DURAND *et al.* 2009; DURAND *et al.* 2010).

4.6. Efeito da razão dos compostos do sistema modelo sobre a precipitação dos asfaltenos

Neste trabalho, a razão entre ciclohexano e tolueno no sistema foi outra variável estudada, com propósito de simular petróleos com maior ou menor quantidade de compostos naftênicos. As razões ciclohexano:tolueno usadas foram 1:1; 3:1; 1:3 nas condições de pressão, fração asfáltica e temperatura de 175bar, 1000 ppm e 323K respectivamente. Através da Figura 31 é possível observar a influência destas diferentes razões na precipitação dos asfaltenos.

Inicialmente, para uma razão 1:1 v/v, a precipitação inicia-se após a injeção de 46% em mol de CO₂. Com a variação da razão dos compostos, é possível observar uma leve mudança no *onset* de precipitação. Nota-se que o aumento da quantidade de ciclohexano (75% em volume) resultou em um deslocamento no *onset* de precipitação no diagrama P-x. Através dos tratamentos quimiométricos foi constatado o *onset* na fração molar de CO₂ de 0,43 resultando, com isso, em uma maior instabilidade do sistema. Para o aumento na quantidade de tolueno foi identificado um efeito reverso ao observado para o aumento da quantidade de ciclohexano. O ponto de precipitação acaba deslocando mais para a direita no gráfico (0,48 molar de CO₂), indicando um aumento na estabilidade dos asfaltenos no CeTol.

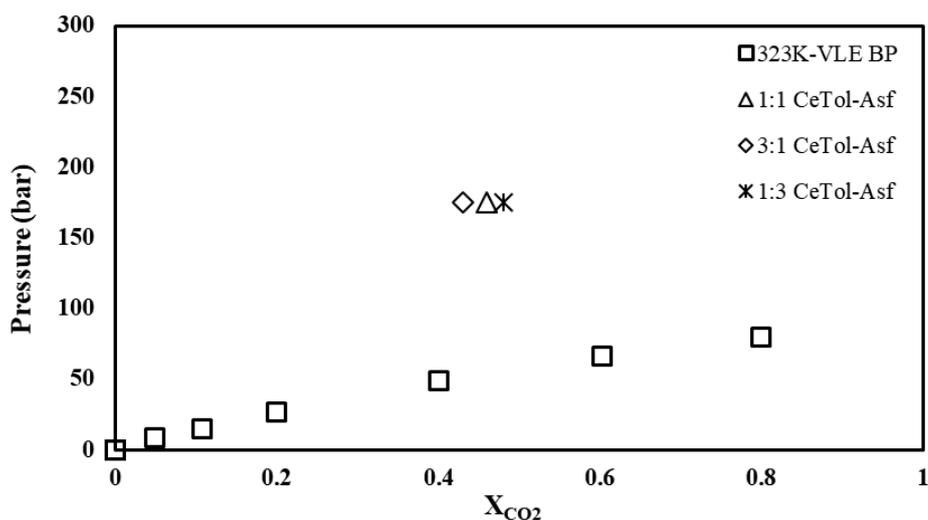


Figura 31: Diagrama P-x para avaliação do efeito da razão dos compostos do sistema modelo na precipitação dos asfaltenos nas condições de ciclohexano/tolueno de 1:1; 3:1 e 1:3.

Segundo ALBUQUERQUE *et al.* (2003) apesar dos dois solventes apresentarem características similares tais como serem hidrocarbonetos, não realizarem ligações de hidrogênio com asfaltenos e possuírem constantes dielétricas próximas, eles atuam de forma distinta quanto a agregação dos asfaltenos uma vez que o ciclohexano apresenta uma capacidade de inibição da formação de aglomerados menor que o tolueno. Com isso, o aumento da quantidade de ciclohexano no sistema e consequente diminuição de tolueno, propicia uma maior instabilidade aos asfaltenos, fato observado experimentalmente.

4.7. Efeito da matriz do sistema modelo sobre a precipitação dos asfaltenos

A última variável analisada neste trabalho foi o tipo de sistema modelo utilizado. Os experimentos realizados anteriormente utilizaram uma mistura de ciclohexano e tolueno como sistema representativo do petróleo. Contudo, uma variação deste sistema foi analisada para observar a influência do tipo de compostos presentes no sistema modelo sobre *onset* de precipitação dos asfaltenos. Uma mistura de heptano e tolueno (HepTol 1:1 v/v) foi usada nas mesmas condições de pressão e temperatura do estudo da concentração da fração asfáltica e da razão dos compostos do sistema. Esta variação do

sistema modelo tem por objetivo averiguar a influência da característica do petróleo na estabilização dos asfaltenos. Os resultados são vistos na Figura 32.

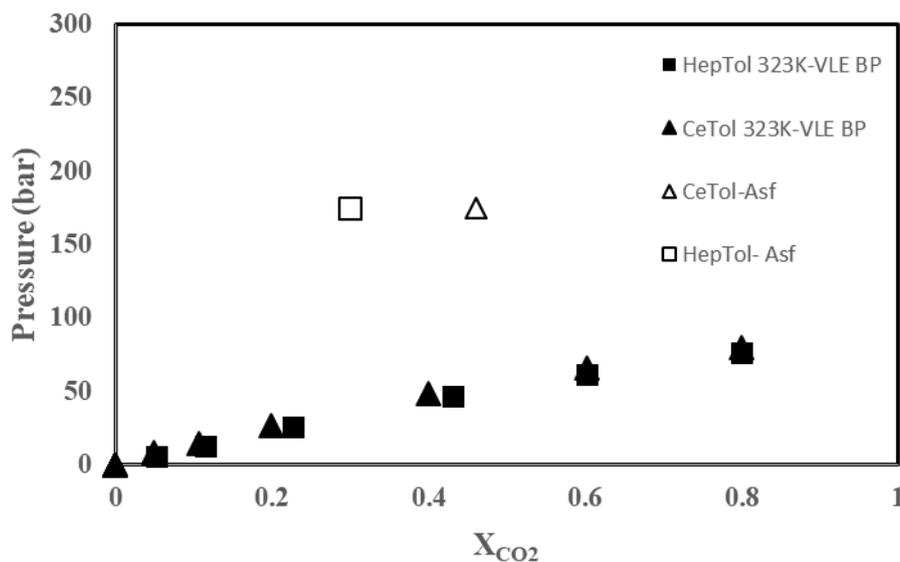


Figura 32: Diagrama P-x para avaliação do efeito da matriz do sistema modelo na precipitação dos asfaltenos utilizando os sistemas CeTol e HepTol na condição de 175 bar e 323K.

Analisando os resultados de precipitação no diagrama P-x, os quais foram obtidos através do NIR, é visto que o efeito da mudança da matriz acarreta em uma acentuada diferença no *onset* de precipitação dos asfaltenos. Através dos resultados apresentados no diagrama, é possível observar que o início da precipitação ocorre na fração molar de CO₂ 0,46 para o CeTol e aproximadamente em 0,3 para o HepTol.

Esta significativa diferença nos resultados obtidos foi analisada baseando-se em publicações referentes ao efeito de diferentes solventes na precipitação dos asfaltenos. Entretanto, foi observada uma escassez de informações a respeito da influência do ciclohexano na estabilidade dos asfaltenos. MITCHELL & SPEIGHT (1973) estudaram a influência de diversos solventes e observaram que as cicloparafinas (dentre elas ciclohexano e ciclohexano) apresentaram poder de solvência parecido com os solventes aromáticos, nos quais os asfaltenos são bastante solúveis, e distintos dos n-alcanos tais como o pentano e heptano. Eles avaliaram que a precipitação dos asfaltenos induzida por

tais solventes está relacionada às propriedades físicas do solvente, bem como a estrutura química dos mesmos.

Estudos apontados por WANG *et al.* (2010) mostram que as interações existentes entre tolueno e asfaltenos acarretam em um aumento das forças repulsivas entre asfalto-asfalto, refletindo no aumento da estabilização dos asfaltenos em solução. Neste caso, as ligações existentes entre as moléculas dos asfaltenos são sobrepostas pelas ligações asfalto-solvente, dificultando o processo de precipitação das partículas (EBRAHIMI *et al.* 2016).

Contudo, o aumento da quantidade de heptano no sistema HepTol e, conseqüentemente, a diminuição da quantidade de tolueno causa uma redução na repulsão estérica. Assim, as interações entre heptano e os asfaltenos são responsáveis pelo aumento das forças atrativas entre asfalto-asfalto, atribuídas às forças de Van der Waals, as quais são responsáveis pelo fenômenos de agregação e precipitação dos asfaltenos (AKBARI *et al.* 2014). A partir das comparações entre as cicloparafinas e solventes aromáticos é possível que o ciclohexano apresente uma maior característica repulsiva para as ligações asfalto-asfalto do que o heptano. Portanto, nesta situação, o ciclohexano atua como um estabilizador dos asfaltenos em solução, diferentemente do heptano que atua como um agente precipitante junto ao CO₂.

5. CONCLUSÕES

O estudo da estabilidade dos asfaltenos é fundamental para o setor petrolífero e energético mundial por conta das problemáticas inerentes a tais compostos durante a formação dos precipitados. Dentre as diversas possibilidades de análise de tais compostos, a busca por uma metodologia robusta capaz de avaliar a precipitação dos asfaltenos induzida pelo CO₂ e parâmetros que a influenciam é imprescindível. Neste contexto o presente trabalho trouxe uma nova metodologia para a obtenção do *onset* de precipitação dos asfaltenos em condições de reservatório e que pode ser empregada no ambiente industrial para a extração de tais dados de equilíbrio de fases em tempo real. Alguns outros pontos também foram vistos neste trabalho a respeito dos parâmetros que influenciam a precipitação dos asfaltenos como:

A taxa de injeção de CO₂ no sistema modelo foi de fundamental importância para a identificação do *onset* de precipitação dos asfaltenos. Uma alta taxa de adição pode estar acima da dinâmica da precipitação dos asfaltenos, levando a uma constatação do *onset* de precipitação equivocada. Isto foi visto na injeção contínua de CO₂, onde o início da precipitação dos asfaltenos foi mais tardio, frente a injeção intermitente.

Para condições acima da *upper* AOP, o aumento da pressão não é um fator tão significativo para a precipitação, sendo influenciado apenas pela concentração de CO₂ no sistema e o tempo de contato entre CO₂ e os asfaltenos.

A influência da temperatura na estabilidade dos asfaltenos foi comprovada através dos experimentos realizados. Neste caso, acredita-se o aumento desta variável tenha provocado uma variação nas interações entre asfaleno-CO₂, aumentando as forças dispersivas entre elas, e com isso aumentando a estabilidade dos asfaltenos no sistema. Entretanto existem inconsistências a respeito da temperatura na precipitação dos asfaltenos que são observadas em diversos trabalhos na literatura.

A matriz do sistema modelo é um fator que também merece destaque na estabilidade dos asfaltenos. Foi constatado que compostos cicloparafínicos como

ciclohexano apresentam capacidade estabilizadora, diferentemente dos n-alcenos como heptano, por conta da possibilidade do ciclohexano apresentar uma maior característica repulsiva para as ligações asfalteno-asfalteno frente ao heptano. Contudo, apesar do ciclohexano apresentar características parecidas com os solventes aromáticos, o tolueno apresenta um maior poder de solvência frente ao ciclohexano.

A variação da concentração da fração asfáltica não refletiu na variação do *onset* de precipitação dos asfaltenos, contudo foi observada uma maior variação do somatório das absorvâncias no ponto da precipitação, revelando um possível aumento na quantidade de precipitados formados com o aumento da fração asfáltica.

O NIR junto a técnicas quimiométricas apresenta-se como uma boa ferramenta para a detecção da precipitação dos asfaltenos, sem qualquer necessidade de amostragem e em tempo real. Além de transições de fases do tipo sólido-líquido, o NIR também apresentou uma boa capacidade na detecção de transições do tipo líquido-vapor. Contudo, a detecção deste tipo de transição apresentou uma maior dificuldade frente as transições sólido-líquido.

5.1. Sugestões para trabalhos futuros

- Análise de diferentes tipos de asfaltenos (como alcanos de maior cadeia e outros tipos de compostos aromáticos) para a estabilidade dos asfaltenos, como forma de simular diferentes tipos de petróleos e a consequência da composição destes na instabilidade dos asfaltenos.
- Comparação do comportamento da estabilidade de asfaltenos provenientes de óleos de origem pré-sal e pós-sal, frente a presença de CO₂.
- Estudo da precipitação dos asfaltenos em petróleo como forma de estudar condições mais próximas da condição do reservatório.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS.
Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis: 2016.
Rio de Janeiro: ANP, 2016.

AKBARI, N. H.; TEERAPHAPKUL, P; FOGLER, H. S.; The Effect of Asphaltene Concentration on the Aggregation and Precipitation Tendency of Asphaltenes. *Energy & Fuels*, 28 (2), p. 909-919, 2014.

ALBUQUERQUE, F. C.; NICODEM, D, E.; RAJAGOPAL, K.; Investigation of Asphaltene Association by Front-Face Fluorescence Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*. 57, p. 805-810, 2003.

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

BEER, T. D.; BURGGRAEVE, A.; FONTEYNE, M.; SAERENS, L.; REMON, J. P.; VERVAET, C.; Near infrared and Raman spectroscopy for the in-process monitoring of pharmaceutical production processes. *International Journal of Pharmaceutics*, 417, 32-47, 2010.

BORGES, G. 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, p.221-226, 2015.

BORGES, G.R. **Desenvolvimento de metodologia para avaliação em tempo real de distribuição de tamanho de gota e teor de água de emulsões de petróleo sob pressão.** Dissertação de mestrado, PEP/UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2011.

CHANDIO, Z. A.; RAMASAMY, M.; MUKHTAR, H. B.; Temperature Effects on Solubility of Asphaltenes in Crude Oils, *Chemical Engineering Research and Design*, 94, p. 573-583, 2015.

- CHRISTIAN, G.D.; **Analytical chemistry**. 5 ed. Estados Unidos, John Wiley & Sons Ltd, 1994.
- CHO, J.; KIM, T. H.; LEE, K. S.; Compositional modeling of hybrid CO₂ EOR with intermediate hydrocarbon solvents to analyse the effect of toluene on asphaltene deposition. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 146, p. 940-948, 2016.
- CHOI, S.; BYUN, D. H.; LEE, K.; KIM, J. D.; NHO, N. S.; Asphaltene precipitation with partially oxidized asphaltene from water/heavy crude oil emulsion. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 146, p. 21-29, 2016.
- DICHARRY, C.; ARLA, D.; SINQUIN, A.; GRACIAA, A.; BOURIAT, P. Stability of water/crude oil emulsions based on interfacial dilatational rheology, *Journal of Colloid and Interface Science*, 241, p. 257-267, 2006.
- DURAND, E.; CLEMENCEY, M; LANCELIN, J. M.; VERSTRAETE, J.; ESPINAT, D.; QUOINEAUD, A. A.; Aggregation States of Aphaltenes: Evidence of Two Chemical Behaviors by ¹H Diffusion-Ordered Spectroscopy Nuclear Magnetic Resonance. *The Journal of Physical Chemistry C*. 113, p. 16266-16276, 2009
- DURAND, E.; CLEMANCEY, M.; LANCELIN, J. M.; VERSTRAETE, J.; ESPINAT, D.; QUOINEAUD, A. A.; Effect of Chemical Composition on Aphaltenes Aggregation. *Energy and Fuels*, 24, p. 1051-1062, 2010.
- EBRAHIMI, M.; MOUSAVI-DEHGHANI, S. A.; DABIR, B.; SHAHRABADI, A.; The effect of aromatic solvents on the onset amount of asphaltene precipitation at reservoir conditions: Experimental and modelling studies. *Journal of Molecular Liquids*. 223, p. 119-127, 2016
- ELLIS, G. J.; MARTIN, M. C.; Opportunities and challenges for polymer science using synchrotron-based infrared spectroscopy. *European Polymer Journal*. 81, p. 505-531, 2016.
- FÁVELO, C. V. B.; MAQBOOL, T.; HOEPFNER, M.; AKBARI, N. H.; FOGLER, H. S.; Revisiting the flocculation kinetics of destabilized aphaltenes. *Advances in Colloid and Interface Science*, 244, p. 267-280, 2017.
- FORTE, E.; TAYLOR, S. E.; Thermodynamic modelling of asphaltene precipitation and related phenomena. *Advances in Colloid and Interface Science*. 217, p. 1-12, 2015.

- GALO, A. F.; COLOMBO, M. F.; Espectrofotometria de longo caminho óptico em espectrofotômetro de duplo-feixe convencional: uma alternativa simples para investigações de amostras com densidade óptica muito baixa. *Química nova*, vol. 32, no.2, São Paulo, Brasil, 2009.
- GÁL, L.; ORAVEC, M.; GEMEINER, P.; CEPPAN, M.; Principal component analysis for the forensic discrimination of black inkjet inks based on the Vis-NIR fibre optics reflection spectra. *FSI*, 257, 285-292, 2015.
- GARRETO M. S.E.; MANSUR, C.R.E.; LUCAS, E. F.; A model system to assess the phase behavior of asphaltenes in crude oil. *Fuel*, 113, p. 318-322, 2013.
- GONZAGA, F. B.; PASQUINI C.; A low cost short wave near infrared spectrophotometer: Application for determination of quality parameters of diesel fuel. *Analytica Chimica Acta*, 670, 92-97, 2010.
- GOUAL, L.; SEDGHI, M.; WANG, X.; ZHU, Z.; Asphaltene Aggregation and Impact of Alkylphenols. *Langmuir*, 30 (19), p. 5394-5403, 2014.
- GHOSH, A. K.; CHAUDHURI, P.; KUMAR, B.; PANJA, S. S.; Review on aggregation of asphaltene vis-à-vis spectroscopic studies. *Fuel*, 185, p. 541-554, 2016.
- GUZMÁN, R.; ANCHEYTA, J.; TREJO, F.; RODRÍGUEZ, S.; Methods for determining asphaltene stability in crude oils. *Fuel*. 188, p. 530-543, 2017.
- HARRIS, D. C.; **Análise Química Quantitativa**. 8 ed., Estados Unidos, LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2012.
- HASSANVAND, M.; SHAHSAVANI, B.; ANOOSHE, A.; Study of temperature effect on asphaltene precipitation by visual and quantitative methods. *Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuel*. 3, p. 8-18, 2012.
- 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, p. 88-100, 2016.
- HENG, Y.; DUAN, X.; WANG, H.; XIONG, K.; Effect of pressure of the onset of asphaltene precipitation during gas flooding. *Petroleum Science and Technology*. 35, p. 963-968, 2017.

- HOLLAS, J. M.; **Modern Spectroscopy**. 4 ed. Inglaterra, John Wiley & Sons Ltd, 2004.
- HONGFU, Y.; XIAOLI, C.; HAORAN, L.; YUPENG, X.; Determination of multi-properties of residual oils using mid-infrared attenuated total reflection spectroscopy. *Fuel*, 85, p. 1720-1728, 2006.
- JAMALUDDIN, A. K. M.; CREEK, J.; KABIR, C. S.; MCFADDEN, J. D.; D'CRUZ, D.; MANAKALATHIL, J.; JOSHI, N.; ROSS, B.; Laboratory Techniques to Measure Thermodynamic Asphaltene Instability. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 41, p. 44-52, 2002.
- KOR, P.; KHARRAT, R.; Modeling of Asphaltene Particle Deposition from Turbulent oil Flow in Tubing: Model Validation and a Parametric Study. *Petroleum*. 2, p. 393-398, 2016.
- KUĆ, M.; BOCZULA, K. C.; ROSPENK, M.; Influence of inhalation anesthetics on the chain-melting phase transition of DPPC liposomes. Near-infrared spectroscopy studies supported by PCA analysis. *Vibrational Spectroscopy*, 85, p. 55-61, 2016.
- LI, H.; ZHANG C.; Far reaching potentials of far infrared spectroscopy in catalysis research. *Chinese Journal of Catalysis*, 37, p. 637-643, 2016.
- LI, X.; GUO, Y.; BOEK, E. S.; GUO, X.; An Experimental Study on Kinetics of Asphaltene Aggregation in a Microcapillary. *Energy & Fuels*, 31 (9), p. 9006-9015, 2017.
- LIU Y.; CAI, W.; SHAO, X. Linear model correction: A method for transferring a near-infrared multivariate calibration model without standard samples. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 169, p. 197-201, 2016.
- LOUREIRO, T. S.; PALERMO, L. C. M.; SPINELLI, L. S.; Influence of precipitation conditions (n-heptane or carbon dioxide gas) on the performance of asphaltene stabilizers. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 127, p. 109-114, 2015.
- MAGALHÃES, A. S.; DOMINGUES, E. P.; Blessing or curse: Impacts of the Brazilian Pre-Salt oil exploration. *Economia*, 15, p. 343-362, 2014.

- MATERAZZI, S.; GREGORI, A.; RIPANI, L.; APRICENO, A.; RISOLUTI, R.; Cocaine profiling: Implementation of a predictive model by ATR-FTIR coupled with chemometrics in forensic chemistry. *Talanta*, 166, p. 328-335, 2017.
- MITCHELL, D. L.; SPEIGHT, J. G.; The solubility of asphaltenes in hydrocarbon solvents. *Fuel*. 52, p. 149-152, 1973.
- MOHAMMADI, M.; AKBARI M.; BAHRAMIAN; MAHDI, S. N.; FAKHROUEIAN, Z.; Inhibition effect of CO₂ on asphaltene precipitation for an Iranian crude oil and comparison with N₂ and CH₄. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30, p. 429-433, 2013;
- MOHAMMAD, M. S.; DEHAGHANI, A. H. S.; MOHAMMAD, H. B. How much do you know about the methods for determining onset of asphaltene precipitation? *Petroleum*, xx, p. 1-5, 2016.
- NGUELE, R.; GHULAMI, M. R.; SASAKI, K.; SALIN, H. S.; WIDIATMOJO, A.; SUGAI, Y.; NAKANO, M. Asphaltene Aggregation in Crude Oils during Supercritical Gas Injection. *Energy and Fuels*, 30, p. 1266-1278, 2016.
- NISHIYAMA, M. High-pressure microscopy for tracking dynamic properties of molecular machines. *Biophysical chemistry*, 231, p. 71-78, 2017.
- NORRIS, K. H.; BARNES, R. F.; MOORE, J. E.; SHENK, J. S.; Predicting Forage Quality by Infrared Reflectance Spectroscopy. *Journal of Animal Science*, 43, p. 889-897, 1976.
- PASQUINI, C.; Near Infrared Spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol.14, no.2, São Paulo, Brasil, 2003.
- PERAMANU, S.; CLARKE, P. F.; PRUDEN, B. B.; Flow loop apparatus to study the effect of solvent temperature and additives on asphaltene precipitation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 23, p. 133-143, 1999.
- PORTE, G.; ZHOU, H.; LAZZERI, V.; Reversible Description of Asphaltene Colloidal Association and precipitation. *Langmuir*. 19, p. 40-47, 2003.
- POTAPOV, P.; LONGO, P.; OKUNISHI, E.; Enhancement of noisy EDX HRSTEM spectrum-images by combination of filtering and PCA. *Micron*, 96, p. 29-37, 2017.

- RASTAGOO, A.; KHARRAT, R. Investigation of Asphaltene Deposition and Precipitation in Production Tubing. *International Journal of Clean Coal and Energy*, 6, p. 14-29, 2017.
- ROGEL, E.; MOIR, M. Effect of precipitation time and solvent power on asphaltene characteristics, *Fuel*, 208, p. 271-280, 2017.
- ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo**. 1ª. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2006.
- SANTOS, A. F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Control and design of average particle size in styrene suspension polymerization using nirs, *Journal of Applied Polymer Science*, 77, p.453-462, 2000.
- SANTOS, D.; FILHO, E.; DOURADO, R.; AMARAL, M.; FILIPAKIS, S. D.; OLIVEIRA, L. M. S. L.; GUIMARÃES, R. C. L.; SANTOS, A. F.; BORGES, G. R.; FRANCESCHI, E.; DARIVA, C.; Study of Asphaltene Precipitation in Crude Oils at Desalter Conditions by Near-infrared Spectroscopy. *Energy & Fuels*, 31, p. 5031-5036, 2017.
- SANTOS, L. M., **Geração, Estabilização e Monitoramento da Polimerização em Miniemulsão Via Espectrofotometria de Infravermelho**. Tese de doutorado, UNIT/PEP, Aracaju, SE, Brasil, 2015).
- SEIFRIED, C. M.; CRAWSHAW, J.; BOEK, E. S.; Kinetics of Asphaltene Aggregation in Crude Oil Studied by Confocal Laser-Scanning Microscopy. *Energy & Fuels*, 27, p. 1865-1872, 2013.
- SHEN, Z.; SHENG, J. J.; Experimental Study of Asphaltene Aggregation during CO₂ and CH₄ Injection in Shale Oil Reservoirs. *Society of Petroleum Engineers*, SPE-179675-MS, 2016.
- SILVA, N. A. E.; OLIVEIRA, V. R. R.; SOUZA, M. M. S.; GHERRIERI, Y.; COSTA, G. M. N.; New method to detect asphaltene precipitation onset induced by CO₂ injection. *Fluid Phase Equilibria*, 362, p. 355-364, 2014.
- SIVARAMAN, A.; HU, Y.; THOMAS, F. B.; BENNION, D. B.; JAMALUDDIN, A. K. M.; Acoustic Resonance: An Emerging Technology to Identify Wax And

Asphaltene Precipitation Onset Conditions In Reservoir Fluid. *Petroleum Society of Canada*, PETSOC-97-96, 1997.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A; **Princípios de análise Instrumental**. 5a ed., Bookman, Porto Alegre, 2002.

SOORGHALI, F.; ZOLGHADR, A.; AYATOLLAHI, S.; The Effect of Resins on Asphaltene Deposition and the Changes of Surface Properties at Different Pressures, a Microstructure Study; *Energy & Fuels*. 28, p. 2415-2421, 2014.

SOUZA, M. M. S.; MELO, S. A. V.; COSTA, G. M. N.; **SPE Publication 177151-MS**. SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, Equador, p. 18-20, 2015.

SUBRAMANIAN, S.; SORLAND, G. H.; SIMON, S.; XU, Z.; SJOBLOM; Asphaltene Fractionation Based on Adsorption onto Calcium Carbonate: Part 2. Self-association and Aggregation properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 514, p. 79-90, 2017.

STUART, B.; **Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications**. 8 ed., Inglaterra, John Wiley & Sons Ltd, 2004.

SZKLO, A. S. **Fundamentos do Refino de Petróleo**. 1 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2005.

TAKEBAYASHI, Y.; SAGISAKA, M.; SUE, K.; YODA, S.; HAKUTA, Y.; FURUYA, T. Near-Infrared Spectroscopic Study of a Water-in-Supercritical CO₂ Microemulsion as a Function of the Water Content, *The Journal of Physical Chemistry B*. 115, p. 6111-6118, 2011.

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

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001.

WANG, S.; LIU, J.; ZHANG, L.; MASLIYAD, J.; XU, Z.; Interaction Forces between Asphaltene Surfaces in Organic Solventes. *Langmuir*, 26, p. 183-190, 2010.

- WANG, P.;SUN, J.; ZHANG, T.; LIU, W.; Vibrational Spectroscopy Approaches for the Quality Evaluation and Authentication of Virgin Olive Oil. *Applied Spectroscopy Reviews*. 51, p. 763-790, 2016.
- WANG, F.; THREATT, T. J.; VARGAS, F. M.; Determination of solubility parameters from density measurements for non-polar hydrocarbons at temperatures from (298-433)K and pressures up 137 MPa. *Fluid Phase Equilibria*. 430, p. 19-32, 2016.
- WERNER, A.; BEHAR, F.; DE HEMPTINNE, J. C.; BEHAR, E.; Viscosity and phase behaviour of petroleum fluids with asphaltenes contents. *Fluid Phase Equilibria*. 147, p. 343-356, 1998.
- YANG, Z.; CHEN, Z.; PENG, H.; LI, M.; LIN, M.; DONG, Z.; ZHANG, J.; JI, Y. Effect of Precipitating Environment on Asphaltene Precipitation: Precipitant, Concentration and Temperature. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 497, p. 327-335, 2016.
- ZANGANEH, P.; DASHTI, H.; AYATOLLAHI, S.; Visual investigation and modeling of asphaltene precipitation and deposition during CO₂ miscible injection into oil reservoirs. *Fuel*, 160, p. 132-139, 2015.
- ZENDEHBOUDI, S.; SHAFIEI, A.; BAHADORI, A.; JAMES, L. A.; ELKAMEL, A.; LOHI, A.; Asphaltene precipitation and deposition in oil reservoirs- Technical aspects, experimental and hybrid neural network predictive tools. *Chemical Engineering Research and Design*, 92, p. 857-875, 2014.
- ZUBAIR, A. C.; RAMASAMY, M.; MUKHTAR, H. B.; Temperature effects on solubility of asphaltenes in crude oils. *Chemical Engineering Research and Design*, 94, p. 573-583, 2015.