UNICAMP BIBLIOTECA CENTRAL SEÇÃO CIRCULANT

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO ENGENHARIA DE PROCESSOS

Asfaltenos em Petróleos Brasileiros: Agregação em Solventes Aromáticos, Desenvolvimento de Aditivos e Estabilização de Emulsões

Autor: Antonio Carlos da Silva Ramos Orientador: Rahoma Sadeg Mohamed Co-orientador: Watson Loh (IQ-UNICAMP)

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo Janeiro de 2001

N; CHAMADA: TIVNICAMP	
RAHZA	s des
V Ex.	Summer and
TOMBO BC/ 44923	b
PROC. 26.392101	diama an
	and a second
PRECO R\$11,00	10.000
DATA 26106/01	a subsection of
N.º CPO	ł
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	

CM00157446-7

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

R147a	Ramos, Antonio Carlos da Silva Asfaltenos em petróleos brasileiros : agregação em solventes aromáticos, desenvolvimento de aditivos e estabilização de emulsões / Antonio Carlos da Silva RamosCampinas, SP: [s.n.], 2001.
	Orientadores: Rahoma Sadeg Mohamed e Watson Loh. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.
	1. Asfalteno. 2. Aditivos. 3. Petróleo. 4. Emulsões. I. Mohamed, Rahoma Sadeg. II. Loh, Watson. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Tese de Doutorado defendida por Antonio Carlos da Silva Ramos e aprovada em 11 de janeiro de 2001 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Rsm.hanne Prof. Dr. - Orientador Rahoma Sadeg Mohamed

vonilorm

Prof. Dr. Gaspar González Maldonado

(Pasto, Danta

Prof. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

Prof. Dra. Inés Joekes

Prof. Dr. Antonio Carlos Luiz Lisbôa

Dedico este trabalho à minha família, em especial, à minha esposa Adriana.

AGRADECIMENTOS

A construção deste trabalho em muito contribuiu para aprimorar meus conhecimentos, principalmente pelo convívio e pela postura das pessoas envolvidas. Gostaria de expressar meus sentimentos de gratidão, em especial:

aos professores Rahoma Sadeg Mohamed e Watson Loh pela orientação e apoio necessários ao desenvolvimento desta Tese de Doutorado;

aos amigos e colegas da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP e do Laboratório de Físico Química (I-114) do Instituto de Química-UNICAMP;

à Faculdade de Engenharia Química e ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas;

à FAPESP pelo apoio financeiro que se fez através da bolsa de doutorado e dos recursos da Reserva Técnica, possibilitando a aquisição de equipamentos para o desenvolvimento adequado deste trabalho na fase laboratorial e a participação em eventos científicos divulgando os resultados;

ao químico de petróleo Dr. Marco Antonio Gomes Teixeira (Cenpes – PETROBRAS) e ao professor Dr. José Machado Moita Neto (Universidade Federal do Piauí) pelo auxílio em algumas técnicas analíticas;

aos membros da Banca Examinadora, Dr. Gaspar González Maldonado (PETROBRAS), Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas (UFRN), Dra. Inés Joekes e Dr. Antonio Carlos Luz Lisbôa (UNICAMP) pelas críticas e sugestões apresentadas.

RESUMO

Asfaltenos e resinas são frações pesadas de fluidos de petróleos, com atividade superficial e comportamento coloidal, e podem causar sérios problemas durante a produção de petróleo. Estes problemas incluem a formação de depósitos orgânicos nos reservatórios e linhas de escoamento, alteração na molhabilidade da rocha e a formação e estabilização de emulsões estáveis. Nesta tese, apresentam-se novos dados sobre os comportamentos interfacial e coloidal dos asfaltenos no óleo e em solventes aromáticos e são discutidas as implicações destes dados sobre a agregação, inibição da deposição e estabilização de emulsão para dois asfaltenos oriundos de petróleos brasileiros. Medidas de tensão superficial/interfacial em função da concentração dos asfaltenos insolúveis em pentano (C5I) e insolúveis em heptano (C7I) nos solventes, tolueno, piridina e nitrobenzeno indicaram a ocorrência de um primeiro processo de agregação dos asfaltenos nestes sistemas. A fração C7I apresentou maior tendência à agregação, característica atribuída a maior quantidade de asfaltenos e menor quantidade de resinas em seu conteúdo, conforme revelado pela análise cromatográfica SARA e também pela sua maior massa molar determinada através de osmometria de pressão de vapor. O efeito da temperatura confirmou a natureza exotérmica do processo de agregação dos asfaltenos. Áreas moleculares médias em diferentes interfaces foram estimadas de medidas de tensão superficial/interfacial e encontra-se em concordância com valores relatados na literatura. Estes resultados sugerem uma adsorção planar das moléculas de asfalteno nas interfaces, consistente com o mecanismo de agregação dos asfaltenos, atualmente aceito, em forma de pilhas. Diversas substâncias, como copolímeros bloco, surfatantes iônicos e não-iônicos tiveram suas capacidades de estabilizar asfaltenos no óleo testadas. Os resultados revelaram diferentes e distintos mecanismos para a solubilização/dispersão dos asfaltenos em solventes alifáticos e para a inibição da precipitação dos asfaltenos em óleo. As melhores performances em inibir a precipitação dos asfaltenos foram obtidas para a família dos BRIJ e Renex (álcoois e fenóis de cadeias etoxiladas) e para o ácido octanóico. Um notável efeito na solubilização dos asfaltenos foi apresentado pelo ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA), confirmando a importância de interações ácido-base sobre este processo. Os asfaltenos C5I e C7I mostraram-se efetivos na formação e estabilização de emulsões do tipo água em óleo, assim como água e solução de asfaltenos em tolueno, neste último caso, os maiores efeitos foram obtidos para os asfaltenos C7I, consistente com a maior atividade superficial e a maior tendência à associação destes asfaltenos.

Palavras-chave: asfaltenos, agregação, micela, precipitação, aditivos, inibidores, dispersantes, emulsões.

ABSTRACT

Asphaltenes and resins are two components of petroleum fluids, with surface activity and colloidal behavior, and are responsible for serious problems during petroleum production. These problems include the formation of organic deposits in oil reservoirs, wells and transport pipeline, wettability changes of the mineral surfaces of reservoir and formation and stabilization stables emulsions. In this thesis, new data on the interfacial and colloidal behavior of asphaltenes in model aromatic solvents and crude oils are presented. The implications of these data on the aggregation, inhibition of deposition and emulsion stabilization capacities for two types of asphaltenes obtained from Brazilian crude oils are also discussed. Surface/Interfacial tension measurements in solutions formed by any of these two types of asphaltenes, pentane insolubles (C5I) or heptane insolubles (C7I) in toluene, pyridine and nitrobenzene suggested the occurrence of a first aggregation phenomenon of asphaltenes in each of the solvents studied. For the asphaltenes investigated, C7I was always more prone to aggregation, a characteristic ascribed to its higher asphaltene and lower resin content as revealed by SARA chromatographic analysis, and to its larger average molecular weight as determined by vapor pressure osmometry. The effect of temperature on this process confirmed its exothermic nature. Average molecular areas for asphaltenes adsorbed at different interfaces were estimated using measured interfacial/surface tensions and found to be in agreement with literature values. The estimated areas suggest planewise surface adsorption of asphaltene molecules, which is consistent with currently accepted stacking aggregation mechanism of asphaltenes. A number of block copolymers, ionic and non-ionic surfactants revealed different and distinct mechanisms for solubization/dispersion of asphaltenes in aliphatic solvents and for the inhibition of asphaltene precipitation in crude oils. The best performances in inhibition of asphaltene precipitation were displayed by ethoxylated alcohols and phenols and octanoic acid. The remarkable solubilization effect displayed by dodecylbenzene sulfonic acid, confirmed the importance of acid-base interaction for this process. The two types of asphaltenes (C5I and C7I) were found to be effective in the formation and stabilization of water/oil emulsions as well as water/toluene emulsions, with larger effects for C7I in water/toluene emulsions, consistent with its greater surface activity and its larger tendency to self-associate.

Keywords: asphaltenes, aggregation, micelle, precipitation, additives, inhibitors, dispersants, emulsions

SUMÁRIO

RESUMO	
ABSTRACT	
SUMÁRIO	_ <i>x</i>
LISTA DE FIGURAS	x
INTRODUCÃO	- '
2 ASPECTOS GERAIS	-
2.1 CONCETTO DE ASFALTENOS E RESINAS	
2.2 SEPARAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DOS ASFALTENOS	
2.3 ESTRUTURA MOLECULAR DOS ASFALTENOS E RESINAS	
2.4 MACROESTRUTURA DOS ASFALTENOS	
3 CARACTERIZAÇÃO DOS ASTALTENOS	-
3.1 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR - H	
3.2 – TLC-FID E ANÁLISE ELEMENTAR	
3.3 MATERIAIS E MÉTODOS	
3.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	
3.6.1 Resultados de Caracterização Através de Cromatografia Liquida (TLC-FID) Saturados	
3.6.2 Resultados Obtidos Através de Análise Elementar e Ressonância Magnética	
Nuclear-H	
3.7 – CONCLUSÕES	
4 MICELIZAÇÃO DOS ASFALTENOS	
4.1 - AGREGAÇÃO DE ASFALTENOS	
4.2 - MATERIAIS E MÉTODOS	
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	
 4.3.1 - Processo de Purificação dos Solventes Orgânicos 4.3.2 - Agregação de Asfaltenos Através de Medidas de Tensão Superficial/Interf 	a
4.3.3 – Estimativas das Área Moleculares dos Asfaltenos C5I e C7I	
4.3.4 Efeito da Temperatura sobre a Concentração Micelar Crítica dos Asfaltenos	
4.3.5 Estudos Complementares de Agregação de Asfaltenos Realizados em Co-au	tc
<u></u>	

xiii

5 MASSA MOLARE AGREGAÇÃO DOS ASEAL TENOS CI	'F C5/
ATRAVÉS DE MEDIDAS OSMOMETRIA DE PRESSÃO DE VAPOR (VPO)	81
5.1 MASSA MOLAR DOS ASFALTENOS	82
5.2 DETERMINAÇÃO DE MASSAR MOLAR UTILIZANDO OSMOMETR	IA DE
PRESSAO DE VAPOR	$-\frac{83}{82}$
5.2.2 - Princípio da Técnica de Osmometria de Pressão de Vapor	83 84
5.2.3 Equacionamento da Técnica de Osmometria de Pressão de Vapor	85
5.2.4 - Análise dos Dados Obtidos em Osmometria de Pressão de Vapor (Cálcul	o da
	89
5.3 MATERIAIS E METODOS	91
5.4 RESULTADOS E DISCUSSAO	91
de Vapor	92
5.4.2. Agregação de Asfaltenos em Tolueno Através de Medidas de Osmometria	a de
Pressão de Vapor	98
5.5 CONCLUSÕES	105
6 INIBIDORES E DISPERSANTES	_ 107
6.1 INIBIDORES E DISPERSANTES	108
6.2 PARTE EXPERIMENTAL	_ 111
6.2.1 Materiais	_ 111
6.2.2 - Metodos	$-\frac{112}{112}$
6.2.2.2 – Determinação da Solubilização de Asfaltenos em n-alcanos	112
6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	113
6.3.1 Seleção de Inibidores e Dispersantes	113
6.3.2 Capacidade Inibidora dos Aditivos	116
6.3.3 Solubilização de Astaltenos em n-alcanos	118
6.4 CONCLUSOES	_ 122
7 EFEITO DE ASFALTENOS NA ESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES DE A/O	125
7.1 INTRODUÇÃO	125
7.2 PARTE EXPERIMENTAL	129
7.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	131
7.3.1 Procedimento Inicial para Utilização das Amostras de Óleo cru - Determi	nação
do Teor de Agua e da Presença de Sólidos em Suspensão	131
7.3.3 Estabilidade das Emulsões de Petróleo do Tino A/O Devido à Presence de	131
Asfaltenos	, 133

Solventes Modelo 7.4 CONCLUSÕES	
8 CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA P TRABALHOS	RÓX
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	
ANEXO I - ESTUDOS EM COLABORAÇÃO	
ANEXO II – RESULTADOS DE ESPECTROMETRIA DE IMPEDÂNCIA	4

LISTA DE FIGURAS

Figura	Legenda	Página
Figura 2.1	Processo de Isolamento dos Asfaltenos e Resinas	27
Figura 2.2	Quantidade de asfaltenos precipitado do óleo cru em função da adição de n-pentano e n-heptano (Mohamed et al. 1999)	28
Figura 2.3	Representação esquemática das frações de Asfaltenos, Resinas e Frações Intermediárias	29
Figura 2.4	Variação da quantidade de asfaltenos contidos no óleo cru em função da massa molar dos floculantes n-pentano, n-heptano e n-decano. A quantidade de floculante adicionada foi de 40 mL/g de óleo (Ramos <i>et al.</i> 1997)	30
Figura 2.5	Estrutura de uma molécula de asfalteno	33
Figura 2.6	Estrutura de uma molécula de asfalteno	33
Figura 2.7	Molécula de asfalteno de um óleo da Venezuela (Murgich et al. 1996)	33
Figura 2.8	Molécula de resina de um óleo da Venezuela (Murgich et al. 1996)	34
Figura 2.9	Molécula de resina de um óleo da Venezuela (Murgich et al. 1996)	34
Figura 3.1	Fotografia de partículas de asfaltenos C7I precipitada com 3,5 mL de n-heptano/g de óleo cru. Aumentada 1000 vezes.	42
Figura 4.0	Ilustração do processo de floculação dos asfaltenos segundo modelo de Pfeiffer e Saal. (a) partícula de asfalteno estabilizada pelas moléculas de resinas; (b) transferência de resinas da superfície da partícula para o óleo e que ocorre devida mudança de composição, alteração na temperatura ou pressão; (c) aproximação das partículas de asfaltenos devido não mais possuírem a camada de resinas e (d) agregação entre as partículas e formação de um agregado maior que sai da solução (floculação).	50
Figura 4.1	Tensão Superficial do Tolueno em função do tempo a 25,0°C. a - Tolueno adquirido da Merck sem purificação, b – após uma passagem na coluna com alumina, c – após duas passagens na coluna com alumina	61
Figura 4.2	Tensão Superficial dos Asfaltenos C5I e C7I em Tolueno em Função da Concentração (g/L) obtidos a 25,0°C. Medidas efetuadas nas amostras recém preparadas e 10 minutos após	62
Figura 4.3	Tensão Superficial em Função da Concentração de Asfaltenos C51 em Tolueno a 25.0°C	64
Figura 4.4	Tensão Superficial dos Asfaltenos C5I em Função da Concentração em Tolueno a 25.0°C - Escala Semilogarítmica	66
Figura 4.5	Tensão Interfacial dos Asfaltenos C5I em Tolueno-Água em função da concentração 25.0°C	67
Figura 4.6	Tensão Superficial em Função da Concentração dos Asfaltenos C7I e C51 em Tolueno a 25.0°C	68
Figura 4.7	Tensão Superficial dos Asfaltenos C7I em Tolueno e 5% de n- Heptano em volume a 25.0 °C.	70
Figura 4.8	Tensão Superficial dos Asfaltenos C5I em Tolueno e 5% de n- heptano a 25,0°C.	72
Figura 4.9	Tensão Superficial dos Asfaltenos C5I em Tolueno e 10% de n- heptano a 25,0°C.	72

xvii

	٠	**
YV/	1	11
^ 1	×	**

Figura 4.10	Tensão Superficial em Função da Concentração de Asfaltenos C7I e C5I em Piridina a 25.0°C.	73
Figura 4.11	Tensão Superficial em Função da Concentração dos Asfaltenos C7I em Nitrobenzeno a 25.0°C	74
Figura 4.12	Tensão Interfacial dos Asfaltenos C5I em Nitrobenzeno-Água a	74
C	25,0°C.	
Figura 4.13	Tensão Interfacial dos Asfaltenos C7I em Nitrobenzeno-Água a 25,0°C.	75
Figura 4.14	Tensão Superficial dos Asfaltenos C7I e C5I em Nitrobenzeno a 25.0°C.	75
Figura 4.15	Tensão Superficial dos Asfaltenos C7I em Tolueno a 45,0 °C	80
Figura 4.16	Tensão Superficial dos Asfaltenos C7I em Tolueno a 5,0 °C	80
Figura 4.17	Tensão Superficial dos Asfaltenos C7I em Tolueno a 5,0; 25,0 e 45,0 °C. Efeito da Temperatura sobre a Concentração Micelar Crítica de Asfalteno C7I em Tolueno	81
Figura 4.18	Tensão Superficial dos Asfaltenos C5I em Tolueno a 45,0 °C	83
Figura 4.19	Tensão Superficial dos Asfaltenos C5I em Tolueno a 5,0 °C	83
Figura 4.20	Tensão Superficial dos Asfaltenos C5I em Tolueno a 5,0; 25,0 e	84
Ū.	45,0 °C. Efeito da Temperatura sobre a Concentração Micelar Crítica dos Asfaltenos C51 em Tolueno	
Figura 4.21	Tensão Superficial dos Asfaltenos C5I em Nitrobenzeno a 10,0°C	85
Figura 4.22	Tensão Superficial dos Asfaltenos C5I em Nitrobenzeno a 45,0°C	85
Figura 4.23	Tensão Superficial dos Asfaltenos C7I em Nitrobenzeno a 10,0°C	86
Figura 4.24	Tensão Superficial dos Asfaltenos C7I em Nitrobenzeno a 45,0°C	86
Figura 4.25	Tensão Superficial dos Asfaltenos C5I em Piridina a 5.0°C	87
Figura 4.26	Tensão Superficial dos Asfaltenos C5I em Piridina a 45.0°C	87
Figura 4.27	Tensão Superficial dos Asfaltenos C7I em Piridina a 5.0°C	88
Figura 4.28	Tensão Superficial dos Asfaltenos C7I em Piridina a 45.0°C	88
Figura 4.29	Viscosidade Cinemática em Função da Concentração de Asfaltenos	90
8	C5I e C7I em Tolueno a 25.0°C (Haraguchi et al. 1999)	
Figura 5.1	Representação esquemática de uma câmara de um osmômetro de pressão de vapor	97
Figura 5.2	Tensão como função da concentração de dibenzoíla em tolueno a	105
1 .guiu 0 .z	65°C. Curva de calibração – Padrão primário (dizenzoíla M=210,23 g/mol)	100
Figura 5.3	Tensão como função da concentração de PEG 3350 em tolueno a	106
5	65°C. Curva de calibração – Padrão secundário (PEG 3350)	
Figura 5.4	Tensão em função da concentração de asfaltenos C5I em tolueno a 65°C	107
Figura 5.5	Tensão em função da concentração de asfaltenos C7I em tolueno a 65°C	108
Figura 5.6	Tensão como Função da Concentração de Dibenzoíla em Tolueno a 65° C. A Constante obtida pela regressão linear da curva foi $k_p=2717,61$ com coeficiente de correlação R=1. Curva de Calibração (Dibenzoíla)	111
Figura 5.7	Tensão como Função da Concentração de PEG 3350 em Tolueno a 65°C. A Constante obtida pela regressão linear da curva foi $k_s=0,84117$ com coeficiente de correlação R=0,99994. Curva de Calibração: Padrão Secundário (PEG 3350)	112

Figura 5.8	Tensão como função da concentração dos Asfaltenos C5I em	112
Figura 5.9	Tolueno a 65°C. Tensão como função da concentração dos Asfaltenos C7I em	113
	Tolueno a 65°C.	
Figura 5.10	Massa Molar em Função da Concentração dos Asfaltenos C5I em	114
	Tolueno a 65°C.	
Figura 5.11	Massa Molar em Função da Concentração dos Asfaltenos C7I em	114
	Tolueno a 65°C.	
Figura 5.12	Número de Agregação em Função da Concentração dos Asfaltenos	116
	C5I em Tolueno a 65°C.	
Figura 5.13	Número de Agregação em Função da Concentração dos Asfaltenos	116
	C7I em Tolueno a 65°C.	
Figura 6.1	Início de Precipitação dos Asfaltenos no Oleo Cru Induzida pela	129
	Adição de n-Heptano em Função da Quantidade Inibidor Adicionada	
Figura 6.2	Astalteno C/I. Solubilização em n-heptano promovida pela adição	131
F '	de aditivos.	101
Figura 6.3	Astalteno C51. Solubilização em n-pentano promovida pela adição	131
Figure 6.4	de aditivos. Simulação do doménitos C71 om a horitorio no processo do aditivos: o	122
r Igura 0.4	simulação de depositos C/T em n-neptano na presença de admivos, a	155
	dodecilhenzenossulfânico	
Figure 6.5	Solubilização dos Asfaltenos C51 e C71 em n-nentano e n-hentano	134
Figura 0.5	respectivamente em função da adição do ácido DRSA	154
Figura 7 1	Processos de Formação de Emulsões A/O nara os Sistemas (a)	143
i iguia /.i	Solução de Asfaltenos em Solventes Aromáticos e (b) Óleo Cru e	145
	Óleos Desasfaltenizados	
Figura 7.2	Emulsões A/O: (a) Solução de Asfaltenos em Tolueno-Água.	146
8	diâmetro médio das gotículas de 21.4 um: (b) Fase Emulsão entre	
	Óleo Cru e Água - Amostra Retirada do Fundo da Fase Emulsão,	
	diâmetro médio das gotículas de 17.8 um e (c)) Fase Emulsão entre	
	Óleo Cru e Água - Amostra Retirada do Topo da Fase Emulsão,	
	diâmetro médio das gotículas de 11.2 µm. (Aumento de 200 vezes)	
Figura 7.3	Efeito da Concentração dos Asfaltenos C5I e C7I na Estabilidade de	147
e	Emulsões A/O	
Figura 7.4	Efeito da Concentração dos Asfaltenos C5I e C7I sobre a	150
-	Estabilidade de Emulsões A/O, a Fase Oleosa Consiste na Solução	
	de Asfaltenos em Tolueno	
Figura 7.5	Borra Asfáltica	151

LISTA DE TABELAS

Tabela	Legenda	Página
Tabela 3.1	Teor de Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos no Óleo Cru pelo Método SARA. Fases móveis: n-hexano, diclorometano, metanol e tolueno.	44
Tabela 3.2	Massa Molar (M) e Teor de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio para os Asfaltenos C5I e C7I. Dados de Entrada para o Cálculo dos Parâmetros Obtidos de RMN- ¹ H. (C – carbono, H - hidrogênio e N – nitrogênio, expresso em número de átomos)	45
Tabela 3.3	Parâmetros Obtidos de Ressonância Magnética Nuclear (expressos em número de átomos).	45
Tabela 4.1	Concentração Micelar Crítica dos Asfaltenos a 25,0°C	76
Tabela 4.2	Tamanho dos Asfaltenos Estimados de Medidas de Tensão Superficial	78
Tabela 4.3	Efeito da temperatura sobre a tensão superficial	79
Tabela 4.4	Concentração Micelar Crítica do Asfaltenos C7I e C5I nos Solventes Tolueno, Piridina e Nitrobenzeno como Função da Temperatura a 5,0°C:25,0°C e 45,0°C (expressa em g/L)	89
Tabela 5.1	Massa Molar Média dos Asfaltenos C5I e C7I. Através de Osmometria de Pressão de Vapor a 65°C. O Solvente Utilizado nas Determinações foi o Tolueno.	109
Tabela 6.1	Teste de solubilização dos aditivos em n-heptano e n-pentano	126-127
Tabela 7.1	Características do Óleo do Campo de Marlim	140
Tabela 7.2	Natureza da Fase Oleosa na Estabilidade das Emulsões A/O.	145
Tabela 7.3	Natureza da Fase Aquosa na Estabilidade das Emulsões A/O.	149

NOMENCLATURA

Letras Latinas

- A/O fase dispersa Água e fase contínua Óleo
- \overline{H} entalpia molar parcial
- $\overline{M_n}$ massa molar média numérica
- ΔR variação de resistência elétrica
- *i* corrente elétrica
- $\Delta_{mic}H$ entalpia de micelização
- $\Delta_{vap}H$ entalpia de vaporização
- R_o resistência elétrica de referência
- ΔE variação de energia coesiva
- Δs variação de sinal elétrico (mV)
- C concentração comum (g/L)
- Fa número de carbonos aromáticos
- H/C razão entre átomos de hidrogênio e átomos de carbono
- K constante de calibração
- M massa molar
- m_i massa do componente i
- M_i massa molar do componente i
- m_t massa total
- N_A número de Avogadro
- n_i número de moles da espécie i
- P-pressão absoluta
- R constante universal dos gases
- R/A razão entre a quantidade de resinas e asfaltenos
- T temperatura absoluta
- V_m-volume molar
- w concentração osmol
- X concentração em unidades mássicas

Letras Gregas

- α constante de proporcionalidade elétrica
- ρ densidade
- δ parâmetro de solubilidade de Hildebrand
- γ tensão superficial/interfacial (mN/m)
- Γ concentração de excesso na superfície

Superescritos

- · ^L fase líquida
- ° relativo a propriedade no solvente puro
- ^v fase vapor

Subscritos

- 1 relativo ao soluto não volátil
- ₂-relativo ao solvente

Siglas

- c.m.c. concentração micelar crítica
- IDH Índice de Deficiência de Hidrogênio
- PEG polietileno glicol
- RMN¹³C Ressonância Magnética Nuclear Carbono
- RMN¹H Ressonância Magnética Nuclear Próton
- SANS espalhamento de nêutrons em baixo ângulo
- SARA Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
- SAXS espalhamento de raios-X em baixo ângulo
- SDS dodecil sulfato de sódio
- TLC-FID Thin Layer Chromatography Flame Ionization Detector
- VPO Osmometria de Pressão de Vapor

1 INTRODUÇÃO

Depósitos podem ser formados nas diversas etapas da produção de petróleo e a presença de sólidos é incompatível com as operações de produção e refino, causando os mais diversos problemas operacionais, gerando um aumento demasiado nos custos de produção, mostrando ser este, um dos maiores desafios enfrentado pela indústria petrolífera mundial (Escobebo e Mansoori, 1995; Leontaritis, 1996; Park e Mansoori, 1988).

Asfaltenos, resinas e parafinas encontram-se entre os componentes pesados de fluidos de petróleo com potencial capacidade para formar depósitos (Misra *et al.* 1995; King, 1996) e, de acordo com a quantidade relativa destes componentes, os depósitos podem ser classificados genericamente como asfaltênicos ou parafinicos.

Devido à sua forte tendência à associação, os asfaltenos são importantes agentes formadores de depósitos. Uma das maiores preocupações durante à produção de petróleo em um determinado campo é prever quando os asfaltenos precipitarão e quais as condições que favorecem o surgimento de precipitados, por exemplo, em processos em que se deseja melhorar a recuperação do petróleo através da injeção de gás carbônico ou gás natural no reservatório (Srivastava *et al.* 1995, Rassandana *et al.* 1997). Este processo freqüentemente altera o comportamento de fluxo e as propriedades de equilíbrio de fases do fluido. Tais mudanças podem acarretar a precipitação dos asfaltenos e resinas. A deposição dos asfaltenos sobre a superfície dos poros no reservatório pode reduzir a permeabilidade da rocha e isolar o óleo em seu interior, comprometendo a recuperação e a eficácia dos métodos de recuperação do óleo.

Um outro aspecto prático interessante, durante a produção, é a identificação de zonas de precipitação dos asfaltenos em uma coluna de produção, devido à mudanças na pressão e temperatura (propriedades estas que alteram com a profundidade).

A determinação do teor de asfaltenos de um campo a ser explorado é um parâmetro importante a ser levado em consideração nos projetos dos equipamentos. Verifica-se ainda que, em muitos casos, a densidade do fluido aumenta com o aumento da profundidade do reservatório e, neste caso, os poços podem apresentar problemas de precipitação dos asfaltenos na medida em que são explorados (Sage e Lacey, 1939).

Relatos práticos, ocorridos em campos petrolíferos pelo mundo, exemplificam os mais variados problemas devido à formação de depósitos pela precipitação de asfaltenos:

 - em Tecominoacan-Jujo, no México (Escobebo, 1993; Escobebo e Mansoori, 1992), a formação de depósitos em conseqüência da precipitação das frações pesadas em alguns poços foi tão intensa que resultaram no completo bloqueio destes poços. Os poços que apresentaram estes problemas tiveram que ser abandonados porque a produção tornou-se economicamente inviável;

- na Venezuela a formação de uma borra asfáltica após o fechamento temporário de um poço resultou em um completo entupimento deste poço (Lichaa, 1977);

 - no Campo de Hassi Messaoud, Algéria, depósitos asfaltênicos formados na tubulação comprometeram seriamente a produção de óleo cru, necessitando a freqüente lavagem e raspagem para manutenção da produção (Haskett e Tartera, 1965).

Problemas relacionados aos asfaltenos não ocorrem somente devido a sua deposição. A floculação dos asfaltenos pode conduzir a formação de partículas estáveis em suspensão, que podem passar pelas etapas iniciais de produção causando sérios danos nas operações de refino, transporte e estocagem, como relatado no exemplo abaixo:

 no Campo de Prinos, Grécia (Adalialis, 1982) e no Campo de Greeley, Estados Unidos (Katz e Beu, 1945) partículas em suspensão devido à floculação de asfaltenos, percorreram as linhas de fluxo e entraram nos equipamentos, como separadores, bombas, filtros e outros, gerando um grande aumento nos custos de produção pela permanente manutenção e reposição dos equipamentos. Os grandes números de medidas tomadas tiveram um efeito apenas parcial para contornar o problema.

De uma maneira geral, verifica-se que os problemas relacionados aos asfaltenos podem ser classificados como devido à floculação (formação de partículas finas em suspensão) e deposição (precipitação acompanhada da formação de partículas maiores com efeito de sedimentação), alteração na molhabilidade original da rocha produtora e formação de emulsões e espumas.

Variações de temperatura, pressão e composição durante a produção, operações de refino e transporte, podem comprometer a estabilidade dos asfaltenos no óleo, ocasionando sua precipitação. Quando a deposição ocorre na rocha produtora, ela causa a obstrução dos

poros, resultando em bloqueio e redução na permeabilidade desta rocha, podendo comprometer seriamente a produção do petróleo a depender da extensão do fenômeno. Quando a deposição ocorre nas tubulações há a diminuição do diâmetro útil de fluxo devido a formação de crostas nas paredes dos dutos, acarretando perda da produtividade do campo e posterior gastos com processos de remoção dos depósitos, dentre estes, a adição de inibidores e dispersantes e remoção mecânica.

Quando a precipitação ocorre na rocha reservatório, a camada de asfaltenos depositada pode conduzir a uma alteração nas propriedades de superfície da rocha influenciando na maior adsorção dos asfaltenos sobre esta, podendo causar um fenômeno conhecido como reversão da molhabilidade (Kim *et al.*, 1990), dessa forma, uma rocha que não era molhada pelo óleo pode passar a ser molhável pelo óleo. A maior difusão do óleo dentro da rocha pode causar redução na permeabilidade afetando negativamente a recuperação do petróleo (Minssieux *et al.*, 1998; Ali, M. A. e Islam, M. R., 1998; Buckley *et al.*, 1998; Buckley e Liu, 1997; Buckley *et al.*, 1996; Acevedo *et al.*, 1995). Verifica-se ainda que a molhabilidade original da rocha no reservatório pode também ser alterada pela presença destes componentes polares solubilizados e/ou dispersos no óleo. Neste caso, a precipitação não é o fator estimulante da adsorção e sim características físicas da rocha e dos surfatantes (Kim *et al.*, 1990).

A alteração na molhabilidade da rocha-reservatório é um fenômeno bem conhecido em processos que busquem melhorar a recuperação do petróleo. A injeção de fluidos e/ou solventes no reservatório objetivando a estimular a recuperação do petróleo pode conduzir a uma série de alterações no comportamento de fluxo, propriedades de equilíbrio de fases e propriedades de superfície da rocha-reservatório (Kim *et al.*, 1990). Nestes casos, tanto pode ocorrer a precipitação dos asfaltenos, como a adsorção dos asfaltenos sobre a rocha, conduzindo a mudança na molhabilidade original desta.

Um outro problema comum durante a produção é a formação de emulsões estáveis, espumas e borras. Geralmente o petróleo é produzido com uma quantidade de água residual (removida em operações de desidratação) e devido ao turbilhonamento, cisalhamento e a queda de pressão durante a produção, emulsões podem ser formadas, sendo estabilizadas por partículas finamente divididas em suspensão no óleo ou pela presença de surfatantes naturais, como os asfaltenos e resinas. A formação de emulsões afeta negativamente a qualidade do óleo e dificulta as operações de transporte e os procesos de separação da fase dispersa a depender da extensão do fenômeno, causando, dessa forma, inúmeros problemas e onerando a produção (McLean e Kilpatrick, 1997; Menon e Wasan, 1986; Acevedo *et al.*, 1993).

A indústria do petróleo é considerada madura tecnologicamente, porém, alguns fenômenos ocorridos no dia-a-dia da produção e processamento do óleo, precisam de uma descrição mais detalhada de forma a obter uma completa caracterização do seu comportamento. Nesse contexto situa-se o fenômeno da precipitação dos asfaltenos, este tem recentemente merecido uma maior atenção devido ser um problema que gera um grande aumento dos custos de produção.

Ainda não se obteve um conhecimento suficiente de como os asfaltenos encontram-se no óleo, se isolados como moléculas, se solvatados pelas moléculas de resinas, se como micelas estabilizadas pelas moléculas de resinas, se como partículas em suspensão, ou ainda se todas estas entidades coexistem. A dificuldade em caracterizar o estado de agregação dos asfaltenos no óleo impossibilita a melhor compreensão de como a evolução dos agregados é influenciada por mudanças de temperatura, pressão e composição até causar a formação de uma fase sólida.

Atualmente, os estudos de deposição dos asfaltenos concentram-se em dois objetivos (medidas preventivas e curativas):

- desenvolvimentos experimentais e teóricos (modelos termodinâmicos e coloidais como função da temperatura, pressão e composição que permitam a determinação do início de precipitação);
- adição de substâncias efetivas em inibir a precipitação dos asfaltenos.

Contudo, as medidas tomadas apresentam-se ainda como um aspecto provisório, e não fornecem uma solução eficaz para o problema da precipitação e formação de depósitos asfaltênicos. Em particular, estas medidas permanecem restritas aos óleos originalmente estudados e sua expansão para óleos de diferentes origens não apresentaram os mesmos resultados e reprodutibilidade. Os modelos atuais para a descrição da precipitação dos asfaltenos como função das propriedades termodinâmicas baseiam-se em fracas evidências da natureza destes agregados no óleo. Tais concepções podem não corresponder a verdadeira natureza dos agregados em óleos e restringir a formulação de modelos mais eficazes.

Os aditivos (produtos comerciais adicionados ao óleo com a finalidade de evitar/minimizar os efeitos da precipitação dos asfaltenos ou remover depósitos já formados) são desenvolvidos industrialmente na ausência de critérios científicos, por exemplo, através de métodos de tentativa-e-erro. Comercialmente são vendidos e rotulados como formulações mágicas para o tratamento de depósitos de diversas origens, permanecendo, entretanto, seu conteúdo químico como segredo industrial. Verifica-se que os aditivos desenvolvidos dessa forma podem até ser eficazes em inibir a precipitação de asfaltenos para um determinado óleo, contudo, mostram-se totalmente ineficazes quando aplicados em óleos de origens diferentes. Para o desenvolvimento de aditivos efetivos a óleos de diferentes origens para esta medida pragmática e emergencial são necessários métodos científicos básicos e fundamentais.

Tanto para o estudo da agregação dos asfaltenos no óleo como para o desenvolvimento de aditivos, uma das maiores barreiras encontradas é a natureza complexa dos asfaltenos e do próprio óleo cru. Avaliar o comportamento dos asfaltenos isoladamente no petróleo não é viável; uma alternativa utilizada é isolar os asfaltenos do óleo e estudar seu comportamento em solvente modelo.

Presume-se que o processo de floculação dos asfaltenos no óleo seja substancialmente distinto de um possível processo de floculação observado em sistemas modelo. Para uma melhor compreensão do mecanismo de estabilização dos asfaltenos em óleo é essencial o uso de sistemas simples e melhor caracterizados (Anisimov *et al.* 1995).

Recentemente o comportamento dos asfaltenos nas etapas iniciais de agregação em solventes aromáticos foi investigado através de medidas de tensão superficial/interfacial e medidas de titulação calorimétrica (Andersen e Birdi, 1991; Loh *et al.* 1999; Mohamed *et al.* 1999) e associado a dados experimentais anteriores obtidos através de espalhamento de raios-X em baixo ângulo (SAXS), espalhamento de nêutrons em baixo ângulo (SANS) e medidas de viscosidade cinemática um mecanismo foi proposto para avaliar o crescimento dos agregados com o aumento da concentração dos asfaltenos em solventes aromáticos:

monômeros (asfaltenos em solução)->micelização->floculação->precipitação

De acordo com este mecanismo, assume-se que os asfaltenos em solventes aromáticos, a baixas concentrações, encontram-se totalmente dissociados. Um primeiro agregado chamado de micela é formado pela auto-associação de moléculas de asfaltenos em função do aumento da sua concentração em solução. O aumento contínuo da concentração dos asfaltenos conduz ao início da floculação, que representa a saída destes agregados da solução e em seguida à precipitação, que representa a formação de um agregado maior e que pode ser observado, por exemplo, utilizando microscopia ótica.

Os poucos estudos relatados não foram suficientes para caracterizar completamente o comportamento dos asfaltenos nas suas etapas de associação em solventes aromáticos. Andersen e Birdi (1991) salientaram que os trabalhos sobre agregação dos asfaltenos, tanto em óleo como em solventes aromáticos, em geral, têm sido realizados em concentrações em que já existem agregados em soluções, e mais informações devem ser projetadas para concentrações menores, em que se inicia o primeiro processo de agregação dos asfaltenos.

Ocorre ainda uma conjectura considerável sobre a verdadeira natureza destes agregados, por exemplo, se são formados de material homogêneo ou heterogêneo (asfaltenos associados a outras macromoléculas do petróleo). Dúvidas persistem sobre a determinação desta primeira associação para os diversos tipos de asfaltenos e de como correlacionar o comportamento de micelas em solventes orgânicos com possíveis micelas no óleo. A natureza complexa do petróleo pode conduzir à ocorrência de agregados diferentes, de diversas naturezas e tamanhos (Andersen e Speight, 1993). Além do efeito da concentração sobre à agregação dos asfaltenos deve ser avaliado também o efeito da temperatura. Não se encontraram na literatura dados disponíveis referentes ao efeito da temperatura sobre a agregação dos asfaltenos em solventes aromáticos e este estudo é de extrema importância para avaliar a natureza do processo.

Portanto, a necessidade de um estudo sistemático da agregação dos asfaltenos em solventes aromáticos e em baixas concentrações baseia-se na carência de informações conclusivas sobre o fenômeno de auto-associação dos asfaltenos.

Estas informações são fundamentais para uma melhor descrição do comportamento dos asfaltenos em solução, como interações mútuas entre resinas e asfaltenos, formação de agregados mistos, se o processo independe da natureza dos solventes e avaliação dos fatores que propiciam sua agregação em solvente modelo e no óleo cru. Conseqüentemente, estabelecer medidas adequadas a cada situação em particular e que objetivam limitar as condições que favorecem o crescimento e precipitação dos asfaltenos em condições de campo e contribuir para o desenvolvimento de modelos termodinâmicos mais apropriados.

A análise composicional de amostras de óleos de diversos campos de grande importância no cenário brasileiro na produção de petróleo revelou a presença significativa de asfaltenos (Martinez *et al.*, 1989). Informações obtidas de alguns campos brasileiros em produção representando cerca de 32% em volume de todo o petróleo brasileiro (Martins *et al.*, 1989) têm indicado um declínio significativo na produção de óleo e que foi associado à presença dos asfaltenos. Na época, estes dados motivaram a implementação de pesquisas buscando o desenvolvimento de uma metodologia de produção para evitar as condições de precipitação dos asfaltenos e garantir o escoamento de petróleos durante as operações de produção, transporte e refino. As etapas desenvolvidas consistiram de análises físicoquímicas das amostras de óleo e da rocha reservatório. Estes trabalhos permitiram o conhecimento de algumas das propriedades dos asfaltenos nestes óleos e, a princípio, o desenvolvimento de modelos para a previsão das condições sob as quais a precipitação irá ocorrer (Moreira, 1993; Moreira e Mohamed, 1994 a,b,c,d; Navaes, 1996; Teixeira, 1998).

Nesta Tese foi proposto estudar as etapas iniciais do processo de agregação dos asfaltenos de petróleos brasileiros em solventes aromáticos, a fim de identificar e avaliar parâmetros importantes relacionados ao comportamento destes asfaltenos em solução e, dessa forma, melhor fundamentar os modelos utilizados para a descrição da sua precipitação em condições de reservatório e durante o processamento, transporte e estocagem do óleo.

Por outro lado, o desenvolvimento e a identificação de aditivos que possam inibir a floculação, manter partículas dispersas ou solubilizar depósitos é de grande importância prática no dia-a-dia da indústria petrolífera, de forma a ministrar medidas preventivas e curativas para o potencial problema da deposição dos asfaltenos em campos brasileiros e mundiais. Pretende-se também testar, propor e indicar alternativas para o desenvolvimento de novos inibidores e dispersantes.

Uma pesquisa que busque a caracterização da agregação de asfaltenos em petróleos brasileiros é de grande importância para auxiliar na resolução de problemas devido a

formação de depósitos nestes campos, e também, de grande interesse para a indústria petrolífera nacional.

Neste trabalho, realiza-se o levantamento experimental de subsídios que permitam um melhor conhecimento do comportamento associativo de asfaltenos oriundos de petróleos brasileiros. Pretende-se caracterizar o fenômeno de micelização como uma etapa característica do crescimento dos agregados em solventes modelos. Alguns efeitos importantes serão avaliados, como o aumento da concentração dos asfaltenos, efeito de resinas, efeito da temperatura, crescimento dos agregados e diferenças de natureza agregativa entre asfaltenos distintos. Subsídios experimentais também serão levantados com o objetivo de identificar e desenvolver aditivos capazes de inibir a precipitação dos asfaltenos em óleos brasileiros. Será avaliada também a relação entre a estrutura química dos aditivos e sua capacidade de retardar a precipitação, e o efeito destes mesmos aditivos na solubilização de depósitos asfaltênicos. É realizado, ainda, um estudo introdutório sobre emulsões de fluidos de petróleo, em que são levantados subsídios experimentais que permitem avaliar a capacidade dos asfaltenos em formar e estabilizar emulsões de petróleo, variando a natureza da fase aquosa e da fase oleosa.

Para a execução deste trabalho, utilizaram-se amostras de óleos oriundos do Campo de Marlim, Bacia de Campos/RJ, que constitui atualmente o mais importante campo brasileiro em produção. Foram utilizados dois asfaltenos extraídos do óleo do Campo de Marlim por extração com solvente, os insolúveis em heptano (C7I) e os insolúveis em pentano (C5I).

O texto desta Tese de Doutorado foi dividido em sete capítulos, cobrindo três aspectos principais: um primeiro em que se buscou a caracterização do comportamento associativo de asfaltenos através de sua atividade superficial em solventes aromáticos; um segundo aspecto direcionado ao desenvolvimento de inibidores e dispersantes necessários em situações críticas como medidas preventivas e curativas da precipitação dos asfaltenos no óleo e um terceiro em que se trata de um estudo preliminar da influência dos asfaltenos na formação e estabilização de emulsões A/O. Cada Capítulo foi construído independentemente, contendo uma introdução, parte experimental, resultados e discussões, e conclusões, com exceção dos Capítulos 1 e 2 que compreendem a introdução geral e revisão da literatura. Entre os capítulos, quando necessário, fez-se referências a resultados

em comum, citando a seção de um outro capítulo. As Referências Bibliográficas foram colocadas ao final e pertencem a toda Tese de Doutorado.

Os capítulos foram dispostos da seguinte forma:

- o Capítulo 2 compreende uma revisão da literatura em que são abordadas as principais características dos asfaltenos e resinas, tais como o conceito, natureza polidispersa, microestrutura e macroestrutura. Estas características são de grande importância na compreensão dos textos relacionados aos asfaltenos e para a interpretação dos resultados apresentados nesta Tese de Doutorado. Importantes, ainda, para correlacionar os resultados obtidos nesta pesquisa com resultados obtidos de asfaltenos de diferentes origens;
- no Capítulo 3 apresentam-se os resultados da caracterização química dos asfaltenos utilizados nesta pesquisa. A caracterização é necessária para a descrição e representação destes sistemas. As técnicas analíticas empregadas foram à análise elementar, a ressonância magnética nuclear e a cromatografia de camada delgada (TLC-FID, através do método SARA). Estes experimentos foram realizados no CENPES (Centro de Pesquisa da Petrobrás/Rio de Janeiro). A massa molar dos asfaltenos constitui também um parâmetro da caracterização dos asfaltenos e, portanto, pertenceria a este Capítulo. Preferiu-se, entretanto, levar a discussão dos resultados de massa molar para o Capítulo 5 juntamente com o estudo de agregação de asfaltenos, pois ambos os estudos, foram realizados utilizando a mesma técnica analítica, a osmometria de pressão de vapor;
 - no Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos através do levantamento de medidas de tensão superficial/interfacial em soluções dos asfaltenos em solventes aromáticos, objetivando o estudo da auto-agregação destes sistemas. Os resultados revelam a formação de micelas asfaltênicas em baixas concentrações nos solventes, tolueno, piridina e nitrobenzeno, resultantes da auto-associação dos asfaltenos e asfaltenos mais resinas. Asfaltenos com maiores teores de resinas apresentaram menor tendência à associação. A avaliação do efeito da temperatura sobre esta primeira agregação revelou o caráter exotérmico desta agregação;

- o Capítulo 5 refere-se ao emprego da técnica de osmometria de pressão de vapor para determinação da massa molar dos asfaltenos e estudo da agregação dos asfaltenos em tolueno. A massa molar revelou diferenças estruturais para os asfaltenos C5I e C7I. Apresentam-se também, neste Capítulo, um estudo sistemático da formação e crescimento dos agregados em tolueno, cujo objetivo foi o de reforçar os resultados de agregação dos asfaltenos obtidos de dados de tensão superficial no Capítulo 4;
- no Capítulo 6 apresenta-se a investigação do efeito de potenciais inibidores e dispersantes. Foram utilizados vários aditivos como uma forma de englobar várias classes de agentes químicos. Surfatante não-iônicos de menor cadeia etoxilada apresentaram melhor performance em inibir a precipitação dos asfaltenos no óleo. O ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA) mostrou-se muito eficaz na dissolução dos asfaltenos em hidrocarbonetos alifáticos, revelando a importância das interações ácido-base no processo de dissolução dos depósitos utilizados nesta pesquisa;
- o Capítulo 7 constitui um estudo em que buscou-se investigar a influência dos asfaltenos C5I e C7I na formação e estabilização de emulsões A/O, devido a suas atividades interfaciais (comprovada através de medidas de tensão superficial/interfacial no Capítulo 4). Neste estudo, avaliou-se a natureza da fase óleo e da fase aquosa. O efeito da atividade interfacial dos asfaltenos, assumido como de grande importância na formação dos agregados em solvente modelo, não se revelou como preponderante na formação e estabilidade das emulsões.

Estudos complementares efetuados em colaboração e pertinentes à pesquisa são apresentados em anexo. Ao final, encontram-se cinco publicações em revistas internacionais efetuadas no decorrer da construção desta Tese de Doutorado.

2 ASPECTOS GERAIS

O petróleo é uma mistura complexa de inúmeras substâncias químicas que se agrupam em diversas frações de acordo com o processo de separação. As maiorias dos óleos cru apresentam uma certa similaridade entre as frações que o constituem. A proporção e o comportamento destes componentes, entretanto, diferem significativamente a depender da geoquímica (natureza do solo, condições de formação e matéria-prima original) do óleo. Assim, têm-se óleos considerados pesados ou leves, conforme a proporção de resíduos nestes óleos seja mais acentuada ou não. Naturalmente as fases sólidas que constituem os depósitos são também misturas de difícil caracterização, variando na sua composição química e mineral e propriedades físicas (Skrifvars *et al.*, 1999). A distinção entre as características do petróleo e de suas frações é de fundamental importância para correlacionar o comportamento entre os diversos tipos de óleos.

Objetiva-se neste Capítulo introduzir alguns conceitos e características relativos às frações pesadas de petróleo, e para tal, realizou-se uma revisão da literatura científica baseada em trabalhos referentes à petróleos de diferentes origens.

A composição química do que se denomina asfaltenos é bastante complexa e variável de acordo com a natureza do petróleo, conforme será verificado no conteúdo deste Capítulo. Asfaltenos são definidos operacionalmente em função da adição de floculantes e, dessa forma, podem ser estes separados em várias sub-frações a depender do floculante utilizado para precipitá-lo. Será mostrada que a diferença entre as frações de asfatenos consistem substancialmente da maior ou menor quantidade de resinas em seu conteúdo.

Vários trabalhos apresentaram uma tentativa de elucidar a estrutura molecular dos asfaltenos e um ponto em comum nos resultados apresentados foi a concordância de estruturas moleculares predominantemente poliaromáticas.

Será mostrado ainda, que partículas de asfaltenos exibem também uma carga superficial e que pode ser associada a presença de heteroátomos em sua estrutura molecular (Kokal *et al.* 1994).

2.1 CONCEITO DE ASFALTENOS E RESINAS

O termo asfaltenos é utilizado para designar macromoléculas do petróleo, de alta massa molar, formadas predominantemente de anéis aromáticos policondensados e cadeias alifáticas laterais, apresentando em menor proporção grupos funcionais ácidos e básicos que contêm heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre. Também ocorre a presença de alguns metais, como vanádio e níquel (Calemma *et al.* 1995). Resinas são moléculas de estruturas semelhantes aos asfaltenos apresentando menores polaridades e massas molares.

Dada à complexidade do óleo cru é melhor conceituar asfaltenos e resinas face à sua insolubilidade em n-alcanos de baixa massa molar. Dessa forma, o Instituto do Petróleo, Londres (UK), no "STANDARD METHODS FOR ANALYSIS AND TESTING OF PETROLEUM AND RELATED PRODUCTS, 1989", e através do procedimento descrito no método IP143/84 (1989) define asfaltenos como um sólido amorfo, de coloração variando entre o marrom escuro a preto, que é precipitado pela adição de um excesso de n-heptano e é solúvel em tolueno ou benzeno à quente.

Resinas consistem de um material claro ou escuro que pode ser segregado pelo fracionamento de óleos desasfaltenizados pela adição de n-propano.

2.2 SEPARAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DOS ASFALTENOS

Asfaltenos podem ser extraídos de óleos crus ou de resíduos finais de uma unidade de destilação a vácuo.

Um procedimento geralmente empregado para isolar os asfaltenos é aplicar o método IP143/84 utilizando n-alcanos distintos. Dessa forma, é possível obter diferentes tipos de frações asfaltênicas a partir de um mesmo óleo, como os asfaltenos insolúveis em propano, n-pentano, n-hexano, n-heptano, etc.

Os asfaltenos comumente relatados na literatura são os precipitados com n-pentano e n-heptano, e designados C5I (insolúveis em pentano) e C7I (insolúveis em heptano) respectivamente (Fig. 2.1). A fração solúvel (óleo desasfaltenizado) é denominada genericamente como maltenos e encontra-se concentrada em resinas. Resinas podem ser separadas dos maltenos oriundo de processos de desasfaltenização, primeiramente pela evaporação do floculante utilizado para precipitar os asfaltenos e, em seguida, pela adição de n-propano para sua precipitação.

De forma semelhante aos asfaltenos, podem ser obtidas resinas dos solúveis em nheptano (C7S) e resinas dos solúveis em n-pentano (C5S). Um esquema do processo de separação dos asfaltenos e resinas é exibido na Fig. 2.1.



Figura 2.1 - Processo de Isolamento dos Asfaltenos e Resinas

A Fig. 2.2 (Mohamed *et al.* 1999) exibe a curva de extração obtida para os asfaltenos oriundos de amostras de petróleo do Campo de Marlim/Bacia de Campos/RJ. Estes são os mesmos asfaltenos utilizados neste trabalho. Os asfaltenos considerados para estudo são extraídos do petróleo a uma proporção de 40 mL do floculante/g de óleo (quantidade necessária para separar todo o asfalteno com o respectivo n-alcano, como mostrado pelo alcance do patamar da curva). Uma melhor descrição do processo de extração dos asfaltenos e em concordância com a norma técnica IP143/84 (1989) é apresentada no Capítulo 3 (Seção 3.3).



Figura 2.2 – Quantidade de asfaltenos precipitado do óleo cru em função da adição de n-pentano e n-heptano (Mohamed *et al.*, 1999)

Na Fig. 2.2 verifica-se que no patamar das curvas (diluição acima de 20 mL do floculante/g de óleo), os asfaltenos precipitados com n-pentano somam 7,0 % em massa, enquanto os asfaltenos precipitados com n-heptano somam 3,0% em massa (Veja também Fig. 2.4). Em concordância com a terminologia utilizada neste trabalho, estes são os asfaltenos C5I (insolúveis em pentano) e os asfaltenos C7I (insolúveis em heptano), respectivamente. As resinas, na forma em que se encontram definidas na literatura, estão contidas nos solúveis, C5S (solúveis do pentano), C7S (solúveis do heptano) e até mesmo na fração C7I.

A diferença entre os asfaltenos C5I e os asfaltenos C7I é atribuída a moléculas de "resinas" contidas nos solúveis C7S, conforme melhor exemplificado no esquema mostrado na Fig. 2.3. Nesta Figura verifica-se que a fração C5I-C7I (insolúveis em n-heptano e solúveis em n-pentano) está contida nos solúveis C7S, sendo consideradas como resinas frente aos asfaltenos C7I e, por sua vez, encontram-se presentes nos asfaltenos C5I, sendo considerada agora como asfaltenos. Esta diferença (entre asfaltenos e resinas) é, portanto, flexível dependendo da solubilidade destas frações em n-alcanos (Mohamed *et al.*, 1999).



Figura 2.3 – Representação esquemática das frações de Asfaltenos, Resinas e Frações Intermediárias (m1 é a massa de asfalteno C7I precipitada com n-heptano e m2 é massa de asfateno C5I precipitada com n-pentano).

A quantidade de asfaltenos precipitada de fluidos de petróleo aumenta com a diminuição da cadeia carbônica do floculante. Este resultado já se encontra estabelecido para asfaltenos obtidos de óleos de diferentes origens (Rassamdana e Sahimi, 1996), e foi revelado também para os asfaltenos utilizados neste trabalho, conforme apresentado na Fig. 2.4 (Ramos *et al.* 1997) que indica o teor de asfaltenos separados do óleo a uma proporção de 40 mL do n-alcano/g de óleo em função da massa molar do floculante. A massa molar dos asfaltenos, entretanto, tem um comportamento contrário, aumentando com o aumento da cadeia do floculante (Vazquez e Mansoori, 2000; Teixeira, 1998). Em resumo, aumentando a cadeia do floculante precipita-se menos asfaltenos, porém, de maior massa molar.

A depender da massa molar dos asfaltenos, a diferença, por exemplo, entre as frações asfaltênicas C5I e C7I, deve-se ao fato de que os asfaltenos C5I são formados de uma maior quantidade de componentes de menor massa molar (resinas) comparado aos

asfaltenos C7I. Este resultado concorda com o maior conteúdo de resinas para estes asfaltenos conforme relatado anteriormente.



Figura 2.4 – Variação da quantidade de asfaltenos contidos no óleo cru em função da massa molar dos floculantes n-pentano, n-heptano e n-decano. A quantidade de floculante adicionada foi de 40 mL/g de óleo (Ramos et al. 1997)

Uma forma de avaliar o comportamento dos asfaltenos com a adição de um floculante é obtida através do parâmetro de solubilidade de Hildebrand (Hildebrand e Scott, 1950). O parâmetro de solubilidade de Hildebrand (Equação 2.1) é definido em função da energia coesiva de uma substância ou material e o seu volume molar.

$$\delta = \left(\frac{\Delta E^{V}}{V_{m}}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(2.1)

De acordo com este parâmetro, duas substâncias quaisquer apresentam maior solubilidade mútua a medida em que o valor numérico de seus respectivos parâmetros de solubilidade se aproximam. Pode-se estabelecer uma relação entre os parâmetros de solubilidade das diversas frações asfaltênicas com os parâmetros de solubilidade dos respectivos floculantes utilizados na precipitação dos asfaltenos. Rogel (1997) apresentou estimativas de parâmetro de solubilidade para vários asfaltenos e resinas em função de alguns parâmetros estruturais determinados experimentalmente, tais como a massa molar, a razão entre número de átomos de hidrogênio e número de átomos de carbono (H/C), a quantidade de heteroátomos (oxigênio, enxofre e nitrogênio) e a aromaticidade (Fa – parâmetro associado ao número de carbonos aromáticos). Frações asfaltênicas com menor massa molar apresentaram menor parâmetro de solubilidade comparados aos de asfaltenos de maior massa molar, revelando a maior estabilidade destas frações. Contudo, os parâmetros de solubilidade para estas misturas complexas dependem também da razão entre moléculas polares e não polares.

2.3 ESTRUTURA MOLECULAR DOS ASFALTENOS E RESINAS

A estrutura química da molécula de asfalteno é objeto de inúmeras pesquisas desde 1930. Contudo, até o momento, não foi completamente elucidada.

Inúmeros trabalhos apresentaram diversas tentativas de determinar a natureza molecular dos asfaltenos. As fórmulas químicas relatadas diferem entre si. No entanto, há uma concordância, quanto aos elementos químicos constituintes, presença de alguns grupos funcionais e predominância de grupos aromáticos policondensados e cadeias alifáticas laterais. Como conseqüência desta concordância qualitativa, uma primeira hipótese levantada sugere que asfaltenos de diferentes origens podem apresentar uma estrutura molecular única, porém, ainda não se conseguiu um procedimento adequado e utilizando um conjunto de técnicas analíticas capazes de representar fielmente a estrutura única da molécula de asfalteno.

Argumentos contrários à hipótese anteriormente levantada baseiam-se na natureza complexa do petróleo e no seu caráter polidisperso (Speight e Moschopedis, 1981; Long, 1981). Dessa forma, as dificuldades relatadas de encontrar uma estrutura única concordante para asfaltenos de diferentes origens, tornam-se inconsistentes com sua proposta e a hipótese mais aceita é a de que não existe uma molécula única. Assume-se que os asfaltenos consistem de uma fração polidispersa formada de moléculas estruturalmente distintas, porém, semelhantes quimicamente. Sendo assim, melhor representados através de parâmetros médios.

Portanto, para os asfaltenos é atualmente aceito que não existe uma definição específica baseada em uma estrutura química definida (Speight *et al.*, 1996). Neste caso, a alta polispersidade dos asfaltenos dificulta sua caracterização, uma vez que é muito difícil através de técnicas analíticas identificar cada constituinte formador dos asfaltenos.

Asfaltenos e resinas são responsáveis pela maior proporções dos componentes polares do petróleo. A polaridade é justificada pela estrutura poliaromática da molécula de asfaltenos, pela presença de heteroátomos como enxofre, nitrogênio e oxigênio e também a presença de alguns metais com vanádio, níquel (Calemma *et al.*, 1995).

Técnicas de Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C, foram utilizadas em várias pesquisas na tentativa de elucidar a molécula de asfalteno (Storm *et al.*, 1994; Del Rio *et al.*, 1995; Strausz *et al.*, 1992). Um melhor conhecimento de sua estrutura química é desejável para permitir estimar propriedades químicas destes componentes durante operações de refino. Um consenso é apresentado quanto à natureza qualitativa de tais moléculas. Em todas as estruturas propostas há concordância da predominância de cadeias aromáticas e alifáticas, como representado, por exemplo, nas Figs. 2.5 a 2.9 em que se exibem algumas estruturas moleculares propostas para asfaltenos e resinas de diferentes origens.

Calemma *et al.* (1995) caracterizaram parâmetros estruturais das moléculas de asfaltenos precipitados com n-heptano para sete óleos de diferentes origens utilizando técnicas espectroscópicas. As diferenças mais importantes relatadas nesta pesquisa foram: proporção de carbonos aromáticos e heteroátomos, comprimento da cadeia alifática lateral e massa molar dos asfaltenos (determinada através de GPC).

Zajac *et al.* (1994) utilizaram técnicas de ressonância magnética nuclear de ¹³C e de ¹H e microscopia de tunelamento (STM) para amostras de asfaltenos do campo de Maya obtidas pela adição de excesso de n-heptano. Os dados de espectroscopia indicam a presença de núcleos aromáticos condensados contendo entre 6 e 9 anéis aromáticos. A observação direta utilizando microscopia de tunelamento concorda com os resultados anteriores de espectroscopia. Uma discreta distribuição dos núcleos aromáticos, com tamanhos entre 30 a 50 Å de diâmetro foi apontada através desta técnica.



Figura 2.5 - Estrutura de uma molécula de asfalteno



Figura 2.6 - Estrutura de uma molécula de asfalteno



Figura 2.7 - Molécula de asfalteno de um óleo da Venezuela (Murgich et al., 1996)



Figura 2.8 - Molécula de resina de um óleo da Venezuela (Murgich et al., 1996)



Figura 2.9 - Molécula de resina de um óleo da Venezuela (Murgich et al., 1996)

2.4 MACROESTRUTURA DOS ASFALTENOS

Muito se tem especulado sobre como asfaltenos encontram-se dispersos no petróleo. A hipótese mais aceita e derivada de diversos trabalhos retrata o óleo como um sistema coloidal contendo os asfaltenos e demais macromoléculas do petróleo.

O estado coloidal dos agregados não é bem conhecido, em parte devido à natureza complexa do petróleo refletindo a capacidade limitada de informações dos sistemas dispersos, como também pela dificuldade em correlacionar comportamentos obtidos de óleos de diferentes origens. Óleos de composições químicas semelhantes podem apresentar históricos de precipitação dos asfaltenos bem diferentes.
Uma primeira proposta (Pfeiffer e Saal, 1939) sugere que asfaltenos estão dispersos formando o núcleo de micelas estabilizadas pela camada de resinas adsorvidas em toda sua superfície. Esta camada teria uma distribuição gradual de aromaticidade, diminuindo do núcleo para a fase contínua (óleo). Dessa forma, os asfaltenos encontram-se formando *clusters* no interior de um agregado, semelhante a uma micela.

Resultados de medidas de difração de raios-X indicaram que *clusters* asfaltênicos podem apresentar-se como pilhas contendo algumas moléculas de asfaltenos, sendo que estas se associam formando micelas e agregados (Yen, 1994).

Sérias restrições são dirigidas a estes modelos, dentre elas, a incapacidade de explicar a completa desestabilização dos asfaltenos no petróleo pela influência das moléculas de resinas. Até o momento, não existem claras evidências de que as resinas sejam responsáveis pela dispersão de asfaltenos no óleo. Estudos realizados aumentando a concentração de resinas (fracionada do próprio óleo em questão) não resultaram em um efeito positivo em retardar a precipitação dos asfaltenos ou dispersar asfaltenos já precipitados (Speight, 1975) colocando em dúvida o seu verdadeiro papel. Outros estudos (Mclean, 1996; Barre *et al.* 1997) têm indicado a razão entre resinas e asfaltenos (R/A) como um fator de estabilidade dos asfaltenos no óleo, entretanto, alguns exemplos de comportamento contrários a esta proposta são encontrados. Amostras de óleos do Campo de Maya na Venezuela, com teores de asfaltenos entre 16-18% não apresentaram problemas de deposição, fato este que foi atribuído à alta concentração de resinas nestes óleos, contudo, amostras de óleo do Campo de Tecoaminoacan no México, com teores de asfaltenos variando entre 1,0-1,5% apresentaram problemas de deposição dos asfaltenos. A relação entre resinas e asfaltenos em ambos os óleos é a mesma.

Em inúmeros trabalhos, são apresentados estudos sobre a macroestrutura dos asfaltenos em diferentes solventes, como, óleo mineral e benzeno (Dwiggins, 1965; Herzog *et al.* 1988), tetraidrofurano, piridina e tolueno (Ho e Briggs, 1982; Ravey *et al.*, 1988), tolueno (Sheu *et al.*, 1992; Storm *et al.*, 1993; Xu *et al.*, 1995) e utilizando técnicas de espalhamento de nêutrons em baixo ângulo - SANS e espalhamento de raios-x em baixo ângulo - SAXS (Storm e Sheu, 1995). Em geral, os resultados têm indicado a presença de agregados com uma alta polidispersidade. A forma dos agregados são melhor modelada supondo primeiramente uma forma esférica; encontram-se também algumas evidências de

forma de discos e elipsóide, e o tamanho médio dos agregados varia com a natureza do asfalteno e do solvente. Mais recentemente Barré *et al.* (1997), avaliaram a estrutura coloidal do petróleo utilizando técnicas de espalhamento de raio-X em baixo ângulo - SAXS e espalhamento de nêutrons em baixo ângulo - SANS e microscopia eletrônica para asfaltenos obtidos de óleos de diferentes origens em solventes orgânicos e no óleo cru. Os resultados indicam uma forte dependência das estruturas com a natureza do asfalteno, alto grau de polidispersidade e geometrias mais complexas do que as relatadas na literatura como discos, modelo de esfera e modelo cilíndrico para a forma dos agregados. Em soluções, os agregados formados mostraram-se heterogêneos em relação ao tamanho.

Uma discussão mais ampla da macroestrutura dos asfaltenos em solventes aromáticos será apresentada no Capítulo 4.

3 CARACTERIZAÇÃO DOS ASFALTENOS

No Capítulo 2 foram apresentados alguns aspectos iniciais relacionados à pesquisa sobre os asfaltenos, e dentre estes, um consenso é assumido de que a natureza química dos asfaltenos e resinas diferem qualitativamente e quantitativamente dependendo da origem do petróleo. Assim, para os asfaltenos e resinas é inviável representá-los, até o momento, através de uma estrutura química única, com massa molar e propriedades físicas definidas. Para sua identificação, faz-se necessário, o emprego de um conjunto de técnicas analíticas com a finalidade de obter parâmetros médios que representem a natureza química dos asfaltenos e resinas.

Na literatura, há basicamente duas propostas para a caracterização dos asfaltenos e resinas. Uma primeira, voltada para modelagem termodinâmica da precipitação de asfaltenos, em que a caracterização fornece parâmetros físico-químicos necessários para os modelos. O único parâmetro utilizado oriundo da caracterização química, sem ajustes, é a massa molar média, o que faz com que as predições não sejam possíveis para as condições distintas das modeladas e que os modelos não sejam representativos para outros sistemas (Teixeira, 1998). Uma segunda proposta para a caracterização dos asfaltenos objetiva estabelecer relações entre o comportamento dos asfaltenos e aspectos químicos estruturais, de forma a efetivar uma melhor compreensão do fenômeno avaliado. Este é o argumento adotado para a caracterização dos asfaltenos utilizados neste trabalho.

Portanto, em nosso caso, a caracterização química dos asfaltenos é de grande importância, para auxiliar na melhor compreensão do comportamento associativo dos asfaltenos em solvente modelo e para correlacionar o comportamento destes asfaltenos com os de diferentes origens.

Neste Capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos com a utilização de algumas técnicas analíticas para a caracterização química dos asfaltenos. As técnicas analíticas selecionadas foram a ressonância magnética nuclear de ¹H (RMN ¹H), análise elementar e cromatografia de camada delgada (TLC-FID / Thin-Layer Chromatography – Flame Ionization Detector) empregando o método SARA (através do qual fracionam-se as amostras de petróleo e as classificam nas sub-frações Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos).

As técnicas analíticas selecionadas tiveram como objetivo identificar a existência de diferenças estruturais entre os asfaltenos C7I e C5I que refletissem no comportamento associativo destes asfaltenos. Com a técnica analítica de osmometria de pressão de vapor (VPO) determinou-se a massa molar dos asfaltenos C5I e C7I. A discussão destes resultados foi colocada no Capítulo 5, juntamente com o estudo da agregação dos asfaltenos utilizando osmometria de pressão de vapor. Através da técnica de RMN ¹H foram obtidos alguns parâmetros estruturais, dentre os quais, os mais importantes para os objetivos deste trabalho foram o número de carbonos aromáticos e o tamanho médio das cadeias laterais. A análise elementar revelou os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos asfaltenos C5I e C7I. A análise de cromatografia de camada delgada (TLC-FID/Thin Layer Chromatography – Flame Ionization Detector) constituiu-se em uma ferramenta importante para separar os asfaltenos em subfrações de acordo com sua aromaticidade. Este conjunto de resultados foram de grande importância para a caracterização destes sistemas e discussão dos resultados avaliados nos próximos capítulos, sobretudo no Capítulo 4, com relação a atividade superficial dos asfaltenos em solventes aromáticos à baixas concentrações.

3.1 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR - ¹H

A técnica de ressonância magnética nuclear (RMN-¹H) consiste em submeter à amostra a um campo magnético e registrar em um espectro os momentos magnéticos dos núcleos dos átomos de interesse. O deslocamento dos momentos magnéticos dos núcleos é função do ambiente químico em que se encontra o respectivo núcleo. A interpretação dos espectros permite identificar grupos funcionais ou uma proporção atômica para cada funcionalidade. Em se tratando de amostras quimicamente heterogêneas os parâmetros obtidos representam o todo da amostra e, portanto fornecem estruturas médias.

Para a caracterização dos asfaltenos, o procedimento inicial foi considerá-los como formados estruturalmente de grupos funcionais hidrocarbônicos. Essa aproximação pode ser realizada sem maiores problemas, pois, carbono e hidrogênio representam mais de 99% em peso, contra heteroátomos e metais na estrutura dos asfaltenos.

O Indice de Deficiência de Hidrogênio (IDH) é o parâmetro inicial a ser calculado e indica o quanto se necessita de moléculas de hidrogênio em uma molécula orgânica

formada apenas de carbono e hidrogênio para se tornar totalmente saturada. A relação é dada pela Equação (3.1).

$$IDH = C - (H/2) + 1$$
 (3.1)

C - número de átomos de carbono da molécula

H-número de átomos de hidrogênio

Heteroátomos podem também ser levados em consideração no cálculo do IDH. Esta hipótese dependerá da porcentagem em peso deste componente na molécula e logicamente depende da valência do heteroátomo. Para o nitrogênio, tem-se:

$$IDH = C - (H/2) + (N/2) + 1$$
(3.2)

A análise elementar (Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio) juntamente com a medida da massa molar fornece subsídios para se chegar à fórmula mínima desses componentes.

O arranjo destes átomos de forma a montar-se a estrutura média destas moléculas é complementado combinando os dados obtidos no espectro de RMN-¹H com relação aos átomos de hidrogênio.

São consideradas para este objetivo 4 combinações possíveis entre átomos de carbono e hidrogênio.

- aromáticos,
- carbonos saturados ligados a anéis aromáticos (carbonos α),
- carbonos em grupos saturados presentes nas cadeias de ramificações iniciadas pelos carbonos α e,
- carbonos em metilas terminais de cadeias.

O número total de carbonos aromáticos (Car) é dado pela Equação (3.3).

$$C_{ar} = C_j + C_{ar-H} + C_{ar-R}$$
(3.3)

Em que C_j representa o número de carbonos em junções de anéis, C_{ar-H} é o número de carbonos em anéis aromáticos ligados a átomos de hidrogênio e finalmente C_{ar-R} é o número de carbonos em anéis aromáticos ligados a ramificações.

O IDH pode ser descrito também pela Equação (3.4), pois, representa o número de ligações duplas mais o número de ciclos (c) presentes.

$$IDH = (C_{ar}/2) + c \tag{3.4}$$

É estabelecida uma relação entre o número de núcleos aromáticos presente em uma molécula (n).

$$C_i = 2(c-n) \tag{3.5}$$

Considerando a existência de dois hidrogênios em cada carbono α tem-se:

$$C_{ar-H} = H_{ar} \tag{3.6}$$

$$C_{ar-H} = H_{\alpha}/2 \tag{3.7}$$

$$C_{ar} = C - [(H_{\alpha} + H_{cadeia})/2] - [(H_{metila}/3)]$$
(3.8)

Combinando-se as relações acima com as equações (3.2) e (3.5), tem-se para C_i:

$$C_j = C - H_{\alpha} - (H_{cadeia}/2) - (H_{metila}/3) - H_{ar}$$
 (3.9)

Dessa forma, pode-se agora expressar o número total de ramificações (r) e o número de ramificações ligando os núcleos (l).

$$\mathbf{r} = \mathbf{H}_{\alpha}/2 \tag{3.10}$$

$$l = (H_{\alpha}/2) - (H_{\text{metila}}/3)$$
(3.11)

Considerando que o número de carbonos neste tipo de ramificação é o dobro do presente nas outras, o tamanho médio das cadeias em ramificações (t) pode ser calculado pela diferença entre o número de carbonos total e o número de carbonos aromáticos divididos pelo número de carbonos α e chega-se finalmente a relação:

$$t = [(H_{\alpha} - H_{cadeia})/2 + (H_{metila}/3)]/(H_{\alpha}/2)$$
(3.12)

3.2 - TLC-FID E ANÁLISE ELEMENTAR

De maneira geral, amostras de asfaltos podem ser separadas em quatro subfrações: Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos. A técnica TLC-FID (cromatografia de camada delgada acoplada a um detector de ionização de chamas) consiste no procedimento analítico quantitativo mais eficaz e de baixo custo aplicado a frações pesadas de petróleo para a determinação de sua composição (Lian *et al.*, 1994).

Com o emprego da técnica analítica TLC-FID objetivou-se, neste trabalho, separar amostras de óleo e demais frações do petróleo através de cromatografia líquida, segundo a capacidade da amostra em eluir diferentemente em solventes distintos. O método empregado foi o SARA, e de acordo com este procedimento, tanto o petróleo como as demais frações pesadas de petróleo são separadas em Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos (Lian *et al.*, 1994; Acevedo *et al.*, 1997, Vazquez e Mansoori, 2000). As amostras de óleo ou demais frações que são separadas através deste método fornecem uma proporção entre asfaltenos e resinas em seu conteúdo, e a maior quantidade de asfaltenos é um indicativo da maior aromaticidade desta amostra (Acevedo *et al.*, 1997).

A análise elementar consiste na queima total das amostras de asfaltenos em altas temperaturas. Os gases efluentes são direcionados a leitos catalíticos e são completamente convertidos em CO₂, N₂ e água. Estes são quantificados através de cromatografia gasosa, obtendo-se, consequentemente, os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

3.3 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de petróleo são oriundas do Campo de Marlim – Bacia de Campos/RJ e foram homogeneizadas, engarrafadas, rotuladas e estocadas em um armário fechado. Cada garrafa contendo a amostra recebeu uma identificação numérica e foi utilizada seqüencialmente no decorrer desta pesquisa.

Os asfaltenos foram separados do petróleo de acordo com a norma IP-143/84 (1989). Segundo este procedimento, os asfaltenos foram precipitados do óleo com uma quantidade de 40 mL de n-heptano ou n-pentano (ambos da Merck com pureza maior que 99%) por grama de óleo. Após a precipitação os sólidos foram lavados com o respectivo floculante durante quatro horas, dissolvidos em tolueno, filtrados e recuperados pela evaporação do tolueno em condições brandas (40°C) e sob vácuo. O frasco contendo os asfaltenos secos foi colocado em uma estufa durante trinta minutos. Os asfaltenos extraídos foram pesados com a finalidade de determinar o teor de asfaltenos no óleo. Os asfaltenos foram chamados insolúveis em pentano (C5I) ou insolúveis em heptano (C7I) de acordo com o floculante utilizado na precipitação.

A Fig. 3.1 é a fotografia da partícula de asfaltenos C7I precipitada com 3,5 mL de nheptano/g de óleo cru. A quantidade de 3,5 mL de n-heptano/g de óleo é próxima à quantidade necessária para o início de precipitação destes asfaltenos (3,1 mL de nheptano/g de óleo - ver Curva de Extração, Fig. 2.2) e bem menor que os 40mL n-heptano/g de óleo que é a diluição utilizada para isolar os asfaltenos como descrito na norma IP-143/84(1989).

Para extração da fração intermediária, ou seja, insolúveis em pentano e solúveis em heptano (C5I - C7I) segue-se inicialmente o processo para a extração da fração C5I. Após a obtenção dos asfaltenos insolúveis em pentano (C5I) o mesmo é refluxado com excesso de n-heptano, a fração solúvel em n-heptano é recuperada após evaporação do solvente como descrito anteriormente.

A técnica TLC-FID foi utilizada, neste trabalho, para fracionar os asfaltenos em saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. Este experimento foi realizado no CENPES/PETROBRAS/RJ. Para tal, utilizou-se uma grade com colunas de 50 cm de comprimento composta de um material adsorvente de sílica e alumina. O equipamento utilizado consiste de uma bomba de injeção de fluido da Waters modelo PREP 3000, com controlador automático de fluxo, um detetor de índice de refração, um detetor de UV (Varian) e um registrador ECB, modelo RB-102. As fases móveis são compostas de n-hexano, diclorometano, metanol e tolueno, todos com grau de pureza cromatográfico.



Figura 3.1 – Fotografia de partículas de asfaltenos C7I precipitada com 3,5 mL de n-heptano/g de óleo cru. Aumentada 1000 vezes.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ¹H foram obtidos em um espectrômetro FT-NMR, modelo VXR-300 da Varian, operando na freqüência de 300 MHz. As amostras foram analisadas em solução de 5% de clorofórmio deuterado (CDCl₃) à temperatura ambiente.

3.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.6.1 Resultados de Caracterização Através de Cromatografia Líquida (TLC-FID) pelo Método SARA

A determinação dos teores de Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos foi realizada para quatro amostras distintas: óleo cru, asfaltenos C5I, asfaltenos C7I e a fração intermediária C5I-C7I, com pelo menos três determinações para cada amostra. Os valores médios obtidos encontram-se na Tabela 3.1 e significa a quantidade (percentagem em peso) de cada constituinte. A fração C5I-C7I consiste do material solúvel quando se adiciona um excesso de n-heptano na fração C5I. Os cromatogramas encontram-se em anexo (Anexo III).

De forma geral asfaltenos e resinas consistem em uma distribuição contínua de compostos de diferentes aromaticidades e polaridades nas frações asfaltênicas. Os asfaltenos obtidos pelo método SARA (Tabela 3.1) representam a fração mais aromática e eluída por tolueno.

Uma observação pertinente aos resultados obtidos através da técnica SARA é que estes asfaltenos são diferentes dos asfaltenos obtidos através do método IP 143/84 (1989). Entende-se que o procedimento SARA fraciona os asfaltenos separados pelo método IP 143/84 (1989) em subfrações. Dessa forma, através do método SARA quando aplicado a uma amostra de óleo cru, identificou-se uma quantidade 18% em peso de asfaltenos, em comparação com as quantidades de 7,0% e 3,0% para os asfaltenos C5I e C7I respectivamente, obtidas pelo método IP 143/84.

A fração C7I analisada pelo método SARA apresentou uma predominância de asfaltenos em seu conteúdo (97%), revelando uma semelhança química maior entre os asfaltenos obtidos pelo método IP 143/84 com heptano e os asfaltenos obtidos do óleo cru através do método SARA, para a mesma amostra de óleo de Marlim (amostra utilizada neste estudo). Ao contrário, a fração C5I analisada através do método SARA apresentou um teor de resinas maior que asfaltenos, revelando ser esta fração bem distinta dos asfaltenos obtidos pelo método SARA. Este resultado indica ainda, que dependendo do método utilizado para separar os asfaltenos do óleo, pode ser impossível estabelecer

parâmetros comparativos para os asfaltenos pelo fato de estarem representando amostras diferentes.

Tabela 3.1 – Teor de Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos no Óleo Cru, asfaltenos C5I, C7I e C5I-C7I obtidos pelo método SARA. Fases móveis: n-hexano, diclorometano, metanol e tolueno. Os resultados obtidos representam uma média de pelo menos três experimentos independentes. Cromatrogramas no Anexo III.

Teor(%)	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos		
Amostra	-					
Óleo	18	33	31	18		
C5I	-	-	54	46		
C7I	-	-	3	97		
C5I-C7I	4,7	24	60	12		

A análise da fração C5I e C7I exibiu teores apenas de asfaltenos e resinas e uma banda mais alargada (asfaltenos + resinas) foi observada nos cromatogramas dos asfaltenos C5I (cromatogramas em anexo), neste caso, foi realizado uma estimativa para o cálculo do teor de resinas e asfaltenos nesta amostra.

Os asfaltenos C7I apresentaram uma menor proporção de resinas comparada aos asfaltenos C5I. Este resultado indica que os asfaltenos C7I são formados de grupos mais aromáticos comparados aos C5I. A aromaticidade, neste caso, está associada à maior afinidade química destas frações pelo tolueno (maior capacidade de eluição). Este resultado concorda com o valor maior de massa molar dos asfaltenos C7I obtido através da osmometria de pressão de vapor (Tabela 3.2.) considerando-se que o tamanho pode estar estruturalmente relacionado à aromaticidade dos asfaltenos. Esta tendência encontra-se em concordância com o trabalho de Fuhr *et al.* (1991), em que a aromaticidade determinada de medidas de RMN ¹³C aumenta com o aumento da cadeia carbônica dos n-alcanos utilizados para precipitar os asfaltenos e também com os resultados obtidos de RMN ¹H neste trabalho, que caracterizaram um maior número de carbonos aromáticos para os asfaltenos C7I.

Depois de separada, a fração intermediária (C5I-C7I) apresentou teores de saturados e aromáticos que não foram detectados quando se utilizou somente os asfaltenos C7I ou C5I. Este resultado, em princípio, foi bastante intrigante. Uma possível explicação pode ser atribuída à alta concentração de asfaltenos e resinas das frações C5I e C7I resultando proporcionalmente em valores relativamente baixos de saturados e aromáticos, ou também pelo fato das amostras de C5I e C7I na concentração utilizada apresentarem algum processo agregativo e estas frações menores estarem adsorvidas e eluirem junto com os agregados.

Observa-se ainda que a fração intermediária (C5I-C7I) apresenta um maior teor de resinas indicando que de fato os asfaltenos C5I são formados proporcionalmente de uma maior quantidade de resinas que os asfaltenos C7I.

3.6.2 Resultados Obtidos Através de Análise Elementar e Ressonância Magnética Nuclear-¹H

Na Tabela 3.2 apresentam-se os valores de massa molar dos asfaltenos, obtidos através de osmometria de pressão de vapor (discutido no Capítulo 5) e os resultados da análise elementar para os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio. Os parâmetros apresentados na Tabela 3.3 fornecem subsídios juntamente com os espectros de ressonância magnética nuclear (os espectros encontram-se em anexo) para o cálculo dos demais parâmetros, de acordo com o conjunto de equações (3.1) a (3.12) e são apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.2 – Massa Molar (M) e Teor de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio para os Asfaltenos C5I e C7I. Dados de Entrada para o Cálculo dos Parâmetros Obtidos de RMN-¹H. (C – carbono, H – hidrogênio e N – nitrogênio, expresso em número de átomos)

Asfaltenos	M (g/mol) [*]	С	H	N	%С	%H
C5I	3250	225	240	3,5	83,1	0,1
C7I	5430	397	417	3,5	87,8	0,1

* Ver determinação da massa molar dos asfaltenos C5I e C7I no Capítulo 5

Tabela 3.3 - Parâmetros Obtidos de Ressonância Magnética Nuclear (expressos em número de átomos).

Asfaltenos	Har	Hα	H _{cad}	H _{met}	Car	Cj	c	n	r	1	t
C5I	25	34	140	41	124	82	46	4,4	17	3	6
C7I	36	51	245	85	221	159	81	1,4	26	0	7

Da Tabela 3.3:

Har-hidrogênio aromático;

 H_{α} - hidrogênio ligado ao carbono saturado (carbono alfa - C_{α}) que se encontra ligado ao anel aromático;

 H_{cad} – hidrogênio de cadeia que se encontra ligado ao carbono na cadeia iniciada pelos $C_{\alpha;}$

H_{met}-hidrogênio metilas terminais de cadeia;

Car-carbonos aromáticos;

C_i – carbonos de junção entre anéis aromáticos;

c - número de ciclos aromáticos;

n - número de núcleos aromáticos;

r - número de ramificações;

1 - número de ramificações ligado a núcleos aromáticos;

t-tamanho médio das cadeias laterais.

A análise elementar forneceu praticamente as mesmas proporções nos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio para ambas amostras C5I e C7I (Tabela 3.2). Resultados semelhantes foram obtidos para os demais parâmetros resultantes da técnica de ressonância magnética nuclear-H (Tabela 3.3). Juntamente com a massa molar dos asfaltenos os resultados indicam que a diferença entre asfaltenos C5I e C7I reflete-se apenas nos tamanhos destas moléculas. Dessa forma é esperada uma maior aromaticidade para os asfaltenos C7I uma vez que possui um número maior de carbonos aromáticos e também uma maior porcentagem de aromáticos como foi determinado através do método SARA.

Propriedades surfatantes são refletidas pelo balanço entre partes liofílicas e liofóbicas dentro de uma molécula. Dessa forma, procurou-se estruturalmente dentro das moléculas de asfaltenos, estabelecer parâmetros médios que pudessem indicar o comportamento surfatante dos asfaltenos C5I e C7I nos solventes, tolueno, piridina e nitrobenzeno. O parâmetro médio da cadeia lateral (t) a princípio é um bom indicativo, pois expressa o ambiente apolar em torno da molécula contra o ambiente polar dado pelo parâmetro número de carbonos aromáticos (C_{ar}). O termo polar, neste caso, é uma referência ao núcleo aromático dos asfaltenos, assim como apolar refere-se às cadeias

alifáticas. Estes termos, utilizados desta maneira, são usuais na literatura relacionada aos asfaltenos.

O parâmetro tamanho médio da cadeia lateral (t) não é muito diferente em ambas amostras, entretanto, de dados de osmometria de pressão de vapor verificou-se que a massa molar dos C5I é menor que C7I. Este resultado torna o tamanho médio das cadeias laterais mais significativo na molécula de menor massa molar.

Constatou-se pela análise SARA, que C5I e C7I são caracteristicamente distintos em termos de aromaticidade. Tal comportamento sugere que a polaridade dos núcleos em relação ao ambiente apolar das cadeias laterais não seja um parâmetro indicativo de propriedades surfatantes ou a polaridade esteja sendo estabelecida através de outros elementos químicos (heteroátomos e metais) que necessitam de análise mais específicas. Estes resultados, conjuntamente com os resultados de concentração micelar crítica, serão discutidos com maior profundidade no Capítulo 4.

3.7 – CONCLUSÕES

Asfaltenos foram separados de amostras de óleo do Campo de Marlim/Bacia de Campos/RJ através da metodologia IP143/84 (1989) em insolúveis em heptano (C7I) e insolúveis em pentano (C5I), e representam 3,0 e 7,0 % em peso, respectivamente. Asfaltenos separados pelo método SARA representam 18% em peso.

Asfaltenos foram caracterizados através das técnicas analíticas: cromatrografia de camada delgada (SARA), ressonância magnética nuclear-¹H e análise elementar. Os principais parâmetros avaliados foram a aromaticidade, o tamanho médio das cadeias laterais e o número de carbonos aromáticos. As principais conclusões foram:

- a análise elementar caracterizou proporções bastante semelhantes de carbono, hidrogênio e nitrogênio em ambas as amostras C5I e C7I;

- a análise cromatográfica TLC-FID, caracterizou as frações C7I e C5I como apresentando somente teores de resinas e asfaltenos. Asfaltenos C7I, de acordo com esta técnica analítica, apresenta uma aromaticidade maior do que os asfaltenos C5I;

 o parâmetro tamanho médio das cadeias laterais determinados através de ressonância magnética nuclear-¹H para os asfaltenos C5I e C7I são semelhantes, não evidenciando características que possam refletir um diferente comportamento surfatante em soluções, a depender destes parâmetros.

4 MICELIZAÇÃO DOS ASFALTENOS

Neste Capítulo, a agregação dos asfaltenos em solventes aromáticos à baixas concentrações foi investigada através de medidas de tensão superficial e interfacial. O objetivo foi avaliar o comportamento associativo dos asfaltenos em solventes aromáticos. Para tal, utilizaram-se dois asfaltenos, os C5I (insolúveis em pentano) e os C7I (insolúveis em heptano), nos solventes, tolueno, piridina e nitrobenzeno e utilizou-se o método do anel de Du Noüy em tensiômetro automático. Os experimentos foram conduzidos inicialmente a 25 °C e os resultados obtidos indicaram a existência de um primeiro processo de agregação a baixas concentrações, e que foi interpretado como uma concentração micelar crítica (c.m.c.) para os asfaltenos C5I e C7I nos solventes, tolueno, piridina e nitrobenzeno, semelhantemente ao comportamento de surfatantes clássicos em soluções aquosas.

A tendência à associação para asfaltenos e resinas foi avaliada através da análise dos resultados das tendências dos dois asfaltenos, os C5I e os C7I. Foi avaliado também o efeito da temperatura sobre a agregação dos asfaltenos, para subsidiar as conclusões sobre a natureza desta tendência de associação.

Áreas moleculares médias dos asfaltenos adsorvidos nas diferentes interfaces foram estimadas de dados de tensão superficial em concentrações abaixo da concentração micelar crítica e aplicando a Equação de Gibbs de excesso na superfície.

Encontram-se também, neste Capítulo, estudos complementares efetuados em colaboração e empregando as técnicas de viscosimetria e a espectrometria de impedância para avaliar o processo de agregação dos asfaltenos C7I e C5I em tolueno. O propósito destes estudos foi confirmar processos agregativos tanto nas concentrações nas proximidades da concentração micelar crítica determinada por tensiometria como em concentrações maiores.

Os resultados obtidos são de grande importância para a completa caracterização de um processo de agregação de asfaltenos em solventes aromáticos a baixas concentrações.

4.1 - AGREGAÇÃO DE ASFALTENOS

Nota: alguns termos utilizados na literatura específica relacionada à agregação dos asfaltenos em ciência e tecnologia do petróleo podem assumir várias conotações. É o caso, por exemplo, dos termos "micela" e "floculação" que serão aplicados com freqüência neste texto e, portanto, esclarecimentos são necessários. O termo micela é utilizado para definir agregados termodinâmicos reversíveis que se encontram em equilíbrio dinâmico em solução com os monômeros que os constituem, apresentando forma e número de agregação bem definidos. Nos estudos relacionados à agregação dos asfaltenos, o termo micela será utilizado para definir agregados formados em solventes aromáticos pela auto-associação de asfaltenos, e em óleos, o termo micelas foi utilizado para descrever um agregado em suspensão formado por partículas de asfaltenos e estabilizados pelas moléculas de resinas. Floculação refere-se ao fenômeno de agregação de asfaltenos devido à adição de um floculante (n-alcano) e está associado a um crescimento fractal, sendo esta uma etapa anterior a precipitação. Floculação, contudo, também é utilizado para definir o início de formação de partículas em suspensão, devido ao aumento da concentração de asfaltenos em solventes aromáticos.

Um primeiro modelo de micelas asfaltênicas em óleo foi proposto pelos pesquisadores Pfeiffer e Saal, em 1939. De acordo com este modelo, os asfaltenos no óleo formam uma dispersão coloidal estabilizada pela presença de outras macromoléculas contidas no petróleo, mais especificamente, os autores sugerem que os asfaltenos encontram-se peptizados pela fração não-asfaltênica (resinas) formando uma "micela". Peptização, neste caso, é um fenômeno caracterizado pela adsorção de moléculas de resinas sobre o agregado e que conduz a formação de um agregado mais estável. O sistema se mantém em equilíbrio devido à estabilização estérica entre as micelas. Ainda, segundo esta proposta, a deposição ocorre pela transferência das resinas para fase óleo, causando a conseqüente coalescência das partículas de asfaltenos (Figura 4.0). Este modelo originou-se da interpretação de dados reológicos e de ultracentrifugação do óleo.



Figura 4.0 Ilustração do processo de floculação dos asfaltenos segundo modelo de Pfeiffer e Saal. (a) partícula de asfalteno estabilizada pelas moléculas de resinas; (b) transferência de resinas da superfície da partícula para o óleo e que ocorre devido a mudança de composição, alteração na temperatura ou pressão; (c) aproximação das partículas de asfaltenos devido não mais possuírem a camada de resinas e (d) agregação entre as partículas e formação de um agregado maior que sai da solução (floculação).

A micela de Pfeiffer e Saal (1939) assemelha-se à uma dispersão e, ainda hoje, é utilizada para explicar alguns fenômenos, como, por exemplo, assumindo que o comportamento de algumas moléculas na estabilização (inibidores de precipitação) de asfaltenos é semelhante às moléculas de resinas na estabilização de partículas de asfaltenos no óleo.

Existe uma grande dificuldade em correlacionar o comportamento dos asfaltenos para óleos de diferentes origens, esta dificuldade é atribuída à natureza complexa do óleo e devido os asfaltenos serem uma mistura multicomponente de difícil caracterização. Uma alternativa é isolar os asfaltenos do óleo e avaliar seu comportamento em sistemas melhor caracterizados (Anisimov *et al.*, 1995).

Dwiggins (1965) investigou a ocorrência de colóides para óleos de diferentes origens e em soluções do óleo em diversos solventes, a temperatura ambiente, através de medidas de espalhamento de raios-X em baixo ângulo. Observou-se a presença de agregados coloidais em todas as amostras e raios de giração desde 31Å para uma amostra de óleo do Campo Bachaquero na Venezuela até aproximadamente 69Å em amostras de

óleo do Campo de Rhodes em Kansas/Estados Unidos da América. Verificou-se uma forte dependência do raio de giração dos agregados com a natureza dos solventes avaliados.

Mais recentemente, na década de 80 e no início da década de 90, algumas pesquisas investigaram a auto-associação de asfaltenos de diferentes origens em solventes modelos e a baixas concentrações. Ho e Briggs (1982) determinaram o tamanho e forma de agregados asfaltênicos em solução de piridina. Os sistemas estudados apresentaram um alto grau de polidispersidade encontrando micelas esféricas com 22-38Å de diâmetro, e com diâmetros de 38-80Å correspondente a aproximadamente 10% da população dos agregados e, bem menos freqüentes micelas de 130-150Å de diâmetro. Constatou-se que o tamanho dos agregados maiores tem uma forte dependência com a agitação ultrassônica. Baseado nestes resultados propôs-se um mecanismo para o crescimento dos agregados asfaltênicos em solução em que monômeros (com unidades na faixa de 15-20Å) se associam através de pontes de hidrogênio e interações π - π formando micelas de 22-38Å. Estas micelas correspondem a unidades básicas e se associam entre si através de interações de London e Van der Waals formando micelas maiores até que ocorra a floculação devido à formação de uma supermicela de tamanho maior que 220Å.

Storm *et al.* (1992) caracterizaram micelas asfaltênicas em soluções de tolueno utilizando espalhamento de raios-X em baixo ângulo como ferramenta, e os resultados obtidos indicaram também um alto grau de polidispersidade com relação ao tamanho dos agregados.

Xu *et al.* (1995) utilizaram uma metodologia semelhante à de Ho e Briggs (1982), mostraram a presença de micelas asfaltênicas em tolueno com um raio médio de 33Å.

Espinat *et al.* (1993) utilizaram técnicas de espalhamento de raios-X em baixo ângulo e espalhamento de nêutrons em baixo ângulo para investigar suspensões de resinas e asfaltenos em soluções de tetraidrofurano. Os resultados indicaram a presença de agregados em solução e evidenciaram uma dependência da solubilidade dos asfaltenos com a temperatura em que o aumento da temperatura provocou uma maior dissociação dos agregados.

Os trabalhos relatados até o momento, e relacionados ao comportamento associativo dos asfaltenos em solventes orgânicos, limitaram-se a determinar as ocorrências, tamanhos e possíveis formas dos agregados. Nestas abordagens não há referências de como estes agregados se formam, por exemplo, pela influência da concentração e/ou da temperatura. Além disso, estes trabalhos foram realizados considerando óleos de diferentes origens e os resultados apresentados podem não corresponder a mesma etapa de agregação dos asfaltenos.

Recentemente, um modelo foi proposto baseado em algumas evidências na literatura (Lian et al. 1994; Andersen e Birdi, 1991; Mohamed et al. 1999, Loh et al. 1999), e sugere que a formação dos precipitados em solventes orgânicos ocorre segundo uma seqüência de etapas características em função do crescimento dos agregados (aumento do número e/ou tamanho de agregados asfaltênicos). De acordo com esta proposta, assume-se que moléculas de asfaltenos a baixas concentrações encontram-se predominantemente na forma de monômeros e, à medida que a concentração destes monômeros aumenta no meio, ocorre a formação de um primeiro agregado pela auto-associação de moléculas de asfaltenos, que é chamado de micela pela semelhança destes resultados com o comportamento observado para surfatantes clássicos. Micelas interagem entre si para formar flocos que permanecem em suspensão. A coalescência dos flocos forma agregados maiores que precipitam e depositam. Este mecanismo, entretanto, não se encontra totalmente estabelecido, em particular, se esta sequência de etapas na formação dos agregados ocorre para um mesmo asfalteno. A ocorrência destas etapas no óleo, entretanto, é sujeita a especulações, em que a principal seria que asfaltenos já se encontram formando colóides e que a natureza destes colóides seja heterogênea e não homogênea como sugere este mecanismo quando aplicado a solvente modelo.

Tendências recentes observadas em alguns trabalhos têm apontado para a investigação da natureza coloidal das frações asfaltênicas buscando melhor caracterizar a etapa de micelização dos asfaltenos em solventes aromáticos. As técnicas aplicadas foram a titulação calorimétrica e tensiometria.

Surfatantes naturais do petróleo estão presentes em uma larga faixa de composição do óleo, e dentre os inúmeros componentes, aos asfaltenos são atribuídas a maior atividade superficial o que tem justificado o uso de medidas de tensão superficial/interfacial para determinação de concentrações micelares críticas. Sheu *et al.* 1992a, 1992b e 1996, verificaram que a atividade interfacial é atribuída a moléculas de asfaltenos.

A técnica de tensiometria é uma das mais aplicadas na determinação de concentração micelar crítica de surfatantes clássicos em sistemas aquosos. Esta técnica baseia-se na observação da interface líquido-ar ou líquido-liquido e assume que mudanças na tensão superficial/interfacial do sistema podem refletir um fenômeno de agregação no seio da solução. É bem conhecido na literatura que moléculas anfifilicas clássicas em soluções aquosas, por exemplo, concentram-se preferencialmente na superfície e a adsorção destas moléculas com o aumento da concentração ocorre até que se estabeleça um equilíbrio em que as quantidades a mais de surfatantes adicionados à solução, após completa adsorção da superfície, formam agregados no seio da solução de maneira a minimizar a energia livre do sistema. O agregado formado é denominado micela e a concentração em que se inicia o processo de agregação é denominada concentração micelar crítica (c.m.c.). A tensão superficial/interfacial de surfatantes clássicos em soluções aquosas mostra não variar após a formação da c.m.c., e é bem conhecido e verdadeiro, neste caso, a proximidade entre saturação da superfície e início de formação dos agregados. Quando se aplica esta técnica para outros sistemas, entretanto, deve-se tomar cuidado ao assumir esse comportamento, pois, tensão superficial/interfacial para determinação de c.m.c. é uma medida indireta. Faz-se necessário neste caso recorrer a outras técnicas que observam o comportamento diretamente do seio da solução (medida direta), por exemplo, através de medidas de condutividade elétrica e da técnica de osmometria de pressão de vapor, e dessa forma confirmar a formação de uma agregação crítica para os dados de tensão superficial/interfacial.

Soluções de asfaltenos em solventes orgânicos a baixas concentrações comportamse semelhantemente a surfatantes em sistemas aquosos, apresentando uma quebra na curva tensão superficial/interfacial *vs.* concentração de asfaltenos, que foi relacionada à concentração micelar crítica (Sheu, 1992a; Storm e Sheu, 1995). A concentração micelar crítica obtida de medidas de tensão superficial foi assumida como correspondente a formação de um primeiro sistema organizado formado pelas moléculas asfaltênicas.

Andersen e Birdi (1991) realizaram estudos de titulação calorimétrica para asfaltenos precipitados com excessos de n-alcanos e acetato de metila em misturas de solventes e floculantes. Os resultados obtidos revelaram a existência de uma quebra distinta nas curvas de entalpia de diluição *vs.* concentração dos asfaltenos, atribuída à formação de

micelas em solução. As concentrações micelares críticas encontram-se em uma faixa de 0,25 a 4,49 g/L em diversos solventes. O valor da c.m.c. em tolueno diminuiu de 3,24 g/L para 0,25 g/L com o aumento da quantidade de n-heptano utilizada na titulação até um máximo de 40% em volume.

Sheu (1992a) investigou a auto-associação de duas frações distintas, C5S e C7I (resinas e asfaltenos, respectivamente), em piridina e nitrobenzeno e utilizando medidas de tensão superficial. Os resultados foram apresentados na forma tensão superficial vs. concentração e indicaram a ocorrência de uma concentração micelar crítica para ambas frações, conforme análise das curvas e a observação de uma quebra consistente com o processo de formação de agregados. Uma discussão foi gerada a partir deste trabalho, sobre a forma de representar dados de tensão superficial, se tensão superficial vs. concentração ou tensão superficial vs. logaritmo da concentração, conforme sugere a Equação de Gibbs de excesso na superficie (Equação 4.1 – desta Tese). Em uma publicação posterior, Taylor (1992), reavaliou os resultados encontrados por Sheu (1992a), reinterpretando estes na forma tensão superficial vs. lnC. Os dados assim configurados não apresentaram a quebra característica de curvas de c.m.c. para a fração C5S, indicando a ausência de uma tendência agregativa para esta resina, dessa forma, discordando da interpretação de Sheu. Estes resultados colocaram em dúvida a natureza agregativa das resinas e a influência das resinas na agregação dos asfaltenos. Os resultados foram ainda, utilizados para o cálculo da área superficial das moléculas de asfaltenos e estimativa de sua massa molar. As estimativas calculadas utilizando a Equação de Gibbs de excesso na superfície estão coerentes com dados da literatura utilizando técnicas como espalhamento de raios-X em baixo ângulo -SAXS e espalhamento de nêutrons em baixo ângulo - SANS.

Sheu *et al.* (1994) observaram a descontinuidade das curvas de tensão superficial em função da concentração para duas frações do óleo de Ratawi, em solventes como nitrobenzeno e piridina. Observou-se um comportamento semelhante às curvas de c.m.c. de soluções surfatantes em sistemas aquosos. Medidas de espalhamento de nêutrons em baixo ângulo - SANS evidenciaram que as micelas possuem um raio médio de 30 Å e um formato aproximadamente esférico e que estes se mantinham constantes em uma faixa de concentração após a formação dos agregados.

O comportamento associativo de asfaltenos e resinas à baixas concentrações em solventes aromáticos é atualmente objeto de algumas investigações. Existem, entretanto, conjecturas consideráveis sobre a verdadeira natureza destes agregados, se quimicamente formados por material homogêneo ou heterogêneo (asfaltenos associados a outras macromoléculas). Embora medidas de tensão superficial e titulação calorimétrica têm indicado uma micela específica em solventes orgânicos, a natureza complexa do petróleo, pode levar à ocorrência de agregados diferentes, de diversas naturezas e tamanhos (Andersen e Speight, 1993).

Apesar de existir uma boa concordância dos resultados obtidos através de medidas de tensão superficial e titulação calorimétrica sobre o fenômeno de micelização e sobre a existência de um processo de agregação caracterizado por uma concentração micelar crítica dos asfaltenos em solventes aromáticos, os questionamentos dos resultados apresentados na literatura (Sheu *et al.* 1992) colocam em dúvida a ocorrência deste processo e sugere a necessidade de um estudo mais sistemático e metódico e que possam gerar dados mais confiáveis e uma evidência mais sustentável deste fenômeno. Andersen e Speight (1993) têm ressaltado a necessidade de obtenção de uma maior quantidade de dados experimentais para uma melhor caracterização do fenômeno de micelização de asfaltenos obtidos de óleos de diferentes origens em solventes orgânicos.

Thiyagarajan *et al.* (1995) estudaram a influência da temperatura na população de agregados asfaltênicos em 1-metilnaftaleno-d₁₀ em concentrações acima da concentração micelar crítica utilizando espalhamento de nêutrons em baixo ângulo. Este trabalho mostrou que os agregados em solução possuem forma cilíndrica a temperatura ambiente e apresentaram um raio de 18Å e comprimento de 500 Å. Com o aumento da temperatura para 100°C o raio diminui discretamente. O comprimento, entretanto, diminui significativamente e paralelamente há um aumento da população dos agregados em solução. Aumentando ainda a temperatura para 150°C duas populações de agregados coexistem, uma de forma elipsoidal e outra de forma esférica. O aumento da temperatura para 340°C promoveu a formação de um único agregado de forma esférica, apresentando um raio de 12 Å e diminuindo a concentração dos agregados em solução.

Modelos termodinâmicos (Murgich et al. 1996; Vitorov e Firoozabadi 1996) foram desenvolvidos para descrição da precipitação dos asfaltenos baseados na formação de

micelas asfaltênicas, contudo, ainda baseia-se na concepção de uma micela formada com agentes peptizantes (micela de Pfeiffer e Saal, 1939), diferentemente da micela observada em soluções de asfaltenos em solventes orgânicos. Um modelo termodinâmico proposto para a precipitação de asfaltenos em petróleos (Vitorov e Firoozabadi, 1996; Pan e Firoozabadi, 1998) asssume que os asfaltenos formam um agregado coloidal que foi chamado de micela. Nestas, o núcleo é constituído de moléculas de asfaltenos e as resinas encontram-se aderidas à superfície em torno do núcleo. Monômeros de asfaltenos em solução encontram-se em equilíbrio com moléculas no núcleo do agregado. Assume-se que o papel das resinas é semelhante ao de surfatantes clássicos em dispersão. A razão entre quantidade de resinas em solução e quantidade de asfaltenos no núcleo é um parâmetro indicativo da estabilidade dos agregados. Estes pesquisadores observaram, entretanto, a necessidade de informações experimentais confiáveis para óleos de diferentes origens, como massa molar dos asfaltenos e resinas, dependência da temperatura e pressão, geometria dos agregados, reversibilidade da precipitação, tensão interfacial entre asfaltenos no agregado e fluidos de petróleo, energia de adsorção de resinas sobre sólidos, são necessárias para validação dos modelos e predições confiáveis.

Mais recentemente, o comportamento associativo de asfaltenos em nitrotolueno e em tetraidrofurano foi determinado utilizando-se medidas de condutividade elétrica (Hasnaoui, 1998). As concentrações micelares críticas determinadas em ambos sistemas encontram-se entre 3,0 e 4,0 g/L. A concentração micelar crítica, neste caso, estabelece um limite entre duas regiões de comportamentos significativamente diferentes, uma a baixas concentrações em que a condutividade elétrica da solução aumenta com o aumento da concentração e outra em concentrações maiores em que a condutividade elétrica da solução estabiliza.

Outros trabalhos têm abordado a agregação de asfaltenos em solventes aromáticos em concentrações maiores, revelando a existência de um segundo processo de agregação dos asfaltenos. Anisimov *et al.* (1995) realizaram um estudo cinético da agregação de asfaltenos em tolueno pela adição de n-heptano. O início de formação dos agregados é conhecido como início de floculação (devido à adição de um agente floculante). Espectroscopia de fotocorrelação foi utilizada para acompanhar o processo de formação pode ser

dividido em três estágios, nucleação → formação de agregados básicos → crescimento fractal. O início do segundo estágio é acompanhado pelo surgimento de partículas de 0,05µm de diâmetro.

Haraguchi *et al.* (1999) determinaram o início de floculação de asfaltenos C5I e C7I em tolueno utilizando viscosimetria. Neste caso, o início de floculação é devido ao aumento da concentração de asfaltenos em solução e sugere o início da formação de partículas finas em suspensão. À temperatura de 25°C, o início de floculação é 23,0 g/L para os asfaltenos C7I e 30,0 g/L para os asfaltenos C5I; aumentando a temperatura para 40°C, o início de floculação aumentou para 38,0 g/L para o C7I e 42,0 g/L para o C5I. Os resultados indicaram a existência de um processo de agregação posterior a micelização e revelaram o caráter exotérmico desta agregação.

Pelo exposto, verificou-se que é de fundamental importância empreender uma pesquisa que busque caracterizar o comportamento agregativo dos asfaltenos em solvente modelo nas etapas iniciais de agregação. Baseado neste argumento o objetivou-se neste Capítulo investigar o processo de micelização dos asfaltenos em solventes aromáticos. O levantamento de dados experimentais confiáveis é o primeiro passo para implementação desta pesquisa, tendo em vista a carência de estudos na literatura sobre a micelização dos asfaltenos devido ao aumento da concentração. Trabalhos anteriores sugerem que a formação dos agregados ocorre segundo etapas críticas de crescimento, entretanto, estas etapas não foram caracterizadas para asfaltenos de uma mesma origem. A identificação de etapas críticas na formação dos agregados é de grande importância para a caracterização do fenômeno de associação dos asfaltenos. Particularmente, várias questões foram levantadas sobre a verdadeira natureza destas micelas, se formadas de material homogêneo ou heterogêneo, efeito de outras frações (resinas) sobre a micelização, contribuição de diferentes frações asfaltênicas na agregação dos asfaltenos. Dados experimentais que avaliem o efeito da temperatura na agregação dos asfaltenos não foram encontrados e são de fundamentais importância para avaliar a natureza do processo, assim como, a solubilidade das diferentes frações asfaltênicas na micelização em solventes aromáticos.

Apresentam-se, neste Capítulo, os métodos e resultados do estudo do comportamento associativo dos asfaltenos utilizando medidas de tensão superficial/interfacial. Curvas do comportamento da tensão superficial/interfacial em

função da concentração dos asfaltenos C5I e C7I nos solventes aromáticos foram levantadas e obtidos inúmeros resultados importantes. O efeito da temperatura e de moléculas de resinas sobre a agregação dos asfaltenos foi avaliado.

4.2 - MATERIAIS E MÉTODOS

Os asfaltenos utilizados foram extraídos de amostras de petróleo do Campo de Marlim – Bacia de Campos/RJ de acordo com a norma IP 143/84 (1984) e separados em duas frações, os insolúveis em pentano (C5I) e os insolúveis em heptano (C7I), como discutido na Seção 3.3. Os solventes n-heptano e n-pentano utilizados na extração dos asfaltenos e nas medidas de tensão superficial são da marca Merck S. A. – Rio de Janeiro, com pureza maior que 99%.

Os solventes nitrobenzeno, tolueno e piridina foram adquiridos da Merck, todos com pureza maior que 99%. Estes solventes tiveram inicialmente suas medidas de tensão superficial tomadas em função do tempo antes do início dos experimentos. Este critério foi estabelecido para eliminar a atividade superficial de possíveis impurezas provenientes do processo de obtenção destes solventes e que poderiam resultar em erros nas medidas de tensão superficial/interfacial dos asfaltenos em solução.

Tolueno foi purificado de acordo com o critério de superficie quimicamente pura estabelecido por Goebel e Lunkenheimer (1997). De forma resumida, tolueno foi passado em uma coluna contendo alumina, previamente ativada durante 3 horas em mufla a 300 °C. Em seguida, sua tensão superficial foi medida e monitorada até que não apresentasse mais variação com o tempo e o valor aproximou-se do valor obtido da literatura para este solvente puro na temperatura especificada para o experimento.

A água utilizada nas medidas de tensão interfacial é de qualidade Milli-Q. A pureza superficial da água foi verificada medindo a tensão superficial que se mostrou estável com o tempo e apresentou a 25°C o valor de 72,8 mN/m em concordância com a literatura, utilizando o método da placa de Wilhelmy.

As medidas de tensão superficial/interfacial foram realizadas utilizando um tensiômetro automático modelo KSV Sigma 701 da KSV Instruments (Helsinki, Finlândia) e empregando o método do anel de Du Noüy. Alguns experimentos foram realizados com o

método da placa de Wilhelmy, produzindo os mesmos resultados. A temperatura do sistema foi controlada através de um banho modelo Thermomix® UB acoplado ao tensiômetro.

A solução de asfaltenos C7I e C5I nos solventes tolueno, piridina e nitrobenzeno foi preparada a concentrações de aproximadamente 25,0 g/L. Esta concentração encontra-se próxima do início de floculação destes asfaltenos em tolueno determinado pela técnica de viscosimetria (Ramos et al., 2000). Uma garantia da dissolução completa é obtida verificando a ausência de partículas através de um microscópio ótico com aumento de 1000 vezes. A solução recém preparada é sonicada durante 10 min., e então é conduzido um volume determinado (8,0 ou 10,0 mL) desta solução ao vaso no interior do tensiômetro onde são realizadas as medidas experimentais. O vaso encontra-se termostatizado e é aguardado um tempo de 10 min., suficiente para que a solução atinja o equilíbrio térmico, verificado pelo termômetro mergulhado na água ao redor do vaso. O anel é mergulhado na solução para que este também atinja o equilíbrio térmico. A cada medição a solução é agitada durante 3 min. e um novo volume conhecido do solvente é adicionado. Um procedimento geralmente utilizado em medidas de tensão superficial é retirar e flambar o anel a cada diluição, entretanto, foi observada uma forte adsorção sobre o anel, principalmente nas soluções mais concentradas, conforme observado visualmente pelo escurecimento do anel apresentando uma cor característica (marrom escuro) das soluções de asfaltenos em solventes aromáticos. Dessa forma, a cada diluição, uma parte do material concentrado na superfície seria queimado, podendo ao final comprometer o experimento devido à diminuição dos componentes tensoativos. Preferiu-se, para evitar erros nas medidas experimentais, manter o anel mergulhado em solução (poucos milímetros abaixo da superfície) a cada nova medida.

Para avaliar o efeito de floculante (n-heptano) sobre a c.m.c. foi preparada inicialmente uma solução de 5 e 10% de n-heptano em tolueno, em volume. Em seguida, preparou-se uma solução concentrada desta mistura com os asfaltenos e efetuaram-se as medidas de tensão superficial conforme o procedimento descrito acima.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 - Processo de Purificação dos Solventes Orgânicos

Durante os primeiros levantamentos experimentais de dados de tensão superficial como função da concentração de asfaltenos nos solventes estudados, foi adotada inicialmente a medição da tensão superficial do solvente puro. Este valor serve como um indicativo da atividade superficial dos asfaltenos no meio, ou seja, quanto os asfaltenos conseguem baixar a tensão superficial a uma dada concentração no solvente em relação a tensão superficial do solvente puro. Verificou-se para o solvente tolueno puro (obtido da Merck) que as medidas de tensão superficial apresentaram uma cinética superficial produzindo grandes variações em seus valores. Estas variações foram interpretadas como relacionadas à presença de impurezas com atividade superficial.

De fato, Goebel e Lunkenheimer (1997), observaram a necessidade de se estabelecer um critério para o conceito de superfície quimicamente pura, caso este, aplicável quando se deseja um maior rigor em medidas envolvendo tensão interfacial. Ainda, segundo Goebel e Lunkenheimer (1997), determinados contaminantes provenientes do processo de preparação dos reagentes têm grande poder surfatante e, mesmo em baixíssimas concentrações, estes contaminantes se adsorvem na superfície segundo uma cinética que pode ser detectada através de medidas de tensão superficial/interfacial.

É conhecido que asfaltenos exibem uma fraca atividade superficial em solventes aromáticos (conforme é mostrado nas curvas de concentrações micelares críticas contidas neste Capítulo), e, portanto, o efeito destes contaminantes em alguns solventes pode mascarar os resultados obtidos através de medidas de tensão superficial/interfacial das frações asfaltênicas nos sistemas avaliados. Fez-se necessário purificar o solvente antes de iniciar as medidas com as soluções de asfaltenos.

Medidas de tensão superficial obtida para o tolueno não tratado são comparados as do tolueno purificado na Fig. 4.1. Nota-se uma redução da tensão superficial mais acentuada antes do tratamento do solvente utilizando alumina. O valor de tensão superficial pelo método do Anel obtido para o tolueno após sua purificação foi de 31,51 mN/m a 25°C. A mesma medida de tensão superficial deste tolueno foi obtida empregando o método da

placa de Wilhelmy e forneceu o valor de 27,90 mN/m, este valor aproxima-se do valor obtido da literatura $27,93 \pm 0,2$ mN/m a 25°C (Lide, 1996).



Figura 4.1 – Tensão Superficial do tolueno em função do tempo - 25,0°C. a -Tolueno adquirido da Merck sem purificação, b – após uma passagem na coluna com alumina, c – após duas passagens na coluna com alumina

Os dados de tensão superficial em função da concentração de asfaltenos em tolueno inicialmente levantados e utilizando um tolueno não purificado apresentaram uma grande variação dos pontos experimentais e tornou-se difícil a construção das curvas. Após purificação obtiveram-se bons resultados nas curvas de c.m.c. e o processo foi adotado como padrão nos demais experimentos envolvendo medidas de tensão superficial/interfacial, sempre que necessário. O processo de purificação, cujo resultado é mostrado na Fig. 4.1 é repetido até que não ocorra mais variação significativa na tensão superficial com o tempo. Tipicamente, para o tolueno foram realizadas três passagens pela coluna.

Medidas de tensão superficial em função da concentração de dodecil sulfato de sódio (SDS) em água (Hines, 1996), indicaram que impurezas podem também estar contidas no próprio agente surfatante, originadas no processo de síntese do mesmo. Verificou-se que estas impurezas podem influenciar, por exemplo, neste caso, no deslocamento da concentração micelar crítica. Esta possibilidade, para os asfaltenos, não foi avaliada, por se tratar de uma amostra polidispersa.

4.3.2 – Agregação de Asfaltenos Através de Medidas de Tensão Superficial/Interfacial em Solventes Aromáticos

Os gráficos apresentados nesta seção referem-se às curvas de determinação de concentração micelar crítica (c.m.c.) de asfaltenos C5I e C7I em tolueno, piridina e nitrobenzeno obtidas inicialmente a 25°C através de medidas de tensão superficial e interfacial utilizando o método do anel de Du Noüy. Os pontos experimentais apresentam uma variação de \pm 0,3 mN/m.

Uma variação da tensão superficial com o tempo foi verificada nas medidas de tensão superficial para das soluções de asfaltenos em tolueno, como mostrado na Fig. 4.2. Os pontos cheios representam medidas tomadas assim que cessou a agitação e os pontos em aberto para medidas tomadas 10 minutos depois. As curvas obtidas são semelhantes e a quebra característica destas curvas ocorre na mesma concentração para os mesmos asfaltenos. Concluiu-se, portanto, que ao fixar um tempo para tomada das medidas de tensão superficial/interfacial a única implicação seria um deslocamento da curva, não comprometendo a interpretação dos resultados. O fato de que a tensão superficial continua a diminuir com o tempo pode refletir um aumento na adsorção dos componentes ativos, provavelmente devido a rearranjos na superficie. As mesmas curvas foram obtidas tanto no processo de concentração quanto no processo de diluição das soluções asfaltênicas, indicando dessa forma a reversibilidade do fenômeno, isto é, um processo termodinâmico.



Figura 4.2 – Tensão Superficial dos Asfaltenos C5I e C7I em Tolueno em Função da Concentração(g/L) obtidos a 25,0°C. Medidas efetuadas nas amostras recém preparadas e 10 minutos após.

Observa-se nos gráficos de tensão superficial/interfacial vs. concentração dos asfaltenos apresentados neste Capítulo, duas regiões de comportamentos diferentes: uma a baixas concentrações em que a tensão superficial/interfacial cai rapidamente em relação ao solvente puro e uma outra a concentrações maiores em que tensão superficial/interfacial praticamente estabiliza, como mostrado na Fig. 4.3 que representa a curva de tensão superficial vs. concentração dos asfaltenos C5I em tolueno. Este comportamento é semelhante ao encontrado para surfatantes clássicos em soluções aquosas, em que a quebra ou a mudança na inclinação da curva é consistente com a saturação da superfície e o início da ocorrência de um processo de agregação. A concentração na qual se inicia a quebra é conhecida como a concentração micelar crítica. De forma semelhante, adotou-se, neste trabalho, a mesma interpretação e definiu-se a concentração referente às quebras exibidas nas curvas de tensão supercial/interfacial dos asfaltenos C7I e C5I nos sistemas avaliados como as concentrações micelares críticas dos respectivos asfaltenos, nestes sistemas. Neste caso, o termo micela é empregado para designar um primeiro processo agregativo resultante da auto-associação destes asfaltenos nos respectivos solventes, e será empregado neste trabalho em concordância com a terminologia utilizada em trabalhos científicos envolvendo as pesquisas sobre asfaltenos. Mais corretamente, este primeiro processo de agregação interpretado como uma concentração micelar crítica (c.m.c.) não corresponde a um processo de formação de micelas como o de surfatantes clássicos, em que o termo micela é utilizado para identificar um agregado específico, apresentando forma e número de agregação bem definidos e constantes.

Para obter o valor da concentração micelar crítica em cada curva, foi realizado uma regressão linear de primeira ordem em ambos segmentos de curva, e a concentração micelar crítica corresponde a concentração em que ocorre o cruzamento destes dois segmentos. A inclinação da curva anterior à concentração crítica representa a adsorção das moléculas na superfície de acordo com a Equação de Gibbs (Equação 4.1).

A Fig. 4.3 exibe uma curva contendo medidas de tensão superficial dos asfaltenos C5I em tolueno em função da concentração. A concentração micelar crítica calculada, neste caso, foi de 15,4 g/L \pm 1,0 g/L, este erro corresponde a faixa de variação em torno da concentração micelar crítica como função do método adotado para o cálculo desta.

Em geral os experimentos foram realizados em triplicatas e os valores relatados para a concentração micelar crítica representam valores médios. Um teste realizado foi à obtenção da curva apresentada na Fig. 4.3 utilizando um procedimento oposto ao adotado (por questão de praticidade). Por exemplo, partindo de soluções diluídas para concentradas, e o resultado obtido foi semelhante tanto para os pontos experimentais como para o valor da c.m.c., provando ser um fenômeno termodinâmico.



Figura 4.3 - Tensão Superficial em Função da Concentração de Asfaltenos C5I em Tolueno a 25,0°C.

Em uma primeira inspeção na Fig. 4.3 constata-se a baixa atividade superficial dos asfaltenos em tolueno, se comparados com soluções de surfatantes clássicos em água, causando uma redução de menos que 10% em relação ao valor da tensão superficial do solvente puro nas mesmas condições (31,51 mN/m para o tolueno). Este resultado foi observado também nos outros sistemas estudados utilizando piridina e nitrobenzeno como solventes. As baixas atividades superficiais dos asfaltenos nos solventes, tolueno, piridina e nitrobenzeno são devidas, provavelmente, à alta solubilidade destes asfaltenos nestes sistemas.

Outra característica das curvas obtidas é o fato de que, após a c.m.c., ainda ocorre uma pequena redução nas medidas de tensão superficial/interfacial. Este fato pode ser explicado baseado na complexidade das moléculas asfaltênicas. A micela asfaltênica em solução estaria em equilíbrio com diferentes tipos de monômeros. Devido à alta polidispersidade dos asfaltenos, estes se adsorvem na superfície diferentemente, o que poderia ocasionar um rearranjo entre monômeros de maior atividade superficial, reduzindo dessa forma a tensão superficial, ou o processo de agregação não representa um fenômeno tão crítico e o tipo de agregado continua mudando em concentrações maiores que a concentração micelar crítica.

Um ponto controverso na literatura refere-se à forma de representar graficamente a curva de c.m.c. construída utilizando medidas de tensão superficial/interfacial. Sheu *et al.* (1992), apresentou curvas de tensão superficial na forma tensão superficial *vs.* concentração, para frações de asfaltenos e algumas conclusões foram retiradas assumindo a Equação de Gibss. Taylor, (1992), sugeriu a forma de tensão *vs.* ln(C) como sendo a mais correta, o que seria uma aplicação direta da Equação de Gibbs para energia de excesso na superfície. Como já relatado anteriormente, Taylor (1992), ao representar as curvas obtidas nos trabalhos de Sheu *et al.*, (1992), na forma tensão *vs.* ln(C) verificou que alguns sistemas não mais apresentavam as quebras esperadas para definir as concentrações micelares críticas, sugerindo que a forma anterior não seria correta para avaliar o comportamento da concentração micelar crítica. Por causa disso, sérias dúvidas foram associadas a todo o trabalho de Sheu *et al.*, (1992).

Todas as curvas de tensão superficial em função da concentração de asfaltenos foram plotados em escalas lineares e semilogarítmicas e em ambos os casos, foi possível observar nitidamente a quebra associada à c.m.c. para estas curvas e não alterando o valor da c.m.c. como mostrado nas Figs. 4.3 e 4.4 para os asfaltenos C5I em tolueno. As curvas de tensão superficial em função da concentração dos asfaltenos em tolueno, piridina e nitrobenzeno serão plotadas na forma tensão *vs*. concentração para uma melhor forma de visualização.



Figura 4.4 - Tensão Superficial dos Asfaltenos C5I em Função da Concentração em Tolueno a 25,0°C -Escala Semilogarítmica

Na Fig. 4.5 representam-se as curvas de tensão interfacial em função da concentração de asfaltenos C5I em tolueno. A maior queda obtida das medidas de tensão interfacial em relação à tensão superficial indica maior atividade destes asfaltenos na interface tolueno-água que em tolueno-ar. Estes resultados estão em concordância qualitativa com as medidas de Kim *et al.* (1990), para tensões interfaciais em sistemas óleo-água e óleo ar.

De forma geral, as curvas obtidas envolvendo medidas de tensão interfacial apresentaram uma maior queda em seu valor se comparadas com as curvas obtidas empregando tensão superficial. A interface contendo água apresenta-se como um ambiente mais favorável para a adsorção de moléculas de superfície ativa como os asfaltenos.

Medidas de tensão interfacial, entretanto, para estes sistemas, são difíceis de serem executadas experimentalmente através do método do anel de Du Noüy, devido, principalmente, aos sucessivos rompimentos da interface água-solução de asfaltenos. Curvas de c.m.c. utilizando dados de tensão interfacial foram obtidas para os sistemas tolueno-água e nitrobenzeno-água, em ambos os casos, há uma dissolução parcial de uma fase na outra. O sistema piridina-água é miscível.

Nota-se ainda, nas Figs. 4.3 e 4.5, a concordância entre os valores obtidos para a c.m.c. obtidas de medidas de tensão superficial e interfacial para os asfaltenos C5I, 15,4 e 14,5 g/L, respectivamente, ambos dentro de \pm 1,0 g/L. Esta concordância, para os mesmos asfaltenos, de medidas em diferentes interfaces indica que a quebra observada reflete um fenômeno que está ocorrendo no seio da solução orgânica.



Figura 4.5 - Tensão Interfacial dos Asfaltenos C5I em Tolueno-Água em função da concentração 25,0°C.

Na Fig. 4.6 encontram-se dados de tensão superficial vs. concentração de asfaltenos C5I e C7I em tolueno. Comparando os resultados de c.m.c. para os asfaltenos C5I e C7I em tolueno (15,4 g/L e 6,1 g/L, respectivamente), verifica-se que os asfaltenos C5I iniciam sua primeira agregação a uma concentração maior, indicando que os asfaltenos C7I (devido a agregarem-se a concentrações menores) apresentam maior tendência à associação em tolueno frente aos asfaltenos C5I.



Figura 4.6 - Tensão Superficial em Função da Concentração dos Asfaltenos C7I e C5I em Tolueno a 25,0°C.

Asfaltenos C5I contêm componentes a mais que asfaltenos C7I, conforme caracterizado quantitativamente pelo teor de asfaltenos C5I e C7I precipitados do óleo cru (Fig. 2.2). Juntamente com os resultados obtidos na caracterização dos asfaltenos (método SARA, Tabela 3.1), confirmou-se que esta diferença é formada predominantemente pela maior quantidade de resinas presente nos asfaltenos C5I. Dessa forma, é lógico assumir que os asfaltenos C5I são formados de uma quantidade de resinas presente na fração solúvel em n-heptano (C7S).

Portanto, de forma geral:

- C7I \rightarrow asfaltenos;

- C5I \rightarrow asfaltenos + resinas.

Três hipóteses podem ser levantadas para tentar explicar a diferença entre a concentração micelar crítica dos asfaltenos C7I e C5I:

- (i) resinas não participam da agregação dos asfaltenos;
- (ii) resinas dificultam a agregação dos asfaltenos;
- (iii) resinas auxilíam a agregação dos asfaltenos (formação de micelas mistas).

A terceira hipótese pode ser descartada. Se assim fosse, asfaltenos C5I deveriam apresentar uma agregação anterior aos asfaltenos C7I devido à formação de micelas mistas com a porção de resinas que o constitui, o que não é verificado nos resultados apresentados.

Com relação à primeira hipótese (resinas não exercem influência na agregação dos asfaltenos), permite-se a seguinte análise: observando a curva de extração (Fig. 2.2), notase que a proporção entre C5I e C7I é aproximadamente 2:1, e de posse dos valores das c.m.c.'s dos dois asfaltenos (15,5 g/L para C5I e 6,5 g/L para C7I) verifica-se que a proporção entre estas também é de aproximadamente 2:1. Conclui-se que a agregação dos C5I somente ocorre quando a concentração de asfaltenos C7I, nesta fração, se aproxima do valor de concentração micelar crítica para os asfaltenos C7I. Este resultado indica que a maior quantidade de resinas presente nos asfaltenos C5I não interfere na sua agregação. Esta hipótese é consistente com o efeito de resinas segundo Andersen e Speight, (1993). De acordo com estes pesquisadores, é esperado que moléculas de resinas, não formem agregados ou não interfiram sobre a agregação dos asfaltenos, em consistência com sua baixa atividade interfacial em solventes aromáticos e no óleo cru. O mesmo resultado obtido para C5I e C7I em tolueno foi também encontrado nas curvas obtidas neste trabalho utilizando piridina e nitrobenzeno (Tabela 4.1)

E finalmente a segunda hipótese (resinas atuam de forma a dificultar a formação da c.m.c): a maior presença de resinas (C7S) nos asfaltenos C5I estabilizam os asfaltenos em solução, por exemplo, pela formação de uma espécie de maior solubilidade, conduzindo a uma agregação posterior, o que pode também, ser um indicativo de uma fração mais solúvel.

Conclui-se, portanto, que resinas (C7S) atuam no processo de agregação dos asfaltenos, numa forma que não dificulta nem facilita a agregação.

A Fig. 4.7 exibe a curva de tensão superficial dos asfaltenos C7I em tolueno na presença de pequenas quantidades de floculante (5% em volume de n-heptano). Era de se esperar que a adição de pequenas quantidades de n-heptano induzisse uma agregação a menores concentrações devido ao efeito do n-heptano como floculante de asfaltenos em óleo cru. Para este óleo, por exemplo, o início de precipitação dos asfaltenos no óleo cru devido a adição de n-heptano é de 3,1 mL de n-heptano/g de óleo (Mohamed *et al.*, 1999). O resultado obtido no valor da c.m.c (7,1 g/L, Fig. 4.7) semelhante ao apresentado na
ausência do n-heptano (6,5 g/L) levando em consideração a faixa de erro máximo para estes experimentos de $\pm 1,0$ g/L em torno da concentração micelar crítica.



Figura 4.7 – Tensão Superficial dos Asfaltenos C7I em Tolueno e 5% de n-Heptano em volume a 25,0 °C.

Um experimento, executado paralelamente, foi realizado para avaliar o início de precipitação pela adição de n-heptano em tolueno. Foi adicionada uma quantidade de até 15 vezes de n-heptano em uma solução de asfalteno C7I em tolueno abaixo da c.m.c. (3,0 g/L), sem que ocorresse a formação de partículas que eram monitoradas utilizando microscópio ótico a cada adição de n-heptano. Isso significa que o tolueno é bem mais efetivo como solvente para os asfaltenos do que n-heptano o é como floculante. Dessa forma é esperado que pequenas quantidades de n-heptano não influenciam na c.m.c. como observado na Fig. 4.7.

A adição de floculantes pode ter efeitos distintos em óleo e em solventes aromáticos, devido isto, devem ser tomados cuidados nas interpretações dos mecanismos de agregação dos asfaltenos em solvente modelo, sobretudo, ao extrapolar os resultados para os sistemas em óleo crus.

Não foi possível construir a curva de c.m.c. para o sistema C7I em tolueno com 10% de n-heptano. Foram realizadas três tentativas e a cada uma delas o anel rompeu na

superfície solução-ar, conduzindo a uma dispersão grande dos pontos e descaracterizando as curvas obtidas.

Para os asfaltenos C5I em tolueno foram obtidas curvas de tensão superficial em função da concentração em tolueno e com 5% e 10% em volume de n-heptano, respectivamente, como mostrado nas Figs. 4.8 e 4.9. Os valores de c.m.c. encontrados foram 11,8 g/L e 7,4 g/L a 25°C. Neste caso, ocorreu uma diminuição da c.m.c. pela adição de pequenas quantidades de floculante. De forma geral este resultado pode ser interpretado como uma diminuição da solubilidade destes asfaltenos. Este resultado concorda com o efeito esperado para o n-heptano sobre o início de floculação dos asfaltenos em óleo cru.

Por que a adição de n-heptano mostrou efeito em reduzir a c.m.c. dos asfaltenos C5I e o mesmo efeito não foi revelado para os asfaltenos C7I a 5% de n-heptano em tolueno? Se a ação do n-heptano se fizesse sobre todos os asfaltenos C5I de forma a diminuir sua solubilidade, seria esperado que o valor da c.m.c. dos asfaltenos C7I também reduzisse nas mesmas condições, portanto, conclui-se que o efeito do n-heptano reflete-se apenas sobre as resinas contidas no C5I. A presença do n-heptano em solução pode aumentar ou diminuir a solubilidade das resinas. Se aumentasse a solubilidade, resinas permaneceriam em solução e a c.m.c. não se deslocaria. A proposta mais justificável é a de que a presença de pequenas quantidades de n-heptano em solução diminua a solubilidade das resinas (apesar de n-heptano ser um solvente para estas resinas, pode apresentar efeito bem menor comparado ao tolueno), fazendo com que resinas menos solúveis se incorporem aos agregados e reduzam o valor da c.m.c., neste caso, pela formação de um agregado mais estável (formação de micelas mistas).



Figura 4.8 - Tensão Superficial dos Asfaltenos C5I em Tolueno e 5% de n-heptano a 25,0°C.



Figura 4.9 - Tensão Superficial dos Asfaltenos C51 em Tolueno e 10% de n-heptano a 25,0°C.

A Fig. 4.10 exibe curvas de concentração micelar crítica das frações C5I e C7I em piridina. Analogamente ao comportamento destas frações em tolueno os asfaltenos C7I

iniciam sua agregação em concentrações menores que os asfaltenos C5I. Em piridina, entretanto, a afinidade superficial de ambos asfaltenos apresenta-se diferente ao comportamento destas frações em tolueno refletindo talvez mecanismos distintos de adsorção a depender da natureza do solvente.

Não foi possível obter curvas envolvendo medidas de tensão interfacial com piridina-água, pois, estes são miscíveis entre si.



Figura 4.10 - Tensão Superficial em Função da Concentração de Asfaltenos C7I e C5I em Piridina a 25,0°C.

As Figs. 4.11, 4.12 e 4.13 exibem curvas de concentrações micelares críticas dos asfaltenos C7I e C5I em nitrobenzeno através de medidas de tensão superficial e interfacial e a Fig. 4.14 exibe a c.m.c. dos asfaltenos obtidas de medidas de tensão superficial em nitrobenzeno para os asfaltenos C7I e C5I.



Figura 4.11 – Tensão Superficial em Função da Concentração dos Asfaltenos C7I em Nitrobenzeno a 25,0°C.



Figura 4.12 - Tensão Interfacial dos Asfaltenos C5I em Nitrobenzeno-Água a 25,0°C.



Figura 4.13 - Tensão Interfacial dos Asfaltenos C7I em Nitrobenzeno-Água a 25,0°C.



Figura 4.14 – Tensão Superficial dos Asfaltenos C7I e C5I em Nitrobenzeno a 25,0°C.

Os valores obtidos para a concentração micelar crítica nos solventes aromáticos encontram-se resumidos na Tabela 4.1. Os valores de concentração micelar crítica representam uma média de pelo menos três experimentos independentes. O erro experimental obtido foi de \pm 1,0 g/L, no máximo, em torno do valor da c.m.c., ressaltando ainda, que as determinações de concentração micelar crítica tem normalmente uma faixa de variação de \pm 10% a depender do método utilizado para sua avaliação (Adamson, 1982).

Solvente	Asfaltenos	Método [*]	c.m.c. (g/L)
Tolueno	C5I	TS	15,4
Tolueno	C5I	TI	14,8
Tolueno	C7I	TS	6,5
Tolueno + 5% heptano	C7I	TS	7,1
Piridina	C5I	TS	11,5
Nitrobenzeno	C5I	TS	9,0
Nitrobenzeno	C7I	TS	6,1
Nitrobenzeno	C5I	TI	8,2
Nitrobenzeno	C7I	TI	8,0

Tabela 4.1 – Concentração Micelar Crítica dos Asfaltenos a 25.0°C

* TS – Tensão Superficial e TI – Tensão Interfacial

Verifica-se que os asfaltenos C7I apresentam valores menores de concentração micelar crítica se comparado aos asfaltenos C5I para nos mesmos solventes, seja, tolueno, piridina e nitrobenzeno, mostrando que estes asfaltenos (C7I) apresentam maior tendência à associação.

Os valores de c.m.c. obtidos a temperatura de 25°C encontram-se na faixa entre 6-16 g/L maiores que a faixa de 0,25 a 4,49 g/L obtidas de titulação calorimétrica (Andersen e Birdi, 1991) e 3,0 e 4,0 g/L obtidas de condutividade elétrica (Hasnaoui, 1998), ambos de asfaltenos obtidos de óleos de diferentes origens e em solventes diversos (Andersen e Birdi, 1991; Hasnaoui, 1998). Este resultado indica provavelmente a menor tendência à associação dos asfaltenos relatados neste trabalho comparados aos apresentados na literatura. Rogel *et al.*, 2000 determinaram a c.m.c. para quatro amostras de asfaltenos, sendo duas consideradas instáveis, devido serem separados de óleos com problemas de deposição e duas estáveis. A c.m.c. dos asfaltenos instáveis apresentou-se menor que a dos asfaltenos estáveis nos diversos solventes, tais como nitrobenzeno, cicloexano, tetraidrofurano e clorofórmio.

4.3.3 – Estimativas das Áreas Moleculares dos Asfaltenos C5I e C7I

A partir das curvas de variação da tensão superficial com a concentração dos asfaltenos, a área superficial das moléculas de asfaltenos foi estimada. Primeiramente foi efetuado o cálculo da concentração de excesso na superficie através da aplicação direta da Equação de Gibbs para concentração de excesso na superficie em concentrações baixas, conforme Equação (4.1).

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \tag{4.1}$$

 $\Gamma \rightarrow \text{concentração de excesso na superficie (mol/m²)}$

 $T \rightarrow$ temperatura absoluta

 $R \rightarrow constante dos gases$

 $\frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} = \text{coeficiente de variação entre a tensão superficial/interfacial e o logaritmo}$

neperiano da concentração

A área molecular expressa em $(m^2/molécula)$ é calcula pela Equação (4.2).

$$A_{Molecular} = \frac{1}{\Gamma N_A} \tag{4.2}$$

 $N_A \rightarrow$ número de Avogadro

Supondo que as moléculas de asfaltenos adsorvidas na superficie tenham seções transversais circulares, o tamanho das moléculas de asfaltenos pode ser estimado utilizando os valores da área molecular. As estimativas de tamanhos moleculares para os asfaltenos considerados neste trabalho encontram-se na Tabela 4.2.

Solvente	Asfaltenos	Årea(Å ²)	Raio(Å)
Tolueno	C5I	225	8,5
Tolueno	C7I	252	9,0
Tolueno + 5% heptano	C5I	425	11,6
Tolueno + 5% heptano	C7I	660	14,5
Piridina	C5I	307	9,9
Piridina	C7I	487	12,5
Nitrobenzeno	C5I	235	8,6
Nitrobenzeno	C7I	176	7,5

Tabela 4.2 – Tamanho dos Asfaltenos Estimados de Medidas de Tensão Superficial

Não foi possível inicialmente estabelecer relações entre os tamanhos de moléculas, o tipo de asfaltenos e o solvente utilizado. Os raios moleculares estimados produziram valores na faixa entre 7,0 e 15,0 Å e encontra-se em concordância com tamanhos moleculares relatados na literatura utilizando técnicas de espalhamento de nêutrons em baixo ângulo (Ho e Briggs, 1982) e microscopia eletrônica de varredura (Zajac *et al.*, 1997). Esses resultados sugerem que a adsorção nas interfaces ocorre de forma planar, visto que outras conformações conduzem a áreas efetivas de adsorção menores. Pode-se assumir ainda, que este comportamento sugere uma agregação no interior da solução que produza agregados em forma de pilhas. Um comportamento similar é encontrado para sais biliares e outros anfifilicos chamados surfatantes faciais (MacQuade, 1995 e Venkatesan, 1994).

4.3.4 Efeito da Temperatura sobre a Concentração Micelar Crítica dos Asfaltenos

A Tabela 4.3 contém valores de tensão superficial para os solventes, tolueno, piridina e nitrobenzeno em função da temperatura. Verifica-se que o valor da tensão superficial diminui com o aumento da temperatura em concordância com o comportamento relatado na literatura para estes solventes.

As medidas experimentais foram realizadas utilizando o método do anel de Du Noüy sem fator de correção para o solvente puro. Os valores de tensão superficial dos solventes puros foram utilizados como referência para comparar o quanto a tensão superficial é reduzida (em relação ao valor do solvente puro) até a formação da concentração micelar crítica em cada sistema e devido ao efeito da temperatura. Esta queda é um indicativo da atividade superficial dos asfaltenos nos solventes utilizados.

abem ne Literes da temperat	ala sobie a cent	suo supermenti		
Solvente/Temperatura	5,0°C	10,0°C	25,0°C	45,0°C
Tolueno	33,60	-	31,51	29,22
Piridina	43,27	-	40,48	37,74
Nitrobenzeno		49,12	47,36	44,84

Tabela 4.3 - Efeito da temperatura sobre a tensão superficial

O efeito da temperatura sobre a c.m.c. dos asfaltenos C5I e C7I em tolueno, piridina e nitrobenzeno foi avaliado a 5,0; 25,0 e 45,0°C. Em nitrobenzeno a menor temperatura avaliada foi de 10,0°C ao invés de 5,0°C devido à proximidade desta última do ponto de fusão do solvente na pressão ambiente. A variação da temperatura durante as medições é de $\pm 0,3°C$.

As Figs. 4.15 e 4.16 exibem curvas de tensão superficial dos asfalteno C7I em função da sua concentração em tolueno a 45,0 e 5,0°C respectivamente. O aumento da temperatura de 5,0 para 25,0 e 45,0°C, resultou no aumento no valor da c.m.c. para estes asfaltenos. Este resultado pode ser melhor observado na Fig. 4.17 que apresenta as três curvas de c.m.c. para os asfaltenos C7I em tolueno (5,0; 25,0 e 45,0°C).



Figura 4.15 – Tensão Superficial dos Asfaltenos C7I em Tolueno a 45,0 °C



Figura 4.16 – Tensão Superficial dos Asfaltenos C7I em Tolueno a 5,0 °C



Figura 4.17 – Tensão Superficial dos Asfaltenos C7I em Tolueno a 5,0; 25,0 e 45,0 °C. Efeito da Temperatura sobre a Concentração Micelar Crítica de Asfalteno C7I em Tolueno

Na temperatura de 5,0°C ocorre um maior abaixamento da tensão superficial até a c.m.c. em relação ao solvente puro, especificamente há uma queda de 5,0 mN/m, contra aproximadamente 2,5 mN/m a 25,0 e 45,0°C. Esta maior efetividade dos asfaltenos C7I em baixar a tensão superficial em tolueno a 5,0°C indica que estas condições produzem um ambiente de maior atividade superficial, comparado com as outras temperaturas.

Da inspeção cuidadosa da Fig. 4.17, verifica-se através das inclinações das curvas, em concentrações abaixo da c.m.c., que a atividade superficial dos asfaltenos C7I varia com

a temperatura
$$\left[\left(\frac{\partial \gamma}{\partial C}\right)_{5,0^{\circ}C} > \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C}\right)_{25,0^{\circ}C} > \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C}\right)_{45,0^{\circ}C}\right]$$
, revelando processos de adsorção distintos podendo refletir por exemplo, arranios diferentes das moléculas na interface

distintos, podendo refletir, por exemplo, arranjos diferentes das moléculas na interface líquido-ar. Este resultado também indica a maior efetividade dos asfaltenos C7I em tolueno sobre a tensão superficial a 5,0°C. Em resumo, o efeito surfatante dos asfaltenos C7I em tolueno é mais pronunciado a 5,0°C que em 25,0 e 45,0°C.

De acordo com a Equação de Gibbs de excesso (4.1), para temperatura constante, quanto maior a variação da tensão superficial com a concentração das espécies em solução, maior é a concentração destas espécies na superfície e pela Equação (4.2) é esperado que para a maior concentração, (comparando moléculas da mesma espécie em diferentes temperaturas) resultem em áreas menores de adsorção na superfície. Este comportamento pode refletir: (i) arranjos diferentes na superfície em função da temperatura, ou ainda; (ii) como se trata de uma fração polidispersa, moléculas menores (e menos solúveis) estão preferencialmente adsorvendo-se na superfície a temperaturas menores.

Na temperatura de 5,0°C observa-se uma maior variação na tensão superficial com a concentração de asfaltenos C7I em tolueno (Fig. 4.16), e de acordo com a análise realizada no parágrafo anterior, tal comportamento sugere que nesta temperatura podem ocorrer arranjos que conduzem a uma menor área efetiva da molécula de C7I na superfície ou a uma concentração de moléculas menores contidas nos asfaltenos C7I.

Moléculas menores, entretanto, apresentam uma menor tendência à associação, como se verificou quando se comparou as concentrações micelares críticas dos asfaltenos C7I com C5I a uma mesma temperatura, refletindo menor atividade superficial para os asfaltenos C5I. Como a tendência de associação é de fato menor para os asfaltenos C5I a hipótese mais viável é a de que o abaixamento da temperatura conduz a arranjos na superfície que apresentem uma menor área adsorvida.

As Figs. 4.18 e 4.19 exibem curvas de tensão superficial dos asfaltenos C5I em tolueno a 45°C e 5,0°C respectivamente. O aumento da temperatura de 5,0°C para 25,0°C e 45,0°C resultou no aumento do valor da c.m.c., conforme melhor apresentado na Fig. 4.20 que mostra as três curvas de c.m.c. para os asfaltenos C5I (5,0°C; 25,0°C e 45,0°C). O comportamento da c.m.c. com a temperatura para os asfaltenos C5I em tolueno é semelhante ao comportamento dos asfaltenos C7I em tolueno, apresentando um aumento do valor da c.m.c. com o aumento da temperatura, e revelando o caráter exotérmico da micelização dos asfaltenos em tolueno. Este resultado concorda com os resultados relatados por Andersen e Birdi (1991) e obtidos das curvas de titulação calorimétrica de asfaltenos em diversos solventes, em que as curvas de calor de dissolução como função da concentração revelaram um processo exotérmico ($\Delta_{mic}H < 0$) desta agregação.



Figura 4.18 - Tensão Superficial dos Asfaltenos C5I em Tolueno a 45,0 °C



Figura 4.19 - Tensão Superficial dos Asfaltenos C5I em Tolueno a 5,0 °C



Figura 4.20 – Tensão Superficial dos Asfaltenos C5I em Tolueno a 5,0; 25,0 e 45,0 °C. Efeito da Temperatura sobre a Concentração Micelar Crítica dos Asfaltenos C5I em Tolueno

Na Fig. 4.20 a relação entre abaixamento da tensão superficial devido aos asfaltenos C5I em função da temperatura é contrária à verificada para a fração C7I. Para os asfaltenos C5I, uma maior capacidade de reduzir a tensão superficial em relação ao solvente puro (Tabela 4.3) é apresentado na temperatura de 45,0, 5,0 e 25,0°C, nessa ordem. Não foi possível estabelecer uma relação para este comportamento. O argumento que poderia ser utilizado sugere, em princípio, um comportamento oposto ao proposto para os asfaltenos C7I. Contudo, os dados experimentais podem refletir a complexidade estrutural destes asfaltenos em tolueno. Como já mostrado anteriormente, os asfaltenos C5I apresentam uma quantidade maior de resinas em seu conteúdo e estas exibem comportamento de solubilidade diferente dos asfaltenos. A atividade superficial dos asfaltenos em tolueno mostra-se bastante complexa e não depende apenas da solubilidade destes asfaltenos.

As Figs. 4.21 a 4.28 exibem medidas de tensão superficial dos asfaltenos C5I e C7I nos solventes nitrobenzeno a 10,0 e 45,0°C e piridina a 5,0 e 45,0°C.



Figura 4.21 – Tensão Superficial dos Asfaltenos C5I em Nitrobenzeno a 10,0°C



Figura 4.22 – Tensão Superficial dos Asfaltenos C5I em Nitrobenzeno a 45,0°C



Figura 4.23 - Tensão Superficial dos Asfaltenos C7I em Nitrobenzeno a 10,0°C



Figura 4.24 - Tensão Superficial dos Asfaltenos C7I em Nitrobenzeno a 45,0°C



Figura 4.25 - Tensão Superficial dos Asfaltenos C5I em Piridina a 5,0°C



Figura 4.26 - Tensão Superficial dos Asfaltenos C5I em Piridina a 45,0°C



Figura 4.27 - Tensão Superficial dos Asfaltenos C7I em Piridina a 5,0°C



Figura 4.28 - Tensão Superficial dos Asfaltenos C7I em Piridina a 45,0°C

Na Tabela 4.4 encontram-se os valores de c.m.c. dos asfaltenos C5I e C7I nos solventes, tolueno, piridina e nitrobenzeno em função da temperatura. Nas três temperaturas

apresentadas as c.m.c.'s dos asfaltenos C7I são menores que a dos asfaltenos C5I confirmando a maior tendência à associação dos asfaltenos C7I. Em todos os sistemas avaliados as c.m.c.'s aumentaram com o aumento da temperatura, ou seja, a solubilidade aumenta com o aumento da temperatura, revelando o caráter exotérmico da agregação dos asfaltenos C5I e C7I nestes solventes.

Temperatura a 5,0°C; 25,0°C e 45,0°C (expressa em g/L)						
5°C	25°C	45°C				
5,4	6,5	8,0				
9,5	14,5	16,0				
4,0	5,6	8,4				
10,0	11,2	13,3				
4,7*	6,1	7,5				
6,9*	8,6	9,9				
	°C e 45,0°C (ex 5°C 5,4 9,5 4,0 10,0 4,7* 6,9*	°C e 45,0°C (expressa em g/L) 5°C 25°C 5,4 6,5 9,5 14,5 4,0 5,6 10,0 11,2 4,7* 6,1 6,9* 8,6				

Tabela 4.4 – Concentração Micelar Crítica do Asfaltenos C7I e C5I nos Solventes, Tolueno, Piridina e Nitrobenzeno como Função da Temperatura a 5.0°C \cdot 25.0°C e 45.0°C (expressa em g/L)

* os valores obtidos a 10°C

4.3.5 Estudos Complementares de Agregação de Asfaltenos Realizados em Co-autoria

Nesta seção, apresentam-se resultados obtidos a partir de duas outras técnicas experimentais empregadas para caracterizar a agregação de asfaltenos, a viscosimetria e a espectrometria de impedância. A primeira envolve medidas de viscosidade cinemática em função da concentração de asfaltenos C5I e C7I em tolueno.

Os dados experimentais foram levantados pela aluna de iniciação científica Lilian Hiromi Haraguchi em um trabalho complementar sobre floculação de asfaltenos.

Foi observada uma quebra no comportamento da viscosidade cinemática em soluções de asfaltenos C5I e C7I em tolueno a 25°C, conforme apresentado na Fig. 4.29 (Haraguchi *et al.*, 1999 e Ramos *et al.*, 2000). As quebras encontram-se em concentrações acima das concentrações micelares críticas determinadas através de medidas de tensão superficial/interfacial.

A mudança abrupta no comportamento da viscosidade cinemática em função do aumento da concentração foi considerada um indicativo da formação de partículas em suspensão e interpretado como o início de um processo de agregação que, devido ocorrer após as concentrações micelares críticas destes sistemas, foi associado a um segundo processo de agregação. Este segundo processo de agregação é designado, neste trabalho, como o início de floculação destes asfaltenos.

Os asfaltenos C7I floculam em concentrações menores que os C5I concordando também com os resultados obtidos de medidas de tensão superficial/interfacial que indicam maior tendência agregativa para estes asfaltenos. As setas indicando a micelização na Fig. 4.29 são concordantes com os valores de c.m.c. obtidos de tensão superficial/interfacial para os asfaltenos C5I e C7I em tolueno. Verifica-se que as curvas apresentadas na Fig. 4.29 caracterizam três comportamentos distintos (indicados pelas retas); uma quebra menos acentuada ocorre em concentrações aproximadamente similares à c.m.c. determinada através de tensiometria para este mesmo sistema. A quebra pode ser resultante de um processo de agregação em solução e anterior ao processo de floculação, em concordância com a concentração micelar crítica verificada para estes asfaltenos através de tensiometria.



Figura 4.29 – Viscosidade Cinemática em Função da Concentração de Asfaltenos C5I e C7I em Tolueno a 25,0°C (Haraguchi et al., 1999)

A segunda técnica analítica foi a espectrometria de impedância. A análise foi realizada por José Machado Moita Neto – Universidade Federal do Piauí (UFPI) em colaboração com o grupo de pesquisa em agregação de asfaltenos/Unicamp. Os resultados encontram-se em anexo (Anexo II). De acordo com os resultados, os asfaltenos C5I

apresentaram comportamento em solução formando dois grupos distintos, a fronteira entre estes grupos ocorre na faixa de concentração entre 11,9 e 13,2 g/L, muito próximo da c.m.c. determinada utilizando tensiometria (15,0 g/L). Este resultado é importante pela confirmação de um processo de agregação dos asfaltenos à baixas concentrações em tolueno através de técnica independente e satisfatório uma vez que a c.m.c. representa uma faixa em torno da concentração na qual ocorre a formação dos agregados, variando de acordo com a técnica utilizada na determinação (Adamson, 1991). Os asfaltenos C7I apresentaram quatro grupos distintos, evidenciando três transições, a primeira entre 5,41 a 6,02 g/L, a segunda entre 9,17 e 10,19 e a terceira entre 15,53 e 17,25. A primeira transição ocorre próxima a c.m.c. destes asfaltenos determinado através de tensiometria. A análise do dendrograma revela proximidade entre a primeira e segunda transição indicando características semelhantes para estes grupos. A terceira transição ocorrendo a concentrações maiores é um processo independente e talvez um indicativo de floculação destes asfaltenos devido à proximidade com o início de floculação determinado através de viscosimetria (Fig. 4.29).

Os resultados de espectrometria de impedância, principalmente para os asfaltenos C7I podem indicar que o processo de formação dos agregados ocorra continuamente, diferentemente do processo de micelização de surfatantes clássicos em que há a ocorrência de agregados de tamanhos específicos.

Ambas técnicas, viscosimetria e espectrometria de impedância, fornecem medidas de propriedades diretamente no seio da solução.

4.4 CONCLUSÕES

Medidas de tensão superficial/interfacial de asfaltenos C5I e C7I nos solventes tolueno, piridina e nitrobenzeno indicaram uma primeira agregação para estes asfaltenos, interpretada como a formação de micelas pela semelhança com sistemas contendo surfatantes clássicos. Os valores de concentração micelar crítica encontram-se na faixa de 4,0 a 16,0 g/L a 25,0°C e revelaram a menor tendência dos asfaltenos deste óleo em agregar, comparados aos asfaltenos de óleos de outras origens.

Os valores de c.m.c. dos asfaltenos C5I são maiores que os C7I nos três solventes utilizados indicando a maior tendência dos C7I em agregar em tolueno, piridina e nitrobenzeno comparados aos C5I. A maior proporção de resinas dos asfaltenos C5I (confirmada na análise SARA) não contribui ou influencia na formação da primeira agregação destes asfaltenos em tolueno, piridina e nitrobenzeno.

A adição de pequenas quantidades de n-heptano teve efeito apenas sobre a solubilidade das resinas.

Áreas moleculares dos asfaltenos a partir de dados de tensão superficial à baixas concentrações para os asfaltenos C5I e C7I a 25,0°C encontram-se em concordância com tamanhos de moléculas obtidos na literatura e sugerem a formação de agregados planares em solução.

Com aumento da temperatura (5,0°C, 25,0°C e 45,0°C) a concentração micelar crítica dos asfaltenos aumenta, indicando a maior solubilidade dos asfaltenos a maiores temperaturas e revelando o caráter exotérmico desta agregação.

A concentração micelar crítica representa a primeira auto-associação de moléculas de asfaltenos e juntamente com outros resultados do grupo, como o levantamento de dados de viscosidade cinemática dos mesmos asfaltenos em tolueno, confirmam as primeiras etapas (micelização e floculação) do modelo proposto para crescimento dos agregados: monômeros \rightarrow micelas \rightarrow partículas \rightarrow precipitado.

5 MASSA MOLAR E AGREGAÇÃO DOS ASFALTENOS C7I E C5I ATRAVÉS DE MEDIDAS OSMOMETRIA DE PRESSÃO DE VAPOR (VPO)

A massa molar constitui um parâmetro importante na caracterização de frações asfaltênicas e tem sido utilizado para diferenciar asfaltenos oriundos de óleos de diversas origens. Representa também uma variável imprescindível nos modelos termodinâmicos que descrevem a precipitação dos asfaltenos como função da temperatura, pressão e composição.

Osmometria de pressão de vapor é a técnica mais aplicada para determinação da massa molar de asfaltenos e resinas. Dúvidas persistem, entretanto, em relação ao verdadeiro valor da massa molar dos asfaltenos, gerando controvérsias. Em particular, se embutido em seu valor estaria ou não representado algum tipo de agregado nos solventes aromáticos.

Neste Capítulo encontram-se os resultados das determinações de massa molar dos asfaltenos C5I e C7I obtidos através da técnica de osmometria de pressão de vapor. A mesma técnica analítica foi utilizada, ainda, para avaliar a agregação dos asfaltenos em tolueno na faixa de concentração que engloba a concentração micelar crítica destes asfaltenos, obtidas de medidas de tensão superficial.

A determinação da massa molar complementa a caracterização dos asfaltenos C5I e C7I (apresentada no Capítulo 3). A avaliação da agregação destes asfaltenos em tolueno reforça os resultados de micelização apresentado no Capítulo 4. Devido às abordagens semelhantes em relação a técnica analítica empregada nestes estudos, preferiu-se construir um Capítulo em separado tratando destes assuntos.

As massas molares dos asfaltenos C5I e C7I obtidas neste trabalho, de acordo com a metodologia proposta, encontram-se em concordância com valores de massas molares relatados de outras pesquisas em que foram empregadas outras técnicas analíticas.

A avaliação do crescimento dos agregados asfaltênicos obtidos da osmometria de pressão de vapor revelou informações importantes sobre a natureza da agregação dos asfaltenos C5I e C7I nos solventes aromáticos considerados neste estudo.

Apesar da osmometria de pressão de vapor ser bastante utilizada para a determinação da massa molar dos asfaltenos, não foram encontrados na literatura aplicações desta técnica para estudos do comportamento agregativo dos asfaltenos em solventes aromáticos.

5.1 MASSA MOLAR DOS ASFALTENOS

A osmometria de pressão de vapor é um método clássico utilizado em determinações de massa molar de polímeros e estimativas de coeficiente virial dos polímeros em solução e juntamente com cromatografia de permeação em gel compreendem as técnicas mais empregadas na determinação da massa molar média dos asfaltenos (Acevedo *et al.*, 1991). A osmometria de pressão de vapor, contudo, revelou-se a técnica mais aplicada aos asfaltenos e também a técnica que fornece valores mais confiáveis para este parâmetro, segundo Speight (1985) em uma revisão sobre métodos de determinação de massas molares.

Na literatura observa-se que a massa molar dos asfaltenos encontra-se em uma faixa entre 1000-10000 g/mol, variando consideravelmente a depender da origem do óleo. Verifica-se também que a massa molar varia com a natureza do solvente utilizado nas medidas experimentais (Mustafa *et al.*, 1987), o que pode ser um indicativo de associação em algum destes sistemas (Acevedo *et al.*, 1991), variando também com a temperatura (Speight, 1985; Mustafa *et al.*, 1987; Yen, 1994; Fuhr *et al.*, 1991) e método de determinação (Acevedo *et al.*, 1991). Fuhr *et al.* 1991, mostraram que a massa molar de asfaltenos obtida utilizando-se osmometria de pressão de vapor varia com o número de átomos de carbono na cadeia do floculante (n-alcano) utilizado na recuperação dos asfaltenos em questão, aumentando com o aumento da cadeia carbônica do floculante.

Um ponto bastante discutido refere-se à possibilidade de que mesmo em bons solventes e em concentrações baixas, asfaltenos não se apresentariam totalmente dissociados (Speight, 1994), fato este que implicaria em valores finais de massa molar resultantes de algum processo agregativo e numericamente maiores do que deveriam ser. A explicação para a não dissociação total dos asfaltenos em solução resulta da probabilidade de que parte das moléculas presente nos asfaltenos apresenta baixa solubilidade nos solventes utilizados na determinação de massa molar, conduzindo à formação de agregados pré-micelares ou ainda, pela adsorção de moléculas menores (resinas) ou impurezas nas moléculas de asfaltenos durante sua extração.

Storm *et al.* (1990), utilizaram espectrometria de massa para determinar a massa molar média de asfaltenos insolúveis em pentano (C5I) do campo de Ratawi no Canadá e North Alaska. Os resultados indicaram que os valores devem ser menores que 814 g/mol e 1270 g/mol respectivamente. As mesmas amostras foram utilizadas para determinar a massa molar em tolueno utilizando osmometria de pressão de vapor e os resultados indicaram valores de 2360 g/mol e 3248 g/mol, respectivamente, valores bem maiores que os determinados utilizando-se espectrometria de massa. De ambas as técnicas, entretanto, não foi possível diagnosticar qual estaria fornecendo o verdadeiro valor da massa molar dos asfaltenos.

5.2 DETERMINAÇÃO DE MASSAR MOLAR UTILIZANDO OSMOMETRIA DE PRESSÃO DE VAPOR

5.2.1 Massa Molar Média

A técnica de osmometria de pressão de vapor tem sido utilizada com sucesso na determinação de massa molecular de compostos orgânicos e de massa molecular média de polímeros. Alguns polímeros apresentam um alto grau de polidispersidade, consistindo em uma mistura de muitas espécies moleculares. A massa molar, neste caso, é representada como um valor médio. Dessa forma, para uma determinada amostra de polímero, o número de moles de uma amostra (N) é a soma do número de moles sobre cada espécie molecular(n_i) contidos em uma determinada massa do polímero e pode ser expresso como:

$$N = \sum_{i=1}^{\infty} n_i \tag{5.1}$$

A massa total da amostra (m_t) é similarmente a soma da massa de cada espécie (m_i), assim:

$$m_i = \sum_{i=1}^{\infty} m_i = \sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i$$
 (5.2)

em que M_i é a massa molar de cada espécie e dessa forma, tem-se:

$$\overline{M}_{n} = \frac{m_{t}}{N} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_{i}M_{i}}{\sum_{i=1}^{\infty} n_{i}}$$
(5.3)

 $\overline{M_n}$ representa a massa molar média numérica e é a propriedade obtida empregando métodos baseados em propriedades coligativas.

5.2.2 - Princípio da Técnica de Osmometria de Pressão de Vapor

A técnica de osmometria de pressão de vapor (VPO) para determinação de massa molar é baseada em medidas de propriedades coligativas. A relação entre propriedades coligativas e massa molar média numérica é válida para soluções diluídas e baseia-se no fato de que, nestas condições, a atividade do soluto torna-se igual a sua fração molar. Podese verificar também, que a atividade do solvente, nestas condições, é igual a sua fração molar e como conseqüência, a depressão da atividade do solvente pelo soluto é igual a fração molar do soluto. Portanto em osmometria de pressão de vapor o abaixamento da pressão de vapor em relação ao solvente puro é proporcional a quantidade de soluto nãovolátil adicionada (Billmeyer, 1965).

É uma técnica diferencial termoelétrica, pois, em princípio, a propriedade medida é uma pequena variação na temperatura resultante de diferentes taxas de evaporação do solvente após a adição de gotas de soluções de concentrações diferentes em um termistor que se encontra em equilíbrio sob uma atmosfera saturada pelo vapor do solvente.

O equipamento (osmômetro) possui dois circuitos termistores (Fig. 5.1) que sofrem variação de resistência proporcional à variação de temperatura:

$$\Delta R = R_o \alpha \Delta T \tag{5.4}$$

em que, ΔR é a variação da resistência, R_o é uma resistência de referência, α uma constante de proporcionalidade e ΔT é a variação de temperatura.



Figura 5.1 - Representação esquemática de uma câmara de um osmômetro de pressão de vapor

Em um ambiente saturado pelo solvente goteja-se uma pequena quantidade do solvente em um dos termistores e no outro se goteja a solução do mesmo solvente que satura o ambiente com conhecida concentração mássica do soluto para o qual se deseja determinar a massa molecular. Neste ensaio, ao injetar uma pequena gota da solução em um dos termistores ocorrerá uma perturbação do equilíbrio termodinâmico e devido ao abaixamento da pressão de vapor haverá condensação do vapor que satura o ambiente em volta do volume de solução que circunda o termistor com conseqüente queda na temperatura e na resistência, de acordo com a Equação (5.4). A leitura é geralmente obtida através da diferença de potencial (Δs) em um milivoltímetro, conhecendo-se a corrente elétrica (*i*) estabelecida:

$$\Delta s = i \Delta R \tag{5.5}$$

e conseqüentemente, pela Equação (5.4):

$$\Delta s = iR_{a}\alpha\Delta T \tag{5.6}$$

5.2.3 Equação para Determinação da Massa Molar em Osmometria de Pressão de Vapor

Para a descrição do equilíbrio líquido-vapor em osmometria de pressão de vapor, considera-se o caso geral em que um soluto não volátil (1) encontra-se dissolvido em um solvente volátil (2). Para estas condições a fase vapor acima da solução é formada

exclusivamente pelo solvente puro e, considerando-se ainda que a concentração do soluto na fase líquida é constante, tem-se a seguinte expressão para a relação entre a pressão (P) e temperatura (T) nas condições de equilíbrio líquido-vapor (Modell e Reid, 1983):

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{x,[L-V]} = \frac{H_2^V - H_2^L}{T(v_2^V - v_2^L)}$$
(5.7)

Os sobrescritos V e L indicam fase líquida e fase vapor respectivamente. O numerador na equação (5.7) representa a entalpia de vaporização de 1 mol do solvente em relação a uma solução de composição constante.

O numerador da equação (5.7) pode ser expandido adicionando e subtraindo a entalpia do solvente puro (H_2^L) :

$$H_{2}^{V} - \overline{H_{2}^{L}} = \left(H_{2}^{V} - H_{2}^{L}\right) + \left(H_{2}^{L} - \overline{H_{2}^{L}}\right)$$
(5.8)

O primeiro termo a direita da equação (5.8) é a entalpia de vaporização do solvente puro $(\Delta_{vap}H)$, e o segundo termo é a entalpia molar parcial de mistura $(\overline{\Delta H_2^L})$.

Usualmente, como $(\Delta_{vap}H) > (\overline{\Delta H_2^L})$ o numerador da equação (5.7) pode ser aproximado para a entalpia de vaporização do solvente $(\Delta_{vap}H)$ (Modell e Reid, 1983). Pode-se assumir ainda que $v_2^V \succ \overline{v_2^l}$. Como as pressões de operação em um experimento de osmometria de pressão de vapor são bastante reduzidas, pode-se aproximar o comportamento do vapor ao do gás ideal ($v_2^V = RT/P$). Substituindo estas considerações na equação (5.7) chega-se a:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P\Delta_{vap}H}{RT^2}$$
(5.9)

Como variações de temperatura e pressão em experimentos de osmometria de pressão de vapor são muito reduzidas, pode-se aproximar a Equação (5.9) reescrevendo-a da seguinte forma:

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{P \Delta_{vap} H}{RT^2}$$
(5.10)

Combinando as equações 5.6 e 5.10 tem-se:

$$\Delta P = P^o \frac{\Delta_{vap} H}{i R_o \alpha R T^2} \Delta s \tag{5.11}$$

A Equação (5.11) relaciona o abaixamento da pressão de vapor do solvente com diferença de potencial elétrico. O sobrescrito ^o refere-se ao solvente puro.

De acordo com a Lei de Raoult para o equilíbrio líquido-vapor de uma solução ideal:

$$P_2 = P_2^o \left(1 - x_1 \right) \tag{5.12}$$

Rearranjando a equação (5.12) para obter a variação de pressão de vapor do solvente:

$$\Delta P_2 = -P_2^o x_1 \tag{5.13}$$

Em soluções muito diluídas, a fração molar em função do número de moles (N) pode ser aproximada em função das massas (m_i) presentes na solução e das massas molares (M_i). Dessa forma:

$$x_{1} = \frac{n_{1}}{n_{1} + n_{2}} \cong \frac{(m_{1} / M_{1})}{(m_{2} / M_{2})}$$
(5.14)

Essa aproximação é possível quando n_2 é muito maior que n_1 . Substituindo a equação (5.14) na Equação (5.13), chega-se a:

$$\Delta P_2 = -P_2^o \frac{m_1 / M_1}{m_2 / M_2} \tag{5.15}$$

Substituindo ΔP_2 na Equação (5.11) e explicitando Δs , chega-se a Equação 5.16:

$$\Delta s = -\frac{iR_o \alpha RT^2}{\Delta_{vap} H} \frac{m_1}{M_1} \frac{M_2}{m_2}$$
(5.16)

como:

$$m_2 = v\rho_2 \tag{5.17}$$

$$C = \frac{m_1}{v} \tag{5.18}$$

Substituindo as Equações (5.17 e 5.18) na Equação (5.16), chega-se a:

$$\Delta s = -\frac{iR_o \alpha RT^2}{\Delta_{vap} H} \frac{C}{\rho_2} \frac{M_2}{M_1}$$
(5.19)

Fazendo:

$$K_x = -iR_o \alpha R T^2 M_2 / (\Delta_{vap} H_2 \rho_2)$$
(5.20)

em que K_x depende apenas de propriedades do solvente, chega-se a:

$$\Delta s = K_x \frac{C}{M_1} \tag{5.21}$$

em que ρ_2 é a densidade do solvente (aproximadamente à da solução). $\overline{M_1}$ é a massa molar média numérica do soluto não volátil. De forma geral para o solvente (i) e o soluto (n) do qual se deseja determinar a massa molar:

$$\Delta s = K_i \frac{C}{M_n} \tag{5.22}$$

De forma mais generalizada, a Equação (5.22) pode ser representada como:

$$(\Delta T)_i = K_a \left[\frac{C}{\overline{M_n}} + A_2 C^2 + A_3 C^3 + \dots \right]$$
 (5.23)

No estado estacionário, a diferença de temperatura entre ambos os termistores é dada pela Equação (5.23), em que K_a é considerada uma constante de calibração no estado estacionário, C é a concentração e depende das unidades usuais, $\overline{M_n}$ é a massa molar média do componente que se deseja determinar e A₂, A₃...são os segundo e terceiro coeficientes do virial, respectivamente. Para soluções diluídas, o que não representa uma garantia de não haver desvio da idealidade, geralmente trunca-se a Equação (5.23) e combinando com a Equação (5.6), chega-se à Equação (5.22) que assume a forma com a qual é utilizada em ensaios de osmometria de pressão de vapor.

5.2.4 - Análise dos Dados Obtidos em Osmometria de Pressão de Vapor (Cálculo da Constante de Calibração)

A osmometria de pressão de vapor para determinação da massa molar é uma técnica relativa, pois envolve o uso de uma substância de massa molar conhecida como referência. A massa molar é determinada pela relação entre duas constantes calculadas de acordo com a Equação (5.22), a da substância de referência (padrão primário) e a da substância que se deseja determinar a massa molar.

Para o padrão primário recomenda-se empregar uma substância de massa molar conhecida, com alto grau de pureza e quimicamente estável nas condições de operação do ensaio. A constante K_i a ser obtida para o padrão primário envolve unidades em bases molares e é extraída de curvas de Δs (tensão) em função da concentração molal do soluto w_i . Neste caso, para aplicação da Equação (5.22), a concentração C é expressa como w_p (concentração molal do padrão em mol/kg) e a massa molar $\overline{M_n}$ fica embutida na nova constante K_p , conforme Equação (5.24).

$$K_p = \frac{K_i}{M_n} \frac{1}{\rho}$$
(5.24)

A Equação (5.27) assume a forma da Equação (5.25).

$$\Delta s = K_p w_p \tag{5.25}$$

A constante K_p pode ser determinada dos dados experimentais de duas formas:

- (i) pela inclinação da curva $\Delta s \propto w_p$;
- (ii) ou extrapolação para diluição infinita ($w_p \rightarrow 0$) da curva $\frac{\Delta s}{w_p} \ge w_p$, neste

caso a constante é determinada pelo intercepto:

$$K_{p} = \left(\frac{\Delta s}{w_{p}}\right)_{w_{p} \to 0}$$
(5.26)

K_p é a constante determinada pelo intercepto.

De forma similar ao cálculo da constante do padrão primário, é realizado o cálculo da constante para a substância que se deseja determinar a massa molar (amostra "S"). Neste caso, entretanto, a constante envolve unidades mássicas (K_s), devido à concentração ser expressa em unidades mássicas (X_s em g do soluto/kg do solvente).

$$K_{s} = \left(\frac{\Delta s}{X_{s}}\right)_{X_{s} \to 0}$$
(5.27)

As constantes K_p e K_s calculadas pelo intercepto são obtidas de curvas que representam a variação do sinal elétrico em função da concentração de espécies em solução. Portanto, para as mesmas condições de ensaio (igualdade de temperatura, mesmo solvente, baixas concentrações e assumindo que as substâncias em solução produzam espécies moleculares/ou iônicas com o mesmo grau de dissociação), as constantes devem ser iguais, pois, nestas condições apresentam iguais números de partículas por unidade de concentração. Pode-se dessa forma relacionar duas substâncias diferentes: a constante obtida para o padrão primário (K_p) que já encontra-se descrita em termos de número de partículas, pois envolve unidades em bases molares, e a constante para a amostra (K_s) , que envolve unidades mássicas.

A massa molar é obtida pela razão entre estas duas constantes, a constante do padrão em concentração molal (kg/mol) e a constante da amostra em concentração mássica (kg/g), como mostra a Equação (5.28).

$$\overline{M}_{n} = \frac{K_{p}}{K_{s}} \left(\frac{g}{mol}\right)$$
(5.28)

Enquanto o método de determinação da constante (ii) é o tradicionalmente utilizado em ensaios que envolvem propriedades coligativas, Collins *et al.* (1973) revelaram que as curvas exibidas nesta forma $\left(\frac{propriedade}{concentração} \times concentração\right)$ conduzem a um espalhamento

significativo dos pontos experimentais que reflete no cálculo da constante. Sabadini *et al.* 1996, propuseram o método (i) como sendo um procedimento alternativo, e confrontaram os dois procedimentos a partir da determinação de massas molares de uma série de polímeros do tipo polietilenos glicois (PEG) de vários tamanhos. As curvas dos polietilenos glicois obtidas em experimentos de VPO em baixas concentrações exibem um comportamento linear o que sugere que a constante pode ser extraída diretamente da inclinação destas curvas em gráficos de Δs vs. concentração do polímero, e a massa molar é obtida da razão entre estas duas novas constantes. As duas alternativas foram comparadas e verificou-se que para os 6 (seis) polímeros estudados foram obtidos valores de $\overline{M_n}$ mais próximos dos valores fornecidos pelo fabricante quando se utiliza o método alternativo. Por exemplo, para o PEG 1000, em que o mesmo conjunto de dados obtidos pelo primeiro método resulta em uma massa molecular de 751 g/mol e no procedimento alternativo temse um valor de 956 g/mol.

5.3 MATERIAIS E MÉTODOS

As massas molares dos asfaltenos C5I e C7I, separados de amostras de óleo do Campo de Marlim – Bacia de Campo/RJ conforme procedimento descrito na seção 3.3, foram determinadas através de osmometria de pressão de vapor (VPO). O equipamento empregado nas análises foi um osmômetro da marca Knauer, de origem alemã. A temperatura mantida na câmara do osmômetro foi de 65°C. Dibenzoíla fornecida pela Kodak e com alto grau de pureza foi utilizado como padrão primário. Polietileno Glicol 3350 (PEG 3350) da Aldrich foi utilizado como padrão secundário. Antes de ser utilizado, o PEG 3350 foi colocado em um dessecador em presença de P₂O₅ (secante) por período de, pelo menos, 24 horas. O tolueno foi adquirido da Merck S. A., Rio de Janeiro, com pureza maior que 99%.

5.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.4.1 Determinação da Massa Molar dos Asfaltenos Através de Osmometria de Pressão de Vapor

A primeira etapa para a determinação da massa molar dos asfaltenos consistiu na escolha da substância utilizada como referência (padrão primário). O manual que acompanha o osmômetro de pressão de vapor apresenta uma tabela em que constam a faixa

de temperatura de operação ideal e a substância de referência apropriada para cada solvente. O solvente utilizado foi o tolueno, devido ao indicativo de ser um bom solvente para asfaltenos, e a substância utilizada como padrão primário em tolueno é a dibenzoíla.

A dibenzoíla é uma substância que preenche todas as qualidades necessárias como padrão em experimentos de osmometria de pressão de vapor. Bertsted (1973), entretanto, mostrou a importância de utilizar como padrão primário uma substância de massa molar próxima da amostra que se deseja determinar e se possível com semelhanças químicas. Buscou-se, portanto, selecionar outra substância de referência.

Asfaltenos são reconhecidamente substâncias de alta massa molar e tal fato sugere o emprego de um padrão de massa molar entre 1000 e 10000 g/mol, em concordância com os valores de massa molar para asfaltenos relatados na literatura. Um outro fator importante relacionado ao padrão é a capacidade de formar soluções monoméricas no solvente utilizado.

Neste caso, polietilenos glicois preencheram algumas características necessárias para seu uso nos experimentos de determinação de massa molar dos asfaltenos, devido apresentar sistemas pouco polidispersos a baixas concentrações em tolueno (Sabadini *et al.,* 1996), além dos valores de massa molar estarem mais próximos aos dos asfaltenos se comparados à dibenzoíla. No trabalho de Sabadini *et al.,* (1997), os menores desvios nos valores de massa molar foram apresentados nos polietilenos glicois menores. Devido estes fatores, selecionou-se o PEG 3350 como a substância de referência.

Seria esperado, portanto, que se utilizasse apenas o PEG 3350 como padrão, porém, nesta pesquisa, adotou-se um procedimento alternativo visando obter valores mais confiáveis de massa molar para os asfaltenos. O método envolve primeiramente o uso da dibenzoíla como padrão primário, em seguida o padrão primário foi aferido pela determinação da massa molar do PEG 3350 (padrão secundário). Se o padrão primário for aprovado na determinação da massa molar do PEG 3350, este também é utilizado para a determinação da massa molar dos asfaltenos.

E ainda, nos tratamentos dos dados experimentais foi empregado o procedimento sugerido no trabalho de Sabadini *et al.*, 1997, que determina as constantes dos coeficientes angulares das curvas $\Delta s \ vs$. concentração.

O procedimento inicial foi a construção da curva de calibração em que se utilizou a dibenzoíla como padrão primário. A curva obtida é exibida na Fig. 5.2 e mostra o sinal elétrico (leitura no osmômetro de pressão de vapor) como função da concentração de dibenzoíla em tolueno.

Todos os experimentos foram realizados com três repetições independentes e cada ponto experimental representa a média de pelo menos cinco determinações.



Figura 5.2 – Tensão como função da concentração de dibenzoíla em tolueno a 65°C. Curva de calibração – Padrão primário (dizenzoíla M=210,23 g/mol)

A constante de calibração foi calculada utilizando o método de Sabadini *et al.* (1996) e seu valor é a média aritmética de três experimentos independentes. Da curva exibida na Fig. 5.2 o cálculo da constante resultou em $K_p = 1299 \pm 7$ (kg mol⁻¹ mV) e com coeficiente de correlação (R) melhor que 0,99916.

A Fig. 5.3 exibe a curva obtida utilizando o PEG 3350 como padrão secundário. O sinal obtido pelo osmômetro de pressão de vapor é função da concentração mássica do PEG 3350.


Figura 5.3 – Tensão como função da concentração de PEG 3350 em tolueno a 65°C. Curva de calibração – Padrão secundário (PEG 3350)

Da curva de calibração do padrão secundário (Fig. 5.3) tem-se um valor médio para a constante de K_s=0,40 ± 0,10 kg.g⁻¹.mV. Dessa forma a razão entre as constantes $\overline{M_n} = \left(\frac{K_p}{K_s}\right)$, fornece a massa molar 3246 g/mol para o PEG 3350 o que representa um

valor bastante consistente, com um desvio de 3% em relação à massa molar de 3350 g/mol relatada pelo fabricante. Sabadini *et al.* (1997), apresentaram erros entre 4 e 5% nessa faixa de massa molecular para o PEG. No caso de uma aproximação de até 5% entre o valor da massa molar obtida para o PEG 3350 neste experimento utilizando a dibenzoíla como referência e o valor relatado pelo fabricante, os dados obtidos para a dibenzoíla seriam utilizados para a determinação da massa molar dos asfaltenos. O valor de 5% foi tomado arbitrariamente como um parâmetro que estabelece apenas um critério comparativo em relação ao valor relatado pelo fabricante.

Portanto, com este resultado positivo a constante de calibração da dibenzoíla foi utilizada nos cálculos subseqüentes para determinação da massa molar dos asfaltenos.

A Fig. 5.4 apresenta as medidas de tensão em função da concentração mássica dos asfaltenos C5I. A concentração dos asfaltenos em tolueno foi varrida em uma faixa ampla de forma a englobar a concentração micelar crítica destes asfaltenos (15,4 g/L em tolueno e obtida de medidas de tensão superficial a 25°C, equivalente a aproximadamente 17,7 g/kg, considerando a densidade do tolueno fornecida pelo fabricante de 0,87 kg/L).



Figura 5.4 - Tensão em função da concentração de asfaltenos C5I em tolueno a 65°C

A curva obtida para os asfaltenos C7I com procedimento análogo aos C5I é apresentada na Fig. 5.5. Novamente a concentração foi varrida de forma a englobar a concentração micelar crítica destes asfaltenos em tolueno (6,5 g/L ou 7,47 em g/kg a 25°C).



Figura 5.5 - Tensão em função da concentração de asfaltenos C7I em tolueno a 65°C

Com a finalidade de garantir que asfaltenos estejam preferencialmente formando monômeros em soluções de tolueno, experimentos complementares foram realizados em baixas concentrações (menor que 10 g/kg), contudo os valores obtidos para as constantes não foram alterados significantemente.

A curva da dibenzoíla (Fig. 5.2) ajustou-se a uma reta, e a curva do PEG 3350 (Fig. 5.3) apresentou um espalhamento maior dos pontos experimentais quando ajustados para uma reta. A diferença entre estes sistemas deve-se ao fato do primeiro apresentar monômeros bem definidos em tolueno e o segundo apresentar um certo grau de polidispersão característico de sistemas poliméricos. Para as curvas referentes aos sistemas contendo asfaltenos verificou-se um espalhamento bem maior dos pontos quando ajustados para um comportamento linear. A curva dos asfaltenos C7I exibe, ainda, uma curvatura mais acentuada que a dos asfaltenos C5I. Este comportamento pode refletir a diminuição do número de espécies no seio da solução, por exemplo, pela formação de agregados. Em uma primeira aproximação, os dados experimentais foram assumidos como apresentando um comportamento linear e a regressão dos pontos forneceu um coeficiente de correlação de 0,99954 para a curva dos asfaltenos C5I e 0,97951 para a curva dos asfaltenos C7I.

Contudo, para os asfaltenos C7I (Fig. 5.5), a constante foi calculada considerando os pontos experimentais até uma concentração de aproximadamente 10 g/kg, faixa que define melhor um comportamento linear. Este procedimento encontra-se em concordância com a metodologia proposta por Sabadini *et al.* 1996 e utilizada, neste trabalho, para o cálculo da massa molar. De acordo com estes pesquisadores, valores de massa molar obtidos por osmometria de pressão de vapor apresentam menores erros quando calculados à baixas concentrações e na faixa em que os pontos experimentais se apresentam como uma reta.

As massas molares médias numéricas dos asfaltenos C5I e C7I foram determinadas das curvas apresentadas nas Figs. 5.4 e 5.5 e relatadas na Tabela 5.1, utilizando o mesmo procedimento descrito anteriormente para determinação da massa molar do PEG 3350.

Solvente Utilizado nas Determinações foi o Tolueno.	
Asfaltenos	Massa Molecular (g/mol)
C5I	3250±150
C7I	5430±270

Tabela 5.1 – Massa Molar Média dos Asfaltenos C5I e C7I Através de Osmometria de Pressão de Vapor a 65°C. O Solvente Utilizado nas Determinações foi o Tolueno.

Os asfaltenos C5I apresentaram um menor valor de massa molar comparado aos asfaltenos C7I. Assumindo que os asfaltenos são sistemas polidispersos, este resultado indica que estruturalmente os asfaltenos C5I são constituídos de uma fração ponderal maior de moléculas de menor massa molar (provavelmente resinas). Este resultado encontra-se consistente com os obtidos pelo método SARA (Tabela 3.1) que indica que os asfaltenos C5I apresentam em seu conteúdo uma quantidade maior de resinas.

Os valores de massa molar determinados para os asfaltenos C5I e C7I, neste trabalho, situam-se dentro da faixa de massas molares relatados em diferentes trabalhos.

As concentrações micelares críticas para estas frações em tolueno são 8,4 g/L para os C7I e 16,0 g/L para os C5I a 45°C, obtidos de medidas de tensão superficial na temperatura mais próxima da que foram realizados os experimentos de osmometria de pressão de vapor (65°C). Pode-se converter os valores de c.m.c. em (g/L) para concentrações mássicas (g/kg), considerando o valor de 0,87 kg/L para a densidade do tolueno fornecido pelo fabricante. Os valores tornam-se aproximadamente 9,7 e 18,4 em concentrações mássicas (g/kg) respectivamente, e com base nestas aproximações, algumas observações podem ser relatadas.

Na Fig. 5.5, referente aos asfaltenos C7I em tolueno, o comportamento da curva exibe uma pequena curvatura a partir da concentração em torno de 12 g/kg. Este desvio pode estar associado a uma possível agregação destes asfaltenos, uma vez que ocorre na faixa de concentração próxima a c.m.c. deste asfalteno (que também é de 9,7 g/kg). Ressalvando-se que esta comparação com as concentrações micelares é bastante qualitativa uma vez que as concentrações micelares críticas obtidas mais próximas desta temperatura foram a 45°C e os experimentos de VPO foram realizados a 65°C.

Uma observação mais cuidadosa na Fig. 5.4 revela uma pequena curvatura na faixa de concentração menor que 20,0 g/kg, que não é percebido tão claramente como no caso dos asfaltenos C7I devido à larga faixa de concentração varrida e a aparente menor tendência de agregação dos asfaltenos C5I.

Este comportamento e observações na literatura sobre a associação de surfatantes em sistemas aquosos (Birdi e Dalsager, 1980; Ballesteros *et al.*, 1999) e orgânicos (Almela *et al.*, 1994; Czapkiewicz, 1992) investigados através da técnica de osmometria de pressão de vapor, motivou uma pesquisa mais detalhada da agregação dos asfaltenos C5I e C7I em tolueno utilizando também a osmometria de pressão de vapor, conforme apresenta-se a seguir na seção 5.4.2.

5.4.2. Agregação de Asfaltenos em Tolueno Através de Medidas de Osmometria de Pressão de Vapor

Uma primeira tentativa para o estudo de agregação de asfaltenos em tolueno utilizando a técnica de osmometria de pressão de vapor foi realizada de forma a obter informações na temperatura de 45 °C para que se pudesse comparar os resultados com os obtidos de medidas de tensão superficial na mesma temperatura. Não foi possível, obter medidas experimentais que indicassem algum comportamento, ocorrendo uma grande dispersão dos pontos experimentais. Uma explicação para este resultado foi o fato de operar o equipamento próximo do limite inferior de temperatura indicada para o tolueno (37°C, conforme manual do equipamento) em osmometria de pressão de vapor, correspondendo a menores pressões de vapor e uma menor sensibilidade do sinal elétrico. Associado, ainda, à baixa quantidade de espécies produzidas em solução pelos asfaltenos. Ambos fatores contribuem para um sinal elétrico baixo detectado pelo aparelho.

A alternativa foi elevar novamente a temperatura para 65°C e aumentar a sensibilidade do aparelho de 16 (leituras anteriores) para 8, de forma a obter um melhor sinal pela sua amplificação. Os resultados obtidos são exibidos nas Figs. 5.6 e 5.7 representando as curvas do padrão primário (dibenzoíla) e do padrão secundário (PEG 3350). A nova massa molar calculada para o PEG 3350 resultou no valor de 3231 g/mol, muito próximo ao valor de 3246 g/mol calculado nas condições anteriores (temperatura de 65°C e sensiblidade de 16). Os novos valores apresentaram melhores coeficientes de correlação para um ajuste linear de primeira ordem, indicando uma menor dispersão dos pontos experimentais.



Figura 5.6 – Tensão em Função da Concentração de Dibenzoíla em Tolueno a 65°C. A Constante obtida pela regressão linear da curva foi k_p=2717,61 com coeficiente de correlação R=1. Curva de Calibração (Dibenzoíla)



Figura 5.7 – Tensão em Função da Concentração de PEG 3350 em Tolueno a 65°C. A Constante obtida pela regressão linear da curva foi k_s=0,84117 com coeficiente de correlação R=0,99994. Curva de Calibração: Padrão Secundário (PEG 3350)

A Fig. 5.8 exibe a curva obtida para os asfaltenos C5I. A concentração foi varrida de forma a englobar a c.m.c. destes asfaltenos (valor mais próximo para os C5I é de 16,0 g/L (18,4 g/kg) e para os C7I é de 8,4 g/L (9,7 g/kg) ambos em tolueno a 45°C e lembrando que a c.m.c. aumenta com o aumento da temperatura).



Figura 5.8 - Tensão em função da concentração dos Asfaltenos C5I em Tolueno a 65°C.

A curva obtida para os asfaltenos C5I (Fig. 5.8) indica duas regiões de crescimento de espécies em solução, uma abaixo da concentração de 5,0 g/kg e outra acima de aproximadamente 12,0 g/kg. A Fig. 5.9 exibe a curva obtida para os asfaltenos C7I.



Figura 5.9 - Tensão em função da concentração dos Asfaltenos C7I em Tolueno a 65°C.

Para os asfaltenos C5I e C7I em concentrações menores que 5 g/kg os erros obtidos nos pontos experimentais se aproximam de 30%, diminuindo a medida em que a concentração aumenta, por exemplo, em concentrações em torno de 20 g/kg os erros são da ordem de 1%. Uma explicação para os grandes erros obtidos no início das curvas é que, a baixas concentrações, o sinal obtido nos experimentos de osmometria de pressão de vapor é menos sensível, devido a menor quantidade de partículas em solução.

Na Fig. 5.9 a curva obtida sugere um crescimento contínuo no número de partículas em solução, ocorrendo uma pequena modificação no comportamento em uma concentração de aproximadamente 13 g/kg. Ambos resultados anteriores são representados de uma melhor forma calculando a massa molar em cada ponto das curvas conforme mostrado nas Figs. 5.10 e 5.11, para os asfaltenos C5I e C7I respectivamente.



Figura 5.10 - Massa Molar em Função da Concentração dos Asfaltenos C51 em Tolueno a 65°C.



Figura 5.11 – Massa Molar em Função da Concentração dos Asfaltenos C7I em Tolueno a 65°C.

Verifica-se agora, através das Figs. 5.10 e 5.11 o aumento da massa molar dos asfaltenos em função da concentração. Para os asfaltenos C5I (Fig. 5.10) a massa molar

estabiliza na concentração de aproximadamente 15,0 g/kg, valor muito próximo da c.m.c. destes asfaltenos em tolueno a 45°C (18,4 g/kg). Com relação aos asfaltenos C7I (Fig. 5.11), a curva apresentada para a massa molar destes asfaltenos em função da concentração não indicou uma estabilização em concentrações próximas da concentração micelar crítica destes asfaltenos, mas o comportamento geral da curva sugere que a curva irá atingir um patamar em concentrações próximas de 25,0 g/kg. Esta concentração é próxima da concentração em que se inicia o processo de floculação destes asfaltenos em tolueno, que é de 25,3 g/kg a 40°C (Haraguchi *et al.* 1999). Os resultados em geral indicam a possibilidade de determinação de processos de agregação de asfaltenos utilizando a técnica de osmometria de pressão de vapor. O fato de que os asfaltenos C7I não apresentaram uma estabilização próxima da sua concentração micelar crítica pode indicar a maior tendência à agregação destes asfaltenos, e dessa forma, estes continuam agregando.

A baixas concentrações, valores muitos pequenos de massa molar foram encontrados. A altas concentrações, entretanto, os asfaltenos C7I exibem valores de massas molarres maior que os C5I, em concordância com resultados anteriores. Os valores de massas molares obtidos no início das curvas são pequenos (na ordem de 300 g/mol) comparados aos relatados na literatura e neste trabalho. Ainda assim, assumiu-se este valor para o cálculo do número de agregação, com a finalidade de apresentar um comportamento geral da curva de número de agregação com o aumento da concentração dos asfaltenos. A razão das massas molares pela massa molar de menor valor revela o número de agregação para estes asfaltenos, como mostram as Figs. 5.12 e 5.13.



Figura 5.12 – Número de Agregação em Função da Concentração dos Asfaltenos C5I em Tolueno a 65°C.



Figura 5.13 - Número de Agregação em Função da Concentração dos Asfaltenos C7I em Tolueno a 65°C

Os comportamentos exibidos nas Figs. 5.12 e 5.13 mostram que na faixa de concentração anterior a c.m.c. destes asfaltenos pode haver a ocorrência de agregados prémicelares, devido ao aumento do número de agregação com o aumento da concentração. Estes resultados revelam ainda tendências de crescimento dos agregados diferentes a depender do tipo de asfaltenos. Pode-se verificar mais claramente que os asfaltenos C51 formam agregados de tamanho estável com um número de agregação definido enquanto que os asfaltenos C71 apresentam-se aumentando o seu número de agregação após a sua concentração micelar crítica, indicando a maior tendência destes asfaltenos em agregar e concordando com os resultados de medidas de tensão superficial/interfacial que também indicam a maior tendência destes asfaltenos em agregar. Estes resultados concordam com os obtidos por Yarranton *et al.* (2000) para os asfaltenos c51 e C71 e que indicam também um aumento contínuo da massa molar destes asfaltenos até a ocorrência da concentração micelar crítica.

5.5 CONCLUSÕES

Os valores de massa molar dos asfaltenos obtidos de amostras de óleo do Campo de Marlim utilizando osmometria de pressão de vapor foram 3250 g/mol para os asfaltenos C7I e 5430 g/mol para os asfaltenos C5I, e estão em concordância com valores de massa molar de asfaltenos de óleos de diferentes origens.

O menor valor de massa molar dos asfaltenos C5I indica que estes apresentam em sua composição substâncias de menor massa molar, o que foi confirmado pelo maior teor de resinas presentes nestes asfaltenos determinado através da técnica TLC-FID pelo método SARA.

O estudo da agregação dos asfaltenos C5I e C7I em tolueno foi avaliado utilizando a osmometria de pressão de vapor e foi possível caracterizar um processo agregativo para os asfaltenos C5I concordante com sua concentração micelar crítica obtida de medidas de tensão superficial e uma tendência à agregação para os asfaltenos C7I concordante com a concentração em que se inicia o processo de floculação obtida de medidas de viscosidade cinemática.

Ambos asfaltenos mostraram um crescimento contínuo na faixa de concentração que engloba a c.m.c. destes asfaltenos, indicando que possivelmente ocorre a formação de agregados pré-micelares e que após a c.m.c. os agregados continuam a crescer para os asfaltenos C7I. Estes resultados indicaram ainda a maior tendência dos asfaltenos C7I para agregação comparada aos asfaltenos C5I.

6 INIBIDORES E DISPERSANTES

A formação de depósitos é um problema freqüentemente encontrado na indústria petrolífera mundial comprometendo e onerando a produção de óleo e pode ocorrer devido à mudança de temperatura, pressão e composição durante a produção e operações de transporte e refino.

Os asfaltenos compõem parte dos pesados e principais agentes formadores de depósitos em fluidos de petróleos, devido a sua tendência à associação. A deposição de frações pesadas de petróleo pode causar bloqueio das linhas de escoamento de óleo, comprometendo a produção e afeta também as operações de refino resultando na aplicação de medidas de manutenção e reposição de equipamentos e em gastos com processos de remoção dos depósitos.

É de fundamental importância, portanto, o desenvolvimento de medidas capazes de inibir a precipitação ou de dispersar estes depósitos formados. Dentre os processos empregados para minimizar os efeitos da precipitação dos asfaltenos, a adição de dispersantes em pequenas concentrações é o mais utilizado e apresenta ainda, as vantagens de não causar danos ambientais. Produtos comerciais, entretanto, permanecem condicionados a formulações empíricas, sendo bastante raros os estudos sistemáticos para o desenvolvimento destes agentes. Baseado nestas limitações objetivou-se neste trabalho, contribuir ao desenvolvimento sistemático de aditivos eficazes em inibir a precipitação dos asfaltenos e na solubilização de depósitos asfaltênicos. Considerou-se para este estudo uma série de aditivos em que o critério de seleção foi indicado pelo uso de substâncias similares para óleos de diferentes origens.

Estas substâncias tiveram suas capacidades de inibir a precipitação dos asfaltenos testadas em amostras de petróleo do Campo de Marlim/RJ – Brasil. A capacidade destes aditivos em solubilizar depósitos em solventes alifáticos foi avaliada e simulou-se dois depósitos asfaltênicos, os insolúveis em heptano e os insolúveis em pentano.

Os resultados obtidos são apresentados na seção 6.3. Uma revisão da literatura e uma exposição do método experimental são apresentadas em 6.1 e 6.2, respectivamente. Na seção 6.4 apresentam-se as conclusões deste Capítulo.

6.1 INIBIDORES E DISPERSANTES

O petróleo é uma mistura de vários componentes, sejam sólidos, líquidos e gasosos. Durante a produção e processamento, alterações na temperatura, pressão e composição do óleo podem comprometer a estabilidade deste sistema disperso provocando o surgimento de uma fase sólida, principalmente pela precipitação dos asfaltenos. Asfaltenos, resinas e parafinas são os principais constituintes presentes no petróleo formadores de depósitos. A natureza agregativa dos asfaltenos é atribuída à atividade superficial destes compostos em solventes orgânicos (Loh *et al.*, 1999).

A presença de asfaltenos em determinados óleos é responsável pelos inúmeros problemas durante a produção, transporte, refino e processamento. A natureza química do petróleo é bastante complexa (Wiehe e Liang, 1996) e oconhecimento da sua composição química, propriedades físicas, comportamento das diversas frações, interações com aditivos, crescimento dos agregados coloidais, pode auxiliar no desenvolvimento de medidas preventivas e curativas para evitar danos associados à precipitação de frações pesadas e contribuir com modelos termodinâmicos que descrevem o fenômeno (Mohamed *et al*, 1999; Loh *et al*. 1999).

Na prática, inúmeros métodos são utilizados na remoção ou prevenção dos depósitos, entre estes, a remoção mecânica, tratamento com técnicas visando a quebrar as partículas do depósito, lavagem com solventes, remoção com fluidos quentes como óleo quente e vapor d'água, adição de inibidores e dispersantes, ou ainda a adição de misturas entre solventes e dispersantes. O tratamento com solventes mostra-se um excelente método, entretanto, os mais aplicáveis, como benzeno, xileno, tolueno, solventes clorados, são produtos inflamáveis, perigosos ao manuseio, cancerígenos e/ou danosos ao meio ambiente, devendo ser removidos imediatamente após o tratamento.

A adição de inibidores e dispersantes poliméricos solúveis em óleo mostra-se uma medida prática devido ser preventiva e econômica e ainda não causar danos ambientais (Stephenson, 1990, Boer *et al.* 1992; Wiersna *et al.* 1995).

Um mecanismo proposto para explicar a estabilidade dos asfaltenos no óleo cru (Pfeiffer e Saal, 1940; Leontaritis, 1989) sugere que estes se encontram formando uma suspensão coloidal em que partículas de asfaltenos são mantidas estabilizadas pela adsorção de agentes peptizantes (resinas contidas no petróleo) em todo seu volume, devido a interações entre grupos polares das resinas e carga superficial dos asfaltenos. Segundo esta proposta, a porção polar da resina adsorve-se na superficie dos asfaltenos e projeta a parte apolar para a fase óleo formando um agregado coloidal estável. A desestabilização ocorre, por exemplo, pela adição de uma nova substância de maior afinidade com o agente peptizante que o desprende da partícula de asfalteno provocando a coalescência destas partículas e conseqüente agregação. Este mecanismo é também assumido para explicar o efeito de agente anfifilicos na estabilização de partículas de asfaltenos, considerando que os anfifilicos simulam o efeito de agente peptizantes como as resinas do próprio óleo (Gonzáles e Middea, 1991).

Avaliar o tipo de interação entre moléculas de resinas e asfaltenos é extremamente difícil devido à complexidade estrutural de ambas moléculas. O que se tem feito é simular o efeito de resinas utilizando anfifilicos de estrutura química conhecida com o objetivo de relacionar variações na estrutura química do anfifilico com a estabilização dos asfaltenos em solvente modelo e no próprio óleo.

Gonzáles e Middea (1991), investigaram a dispersão de asfaltenos em heptano utilizando anfifilicos solúveis no óleo. Os melhores resultados foram obtidos para os nonilfenóis etoxilados, reduzindo a precipitação de asfaltenos pela adição de heptano e a adsorção destes sobre quartzo. Nonilfenoletoxilados com maior número de grupos oxietilenos também se mostraram efetivos em reduzir a adsorção de asfaltenos sobre quartzo.

Chang *et al.* (1993) e Chang e Fogler, (1994), investigaram a estabilização dos asfaltenos em solventes alifáticos verificando o efeito da estrutura química do aditivo utilizando uma série de derivados dos alquilbenzenos. Estes estudos mostram que a estabilização dos asfaltenos é fortemente influenciada pelo tamanho do grupo polar, cadeia apolar e presença de grupos laterais nas cadeias dos aditivos. O estudo da variação do grupo polar indicou grande capacidade do ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA) em estabilizar asfaltenos em soluções de n-heptano, revelando a importância das interações ácido-base frente a outros grupos de caráter menos ácidos. Uma possível explicação para o ocorrido sugere que a presença do grupo ácido pode ocasionar uma reação com grupos básicos específicos na superfície da molécula de asfalteno.

Chang e Fogler (1994), utilizaram a técnica de espalhamento de raio-x em baixo ângulo para investigar a estrutura dos asfaltenos em sistemas asfaltenos/anfifilicos/n-alcanos. Os resultados obtidos indicam que asfaltenos solubilizados podem interagir entre si ou com moléculas dos anfifilicos para formar um agregado coloidal misto.

Alguns inibidores desenvolvidos comercialmente mostraram-se totalmente ineficientes em solubilizar os asfaltenos de outros óleos (Boer *et al.* 1995). Boer *et al.* (1995), testaram a atividade inibidora de alguns produtos similares aos utilizados comercialmente, enfatizando a funcionalidade de grupos ácidos. O melhor resultado foi encontrado para o ácido sulfônico (C_{18} – cadeia com dezoito carbonos) em comparação com o correspondente ácido fosfórico e ácido salicílico. Um ácido alquil-difenil-óxido dissulfônico (C_{16}), com dois grupos sulfônicos causou uma maior desestabilização destes asfaltenos em óleo cru. Variando o comprimento da cadeia carbônica de 13 para 24 átomos de carbono de um mesmo grupo polar, verificou-se uma diminuição na efetividade do inibidor. Os resultados revelaram a importância de interações ácido-base, entretanto, as atividades dos inibidores não puderam ser atribuídas somente às propriedades do grupo polar dos ácidos utilizados, pois também se mostrou uma contribuição importante de natureza de grupos alifáticos e aromáticos.

Moreira *et al.* (1999) avaliaram a eficácia em dispersar asfaltenos em solventes alifáticos utilizando um óleo extraído da castanha de cajú e seus derivados. A estrutura química destes novos agentes é similar a de alguns compostos fenólicos descritos como eficientes estabilizantes de asfaltenos. Os resultados obtidos confirmaram que as eficácias destes novos produtos são comparáveis as de alguns nonilfenoletoxilados e revelaram a importância da quantidade de grupos fenóis na cadeia dos polímeros com o processo de floculação dos asfaltenos.

Mohamed *et al.* (1999b), avaliaram a capacidade inibidora de uma série de aditivos e os melhores efeitos foram encontrados para surfatantes da família nonilfenoletoxilados (Renex) com o aumento da cadeia etoxilada. Nesta pesquisa, porém, a insolubilidade de determinados surfatantes e copolímeros bloco apresentaram-se como uma limitação ao estudo e a utilização prática de tais agentes.

Várias substâncias têm sido utilizadas na estabilização dos asfaltenos, como polímeros e copolímeros de caráter anfifilico, surfatantes iônicos e não-iônicos e solventes. O efeito

destes aditivos é melhor caracterizado, paralelamente ao estudo da agregação dos asfaltenos, em óleos e solventes modelo (Barré *et al.* 1997, Mohamed *et al.* 1999; Loh *et al.* 1999), visando a melhor compreender as interações entre os aditivos e a evolução coloidal dos agregados asfaltênicos.

Portanto, o objetivo deste trabalho é o estudo das interações entre aditivos e asfaltenos de forma a contribuir com o desenvolvimento de inibidores da precipitação e dispersantes dos depósitos. Existe na literatura sobre dispersão de asfaltenos uma separação não muito clara entre o que é dispersão e o que é solubilização. Neste trabalho, a solubilização dos asfaltenos em solventes alifáticos é medida pela espectroscopia de absorção no visível em soluções de hidrocarbonetos alifáticos.

Foram avaliadas várias classes de anfifilicos, como surfatantes iônicos e não iônicos, e polímeros e copolímeros iônicos e não iônicos e alguns ácidos orgânicos na inibição da precipitação de asfaltenos no óleo induzida pela adição de n-heptano e no estudo da estabilização dos asfaltenos em solventes alifáticos. Alguns destes aditivos já foram testados em alguns trabalhos citados na literatura e são importantes para relacionar os resultados de óleos de diferentes origens.

6.2 PARTE EXPERIMENTAL

6.2.1 Materiais

Os asfaltenos utilizados neste trabalho são oriundos de campos brasileiros e foram extraídos de acordo com a norma IP 143/84 (1989), conforme descrito na seção 3.3.

Os solventes nitrobenzeno, piridina e tolueno são da marca Merck S. A. (Rio de Janeiro – Brasil) e todos apresentam grau de pureza maior que 99%.

Os demais agentes selecionados para o estudo de início de precipitação no óleo, solubilização em solventes alifáticos, efeito de dispersão em solventes alifáticos, início de floculação em solventes aromáticos pela adição de n-alcanos, são mostrados a seguir na Tabela 6.1. O critério utilizado na seleção dos aditivos descritos na Tabela 6.1 está relacionado ao emprego de substâncias similares em estudos anteriores (Mohamed *et al.*, 1999b) e em diferentes trabalhos citados na literatura (Fogler *et al.* 1993, 1994; Gonzáles e Middea, 1991; Bouts *et al.* 1995) para óleos de diferentes origens, sendo estas substâncias

empregadas na pesquisa de inibidores da precipitação de asfaltenos e na pesquisa de estabilização de asfaltenos em n-alcanos.

Os aditivos selecionados foram os seguintes: surfatantes não iônicos -C12H25(OCH2CH2)4OH (Brij 30), C18H35(OCH2CH2)2OH (Brij 92), C12H25(OCH2CH2)23OH C₁₆H₃₃(OCH₂CH₂)₂OH (Brij 52), C₁₆H₃₃(OCH₂CH₂)₁₀OH (Brij 56), (Brij 35), C₁₈H₃₇(OCH₂CH₂)₂OH (Brij 72), , da Aldrich, nonilfenoletoxilado 1,8 (Renex 18), nonilfenoletoxilado 4 (Renex 40), nonilfenoletoxilado 10 (Renex 100), da ICI Surfatants, polimeros iônicos - poli(etileno-co-ácido acrílico) 10% ácido acrílico, poli(ácido estirenossulfônico-co-ácido malêico) sal de sódio com 1:1 de razão molar ácido estireno/malêico, poli(ácido estirenossulfônico-co-ácido malêico) sal de sódio com 3:1 de ácido estireno/malêico, da Aldrich, polímeros não-iônicos razão molar poli(dimetilsiloxano)200, poli(bisfenol A carbonato), poliestireno-bloco-poli-isopreno multi-arm 10% estireno, poliestireno-bloco-poli(etileno-ran-butileno)-bloco-poliestireno, poliestireno-bloco-polibutadieno, poliestireno-bloco-polibutadieno 30% estireno - 80% dibloco, poliestireno-bloco-polibutadieno-bloco-poliestireno, poliestireno-bloco-poliisopreno-bloco-poliestireno 14% estireno, poliestireno-bloco-polibutadieno branched 30% estireno, da Aldrich, poli (óxido de etileno)-bloco-poli (óxido de propileno) 10% (L121), poli (óxido de etileno)-bloco-poli (óxido de propileno) 80% (F68), poli (óxido de etileno)bloco-poli (óxido de propileno) 50% (P105), da ICI Surfactants, dextrin de milho, 2 hidroxietil celulose, da Aldrich, ácidos orgânicos - ácido dodecilbenzenossulfônico, da Hoechst, C7H15CO2H - ácido octanóico (ácido caprílico), HO2C(CH2)8CO2H - ácido sebácico, C₁₈H₃₅CO₂H - ácido olêico, da BDH, fenóis e aminas, p-hidroxibenzoato de metila, p-hidroxibenzoato de etila, p-hidroxibenzoato de propila, p-hidroxibenzoato de butila, ácido p-hidroxibenzóico e paminobenzoato de metila, da Aldrich.

6.2.2 – Métodos

6.2.2.1 - Determinação da Capacidade Inibidora dos Aditivos

O início de precipitação no óleo foi determinado utilizando um microscópio ótico da marca Leica GALENTH Compound, apresentando um aumento de até 1000 vezes. Os experimentos foram avaliados na temperatura ambiente (25°C) e titulando o óleo cru na

presença do inibidor com n-heptano até a ocorrência dos precipitados que são detectados visualmente com o auxílio do microscópio ótico. As partículas de asfaltenos são confirmadas pelo campo escuro que se apresenta no microscópio ótico ao acoplar o polarizador, caracterizando sua natureza amorfa.

O sistema inibidor + óleo é inicialmente deixado 12 minutos no ultra-som para facilitar a dissolução do inibidor no óleo que foi confirmada pela ausência de partículas em suspensão observada no microscópio. O tempo de amostragem após adição de cada alíquota de n-heptano é de aproximadamente 10 minutos, sob agitação magnética constante.

6.2.2.2 – Determinação da Solubilização de Asfaltenos em n-alcanos

O efeito de agentes na solubilização foi determinado colocando amostras de asfaltenos C7I e C5I em tubos de ensaios (massa dos asfaltenos de aproximadamente m=0,0080 g) seguidos de volumes iguais de n-alcano (15 mL) e concentrações variadas de aditivos. Os tubos foram levados ao ultra-som durante 30 minutos, em seguida mantidos em banho termostatizados a 25,0 °C durante 24 horas. As amostras foram filtradas em uma membrana da Millipore de 0,22 μ m apropriada para solventes orgânicos. A concentração de asfaltenos no sobrenadante foi determinada utilizando um espectrofotômetro da marca HEWLETT PACKARD modelo 8453 em um comprimento de onda de 400 nm. O aumento da absorbância é proporcional ao aumento da concentração de asfaltenos no sobrenadante e caracteriza uma maior dissolução dos asfaltenos em n-alcanos.

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1 Seleção de Inibidores e Dispersantes

A insolubilidade total ou parcial de determinadas substâncias quando adicionadas ao óleo apresentaram-se como uma barreira ao estudo da efetividade de potenciais inibidores (Mohamed *et al.* 1999). A primeira tarefa desta pesquisa, portanto, foi avaliar os aditivos que poderiam ser aplicados ao estudo. Utilizou-se no óleo aditivos que solubilizaram em npentano e n-heptano até aproximadamente 5% em peso (concentração tomada como limite). A quantidade de 5% em peso representa uma quantidade muito superior à quantidade utilizada na prática (na ordem de ppm). A solubilização dos aditivos em n-alcanos não é uma garantia de solubilização em óleo, fornecendo apenas um indicativo para o uso dos mesmos.

A solubilização dos aditivos no óleo foi confirmada visualmente através de uma inspeção com auxílio do microscópio ótico, seja pela ausência de partículas quando se tratava de aditivos sólidos, como de gotículas dispersas no óleo para os aditivos líquidos. Foi observada também para alguns polímeros a presença de uma pasta no fundo do recipiente, indicando sua insolubilidade. A não dissolução destes polímeros no óleo pode estar condicionada a uma barreira cinética, entretanto, o uso sistemático do ultra-som ou a exposição a um tempo muito grande não representa um aspecto prático envolvido nas condições em que o aditivo poderá ser utilizado.

Um outro cuidado levado em consideração em relação aos aditivos é o fato que alguns destes podem não ser totalmente solúveis até a concentração utilizada (máximo de 5% em peso), e ter efetividade, entretanto, em retardar a precipitação ou solubilizar asfaltenos em n-alcanos, o que justificou o uso da solução saturada destes aditivos em npentano e n-heptano na pesquisa de solubilização.

Na Tabela 6.1 encontram-se os resultados de solubilização dos aditivos, considerados neste estudo, em n-heptano e n-pentano.

Tabela 6.1 – Teste de solubilização dos aditivos em n-heptano e n-pentano		
ADITIVOS	S/I [*]	
SURFATANTES NÃO-IÔNICOS		
BRIJ30	S	
BRIJ35	Ι	
BRIJ52	S	
BRIJ56	Ι	
BRIJ58	Ι	
BRIJ72	S	
BRIJ92	S	
Re18 (Renex 18 ou nonilfenoletoxilado 2)	S	
Re40 (Renex 40 ou nonilfenoletoxilado 4)	S	
Re100 (Renex 100 ou nonilfenoletoxilado 10)	I	
POLÍMEROS IÔNICOS		
Poli (etileno-co-acido acrílico)10% ácido acrílico	Ι	
Poli (ácido estirenossulfônico-co-ácido maleico) sal de	Ι	
sódio 1:1 razão molar ácido estireno/maleico		

Poli (ácido estirenossulfônico-co-ácido maleico) sal de	I		
sódio 3:1 razão molar ácido estireno/maleico			
POLÍMEROS NÃO-IÔNICOS			
Poli (dimetilsilosano),200	Ι		
Poli (Bisfenol A Carbonato)	Ι		
Poliestireno-bloco-poli-isopreno, multi-arm 10%	Ι		
estireno			
Poliestireno-bloco-poli (etileno-ran-butileno)-bloco-	S		
poliestireno			
Poliestireno-bloco-polibutadieno	Ι		
Poliestireno-bloco-polibutadieno 30% estireno, 80%	Ι		
dibloco			
Poliestireno-bloco-polibutadieno-bloco-poliestireno	I		
Poliestireno-bloco-poli-isopreno-bloco-poliestireno 14%	Ι		
estireno			
Poliestireno-bloco-polibutadieno, branched 30%	Ι		
estireno			
L121	<u>I</u>		
<u>F68</u>	I		
P105	I		
Dextrin	I		
2-hidroxietil celulose	I		
ÁCIDOS ORGÂNICOS			
Ácido Dodecilbenzenosulfônico (DBSA)	S		
Acido caprílico (ác. octanóico)	S		
Acido Sebácico	S		
Ácido Oleico	S		
FENÓIS E AMINAS			
p-hidroxibenzoato de metila	I		
p-hidroxibenzoato de etila	Ι		
p-hidroxibenzoato de propila	Ι		
p-hidroxibenzoato de butila	I		
p-aminobenzoato de metila	I		
Dodecilamina	I		

 ${}^{*}S$ – solúvel em heptano até a quantidade de 5% e I – pouco solúvel em heptano, utilizou-se uma solução saturada

Os aditivos listados na Tabela 6.1 foram utilizados conforme adquiridos dos fabricantes. Com o objetivo de testar a capacidade inibidora dos aditivos acima citados, foram realizados ensaios com os que se apresentaram solúveis (S) em n-heptano e parcialmente solúveis, usando solução saturada.

6.3.2 Capacidade Inibidora dos Aditivos

Os resultados exibidos na Fig. 6.1 mostram as capacidades inibidoras dos aditivos, caracterizados pelo aumento da quantidade de heptano necessária para o inicio da precipitação na presença de aditivos. Encontram-se inseridos na Fig. 6.1 apenas os melhores resultados em inibir a precipitação dos asfaltenos. A pesquisa foi realizada até um máximo de aproximadamente 3,5% em peso do inibidor em relação ao óleo. Essa quantidade, semelhantemente à pesquisa de solubilização de depósitos, também representa uma quantidade bem superior às utilizadas em condições de campo, que é da ordem de alguns ppms. Ela foi necessária, entretanto, para avaliar os efeitos no início de precipitação com parâmetros estruturais da molécula do inibidor. Todos os surfatantes não-iônicos apresentados são similares, variando apenas a proporção do grupo polioxietileno.

Assumiu-se a micela de Pfeiffer e Saal (1940) para explicar o mecanismo de interação dos aditivos na estabilização dos asfaltenos no óleo. Será mostrado na próxima seção, entretanto, que as interações entre aditivos e asfaltenos no óleo e em solventes modelos são controlados por mecanismos distintos.

O início de precipitação na ausência do inibidor é 3,1 mL de heptano/g de óleo. Os melhores resultados na retardação do início de precipitação foram obtidos para os surfatantes não-iônicos de menor cadeia etoxilada, álcoois etoxilados e para o ácido octanóico. Resultados semelhantes foram obtidos por Mohamed *et al.* (1999), para a família dos Renex de maior cadeia etoxilada. Em ambos trabalhos, entretanto, não foi possível caracterizar efeito atribuído ao tamanho da cadeia etoxilada, pois estas não apresentaram diferenças significativas no início da precipitação com o aumento da cadeia etoxilada. Os resultados indicam que as maiores efetividades em retardar o início de precipitação situamse na faixa de concentração acima de 1,5% para estes aditivos. Nesta faixa o início de precipitação induzido pela adição de n-heptano é retardado de 3,1 para 3,8 mL de n-heptano/g óleo. Este ganho em retardar o início de precipitação os asfaltenos pela adição de um floculante apenas condiciona estas substâncias para sua aplicação prática. O ganho real deve ser verificado pela aplicação destas substâncias ou de misturas delas em condições de campo, em que a deposição dos asfaltenos ocorre devido a outros fatores.

A concentração de 1,5% em peso do aditivo no óleo representa metade do teor de asfaltenos C7I neste óleo (Loh *et al.* 1999; Mohamed *et al.* 1999) e aproximadamente ¹/₄ da quantidade de asfaltenos C5I.

O ácido octanóico (C₇H₁₅CO₂H) ao contrário do ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA) apresentou um melhor desempenho, revelando um mecanismo de interação distinto do DBSA a depender da natureza do grupo polar. O ácido sebácico $HO_2C(CH_2)_8CO_2H$ (Tabela 6.1) de tamanho equivalente ao ácido octanóico e com dois grupamentos polares não mostrou influência em retardar o início de precipitação, indicando que possivelmente, o mecanismo de estabilização ocorre pela adsorção de apenas um grupo polar com o agregado asfaltênico. Este resultado concorda com o efeito apresentado no trabalho de Boer *et al.* (1995), em que o ácido alquil-difenil-óxido dissulfônico, com dois grupos polares, provovou uma desestabilização dos asfaltenos.

O ácido olêico $C_{18}H_{35}CO_2H$ devido a um aumento na cadeia carbônica também não exibiu efeito em retardar o início de precipitação, indicando para este caso, que o processo de estabilização pode ser melhor influenciado através de moléculas de cadeias menores.



Figura 6.1 - Início de Precipitação dos Asfaltenos no Óleo cru Induzida pela Adição de n-Heptano em Função da Quantidade de Inibidor Adicionada ao Óleo.

6.3.3 Solubilização de Asfaltenos em n-alcanos

A determinação da capacidade de solubilização foi realizada para os asfaltenos C7I em n-heptano e C5I em n-pentano, respectivamente. Neste estudo, dois efeitos foram observados:

- capacidade de um aditivo em aumentar a solubilidade de um depósito em n-alcano;
- capacidade do aditivo em formar uma suspensão estável, de sedimentação muito lenta.

No primeiro processo ocorre a solubilização parcial do depósito asfaltênico em nheptano ou n-pentano devido à presença do aditivo. No segundo o principal efeito é a capacidade de manter partículas suspensas em um período longo de tempo comparado ao sistema sem o aditivo, entretanto, pode ocorrer também uma dissolução parcial do depósito. Ambos, devem ser quantificados utilizando técnicas distintas. A capacidade de solubilização do aditivo foi determinada utilizando a técnica de espectrofotometria no visível para avaliar a quantidade de asfaltenos dissolvida, como descrito anteriormente na Seção Experimental. O efeito de dispersão não foi considerado para este estudo, contudo, é melhor quantificado utilizando técnicas de espalhamento de luz.

Para alguns sistemas foi difícil distinguir qual o efeito predominante e em termos práticos, ambos fenômenos podem ser úteis.

No estudo da solubilização de asfaltenos foram testados os agentes descritos na Tabela 6.1, sendo considerados os que solubilizaram em n-heptano e n-pentano na faixa de concentração avaliada. A capacidade em solubilizar um depósito asfaltênico foi determinada adicionando quantidades diferentes de aditivos ao sistema asfaltenos em heptano ou pentano e medindo a concentração de asfaltenos no sobrenadante. Os melhores resultados encontram-se nas Figs. 6.2 e 6.3 para os sistemas C7I em n-heptano e C5I em n-pentano, respectivamente. Os gráficos foram cortados no eixo das ordenadas de forma a mostrar os efeitos de todos os aditivos representados.



Figura 6.2 – Asfalteno C7I. Solubilização em n-heptano promovida pela adição de aditivos.



Figura 6.3 - Asfalteno C51. Solubilização em n-pentano promovida pela adição de aditivos.

Os melhores resultados para dissolução dos asfaltenos C7I em n-heptano (Fig. 6.2) apresentam-se na seguinte ordem: ácido dodecilbenzenossulfônico, nonilfenoletoxilados 2 e 4, ácidos octanóico e olêico. Resultados semelhantes foram obtidos para os asfaltenos C5I em n-pentano (Fig. 6.3).

O ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA) mostrou-se eficiente em dissolver depósitos C7I e C5I, concordando com Boer *et al.* (1995) e Chang e Fogler (1993; 1994a) revelando a importância das interações ácido-base na dissolução e estabilização dos asfaltenos. Este resultado indica ainda que estas interações independem da origem dos asfaltenos utilizados. O ácido dodecilbenzenossulfônico, entretanto, apresentou baixa efetividade de inibição da precipitação de asfaltenos em óleo (Fig. 6.1), indicando que os processos seja dissolução em n-alcanos como estabilização no óleo são influenciados e controlados através de distintos mecanismos de interações. Uma possível interpretação deste resultado é que em óleo o processo de estabilização é coloidal e o surfatante (ácido dodecilbenzenossulfônico) atua como dispersante, em consistência com o modelo de micelas proposto por Pfeiffer e Saal, (1940), enquanto que a solubilização em n-heptano deve ser governada por um processo molecular e o aditivo atua como um agente que aumenta a solubilidade dos asfaltenos no meio.

A Figura 6.4 ilustra a capacidade de solubilização dos asfaltenos C7I em heptano na presença de aditivos. Da esquerda para direita os tubos estão dispostos na seguinte ordem: sem a presença de aditivo, na presença de nonilfenoletoxilado 4 e na presença do ácido dodecilbenzenossulfônico. Nestes três ensaios foram adicionadas massas aproximadamente iguais de asfaltenos (m=0,1000 g de asfalteno C7I) e mesmo volume de n-heptano (25,0 mL). Verifica-se que no sistema sem aditivo há uma pequena dissolução do depósito (pela cor do sobrenadante que permanece transparente). Na presença do nonilfenoletoxilado 4 há uma dissolução parcial do depósito e, é evidente, a alta performance do ácido dodecilbenzenossulfônico na solubilização dos asfaltenos mostrada pela cor bem mais acentuada do sobrenadante no terceiro tubo de ensaio.



Figura 6.4 – Simulação de depósitos C7I em n-heptano na presença de aditivos: a – sem aditivo, b – 2% de nonilfenoletoxilado 4 e c- 2% do ácido dodecilbenzenossulfônico

Na Fig. 6.5 apresentam-se os resultados de solubilização dos asfaltenos C5I e C7I em solventes alifáticos na presença do ácido dodecilbenzenossulfônico. Verifica-se que o ácido dodecilbenzenossulfônico foi mais efetivo em solubilizar os asfaltenos C7I. De forma geral, a solubilidade dos asfaltenos C7I em n-heptano, apresentou-se maior que a dos asfaltenos C5I em n-pentano, para a maior parte dos aditivos avaliados. Uma vez que a fração C5I apresenta uma quantidade maior de resinas comparadas a fração C7I (Mohamed *et al.*, 1999; Loh *et al.*, 1999) seria esperado que a estabilidade deste asfalteno fosse maior, devido somar o efeito das moléculas dos aditivos ao das moléculas de resinas já presentes, e assumindo a hipótese de que resinas atuam como agentes peptizantes de asfaltenos. Porém, verifica-se que tal mecanismo não é consistente com os resultados obtidos para a solubilização dos asfaltenos em n-alcanos. Como asfaltenos C7I apresentam maior capacidade surfatante, isto pode resultar em interações mais fortes com os aditivos, conduzindo à formação de espécies mais solúveis. Este resultado reforça a proposta anterior da natureza molecular do efeito de aditivos sobre os asfaltenos em solventes alifáticos e é inconsistente com o efeito atribuído a moléculas de resinas como agentes estabilizantes.



Figura 6.5 – Solubilização dos Asfaltenos C5I e C7I em n-pentano e n-heptano respectivamente em função da adição do ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA)

6.4 CONCLUSÕES

Os melhores resultados em inibir a formação de precipitados provocada pela adição de n-heptano foram obtidos com surfatantes não-iônicos de menor cadeia etoxilada e ácido octanóico, ambos em concentrações acima de 1,5% em peso.

A performance do ácido octanóico frente a do ácido sebácico no processo de estabilização dos asfaltenos em óleo indica que a estabilização dos asfaltenos é melhor influenciada pela adsorção de moléculas contendo apenas um grupo polar em sua estrutura.

Bons resultados na solubilização de asfaltenos foram obtidos na presença dos aditivos nonilfenoletoxilados 2, 4 e 10, ácidos octanóico e olêico.

Excelente resultado em solubilizar asfaltenos C5I e C7I em n-pentano e n-heptano, respectivamente, foi obtido pelo ácido dodecilzenzenossulfônico, indicando a importância de interações ácido-base no processo de dissolução dos asfaltenos em solventes alifáticos.

O ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA) exibiu a melhor performance em solubilizar depósitos asfaltênicos em n-alcanos e pouca influência em retardar a precipitação dos asfaltenos no óleo induzida pela adição de n-heptano.

A solubilidade dos asfaltenos C7I em n-heptano apresentou-se maior que os C5I em n-pentano, na presença dos aditivos, reforçando a proposta de que este mecanismo ocorra provavelmente devidas interações moleculares.

Os resultados obtidos para ambos processos sejam a inibição da precipitação dos asfaltenos em óleo e para solubilização de asfaltenos em solventes alifáticos, sugerem que ambos apresentam mecanismos distintos de interação com o surfatante: o primeiro provavelmente sendo um processo coloidal e o segundo sendo um processo molecular.

7 EFEITO DE ASFALTENOS NA ESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES DE A/O

Durante a produção do petróleo, emulsões do tipo A/O podem ser formadas, como conseqüência da queda de pressão, turbilhonamento e agitação nos equipamentos de superfície. Estas emulsões incorporam água salina ao óleo que é transportada para os equipamentos de refino, podendo causar inúmeros prejuízos e aumentar os custos de produção pela necessidade de operações que visem a separação de água e materiais sólidos incorporados ao óleo.

A minimização dos efeitos da formação de emulsões, espumas e borras (Ali e Algam, 2000) são de grande importância para a redução de custos de produção.

Asfaltenos e resinas são os componentes do petróleo aos quais se atribuem a capacidade de formar e estabilizar emulsões entre o óleo e a água. O mecanismo pelo qual estes componentes estabilizam as emulsões não é bem conhecido. Verifica-se ainda, que além da atividade interfacial, outros fatores podem contribuir na formação e estabilidade das emulsões, como a presença de partículas finas em suspensão.

Devido à atividade interfacial dos asfaltenos C5I e C7I em tolueno, como comprovado pela sua capacidade em agregar-se, obtidas de medidas de tensão superficial/interfacial apresentadas no Capítulo 4, investigou-se a habilidade destes asfaltenos na formação e estabilização de emulsões A/O.

7.1 INTRODUÇÃO

A qualidade do óleo cru é fortemente afetada pela quantidade de partículas em suspensão, de água residual e contaminantes dissolvidos na água dispersa na fase óleo.

Água salina, gás e materiais sólidos de natureza orgânica e inorgânica geralmente coexistem com o petróleo nos poros da rocha reservatório, e durante a recuperação do petróleo este material pode vir a ser transportado associado ao óleo na forma de emulsões estáveis e/ou em suspensão. Emulsões podem ser encontradas em todos os estágios da recuperação e processamento industrial do petróleo e dependendo da etapa em que ocorrem

suas formações pode ser desejável ou indesejável (Schramm, 1982). Aspectos indesejáveis da formação de emulsões encontram-se relacionados ao aumento nos custos de produção, pela reposição e manutenção constante de equipamentos e pela implementação de operações unitárias visando separar água, espumas, borras e matérias sólidos.

Particularmente, emulsões do tipo A/O podem ser formadas devido ao turbilhonamento, queda de pressão e pela agitação nos equipamentos de produção na superfície. Emulsões podem se formar também naturalmente quando o petróleo atravessa os poros da rocha reservatório. A água emulsionada pode ser altamente salina levando à formação de incrustações e provocando corrosão nos equipamentos do refino do petróleo.

A formação de emulsões aumenta a viscosidade do óleo causando problemas no escoamento durante seu transporte, e aumentando os custos de produção pela implementação de operações de remoção de água (desidratação), gás e materiais sólidos.

Os fatores que contribuem para a estabilidade de emulsões de água em óleo constituem um assunto de grande interesse e importância econômica para as companhias de exploração e produção de petróleo (Ali e Alqam, 2000).

Emulsões podem se formar, ainda, quando ocorrem vazamentos de óleo no mar e, de acordo com a estabilidade destes sistemas, torna-se difícil a recuperação do óleo, conduzindo a grandes impactos ambientais.

As emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis; verifica-se, entretanto, que no caso das emulsões de petróleo ocorre uma alta resistência a coalescência das gotículas e, conseqüentemente, estes sistemas apresentam uma alta estabilidade dinâmica, chegando a permanecer praticamente inalterados por muitos anos (Schorling *et al.* 1999). A grande estabilidade destes sistemas é associada à formação de um filme interfacial rígido entre as gotículas de água e a fase contínua. Um melhor conhecimento da estrutura deste filme interfacial e das condições que favorecem sua formação implica em um conhecimento fundamental dos componentes de superfície-ativa contidos no petróleo. A estabilidade e formação das emulsões estão associadas à presença de surfatantes naturais do petróleo. Alguns estudos têm apontado a importância da influência direta dos asfaltenos, resinas e de partículas finas de minerais (Yan e Masliyah, 1996) na formação de emulsões entre o óleo e a água.

Existe, atualmente, uma tendência de concentrar-se nos estudos dos componentes que possuem habilidade de se organizarem e formarem filmes rígidos na interface água e óleo (MacLean e Kilpatrick, 1997; Calderon *et al.* 1993), ou seja, a natureza do filme interfacial, se homogêneo ou heterogêneo (asfaltenos, resinas e partículas finas) e a influência do grau de associação dos asfaltenos sobre a estabilidade das emulsões.

Asfaltenos são conhecidos pela capacidade de formar micelas e colóides no óleo e em solventes aromáticos, conforme apresentado no Capítulo 4 e apontados por (Mohamed et al. 1999) entre outros. Também no óleo cru, verifica-se a possibilidade de que os asfaltenos podem existir como moléculas surfatantes, colóides e/ou como partículas precipitadas, associados ou não a moléculas de resinas. A atividade interfacial das moléculas de resinas mostra-se menor que para as moléculas de asfaltenos e este resultado tem sido utilizado para explicar a melhor solubilização/dispersão de partículas de asfaltenos pelas moléculas de resinas (McLean e Kilpatrick, 1997). Um dos mecanismos utilizados para explicar a estabilização das emulsões baseia-se no fato de que asfaltenos e resinas abaixam a tensão interfacial entre óleo e água. Asfaltenos são conhecidos por abaixar mais a tensão superficial em solventes aromáticos, comparados a resinas (Loh et al. 1999). Alguns trabalhos, entretanto, têm indicado que a estabilização de gotículas de água em óleo é mais forte à medida que se aproxima o início de precipitação dos asfaltenos nestes sistemas. Dessa forma, o mecanismo de estabilização das emulsões pode não se relacionar somente ao abaixamento da tensão interfacial entre óleo e água, mas, também pela formação de um filme interfacial rígido devido à adsorção de partículas finamente divididas ou agregados presentes no óleo. É, portanto, possível que asfaltenos e resinas possam estabilizar as emulsões de diferentes maneiras a depender do meio em que se encontram e do grau de associação dos asfaltenos (Yarranton et al. 2000).

É difícil isolar o efeito dos asfaltenos sobre a estabilidade das emulsões devido à natureza complexa do petróleo. Uma alternativa utilizada para avaliar este efeito é conduzir a formação de emulsões do tipo A/O em sistemas em que a fase oleosa consiste de uma solução dos asfaltenos em solventes aromáticos, podendo conter ainda, pequenas quantidades de floculante.

Schorling *et al.* (1999), realizaram um estudo da influência da razão entre resinas e asfaltenos sobre a estabilidade de emulsões de petróleo e foi verificado que nos modelos

investigados a estabilidade das emulsões aumentam com a diminuição da razão resinas/asfaltenos, o que significa uma menor influência das resinas sobre a estabilidade das emulsões e que esta influência independe da origem dos asfaltenos e resinas.

Por outro lado, a avaliação da formação de emulsões em condições extremas de pH consiste em um parâmetro importante da produção de petróleo nos processos que se deseja melhorar a recuperação do óleo pela injeção de substâncias ácidas ou básicas, neste caso, a interação de grupos ácidos e básicos com moléculas/partículas de asfaltenos podem formar espécies de maior poder surfatante.

Pelo exposto, verifica-se que é de fundamental importância à pesquisa dos fatores que contribuem para a formação de emulsões de petróleo pelo fato de que a formação de emulsões entre óleo e água, formação de espumas e borras serem problemas comuns encontrados em diversas etapas da produção de óleo e em diversos campos no mundo, causando inúmeros prejuízos na produção. Os esforços recentes têm buscado identificar a natureza das substâncias que participam do processo de estabilização de emulsões, os possíveis mecanismos de como ocorra a estabilização, os principais parâmetros que influenciam sobre a formação e estabilização de emulsões e o desenvolvimento de agentes que minimizem o efeito da formação ou quebrem as emulsões formadas (Kim *et al.* 1995). Existe, contudo, a necessidade de um maior conjunto de dados científicos identificando/caracterizando os surfatantes naturais do petróleo de diferentes origens e relacionando diversos parâmetros na formação e estabilização das emulsões, tais como, o efeito da concentração dos asfaltenos e a influência de resinas, o efeito da adição de partículas em suspensão e a natureza da fase aquosa e da fase oleosa.

O objetivo principal deste trabalho é avaliar o efeito dos asfaltenos C7I e C5I sobre a estabilidade de emulsões formadas entre água e petróleo e água e solução dos asfaltenos em tolueno. O efeito de resinas será avaliado confrontado os resultados de dois asfaltenos, os C7I (asfaltenos) e os C5I (asfaltenos + resinas) (Mohamed *et al.* 1999).

7.2 PARTE EXPERIMENTAL

As amostras de óleo cru foram obtidas do Campo de Marlin/Brasil. Características deste óleo e dos asfaltenos utilizados neste trabalho encontram-se na Tabela 7.1.

% de asfaltenos C5I	7,0
% de asfaltenos C7I	3,0
γ(óleo-ar)	34,57
γ(óleo sem C5I-ar)	35,33
γ(óleo sem C7I-ar)	35,97
γ(óleo-água)	25,4
γ(óleo sem C5I-água)	26,7
γ(óleo sem C7I-água)	27,5
Teor de água	0,066%
	and the second se

Tabela 7.1 - Características dos Asfaltenos e dos Óleo Utilizados Neste Trabalho

*Medidas de tensão superficial e interfacial foram realizadas a 25,0°C e utilizando o método do anel, possuem unidades em (mN.m⁻¹).

Os asfaltenos utilizados neste trabalho foram extraídos do petróleo de acordo com o procedimento descrito na norma IP143/84(1989), ver sessão 3.3. O tolueno empregado é da Carlo Erba e possui grau de pureza maior que 99,5%. O óleo desasfaltenizado foi obtido a partir dos solúveis C5S e C7S (contêm o restante do óleo juntamente com o excesso do nalcano) através de destilação à pressão reduzida em um rotaevaporador, até a completa retirada do respectivo n-alcano que foi adicionado.

A titulação Karl Fischer foi à técnica empregada para determinação do teor de água nas amostras de óleo cru. Foi utilizado um equipamento modelo AF8 TITRATOR da ORION RESEARCH INC (Boston, USA).

A solução de Karl Fischer consiste em uma mistura de iodina, anidrido sulfuroso e piridina dissolvidos em metanol. A amostra na qual se deseja determinar o teor de água é adicionada à solução Karl Fisher e devido a presença de água (contida na amostra) o iodo é reduzido pelo dióxido de enxofre para formar ácido iodídrico e anidrido sulfúrico, que são complexados e neutralizados pela piridina. Após toda água reagir, a condutividade do meio aumenta devido ao aumento de iodo livre indicando o ponto final da titulação.

As emulsões entre água e óleo foram preparadas utilizando volumes iguais entre a fase aquosa e a fase oleosa. O sistema foi agitado em um vortex a 2500 rpm durante 10 minutos, seguido de centrifugação a 4000 rpm durante 10 minutos. Para as emulsões em

que a fase oleosa foi formada pelo petróleo, a estabilidade da emulsão foi medida pelo monitoramento do volume da fase oleosa.

Para avaliação da estabilidade das emulsões devido a presença de partículas finas em suspensão na fase óleo, foram utilizados sílica gel 60 de 35-70 mesh e carvão ativo gr p.a., ambos da Merck. Inicialmente foi preparada uma suspensão contendo 0,05 g de sólidos/ mL de óleo. A presença de partículas em suspensão foi confirmada através de visualização em um microscópio ótico com um aumento de 1000 vezes. Em uma próxima etapa 1 mL da suspensão foi retirada e adicionada a 5 mL de óleo cru para utilização nos ensaios. A quantidade de partículas na suspensão final é de aproximadamente 0,01 g/mL.

A água utilizada como fase aquosa no preparo das emulsões ou em soluções de NaCl, HCl e NaOH é padrão Milli-Q.

Para os sistemas preparados entre água e solução de asfaltenos em tolueno e nitrobenzeno (nitrobenzeno adquirido da Merck com grau de pureza maior que 99%) verificou-se experimentalmente um tempo de coalescência entre as fases dispersas bem menor em relação às emulsões em óleo e, portanto, foi realizado um procedimento diferente para avaliar a estabilidade das emulsões. O sistema foi agitado durante 10 min a 2500 rpm em um vortex e a fase superior foi monitorada registrando-se o tempo gasto para separar fases (diminuição da fase superior). A estabilidade das emulsões é proporcional ao tempo de separação das fases.

Um microscópio ótico da marca Leica, modelo GALENTH III (Búfalo, NY, USA) foi utilizado para inspeção de gotículas nas emulsões e obtenção das imagens.

O diâmetro médio das gotículas de emulsões foi determinado pela média aritmética de uma população de 100 gotículas. Cada gota foi medida com o auxílio de um escalímetro e comparada com uma imagem de uma escala padrão obtida no microscópio ótico.
7.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.3.1 Procedimento Inicial para Utilização das Amostras de Óleo cru – Determinação do Teor de Água e da Presença de Sólidos em Suspensão

A água contida no petróleo pode existir como água emulsionada, dispersa na forma de gotículas como água associada a partículas finas em suspensão, ou ainda, dispersa como microemulsões. Um primeiro procedimento realizado antes da avaliação da estabilidade de emulsões foi a determinação do teor de água e presença de sólidos em suspensão na amostra de óleo cru. Estes parâmetros são importantes na caracterização da amostra de óleo.

Para determinação do teor de água nas amostras de óleo cru foram realizados dois procedimentos:

- (a) observação no microscópio ótico e centrifugação de amostras de óleo cru
- (b) determinação do teor de água através do método Karl Fischer

No primeiro caso é determinada a quantidade de água contida no petróleo na forma de emulsões. As amostras de óleo foram inspecionadas em um microscópio ótico, com um aumento de 400 –1000 vezes e não foi observada a presença de gotículas; em seguida as amostras do petróleo foram centrifugadas a 4000 rpm durante 20 minutos e não foi observada a separação de materiais sólidos ou a separação de água no fundo dos tubos de centrífugas. Este resultado caracteriza a ausência de emulsões e materiais sólidos em suspensão nas amostras de óleo utilizadas neste trabalho.

Para a determinação do teor de água associada a materiais em suspensão ou na forma de microemulsões foi realizada uma titulação Karl Fischer. O experimento foi realizado em duplicata e o teor de água encontrado foi de $0,066\% \pm 0,004$ em peso. Esta quantidade de água mostra-se muito pequena, não interferindo nos resultados obtidos a partir da medição dos volumes de água incorporados à fase óleo neste trabalho.

7.3.2 Tipo de Emulsões

Foram realizados dois procedimentos para avaliar a estabilidade das emulsões:

- emulsões entre óleo e água, variando a quantidade de asfaltenos na fase óleo e a natureza da fase aquosa;
- emulsões entre água e solução de asfaltenos em tolueno e em nitrobenzeno;

Em ambos experimentos utilizaram-se um volume da fase oleosa igual ao volume da fase aquosa e as emulsões obtidas foram do tipo A/O, conforme caracterizadas através de microscopia ótica. Para as emulsões formadas entre água e solução de asfaltenos em tolueno, verificou-se uma menor resistência a coalescência das gotículas e após cessar a agitação o sistema apresentou três fases: uma fase aquosa, uma fase oleosa e uma fase emulsão intermediária (Fig. 7.1a).

Para os sistemas envolvendo o óleo cru verificou-se uma grande resistência a coalescência das gotículas e a formação apenas de duas fases, a fase aquosa e a fase emulsão, como esquematizado na Fig. 7.1b. Na fase emulsão verificou-se ainda, a sedimentação das gotículas, sendo estas mais concentradas no fundo da fase.



Figura 7.1 – Processos de Formação de Emulsões A/O para os Sistemas (a) Solução de Asfaltenos em Solventes Aromáticos e (b) Óleo cru e Óleos Desasfaltenizados

7.3.3 Estabilidade das Emulsões de Petróleo do Tipo A/O Devido à Presença de Asfaltenos

A Tabela 7.2 exibe os resultados para a estabilidade das emulsões com a mudança da composição dos asfaltenos na fase óleo. O volume inicial das fases foi de 5 mL e os resultados revelam o aumento da fase oleosa em conseqüência da incorporação de água na forma de emulsões do tipo A/O (confirmada visualmente com auxílio do microscópio ótico), tipicamente um aumento de até 24% no volume da fase óleo. Verifica-se na Tabela 2 que o óleo na ausência dos asfaltenos C5I e C7I emulsiona muito pouco em relação ao óleo cru indicando a forte tendência que ambos asfaltenos possuem como agentes emulsificantes.

A adição dos asfaltenos C5I e C7I em óleos desasfaltenizados provocou um aumento na estabilidade das emulsões (22 e 24%) superior ao efeito destes asfaltenos conjuntamente no óleo cru (16%). Neste ensaio, os asfaltenos foram adicionados ao óleo desasfaltenizado e sonicados durante 10 min. Não foi possível, entretanto, determinar a completa dissolução destes asfaltenos através das técnicas disponíveis (inspeção no microscópio ótico ou espalhamento de luz). Quando a dissolução de partículas não é completa, pequenas partículas em suspensão podem se adsorver na interface água-óleo e estabilizar mais as emulsões em relação a adsorção de monômeros ou micelas, como foi demonstrado em trabalhos de Menon e Wasan (1986) e Yarranton et al. (2000). A hipótese para não dissolução total dos asfaltenos, mesmo em concentrações inferiores à concentração original no óleo é consistente com resultados experimentais obtidos no trabalho de Schorling (1999), que indicou ser mais difícil redissolver os asfaltenos no óleo cru. Este fato também foi confirmado pelo efeito da adição de sólidos sobre a estabilidade das emulsões como mostrado na Tabela 7.2 para a adição de sílica e carvão ativo. O efeito destas partículas em suspensão provocou um aumento na estabilidade das emulsões de 16 (em relação ao óleo cru) para 20-22%.

Fase Oleosa	Volume (mL)*	Aumento do Volume da	
		Fase Oleosa (%)	
Óleo Cru (7,0% C5I e 3,0% C7I)	5,8	16,0	
Óleo sem C7I	5,2	4,0	
Óleo sem C5I	5,3	6,0	
Óleo com C7I (2,6%)	6,2	24,0	
Óleo com C5I (1,7%)	6,1	22,0	
Óleo Cru + sílica	6,0	20,0	
Óleo Cru + carvão ativo	6,1	22,0	

Tabela 7.2 – Natureza da Fase Oleosa na Estabilidade da Emulsões A/O.

* erro médio de ±0,1 mL

Uma outra hipótese para justificar o argumento anterior é que o processo de dissolução dos asfaltenos pode ser mais efetivo na presença da outra fração asfaltênica, ou seja, isoladamente asfaltenos C5I e C7I não são bem dispersos no óleo e, dessa maneira, podem formar partículas na interface água-óleo aumentando a estabilidade das emulsões.

As emulsões formadas são do tipo A/O (água em óleo), conforme comprovado pela retirada de uma alíquota e observação em um miscroscópio ótico (aumento de 200 vezes, Fig. 7.2). A Figura 7.2-a exibe a foto aumentada 200 vezes de uma emulsão em que a fase oleosa consiste de uma solução de asfaltenos C7I em tolueno (18,4 g /L) e as outras duas fotos (Figuras 7.2-b e 7.2-c) exibem emulsões em que a fase oleosa consiste de óleo cru, neste caso, indicando que ocorre uma maior concentração de gotículas na faixa inferior da fase emulsão (efeito de sedimentação). Resultados semelhantes foram encontrados para os sistemas em que a fase oleosa consistiu de solução de asfaltenos em nitrobenzeno e também nos sistemas em que a fase oleosa era formada de óleos desasfaltenizados. Nos sistemas avaliados verificou-se pouca diferença no tamanho das gotículas e estes se encontram na mesma ordem de grandeza que emulsões produzidas em condições similares e utilizando óleos de diferentes origens (Yarranton *et al.*, 2000).



Figura 7.2 – Emulsões A/O: (a) Solução de Asfaltenos em Tolueno-Água, diâmetro médio das gotículas de 21,4 μm; (b) Fase Emulsão entre Óleo Cru e Água - Amostra Retirada do Fundo da Fase Emulsão, diâmetro médio das gotículas de 17,8 μm e (c). Fase Emulsão entre Óleo Cru e Água - Amostra Retirada do Topo da Fase Emulsão, diâmetro médio das gotículas de 11,2 μm. (Aumento de 200 vezes)

Tendo estabelecido o efeito da natureza da fase oleosa sobre a estabilidade das emulsões foram realizados estudos para avaliar o efeito da concentração dos asfaltenos C5I e C7I sobre a estabilidade das emulsões.

A Fig. 7.3 exibe o efeito da incorporação de água ao petróleo pelo aumento da quantidade de asfaltenos C5I e C7I. O eixo das ordenadas representa o volume da fase emulsionada, indicando o quanto a fase oleosa aumentou acima do volume inicial de 5 mL, e o eixo das abscissas é a concentração dos asfaltenos C5I e C7I (em g/L) no óleo desasfaltenizado. O petróleo utilizado, neste caso, foi desasfaltenizado conforme procedimento descrito na parte experimental. A concentração de asfaltenos foi varrida de forma a englobar a concentração micelar crítica destes asfaltenos em tolueno e a 25 °C, embora, ainda não existam estudos sobre concentração micelar crítica dos asfaltenos no petróleo.



Figura 7.3 – Efeito da Concentração dos Asfaltenos C5I e C7I em Óleos Desasfaltenizados na Estabilidade de Emulsões A/O a 25°C (Erro ±0,1 mL).

As medidas foram realizadas à temperatura de 25°C e em duplicatas, com um desvio de \pm 0,1 mL. Verificou-se um aumento de até 24,0% no volume da fase óleo resultante da incorporação de gotículas de água, nas condições avaliadas. Para ambos asfaltenos C5I e C7I o aumento da concentração destes asfaltenos são proporcionais ao aumento da estabilidade das emulsões, indicando a clara evidência que estes asfaltenos atuam como emulsificantes (conforme já mostrado anteriormente). O efeito dos asfaltenos em estabilizar as emulsões é mais pronunciado em baixas concentrações (menor que 1,0%) e verifica-se uma tendência em estabilizar a aproximadamente 3,0%. Interessante que para ambos asfaltenos o efeito em estabilizar as emulsões foi idêntico em contraste com suas atividades superficiais/interfaciais em solventes orgânicos que mostram ser diferentes (Ver Tabela 7.1).

Trabalhos anteriores (Loh *et al.* 1999 e Mohamed *et al.* 1999) verificaram diferenças no comportamento agregativo destes asfaltenos em soluções de nitrobenzeno, piridina e tolueno, indicando que os asfaltenos C7I agregam-se anteriormente aos asfaltenos C5I, as propostas para explicar este comportamento baseiam-se na atividade superficial/interfacial destes asfaltenos. Esperaria-se que no óleo os asfaltenos C7I estabilizassem mais as emulsões se comparados aos asfaltenos C5I, o que não ocorreu. Este

resultado pode indicar que talvez o processo de estabilização das emulsões não esteja relacionado somente a atividade interfacial destes asfaltenos. Uma possibilidade, já discutida anteriormente, é destes asfaltenos estabilizarem as emulsões devido à formação de partículas na interface água-óleo contribuindo para o aumento da rigidez do filme interfacial. Ou ainda que resinas no óleo (contidas nos asfaltenos C5I) também apresentam atividade interfacial semelhante aos asfaltenos, participando do processo de estabilização de emulsões igualmente aos asfaltenos, dessa forma, resinas podem atuar como um co-surfatante na formação do filme interfacial. Esta hipótese, entretanto é menos provável, pois, medidas de tensão superficial/interfacial destes asfaltenos em solventes aromáticos (Loh *et al.* 1999 e Mohamed *et al.* 1999) indicaram que moléculas de resinas apresentam menor tendência à associação em solventes aromáticos, o que pode ser um reflexo da menor atividade interfacial destes componentes e somados ainda ao fato de que a ação de um co-surfatante é relacionada a estabilização de cargas no filme interfacial, o que é pouco provável para o caso dos asfaltenos em óleo.

7.3.4 Estabilidade das Emulsões de O/A – Natureza da Fase Aquosa

A natureza da fase aquosa foi também avaliada na tentativa de simular condições que influenciam na formação e estabilidade das emulsões. A quantidade de cloreto de sódio adicionada a água é próxima da concentração média de sais dissolvidos na água marinha. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 7.3 e, nas condições avaliadas, a mudança no pH (condições ácidas e básicas) reduziu a capacidade de formação e estabilização das emulsões, indicando que o volume de emulsões formado, independe da natureza da fase aquosa, exceto talvez em condições ácidas emulsões devido a baixa constante dielétrica da fase contínua. A estabilização das emulsões devido a produção de cargas na interface, neste caso, é pouco provável, verifica-se ainda, que a presença de sais dissolvidos na fase aquosa não inibiu a formação de emulsões neste sistema em contraste com efeito esperado para a adição de sais na quebra de emulsões.

Nas emulsões em que a fase aquosa foi uma solução de NaOH, esta apresentou-se levemente turva, o que pode ser um indicativo da dispersão de uma pequena quantidade de óleo (emulsão O/A), devido, possivelmente à extração de frações tensoativas ácidas, conforme relatado em trabalhos de Acevedo (1993).

Fase Aquosa	Volume (mL)	Aumento do Volume da Fase Oleosa (%)
NaCl(0,5 mol/L)	5,7	14,0
NaOH(0,1 mol/L)*	5,5	10,0
HCl(0,1 mol/L)	5,2	4,0
Água Destilada	5,8	16,0

Tabela 7.3 – Natureza da Fase Aquosa na Estabilidade da Emulsões A/O.

A fase aquosa da emulsão com NaOH apresentou uma fraca turbidez

7.3.5 Atividade Superficial dos Asfaltenos C5I e C7I na Formação de Emulsões em Solvente Modelo

De forma a investigar o efeito dos asfaltenos sobre a estabilidade das emulsões A/O foi realizado um estudo em que a fase oleosa foi formada de soluções de asfaltenos em tolueno e nitrobenzeno (piridina não foi utilizado devido sua miscibilidade na água) acima de suas respectivas concentrações micelares críticas nestes solventes. Diferentemente das emulsões obtidas em que a fase oleosa foi constituída de frações de petróleo e que a fase emulsão permaneceu praticamente inalterada após 60 dias (pelo menos – tempo em que foi inspecionado), as emulsões em solventes aromáticos caracterizaram-se por apresentarem um tempo bem menor (24 horas – ver Fig. 7.4) de separação das fases, indicando uma menor resistência a coalescência para estes sistemas.

Os resultados para o efeito dos asfaltenos C5I e C7I sobre a formação e estabilização de emulsões nos solventes, tolueno e nitrobenzeno encontram-se na Fig. 7.4. Nesta Figura, o eixo das ordenadas indica o volume da fase emulsão medido após cessada a agitação em vortex. Neste caso, a estabilidade da emulsão é a medida do tempo para separação das fases e verificou-se que mesmo após 24h (aproximadamente 1400 min.) não ocorreu a separação completa das fases. Neste sistema ocorre a formação de três fases, a fase emulsão intermediária mostra-se diminuir consideravelmente formando uma camada de borra (Figura 7.5) com o passar do tempo (dias), apresentando um volume menor que 5% do volume total. É interessante notar que esta borra asfáltica não foi formada nos

sistemas envolvendo frações de óleo e através de inspeção no microscópio ótico verificouse que esta se assemelha a partículas sólidas (Fig. 7.5).



Figura 7.4 – Efeito da Concentração dos Asfaltenos C5I e C7I sobre a Estabilidade de Emulsões A/O, a Fase Oleosa Consiste na Solução de Asfaltenos em Tolueno

Na Figura 7.4 verifica-se que os asfaltenos C7I estabilizam mais as emulsões em tolueno e nitrobenzeno comparados aos asfaltenos C5I em concentrações equivalentes, embora este efeito seja pequeno. Este resultado pode indicar que o processo de estabilização de gotículas ocorra pela adsorção de moléculas de asfaltenos no filme interfacial e devido ao efeito surfatante destes asfaltenos, indicando ainda que o mecanismo de estabilização das emulsões em solventes aromáticos e no óleo cru podem ser diferentes.



Figura 7.5 - Borra Asfáltica

7.4 CONCLUSÕES

Asfaltenos C5I e C7I atuam como agentes emulsificantes de água no óleo e em solventes aromáticos como tolueno e nitrobenzeno.

No caso em que a fase oleosa foi constituída de óleo desasfaltenizados, o aumento da concentração de asfaltenos C5I e C7I no óleo foi acompanhado de um aumento da incorporação de água até uma concentração de aproximadamente 3% em peso. As emulsões obtidas foram do tipo A/O e o tamanho médio das gotículas encontra-se na faixa entre 10 e 25 µm. O efeito da natureza dos asfaltenos (C5I *vs.* C7I) na fase oleosa não apresentou diferenças que pudessem refletir na atividade interfacial destes componentes, indicando que o mecanismo de estabilização de emulsões pode está relacionado mais fortemente à formação e presença de partículas em suspensão, como confirmado pela adição de sílica e carvão ativo. Neste caso, a estabilização de gotículas de água em óleo ocorre provavelmente pela formação de um filme interfacial rígido. Asfaltenos e resinas apresentam aparentemente o mesmo efeito na estabilização de emulsões entre água e óleo. Emulsões formadas em que a fase oleosa foi constituída de soluções de asfaltenos em nitrobenzeno e tolueno são diferentes das emulsões formadas com o óleo cru em vários aspectos, tais como, tempo de coalescência das gotículas (estabilidade das emulsões), formação de borras/fase intermediária (para os primeiros) e mecanismos de formação e

estabilização. A estabilização de gotículas de água em solução de asfaltenos em tolueno e nitrobenzeno ocorre provavelmente em razão da adsorção de moléculas de atividade interfacial no filme.

No caso da influência da natureza da fase na estabilidade das emulsões, pode-se concluir que a variação do pH da fase aquosa em condições extremas reduziu o efeito de estabilidade das emulsões, indicando que o mecanismo de estabilização de gotículas não é devido a formação de cargas na superfície da mesma.

Asfaltenos C7I estabilizam mais as emulsões de água em solução de asfaltenos em tolueno e nitrobenzeno comparados aos asfaltenos C5I, indicando a maior atividade interfacial dos asfaltenos C7I, o que reflete a diferença entre estudos em solventes aromáticos e óleo cru e revela a dificuldade de extrapolar resultados obtidos em sistemas modelo e óleos.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

A proposta inicial deste trabalho foi a de investigar a agregação dos asfaltenos em solventes aromáticos e contribuir para a caracterização da etapa de auto-associação dos asfaltenos e para o delineamento de um mecanismo de agregação para estes asfaltenos em função da concentração. Os objetivos iniciais foram cumpridos e resultados importantes foram gerados, a saber:

- através de medidas de tensão superficial dos asfaltenos C5I e C7I em solventes aromáticos a agregação individual e mista dos asfaltenos foi avaliada, confirmando a micelização como uma etapa do mecanismo global de precipitação dos asfaltenos em solventes aromáticos;
- a agregação dos asfaltenos foi também confirmada utilizando técnicas de osmometria de pressão de vapor e espectrometria de impedância;
- resultados de medidas de viscosidade cinemática em função da concentração destes mesmos asfaltenos em tolueno indicaram a presença de um processo agregativo posterior a micelização, representando uma segunda etapa no mecanismo global de agregação dos asfaltenos. Foi possível, portanto, conferir indícios fortes para o mecanismo proposto para a agregação dos asfaltenos.

asfaltenos em solução (monômeros) \rightarrow micelas \rightarrow flocos \rightarrow precipitado

tensiometria;

osmometria de

Primeira etapa:

-

Segunda etapa:

- Viscosimetria (medidas de viscosidade cinemática).
- pressão de vapor; - espectrometria de
 - impedância.

especificamente para os asfaltenos C5I e C7I em tolueno a 25°C, e as medidas de tensão superficial e viscosidade cinemática, revelam:

(a) as faltenos C7I em tolueno
$$\rightarrow$$
 micelas \rightarrow flocos \rightarrow precipitado
6,5 g/L 22 g/L

(b) as faltenos C5I em tolueno
$$\rightarrow$$
 micelas \rightarrow flocos \rightarrow precipitado
15,4 g/L 34 g/L

- medidas de tensão superficial/interfacial dos asfaltenos em solventes aromáticos permitiram ainda estimar os tamanhos moleculares dos asfaltenos C5I e C7I. Os valores obtidos (na faixa entre 7,0 e 15,0 Å) encontram-se em concordância com estimativas de tamanhos moleculares para os asfaltenos de outras origens. A interpretação destes resultados indicou que a associação dos asfaltenos C7I e C5I produz agregados faciais em solução, em concordância com dados de cristalografia de raios-X (Dickie e Yen, 1967) que revelaram que sólidos asfaltênicos são formados de unidades empilhadas contendo aproximadamente 5 moléculas de asfaltenos;
- os asfaltenos C5I e C7I foram caracterizados utilizando diversas técnicas analíticas e apresentaram-se fundamentalmente distintos em seu tamanho molecular, composição, aromaticidade e tendência a agregação;
- os asfaltenos C5I apresentam praticamente metade do seu teor constituído de moléculas de resinas (da análise SARA). O efeito de resinas sobre a agregação dos asfaltenos foi obtido confrontando as de medidas de tensão superficial e interfacial para dois asfaltenos, os C5I e os C7I. Moléculas de resinas revelaram menor tendência à associação em solventes aromáticos. Este comportamento constitui um resultado importante para a interpretação de modelos coloidais em que resinas desempenham papel fundamental como agentes dispersantes de asfaltenos no óleo.
- dados experimentais de osmometria de pressão de vapor, indicaram que a agregação dos asfaltenos pode ocorrer continuamente, entretanto, o mecanismo de crescimento

dos agregados na faixa que engloba a c.m.c. dos asfaltenos C5I e C7I foram diferentes.

O objetivo deste projeto consistiu ainda em apontar tendências na estrutura de algumas substâncias para o desenvolvimento de aditivos à inibição da precipitação dos asfaltenos em óleo e para a solubilização de depósitos já formados. Os resultados indicaram que para a inibição dos asfaltenos as tendências apontaram para a aplicação de surfatantes não-iônicos (família dos renex) de menor cadeia etoxilada. Resultados obtidos da comparação do efeito de alguns ácidos orgânicos revelaram maiores indícios para o comportamento coloidal entre resinas e asfaltenos no óleo. Interações ácido-base foram mais eficazes no processo de dissolução dos asfaltenos em solventes alifáticos. Ambos processos indicaram serem controlados por mecanismos distintos, contrariando alguns modelos que interpretam a ação de aditivos em solventes alifáticos semelhante ao mecanismo que explica o efeito de resinas.

Os objetivos propostos foram atingidos e no decorrer de sua construção, pelo conhecimento adquirido novas propostas e novas perspectivas de estudos foram levantadas. Foi neste contexto em que se acrescentou aos objetivos iniciais um estudo introdutório sobre o efeito dos asfaltenos C5I e C7I na formação e estabilização de emulsões. Este trabalho complementar permitiu ainda uma melhor compreensão do comportamento dos asfaltenos associado a sua atividade interfacial e importantes conclusões foram relatadas. Dentre estas, foi revelado que tanto os asfaltenos C5I como os C7I apresentam capacidade para formar emulsões estáveis entre óleo cru-água e solução de asfaltenos em solventes aromáticos-água. Estas emulsões apresentam-se distintas em vários aspectos, sobretudo no mecanismo de estabilização das gotículas. A atividade interfacial dos asfaltenos é mais pronunciada para o sistema em solventes aromáticos. Para o sistema contendo óleo cru, a estabilidade de emulsões pode estar mais associada à formação de um filme interfacial rígido.

A presença de asfaltenos em óleos e em soluções formadas com solventes aromáticos chama a atenção para o atendimento de vários problemas potenciais, tanto para curiosidade científica como para o desenvolvimento tecnológico, a saber: agregação em solventes aromáticos, solubilização em solventes alifáticos, inibição da precipitação de asfaltenos no óleo, estabilização de emulsões de água-óleo, estabilização de emulsões de água-solução de asfaltenos em solventes aromáticos. Os resultado obtidos nesta Tese revelaram a complexidade ao extrapolar o comportamento dos asfaltenos em sistemas modelo para o comportamento agregativo dos asfaltenos em óleo. Uma importante conclusão pode ser extraída de todos os estudos contidos nesta Tese.

Enquanto espera-se que esta Tese tenha contribuído ao entendimento das repercursões da presença de asfaltenos em petróleos e o comportamento dos petróleos asfaltenizados, uma grande gama de questões permanecem para serem identificadas e compreendidas. Verifica-se pela experiência adquirida neste trabalho que ainda há muito que contribuir para a completa elucidação do mecanismo de agregação dos asfaltenos em óleo, o que permite indicar alguns temas para trabalhos futuros nesta área:

- agregação de asfaltenos em solventes modelo para óleos de diferentes origens;
- agregação de asfaltenos em óleos desasfaltenizados;
- agregação de asfaltenos em óleos como função da temperatura e pressão;
- influência de parâmetros como, razão resinas/asfaltenos na agregação dos asfaltenos e na formação e estabilização de emulsões;
- efeito de inibidores e dispersantes na precipitação dos asfaltenos em função da temperatura e pressão.

REFERÊNCIAS

- Acevedo, S., Escobar, G., Gutiérrez, L.B., Rivas, H., Gutiérrez, X. Interfacial rheological studies of extra-heavy crude oils and asphaltenes: role of the dispersion effect of resins in the adsorption of asphaltenes at the interface of water in crude oil emulsions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v.71, p.65-71, 1993.
- Acevedo, S., Escobar, G., Ranaudo, M. A., Piñate, J., Amorín, A. Observations about the Structure and Dispersion of Petroleum Asphaltenes Aggregates Obtained from Dialysis Fractionation and Characterization. Energy & Fuels, v.11, p.774-778, 1997.
- Acevedo, S., Escobar, G., Ranaudo, M.A., Escobar, G., Gutiérrez, L., Ortega, P. Adsorption of asphaltenes and resins on organic and inorganic substrates and their correlation with precipitation problems in production well tubing, Fuel, v.74, 4, p.595-598, 1995.
- Adalialis, S.; Investigation of Physical and Chemical Criteria as Related to the Prevention of Asphalt Deposition in Oil Well Tubings, Petroleum Engineering Department, Imperial College of the University of London, 1982. Dissertação de Mestrado.
- Adamson, A.W. Physical Chemistry of Surfaces, 4th ed., Wiley-Interscience, New York, 1984.
- Ali, M. A., Islam, M. R. The Effect of Asphaltene Precipitation on Carbonate-Rock Permeability: An Experimental and Numerical Approach. SPE Production & Facilities, p.178-183, 1998.
- Ali, M. F.; Alqam, M. H. The role of asphaltene, resins and others solids in the stabilization of water in oil emulsions and its effects on oil production in Saudi oil fields. Fuel, v.79, p.1309-1316, 2000.
- Almela. A., Elizalde, M. P., Menoyo, B. The Interactions of Metal Extractant Reagents: VI. Aggregation Equilibria of Cyanex 302 and Span 80 in Tolueno Solutions. Journal of Solution Chemistry, v.23, n.6, p.685-695, 1994.
- Andersen, S.I., Birdi, K.S.; Aggregation of asphaltenes as determined by calorimetry, Journal of Colloid and Interface Science, v.142, n.2, p.497-502, 1991.

- Andersen, S.I., Speight, J.G. Observations on the critical micelle concentration of alphaltenes, FUEL, v.72, n.9, p.1343-1344, 1993.
- Anisimov, M.A., Yudin, I.K., Nikitin, V., Nikolaenko, G., Chernoustsan, A., Toulhoat, H., Frot, D., Briolant, Y. Asphaltene aggregation in hydrocarbon solutions studied by photon correlation spectroscopy, J. Phys. Chem., v.99, p.9576-9580, 1995.
- Ballesteros, M., Coronel, C., Galera-Gomez, P.A. Study of the aggregation of nonylammonium chloride in aqueous solutions of sodium chloride by vapor pressure osmometry, Colloid and Surfaces A, v.150, p.143-149, 1999.
- Barré, L., Espinat, D., Rosenberg, E. Colloidal Structure of Heavy Crudes and Asphaltene Solutions, Revue de L'Institut Français du Pétrole, 52, 2, 1997.
- Birdi, K. S., Dalsager, S. U. Aggregation Behaviour of Sodium Dodecyl Sulphate Micelles in Aqueous Solutions Studied by Membrane Osmometry, J.C.S. Faraday, v.76, p.2035-2042, 1980.
- Boer, R.B., Leerlooyer, K, Eigner, M.R.P., van Bergen, A.R.D. Screening of crude oils for asphalt precipitation: theory, practice, and the selection of inhibitors, Society of Petroleum Engineers SPE24987, p.259-269, 1992.
- Boer, R.B., Leerlooyer, K, Eigner, M.R.P., van Bergen, A.R.D. Screening of crude oils for asphalt precipitation: theory, practice, and the selection of inhibitors, SPE Protuction & Facilities, v.10, n.1, p.55-61, 1995.
- Bouts, M.N., Wiersma, R.J., Muijs, H.M., Samuel, A.J. An evaluation of new asphaltene inhibitors: laboratory study and field testing, JPT, p.782-787, 1995.
- Buckley, J. S., Liu, Y., Monsterleet, S. Mechanisms of Wetting Alteration by Crude Oils, SPE Journal, p.54-60, 1998.
- Buckley, J.S.; Liu,Y.; Xie, X.; Morrow, N.R. Asphaltenes and crude oil wetting the effect of oil composition, Proceedings - SPE Symposium on Improved Oil Recovery, Society of Petroleum Engineers (SPE), 1996. Richardson, TX, USA. v.1, p.205-220.
- Buckley, J.S.; Liu, Y. Evolution of Wetting Alteration by Adsorption From Crude Oil, SPE Formation Evaluation, p.5-11, 1997.
- Calderon, F. L.; Biais, J.; Bibette Asphalt emulsions: flocculation induced by a cationic surfactant and application to size partitioning. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v.74, p.303-309, 1993.

- Calemma, V.; Iwansky, P.; Nali, M.; Scotti, R.; Montanari, L. Structural Characterization of Asphaltenes of Different Origins. Energy & Fuels, v.9, p.225-230, 1995.
- Chang, C-L, Fogler, H.S. Asphaltene stabilization in alkyl solvents using oil-soluble amphiphiles. Society of Petroleum Engineers SPE25185, p.339-349, 1993.
- Chang, C-L., Fogler, H.S. Stabilization of asphaltenes in aliphatic solvents using alkylbenzene-derived amphiphiles. 1. Effect of the chemical structure of amphiphiles on asphaltene stabilization. Langmuir, 10, 6, 1749-1757, 1994.
- Chang, C-L., Fogler, H.S. Stabilization of asphaltenes in aliphatic solvents using alkylbenzene-derived amphiphiles. 2. Study of the asphaltene-amphiphile interactions and structures using Fourier transform infrared spectroscopy and small-angle X-ray scattering techniques, Langmuir, v.10, n.6, p.1758-1766, 1994.
- Collins, E. A.; Bares, J. and Bilmayer, F. W. *Experiments in Polymer Sciences*. New York: Wiley, 1973.
- Czapkiewicz, J. Vapor Pressure Osmometry Studies on Aggregation of Low Molecular Weight Quaternary Ammonium Bromides in Chloroform, Journal of Colloid and Interface Science, v.149, n.1, p.114-120, 1992.
- Dwiggins, C.W. A small angle X-ray scattering study of the colloidal nature of petroleum. The Journal of Physical Chemistry, v.69, n.10, p.3500-3506, 1965.
- Escobebo, J. Mexican Crude Oils and the Asphaltene Deposition Problem, Chicago: University of Illinois at Chicago, 1993. Tese (Mestrado)
- Escobebo, J.; Mansoori, G. Asphaltene and other heavy-organic particle deposition during transfer and production operations. Production Operations and Engineering/General Proceedings - SPE Annual Technical Conference and Exhibition v Pi 1995. Society of Petroleum Engineers (SPE), Richardson, TX, 1995, p.343-358.
- Escobebo, J.; Mansoori, G. Heavy Organic Deposition and Plugging of Wells (Analysis of Mexico's Experience). Proceedings of the II LACPEC, SPE 23694, Society of Petroleum Engineers, Richardson, TX, 1992.
- Espinat, D., Ravey, J.C. Colloidal structure of asphaltene solutions and heavy-oil fractions studied by small-angle neutron and X-ray scattering. Society of Petroleum Engineers SPE25187, p.365-373, 1993.

- Fuhr, B.J., Cathrea, C., Coates, L., Kalra, H., Majeed, A.I. Properties of asphaltenes from a waxy crude, FUEL, v.70, p.1293-1297, 1991.
- Goebel, A., Lunkenheimer, K. Interfacial tension of the water/n-alkane interface, Langmuir, v.13, p.369-372, 1997.
- Gonzalez, G., Middea A. Peptization of Asphaltene by Various Oil Soluble Amphiphiles. Colloids and Surfaces, v.52, p.207-217, 1991.
- Haraguchi, L. H., Ramos, A.C.S., Mohamed, R. S., Loh, W. Floculação de Asfaltenos em Solventes Aromáticos Através de Medidas de Viscosidade Cinemática. Relatório de Iniciação Científica, 1999.
- Haskett, C. E.; Tartera, M. A Pratical Solution to the Problem of Asphaltene Deposits Hassi Messaoud Field – Algeria, J.P.T., p.387-391, 1965.
- Hasnaoui, N., Achard, C., Rogalski, M., Béhar, E. Study of Asphaltene Solutions by Electrical Conductivity Measurements. Revue de L'institut Français du Pétrole, v.53, n.1, p.41-50, 1998.
- Herzog, P., Tchoubar, D., Espinat, D. Macrostructure of asphaltene dispersions by smallangle X-ray scattering, FUEL, v.67, p.245-250, 1988.
- Hines, J. D. The Preparation of Surface Chemically Pure Sodium n-Dodecyl Sulfate by Foam Fractionation, J. Colloid and Interface Science, 180, p.488-492, 1996.
- Ho, B, Briggs, D.E. Small angle X-ray scattering from coal-derived liquids, Colloids and Surfaces, v.4, p.285-303, 1982.
- IP 143/84 Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products, 1989.
- Katz, D. L.; Beu, K. E. Nature of Asphaltic Substances, Ind. of Eng. Chemistry, v.37, p.145, 1945.
- Kim, S.T., Boudh-Hir, M-E., Mansoori, G.A. The role of also haltene in wettability reversal, SPE society of Peteroleum Engineers 20700, p.799-809, 1990.
- Kim, Y. H.; Wasan, D. T.; Breen, P. J. A study of dynamic mechanisms for demulsification of water-ion-oil emulsions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v.95, p.235-247, 1995.
- King, S.R. Natural solvents of paraffin and asphaltene problems, JPT, p.723-724, 1996.

- Kokal, S.; Thompson, T.; Schramm, L.; Sayegh, S. Electrokinectics and adsorption properties of asphaltenes. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v.94, n.2-3, p.253-265, 1994.
- Leontaritis, K.J. Asphaltene deposition: A compressive description of problem manifestations and modeling approaches, SPE, 18892, p.599-613, 1989.
- Leontaritis, K.J. Offshore and wax deposition: problems/solutions, World Oil, v.217, n.5, p.57-63, 1996.
- Lian, H. J., Lee, C., Yen, T. F. Fractionation of Asphalt by Thin-Layer Chromatography Interfaced with Flame Ionization Detector (TLC-FID) and Subsequent Characterization by FTIR. 1994: in Asphaltene Particles in Fossil Fuel Exploration, Recovery, Refining, and Production, M. K. Sharma and T. F. Yen, New York, p.229-238.
- Lian, H., Lin, J-R, Yen, T.F. Peptization studies of asphaltene and solubility parameter spectra, FUEL, v.73, n.3, p.423-428, 1994.
- Lichaa, P.M. Asphaltene Deposition Problem in Venezuela Crudes Usage of Asphaltenes in Emulsion Stability, Oil Sands, p.660-624, 1977.
- Loh, W., Mohamed, R. S., Ramos, A. C. S. Aggregation of asphaltenes obtained from a Brazilian crude oil in aromatic solvents. Petroleum Science Technology, v.17, p.147-163, 1999.
- Long, R. B. The Concept of Asphaltenes. Chemistry of Asphaltenes, The Advances in Chemistry Series, p.17-27, 1981.
- MacMillan, D.J.; TackettJr, J.E.; Monger-McClure, T.G. Unified Approach to Asphaltene Precipitation: Laboratory Measurement and Modeling, Journal of Petroleum Technology SEP 01, 47, 9, 1995.
- Makhonin, G.M., Petrov, A.A. Investigation of asphaltene structure by X-ray diffraction, Chem. Tech. Fuels Oils, v.11, n.11-12, p.942-946, 1975.
- McLean, D. J. Basic Principles and Control of Refinery Emulsions Through Crude Solvency and Resin-Asphaltene Interactions. North Carolina State University, 1996. 140p. Tese de Doutorado.
- McLean, D. J., Kilpatrick. P. K. Effects of Asphaltene Solvency on Stability of Water-in-Crude-Oil Emulsions, Journal of Colloid and Interface Science, v.189, p.242-253, 1997.

- McQuade, D. T.; Barrett, D. G., Desper, J. M., Hayashi, R. K., Gelman, S. H. J. Am. Chem. Soc. v.117, p.4862, 1995.
- Menon, V. B., Wasan, D. T. Particle-Fluid Interaction with Application to Solid-Stabilized Emulsions, Colloids and Surfaces, v.19, p.89-105, 1986.
- Minssieux, L., Nabzar, L., Chauveteau, G., Longeron, D. Permeability Damage due to Asphaltene Deposition: Experimental and Modeling Aspects, Revue de L'Institut Français du Pétrole, v.53, n.3, p.313-327, 1998.
- Misra, S., Baruah, S., Singh, K. Paraffin Problems in Crude Oil Production and Transportation: A Review, SPE Production & Facilities, p.50-54, 1995.
- Model, M., Reid, R. C. *Thermodynamics and Its Applications*. New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 1983, 450p.
- Mohamed, R. S.; Loh, W.; Ramos, A. C. S. Aggregation behavior of two of asphaltenic fractions in aromatic solvents. Energy&Fuels, v.13, n.2, p.323-327, 1999a.
- Mohamed, R. S.; Loh, W.; Ramos, A.C., Delgado, C. C., Almeida, V. R. Reversibility and Inhibition of Asphaltene Precipitation in Brazilian Crude Oils. Petroleum Science and Technology, v.17, n.7-8, p.877-896, 1999b.
- Moreira, J. C. Deposição de Asfaltenos: *Medidas Experimentais e Modelagem Termodinâmica*. Campinas, São Paulo, 1993. 220p. Dissertação de Mestrado.
- Moreira, J. C., Mohamed, R. S. Asphaltene Precipitation Following Fluid Injection in Petroleum Reservoirs. International Conference on Fluid and Thermal Energy Conversion, Bali-Indonesia, dezembro, 1994c.
- Moreira, J. C., Mohamed, R. S. Estudo de Precipitação de Asfaltenos em Óleos Brasileiros. 5º Congresso Brasileiro de Petróleo e Conexpo'94. Rio de Janeiro, outubro de 1994d.
- Moreira, J. C., Mohamed, R. S. Phase Behavior of Asphaltenic Crude Oils. AIChE Spring National Meeting, Atlanta, GA, USA, abril, 1994a.
- Moreira, J. C., Mohamed, R. S. Precipitação de Asfaltenos em Óleos Pesados, Congresso Brasileiro de Engenharia Química, São Paulo, setembro, 1994b.
- Moreira, L.F.B., Lucas, E. F., González, G. Stabilization of Asphaltenes by Phenolic Compounds Extracted from Cashew-Nut Shell Liquid. Journal of Applied Polymer Science, v.73, p.29-34, 1999.

- Murgich, J.; Rodriguez, J.M.; Aray, Y. Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins. Energy & Fuels, v.10, p.68-76, 1996.
- Mustafa, M.F., Al-Jarrah, Apikian, R.L. Investigation of Asphaltenes Association by Vapour Pressure Osmometric Method, J. Chem. Tech. Biotechnol., v.39, n.4, p.231-236, 1987.
- Navaes, J. C. Estudo Experimental e Modelagem Termodinâmica da Floculação dos Asfaltenos. Rio de Janeiro, 1996. Tese de Doutorado.
- Pan, H., Firoozabadi, A. A thermodynamic micellization model of asphaltene precipitation: Part I: micellar size and growth, Society of Petroleum Engineers SPE36741, 1-13, 1998.
- Park, S.J., Mansoori, G.A. Aggregation and deposition of heavy organic in petroleum crudes, Energy Source, v.10, p.109-125, 1988.
- Pfeiffer, J. P.H., Saal, R, N. Asphaltic bitumen as colloid system. J. Phys. Chem., v.44, n.2, p.139-148, 1940.
- Pfeiffer, J. PH., Saal, N.J. Asphaltic bitumen as colloid system. Sixteenth Colloid Symposium, California, 6-8, p.139-149, 1939.
- Ramos, A.C.S., Delgado, C.C., Mohamed, R. S., Almeida, V. R., Loh, W. Reversibility and Inhibition of Asphaltene Precipitation in Brazilian Crude Oils. Paper SPE 38967, 1997.
- Rassamdana, H., Mirzace, N., Mehrabi, A.R., Sahimi, M. Field-Sacle Asphalt Precipitation during Gás Injection into a Fractured Carbonate Reservoir. SPE 38313, p.519-533,1997.
- Rassamdana, H., Sahimi, M. Alphaltic flocculation and deposition: II. formation and growth of fractal aggregates. AIChE Journal, v.42, n.12, p.3318-3332, 1996.
- Ravey, J.C., Ducouret, G., Espinat, D. Asphaltene macrostructure by small angle neutron scattering. Fuel, v.67, p.1560-1567, 1988.
- Reid, R. The Properties of Gases and Liquids. N. Iorque: McGraw-Hill, 1987.
- Rogel, E. Theoretical Estimation of the Solubility Parameter Distributions of Asphaltenes, Resins, and Oils from Crude Oils an Related Materials. Energy&Fuels, v.11, p.920-925, 1997.
- Rogel, E., León, O., Torres, G., Espidel, J. Aggregation of asphaltenes in organic solvents using surface tension measurements. Fuel, v.79, p.1389-1394, 2000.

- Sabadini, E.; Assano, E. M.; Atvars, T. D. Z. Molecular Weight of Polyethylene Glycols by Vapor Pressure Osmometry: An Alternative Data Treatment. J Appl Polym Sci., v.65, p.595-600, 1997.
- Sage, B. H., Lacey, W. N. Gravitacional Concentration Gradients in Static Columns of Hydrocarbon Fluids. Trans. AIME, v.132, p.122-131, 1939.
- Sheu, E.Y. Physics of asphaltene micelles and microemulsions-theory and experiment. J. Phys. Condens. Matter, v.8, p.A125-A141, 1996.
- Sheu, E.Y., Liang, K.S., Sinha, S.K., Overfield, R.E. Polydispersity analysis of asphaltene solutions in toluene. Journal of Colloidal and Interface Science, v.153, n.2, p.399-410, 1992.
- Sheu, E.Y.; De Tar, M.M., Storm, D.A. Interfacial properties of asphaltenes, FUEL, v.71, p.1277-1281, 1992b.
- Sheu, E.Y.; De Tar, M.M., Storm, D.A., DeCanio, S.J. Aggregation and kinetics of asphaltenes in organic solvents, FUEL, v.71, p.299-302, 1992a.
- Shorling, P. C.; Kessel, D. G.; Rahimian, I. Influence of the crude oil resin/asphaltene ratio on the stability of oil/water emulsions. Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v.152, p.95-102, 1999.
- Skrifvars, B. J., Hansen, L.A., Frandsen, F.J., Dam-Johasen, K., Sorensen, H. S. Characterization os ashes and deposits from high-temperature coal-straw co-firing. Energy&Fuels, v.13, n.4, p.803-816, 1999.
- Speight J. G. Relation of Petroleum Resins to Asphaltenes. Fuel, v.54, p.179-184, 1975.
- Speight, J. G. The Molecular Nature of Petroleum Asphaltenes. Arabian Journal for Science and Engineering, v.19,p.335-353, 1994.
- Speight, J. G., Moschopedis, S. E. On the Molecular Nature of Petroleum Asphaltenes. Chemistry of Asphaltenes, J. W. Bunger e Li, N.C., American Chemical Society, Washington D. C., p.01-15, 1981.
- Speight, J.G. Molecular Weigh and Association of Asphaltenes: a Critical Review, Revue de l'Institut Français du Pétrole, v.40, n.1, p.51-61, 1985.
- Speight, J.G.; Long, R.B. Concept of asphaltenes revisited. Fuel Science & Technology International, v.14, n.1-2, p.1-12, 1996.

- Srivastava, R.K., Hwang, S.S., Dyer, S.B. Quantification of asphaltene flocculation during miscible CO₂ flooding in the Weyburn reservoir. The Journal of Canadian Petroleum Technology, v.34, n.8, p.31-42, 1995.
- Stephenson, K. Producing asphaltenic crude oils: problems and solutions. Petroleum Engineer International, p.24-31, 1990.
- Storm, D. A., Sheu, E. Y. Characterization of colloidal asphaltenic particles in heavy oil, Fuel, v.74, n.8, p.1140-1145, 1995.
- Storm, D.A., DeCanio, S.J., DeTar, M.M., Nero, V.P. Upper bound on number average molecular weight of asphaltenes. FUEL, v.69, p.735-738, 1990.
- Storm, D.A., Edwards, J.C., DeCanio, S.J., Sheu, E.Y. Molecular representations of Ratawi and Alaska North slope asphaltenes based on liquid- and solid-state NMR. Energy & Fuels, v.8, p.561-566, 1994.
- Storm, D.A., Sheu E.Y., De Tar, M.M. Small angle x-ray-scattering study of asphaltenes. Fuel, v.83, p.203, 1992.
- Storm, D.A., Sheu, E.Y., DeTar, M.M. Macrostructure of alphaltenes in vacuum residue by small-angle X-ray scattering. FUEL, v.72, n.7, p.977-981, 1993.
- Strausz, O.P., Mojelsky, T.W., Lown, E.M. The molecular structure of asphaltene: an unfolding story. FUEL, v.71, p.1355-1363, 1992.
- Taylor, S.E. Use of surface tension measurements to evaluate aggregation of asphaltenes in organic solvents. FUEL, v.71, p.1338-1339, 1992.
- Teixeira, M.A.G. Solubilização de depósitos orgânicos da indústria de petróleo. Rio de Janeiro: Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1998. Tese de Doutorado.
- Thiyagarajan, P., Hunt, J.E., Winans, R.E., Anderson, K.B., Miller, J.T. Temperaturedependent structural changes of asphaltenes in 1-methylnaphthalene. Energy & Fuels, v.9, p.829-833, 1995.
- Vazquez, D., Mansoori, G.A. Identification and measurement of petroleum precipitates. Journal of Petroleum Science and Engineering, v.16, p.49-55, 2000.
- Venkatesan, P., Cheng, Y., Kahne, D. J., J. Am. Chem. Soc., v.116, p.6955, 1994.
- Victorov, A.I.; Firoozabadi, A. Thermodynamic Micellization Model of Asphaltene Precipitation from Petroleum Fluids. Aiche Journal, v.42, p.1753-1764, 1996.

- Wiehe, I.A., Liang, K.S. Asphaltenes, resins and other petroleum macromolecules. Fluid Phase Equilibria, v.117, p.201-210, 1996.
- Wiersna, M.N.; Muijs, H.M.; Samuel, R.J. An Evaluation of New Asphaltene Inhibitors: Laboratory Study and Field Testing. Journal of Petroleum Technology SEP, v.47, p.9, 1995.
- Xu, Y., Koga, Y., Strausz, O.P. Characterization of Athabasca asphaltenes by small- angle X-ray scattering. FUEL, v.74, n.7, p.960-964, 1995.
- Yan, N.; Masliyah, J. H. Demulsification of solids-stabilized oil-in-water emulsions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v.117, p.15-25, 1996.
- Yarranton, H. W.; Hussein, H.; Masliyah, J. H. Water-in-hydrocarbon emulsions stabilized by asphaltenes at low concentrations. Journal of Colloid and Interface Science, v.228, p.52-63, 2000.
- Yen, T. F. Multiple structural orders of asphaltenes, 1994: in Yen, T. F., and Chiligarian,G. V., Asphaltenes and Asphalts, 1.Developments in Petroleum Science, 40, p.111-23.
- Zajac, G. W., Sethi, N. K., Joseph, J. T. Molecular Imaging of Petroleum Asphaltenes by Scanning Tunneling Microscopy: Verification of Structure From ¹³C and Proton Nuclear Magnetic Resonance Data. Scanning Microscopy, v.8, n.3, p.463-470, 1994.

ANEXO I - ESTUDOS EM COLABORAÇÃO

Alguns estudos em colaboração avaliaram o início de floculação e o início de precipitação em óleos e solventes modelos, ambos induzidos pela adição de floculantes e, para os mesmos asfaltenos utilizados nesta pesquisa. Estes trabalhos foram realizados pelos alunos de iniciação científica Fábio Roberto Notrispe e Claudio Cássio Delgado.

A viscosimetria permitiu determinar o início da formação de partículas em suspensão (floculação). O início de precipitação provocado pela adição de n-pentano, n-heptano e n-decano no óleo foi determinado utilizando microscopia ótica, com um aumento de 1000 vezes, caracterizando uma etapa de agregação posterior ao início de floculação.

Pela técnica de microscopia ótica determina-se um agregado maior, e representa uma etapa posterior a formação dos flocos, chamada como início de precipitação. Verificase que a tendência dos asfaltenos em se agregar diminui, em ambos os casos, com o aumento da cadeia dos n-alcanos. As diluições, volume em mL de floculante por grama de óleo, necessárias para cada processo, a 25 °C, encontram-se na Tabela I.

Tabela I – Diluições de floculante (mL do floculante/ g de óleo) para o Início de Floculação e Precipitação para uma Amostra do Campo de Marlim

Floculante	Viscosimetria	Microscopia
n-pentano	-	2,8
n-heptano	0,04-0,05	3,1
n-decano	0,08	4,0

ANEXO II – RESULTADOS DE ESPECTROMETRIA DE IMPEDÂNCIA

A amostra de asfalteno C7I foi dissolvida em tolueno e preparado uma solução inicial de concentração igual a 19,25 g/L (ASF1) e feito o espectro de impedância. Posteriormente foram feitas várias diluições em tolueno medindose, em cada caso, a admitância (Z) e a fase (ϕ).

ASFx	g/L		
1	19,25		
2	17,25		
3	15,25		
4	13,98		
5	12,58		
6	11,32		
7	10,19		
8	9,17		
9	8,25		
10	7,43		
11	6,68		
12	6,02		
13	5,41		
14	4,87		
15	4,39		

Os espectros de impedância foram registrados na faixa de frequência de 1 Hz a 0,1 MHz. Para tanto, usamos uma cela em forma de capacitor plano com placas de platina que era imerso nas soluções de asfalteno. As respostas elétricas foram medidas com um analisador de impedância, ganho e fase de marca Solartron modelo SI 1260.

Os espectros foram obtidos no formato ASCII (American Standard Code for Information Interchange) e lidos por um programa gráfico (Origin). Em seguida os dados foram copiados para o pacote estatístico SPSS (Statistical Package for the Social Sciences) e efetuado o autoescalonamento (média zero e variância 1). A análise de agrupamento hierárquico foi efetuada sobre uma matriz de 1050 pontos, correspondentes aos valores de admitância de asfaltenos em 15 concentrações diferentes (amostras) correspondentes a 70 valores de freqüência no intervalo de 1 Hz a 0,1 MHz (variáveis).

O dendrograma apresentou quatro grupos distintos, evidenciando três transições para o C7I em tolueno no intervalo de concentração analisado (4,39 a 19,25 g/L). O primeiro grupo constituído pelas amostras ASF1 e ASF2; o segundo pelas amostras ASF3 até ASF7, o terceiro pelas amostras ASF8 até ASF12 e o último pelas amostras ASF13 a ASF15. Portanto significa que temos transições entre 5,41 e 6,02 g/L (ASF13 e ASF12); entre 9,17 e 10,19 g/L (ASF8 e ASF7) e entre 15,53 e 17,25 g/L (ASF2 e ASF3). Esta última transição pode estar revelando o inicio da floculação, as demais transições devem corresponder a primeira cmc dos principais constituintes desta fração do asfalteno

;



Asfaltenos

A amostra de asfalteno C5I foi dissolvida em tolueno e preparado uma solução inicial de concentração igual a 25, 153 g/L (ASF1) e feito o espectro de impedância. Posteriormente foram feitas várias diluições em tolueno medindo-se, em cada caso, a admitância (Z) e a fase (ϕ). Por fim também foi feito o espectro de impedância do próprio tolueno.

	and the second
ASFx	g/L
1	25.153
2	22.638
3	20.374
4	15.281
5	13.243
6	11,919
7	10,727
8	9,654
9	8,689
10	7.820

Os espectros de impedância foram registrados na faixa de frequência de 0,1 Hz a 0,1 MHz. Para tanto, usamos uma cela em forma de capacitor plano com placas de platina que era imerso nas soluções de asfalteno. As respostas elétricas foram medidas com um analisador de impedância, ganho e fase de marca Solartron modelo SI 1260.

Os espectros foram obtidos no formato ASCII (*American Standard Code* for Information Interchange) e lidos por um programa gráfico (Origin). Em seguida os dados foram copiados para o pacote estatístico SPSS (*Statistical Package for the Social Sciences*) e efetuado o autoescalonamento (média zero e variância 1). A análise de agrupamento hierárquico foi efetuada sobre uma matriz de 700 pontos. correspondentes aos valores de admitância de asfaltenos em 10 concentrações diferentes (amostras) correspondentes a 70 valores de freqüência no intervalo de 0,1 Hz a 0,1 MHz (variáveis).

O dendrograma mostra dois grupos distintos de soluções de asfalteno. O primeiro constituído pelas amostras ASF1 até ASF5 e o segundo pelas amostras





Neste próximo dendrograma foi incluído o solvente (tolueno) ao conjunto de dados anteriormente tratado. O tolueno fica separado de todas as amostras pois não há solução suficientemente diluída para assemelhar-se a ele. Como os agrupamentos são relativos ao conjunto de dados tratados em cada caso, o dendrograma para as outras amostras (soluções de asfalteno) mudou um pouco porém permanece a mesma conclusão anterior.



ANEXO III – ESPECTRO RMN-H¹ E CROMATOGRAMAS (TLC-FID)





BOLETIM RESULTADO TLC-FID



RESULTADOS

~

#	Name	Retention Time (min)	è Area	Area (uV*sec)
1		0.097	0.00	2
2	SATURADO	0.143	17.58	10111
3	ARIMATICO	0.303	31.29	17998
4	RESINA	0.400	32.48	18687
5	ASFALTENO	0.473	18.65	10729

÷


RESULTADOS

#	Name	Retention Time (min)	🗧 Area	Area (uV*sec)
1		0.097	0.00	0
2	SATURADO	0.150	17.85	9884
3	ARCHATICO	0.310	33.67	18643
4	RESINA	0.403	30.73	17014
5	ASFALTENO	0.473	17.76	9832

٠



#	Name	Retention Time (min)	% Area	Area (uV*sec)
1	SATURADO	0.153	17.11	9326
2	AROMATICO	0.313	33.33	18162
3	RESINA	0.403	31.62	17230
4	ASFALTENO	0.473	17.94	9774

÷



RESULTADOS

3

#	Name	Retention Time (min)	% Area	Area (uV*sec)
1		0.100	0.01	5
2	SATURADO	0.150	17.97	9073
3	AROMATICO	0.310	33.77	17054
4	RESINA	0.403	29.42	14858
5	ASFALTENO	0.473	18.83	9506



RESULTADOS

`

#	Name	Retention Time (min)	% Area	Area (uV*sec)
1	SATURADO	0.152		
2	AROMATICO	0.304		
3	RESINA	0.397	100.00	120779
4	ASFALTENO	0.466		



RESULTADOS

#	Name	Retention Time (min)	% Area	Area (uV*sec)
1	SATURADO	0.152		
2	AROMATICO	0.304		
3	RESINA	0.403	100.00	136769
4	ASFALTENO	0.466		



RESULTADO	S
-----------	---

• ~

#	Name	Retention Time (min)	<pre>% Area</pre>	Area (uV*sec)
1	SATURADO	0.152		
2	AROMATICO	0.304		
3	RESINA	0.400	100.00	132067
4	ASFALTENO	0.466		
5		0.490	0.00	0



 γ

#	Name	Retention Time (min)	% Area	Area (uV*sec)
1	SATURADO	0.152		
2	AROMATICO	0.304		
3	RESINA	0.410	1.80	868
4	ASFALTENO	0.477	98.20	47285

:



RESULTADOS

#	Name	Retention Time (min)	% Area	Area (uV*sec)
1	SATURADO	0.152		
2	AROMATICO	0.304		
3	RESINA	0.407	2.36	2326
4	ASFALTENO	0.477	97.64	96321



RESULTADOS

#	Name	Retention Time (min)	% Area	Area (uV*sec)
1	SATURADO	0.152		
2	AROMATICO	0.304		
3	RESINA	0.413	4.62	1725
4	ASFALTENO	0.477	95.38	35598



R	ESU	LTA	DO	S	

#	Name	Retention Time (min)	% Area	Area (uV*sec)
1	SATURADO	0.147	4.94	1546
2	AROMATICO	0.300	22.97	7184
3	RESINA	0.397	60.34	18875
4	ASFALTENO	0.470	11.75	3676



RESULTADOS

••

#	Name	Retention Time (min)	% Area	Area (uV*sec)
1	SATURADO	0.153	5.17	1713
2	AROMATICO	0.303	25.40	8412
3	RESINA	0.397	59.32	19645
4	ASFALTENO	0.470	10.11	3349



#	Name	Retention Time (min)	<pre>% Area</pre>	Area (uV*sec)
1	SATURADO	0.153	4.49	1559
2	AROMATICO	0.307	23.24	8066
3	RESINA	0.397	60.49	20997
4	ASFALTENO	0.470	11.78	4088



RESULTADOS

#	Name	Retention Time (min)	⅔ Area	Area (uV*sec)
1	SATURADO	0.153	4.23	1387
2	AROMATICO	0.303	24.34	7984
3	RESINA	0.397	58.03	19031
4	ASFALTENO	0.470	13.40	4395

PUBLICAÇÕES

1111 - Theatron ada



SPE 38967

Reversibility and Inhibition of Asphaltene Precipitation in Brazilian Crude Oils A. C.S. Ramos, C. C. Delgado and R.S. Mohamed, Faculdade de Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas and V.R. Almeida and W. Loh, Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Copyright 1997, Society of Petroleum Engineers, Inc.

This paper was prepared for presentation at the Fifth Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference and Exhibition held in Rio de Janeiro, Brazil, 30 August-3 September 1997.

This paper was selected for presentation by an SPE Program Committee following review of information contained in an abstract submitted by the author(s). Contents of the paper, as presented, have not been reviewed by the Society of Petroleum Engineers and are subject to correction by the author(s). The material, as presented, does not necessarily reflect any position of the Society of Petroleum Engineers, its officers, or members. Papers presented at SPE meetings are subject to publication review by Editorial Committees of the Society of Petroleum Engineers. Electronic reproduction, distribution, or storage of any part of this paper for commercial purposes without the written consent of the Society of Petroleum Engineers is prohibited. Permission to reproduce in print is restricted to an abstract of not more than 300 words; illustrations may not be copied. The abstract must contain conspicuous acknowledgment of where and by whom the paper was presented. Write Librarian, SPE, P.O. Box 833838, Richardson, TX 75083-3838, U.S.A. (st 01-972-682-9435.

Abstract

The precipitation and deposition of asphaltenes can cause serious problems during petroleum production that range from formation damage to total blockage of producing wells. A knowledge of the aggregation, precipitation and deposition mechanisms is fundamental to the development of preventive and curative measures for this potential problem. Recent findings on the question of reversibility of asphaltene precipitation in petroleum fluids indicate the dissolution of precipitated asphaltenes with addition of oil and evaporation of flocculant. The addition of dispersants such as toluene appear to cause changes in asphaltene particle viscoelasticity, changing its relaxation behavior and reducing the efficiency of the coagulation. The surfactants ethoxylated nonylphenols and hexadecyltrimethylammonium bromide proved to be the best of the various inhibitors of asphaltene deposition tested in this study. The results point out to the importance of recognizing the nature of asphaltenes in the development of viable inhibitors for asphaltene deposition. Surface tension measurements in n-pentane insolubles/model solvent systems confirm the occurrence of an aggregation phenomenon, possibly a micelle formation with increase in asphaltene concentration

Introduction

It is widely known that asphaltenes and resins are the main constituents in heavy and polar fractions of petroleum fluids. These constituents have a condensed polyaromatic structure containing alkyl chains and heteroatoms (such as O, S and N) and some metals. Asphaltene deposition is responsible for serious problems during production,

transportation and processing of petroleum fluids. Thes problems include reservoir permeability reduction (phenomeno known as formation damage), mobility reversal, productio column diameter reduction and plugging of production an processing pumps, flow tubing and other equipment causing los of efficiency and increase of production and maintenanc costs^{1,2,3}.

The molecular nature of asphaltenes, the target of man studies over the past decades, is still elusive. Asphaltenes an resins are characterized according to the solubility behavior c crude oils in n-alkanes. While various physical and mathematic models for asphaltene precipitation have been proposed^{4,5,6} (among others), the true nature of asphaltene aggregation an flocculation is still inconclusive and constitutes an active area c research.

While the solubility parameter concept has significant contributed to the description of the phase behavior of asphal and asphaltenes, it is not sufficient to explain the comple destabilization mechanism of asphaltenes in petroleum crude It is recognized that besides the fact that asphaltenes are forme by aromatic compounds with π - π interactions, there are als acid-base interactions among the various acidic and basic grou components. Current tendencies point to the followir mechanism for the behavior of asphaltenes in crude oil:

dissolved monomer \rightarrow micelle \rightarrow particulate \rightarrow precipitate

Micelles can be formed by monomer association ar large particles formed by association of micelles. The fe experimental observations presented in the literature^{8,9}, throug calorimetric and surface tension measurements, point to tl existence of a critical micelle concentration. Results of infrar spectroscopy¹⁰ revealed the importance of hydrogen bonding asphaltenes association and suggested the occurrence asphaltene self-association in organic solvents at very lo concentrations. In the majority of studies encountered in tl literature, asphaltene concentrations in crude oil or mod solvents are substantially higher than the critical micel concentration.

While significant advances have been made with rega to the identification and determination of asphaltene properti and precipitation mechanism, the development of dispersiadditives and inhibitors has received little attention in the opliterature and remained as industrial secrets. Very few studi have concentrated on the search of new flocculation inhibitc and/or asphaltene dispersing solvents with complete identification of the additives that could be added to the crude oil in the reservoir or production facilities¹¹. The influence of chemical structure of a series of amphiphilic additives on the stabilization of asphaltenes in model solvent systems have also been presented by Chang and Fogler^{12,13}.

Another elusive and controversial issue in the study of asphaltenes which has also received little attention is the question of the reversibility of asphaltene precipitation assumed when molecular thermodynamics based physical and mathematical models are developed and employed o describe the phase behavior of asphaltenes and asphalts in crude oils.

Based on the supposition of asphaltene monomer molecules in diluted solutions, we present our findings on surface tension measurements in asphaltenes/model solvent system as a basis for the understanding of asphaltene aggregation and possible formation of micelles and the development of consistent mechanism for asphaltene aggregation, precipitation and deposition. We also present experimental observations on the reversibility of asphaltene precipitation and the effectiveness of a group of polymers and surfactants on the stabilization of asphaltenes in one Brazilian crude oils.

Materials and methods

Materials. Petroleum Fluid: samples of a Brazilian crude oil produced offshore and donated by PETROBRAS was used.

Asphaltenes were precipitated from Brazilian petroleum fluids with 40 ml n-Pentane per gram of oil (called C5I) using the IP-143/84 standard method.

Solvents : n-Pentane, n-Heptane, n-Decane, toluene and pyridine of the best available purity were used without previous treatment.

Inhibitors : hexadecyltrimethylammonium bromide, CTAB (BDH); hexadecylpyridinium chloride, CPC (Aldrich), sodium dodecvlsulfate. SDS (Aldrich); sodium dodecvibenzenesulfonate. SDBS (Aldrich), and the ethoxylated nonylphenols, Renex 100, 200 and 1000 (donated by Ultra), with, respectively, 10, 20 and 100 EO units, were used as received. The EO-PO-EO block copolymers with molecular weights ranging from 1 to 14 k Da, were donated by ICI, and used as received.

Methods

Precipitation Detection: Asphaltene deposition was verified by using optical microscopy (400 and 1000 times magnification, Olympus CBA-K). This technique was used both for the detection of the precipitation onsets as well as the verification deposits dissolution, in the reversibility experiments. Asphaltene particles were distinguished from possible inhibitor crystals by their amorphous nature as confirmed by means of polarized light microscopy.

Inhibition of asphaltene precipitation. The inhibition capacity was evaluated from the resultant delay in the asphaltene deposition promoted by the addition of a flocculant (an n-alkane).

Surface tension measurements and micellization: These experiments involved the determination of surface tension in systems formed by asphaltenes and a model solvent. The solvents used were toluene, pyridine and toluene/n-heptane mixtures. Asphaltenes were diluted with the solvent and surface tension measurements were recorded as a function o amount of solvent added. Ultrasound was used to accelerate asphaltene dissolution. Solution were allowed to stabilize for a 24 hour period followed by verification by optica microscopy.

Surface tensions were determined by using ar automatic tensiometer, Sigma 701, from KSV Instruments Ltc (Finland) at 25 ± 1 °C. Viscosity measurements were performed in a parallel plate viscometer, Haake (Germany) also at room temperature of 25 ± 1 °C.

Results and discussion

The amount of precipitated asphaltene as a function of dilution ratio obtained for this oil using there different flocculants: npentane, n-heptane and n-decane, are presented in Figure 1. The quantity of asphaltenes deposited increased with decreased carbon chain length of the flocculant used. On the other hand, the onset of asphaltene precipitation decreased, as shown in Table 1. The onsets of asphaltene flocculation determined by viscosity measurements with three flocculants and using toluene as a reference solvent are presented in Figures 2-4. These processes occur at distinctively lower dilution rations than encountered in deposition experiments. **Reversibility of asphaltene precipitation.** The reversibility of the precipitation/deposition processes was tested through, three different experiments: i) solvent vaporization, ii) oil

addition, and iii) dispersing solvent addition. The reduction of the flocculant/oil ratio below the precipitation onset ratio, by evaporation of the flocculant (nheptane or n-pentane), resulted in the dissolution of precipitated asphaltene. This apparent reversal of precipitation was also tested with the decrease of flocculant to oil ratio by the addition of fresh oil to a crude sample with deposits formed with addition of n-Heptane or n-Decane. In both cases, dissolution was not observed after 24 h under continuous stirring. Complete dissolution was, however, immediately obtained when ultrasound was applied. This points out that the dissolution process is kinetically slow, with a high activation energy, and indicates the thermodynamic

reversibility of the precipitation process. A temperature change from 25 to 45 °C, increased the deposition onset values as shown in Table 1. No change in deposition onsets was observed when temperature was decreased to 5 °C. These observations suggest that in contrast with paraffin deposition, asphaltene dissolution is an exothermic process, but with no significant changes below room temperature.

When mixtures with flocculant/oil ratios between 3.1 and 3.5, for n-heptane, and 4.0 and 4.5, for decane, were heated in the interval from 25 to 45 C, no dissolution was detected after 24 h, even with the use of ultrasound. This indicates a temperature hysteresis favoring the precipitation process. The precipitation was also found to be reversible with respect to the addition of toluene, a known dispersant. In this case, 2.1 mL of toluene/g oil were necessary to completely dissolve deposits in a mixture originally at a dilution ratio of 3.5 mL of n-heptane/g oil (onset of deposition). However, when the reverse process was tested, by adding n-heptane to oil already containing 2.1 mL/g oil of toluene, 4.0 mL of flocculant were needed to provoke the precipitation. In this case, the hysteresis favors asphaltene dissolution.

One possible explanation for this dissolution hysteresis can be attributed to the toluene effect on the asphaltene particles, in a similar manner to that observed by Fogler¹³ and Cardoso and Galembeck¹⁴ recently reported an interestingly identical behavior with regard to the stability of latex through polymer swelling by organic solvents. The increased stability was attributed to the effect of the organic solvent on the particle viscoelasticity, changing its relaxation behavior and making the dissipation of the kinetic energy during the particles more difficult, consequently reducing the efficiency of coagulation. Such an observation points out to the development of possible measures for the prevention of asphaltene deposition.

Inhibition of asphaltene precipitation. The inhibition capacity of additives used in this study was evaluated by the increase in flocculant/oil ratio necessary for the onset of asphaltene deposition. The best performances were observed with the addition of the surfactants Renex and CTAB. The results are shown in Figure 5. Negligible effects were observed for the other additives. These observations are in contrast with the findings of Chang and Fogler¹², who proposed an acid-base interaction between asphaltenes and anionic surfactants (SDBS) in order to explain the large observed inhibition capacity in these systems. If the Chang and Fogler were to be valid for our study, the interactions appear to be with cationic surfactants, CTAB. This suggests the asphaltenes used in this study might have different electrical charges than those of Chang and Fogler.

In addition, the inhibition capacity for the series of Renex was found to increase with the size of the surfactant ethoxylated chain. This behavior suggests the occurrence of a step-wise precipitation and deposition processes of a colloidal nature. Described as such, the surfactant inhibitor would adsorb onto asphaltene particles already formed and suspended in solution and avoid their coagulation into larger particles. This adsorption probably occurs with the less polar alkyl moiety of the surfactant pointed towards the bulk oil, and the more polar ethoxylated chain anchored to the asphaltene surface. A larger ethoxylated chain would cause a stronger interaction or a larger steric hindrance to the approximation of other asphaltene particles.

A different behavior was observed in preliminary studies using other n-alkanes, n-pentane and decane, as flocculants. No significant inhibition capacity was detected for the inhibitors which have shown the greatest effects with nheptane. Recognizing the different molecular and structural differences in asphaltenes precipitated with different r alkanes, the results obtained point out to the extrem importance of the nature of asphaltenes on the developmen and evaluation of inhibitors.

Surface Tension Measurements and Micelle Formation The results obtained on surface tension measurements i C51/toluene, C51/tolune+heptane mixed solvent, and C: /pyridine systems are presented in Figure 6. From thes measurements, we can conclude the possible ocurence of a apparent critical micelle concentrations for the C51 in the thre model solvents used in this study in the range of 4 to 10 g/I These concentrations are close to those obtained in the literature using calorimetric measurements⁸. The surfact tension curves obtained are, however, different from those obtained for common surfactants in aqueous solutions as the break in surface tension is not as distinctive and the fact the the tension continues to decrease passed this characterist break.

The association of this break with a critical micel concentration continues to be a controversial and ope question awaiting further study and confirmation with perhap the collaboration of information obtained with other analytic methods on aggregation phenomena. The surface tension the C51/toluene system show still a second break at a dilutic of about 18 g/L. The addition of n-heptane to toluene caused shift in the surface tension break to lower concentration showing perhaps the flocculation characteristics of n-heptane

Conclusions

At the onset of asphaltene deposition with the addition n-heptane as determined by optical microscopy, precipitate asphaltene appear to be dissolved in oil with the evaporatie of n-heptane and n-pentane or the addition of oil. The addition of toluene to a crude oil above the onset of deposition al caused the precipitated asphaltenes to be dissolved. T addition of n-heptane to an oil with this same amount toluene required the use of a much larger volume of n-hepta for the onset of precipitation suggesting a hysteresis th favors dissolution. The increased stability of asphaltenes in t presence of toluene may be attributed to the effect of t organic solvent on the particle viscoelasticity, changing relaxation behavior and reducing the efficiency of t coagulation. The best inhibitors for the asphaltenes in the (tested in this study appear to be the surfactants Renex a CTAB. The increase of the inhibition capacity with surfacts size in the Renex series and effectiveness of the CTAB, cationic surfactant and the non-effectiveness of the inhibitors on asphaltenes precipitated with n-Pentane and decane indicates the importance of recognizing the nature asphaltenes in the development of viable inhibitors 1 asphaltene deposition.

Surface tension measurements in C5I/model solve systems confirm the occurrence of an aggregati phenomenon, possibly a micelle formation with increase asphaltene concentration.

Acknowledgments

The authors thank FAPESP for financial support and for a scholarship to A.C.S.R., and CNPq for research grants to R.S.M. and W.L.

References

- 1. Jacobs, I. C. & Thorne, M. A., 1986, Asphaltene Precipitation During Acid Stimulation Treatments, SPE 14823, p.131-136.
- Licha, M. P., 1977, Asphaltene Deposition Problem in Venezuela Crudes - Usage of Asphaltenes in Emulsion Stability', Oil Sands, pp. 609-624.
- Sharma, M. M., Yen, T. F., Chilingarian, G. V. & Donaldson, E. C., 1985, Some Chemical and Physical Problems in Enhanced Oil Recovery Operations, in Enhanced Oil Recovery 1 -Fundamentals and Analysis, Donaldson, E. C., Chiligarian, G. V., Yen, T. F., Developments in Petroleum Science, 17A, Elsevier, pp. 223-249.
- Hirschberg, A., de Jong, L. N. J., Schipper, B. A. & Meijer, J.G. 1982, Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation, SPE 11202.
- Hirschberg, A., de Jong, L. N. J., Schipper, B. A. & Meijer, J. G., 1984, Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation', SPEJ, p. .283-293.
- Leontaritis, K. J., 1989, Asphaltene Deposition : A Comprehensive Description of Problem Manifestations and Modeling Approaches', SPE 18892, pp. 599-613.
- Mansoori, G. A., Jiang, T. S. & Kawanaka, S., 1988, Asphaltene Deposition and Its Role in Petroleum Productiom and Processing, The Arabian Journal for Science and Engineering, Vol.13, n°1, pp.17-34.
- Andersen, S.; Birdi, K.S., 'Aggregation of Asphaltenes as Determined by Calorimetry", J. Colloid Interface Sci., 1991, <u>142</u>, 497.
- Sheu, E.Y.; de Tar, M. M; Storm, D.A.; DeCanio, S.J., 1992, Aggregation and Kinetics of Asphaltenes in Organic Solvents, FUEL, 71, p. 299.
- Chang, C-L; Fogler, H.S. 1994b, Stabilization of Asphaltenes in Aliphatic Solventes Using Alkylbenzene-Derived Amphiphiles. 2. Study of the Asphaltene-Amphiphile Interactions and Structures Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Small Angle X-Ray Scattering Techniques, Langmuir, 10, p. 1758.
- Chang, C-L; Fogler, H.S. 1993, Asphaltene Stabilization in Alkyl Solvents Using Oil-Soluble Amphiphiles, SPE paper No. 25185.
- Chang, C-L; Fogler, H.S. 1994, Stabilization of Asphaltenes in Aliphatic Solventes Using Alkylbenzene-Derived Amphiphiles. 1. Effect of the Chemical Structure of Amphiphiles on Asphaltene solubilization, Langmuir, 10, p. 1749.
- Chang, C-L; Fogler, H.S. 1996, Peptization and Coagulation of Asphaltenes in Apolar Media Using Oil-Soluble Polymers, Fuel Science & Techonology International, 14, n1-2, p 75-

100.

 Cardoso, A O , Galembeck, F, 1996, J. Colloid Interfa Sci., vol. 182, p. 614

Table 1- C Floce	Observed On culants as a l	set of Deposition Function of Te	on for Different mperature	
Flocculant	Onset of Deposition, mL of flocculant/g of oil at a temperature of			
	5 °C 25 °C 45 °C			
n-Pentane	-	2.8	-	
n-Heptane	3.1	3.1	3.5	
n-Decane	4.0	4.0	4.5	







Figure 2. Viscosity measurements for the detection of asphalten flocculation caused by hexane addition. Toluene is used a reference. \bullet toluene \blacktriangle n-hexane

Reversibility and Inhibition of Asphaltene Precipitation in Brazilian Crude Oils



Figure 3. Viscosity measurements for asphaltene flocculation with heptane. $\textcircled{\sc b}$ toluene $\textcircled{\sc b}$ n-heptane



Figure 4. Viscosity measurements on the asphaltene flocculation with decane. \bullet toluene Δ n-decane



Figure 5. Inhibition tests for surfactants and polymers



Figure 6. C.m.c. measurements for asphaltenes in differen solvents: \star - pyridine, \emptyset - toluene and \diamond toluene/ 5% heptane.

.





PETROLEUM SCIENCE AND TECHNOLOGY, 17(1&2), 147–163 (1999)

AGGREGATION OF ASPHALTENES OBTAINED FROM A BRAZILIAN CRUDE OIL IN AROMATIC SOLVENTS

Watson Loh^{1*}, Rahoma S. Mohamed^{2*}, and Antônio C. S. Ramos²

¹ Instituto de Química and ² Faculdade de Engenharia Química Universidade Estadual de Campinas, 13083-970 - Campinas - SP - Brazil *Corresponding authors (wloh@iqm.unicamp.br and mohamed@feq.unicamp.br)

ABSTRACT

Surface and interfacial tensions in model systems formed by a Brazilian crude oil n-pentane insolubles (C5I) and n-heptane insolubles (C7I) in three different aromatic solvents: toluene, pyridine and nitrobenzene. were measured at room temperature, employing an automatic tensiometer and using the ring method. The results obtained indicated possible asphaltene aggregation and allowed the determination of critical micelle concentrations (c.m.c) for both C5I and C7I fractions in each of the three solvents considered. In toluene and pyridine solutions, the C5I fraction consistently presented higher c.m.c. values indicating a lower tendency of association for the organic fraction contained in the C5I, and absent in the C7I. In nitrobenzene solutions, this extra organic fraction appears to facilitate asphaltene association, possibly due to the formation of mixed aggregates. Average molecular areas for asphaltenes adsorbed at different interfaces were estimated using measured tensions and found to be in agreement with literature values and suggest a the flatwise surface adsorption of asphaltene

147

Copyright © 1999 by Marcel Dekker, Inc.

www.dekker.com

molecules. This is consistent with the currently accepted stacking aggregation mechanism of asphaltenes.

INTRODUCTION

The study of the behavior of asphaltenes in crude oils and their potential deposition is an important and fundamental question considering the ever increasing demand for enhanced oil recovery. It has also become evident that curative and preventive measures for this potential problem require a comprehensive understanding of the complex aggregation/deposition process in order to map out deposition envelopes and develop inhibitors and dispersants capable of removing asphaltene deposits. An adequate and correct knowledge of the true aggregation state of asphaltenes is crucial for any significant progress in these areas. A key point, which is often blurred by the difficulties in achieving a completely desagregated state, is the determination of the actual molecular weight of asphaltenes. Molecular weights obtained through usual vapor pressure osmometry (VPO) and gel permeation chromatography (GPC) determinations are now believed to be much higher than the true values determined using better solvents (Brandt *et al.* 1995) or by other techniques such as high resolution electron microscopy (Zajac *et al.*, 1997).

The currently accepted aggregation/deposition mechanism assumes: i) the presence of asphaltene monomers, ii) the association of monomers to generate intermediate products and iii) the ultimate formation of a precipitate through the continuing association of intermediate products. This mechanism may be represented as (Ho and Briggs, 1982, Andersen and Birdi, 1991):

monomer \rightarrow aggregate \rightarrow floc \rightarrow precipitate

The terminology used to describe this mechanism varies from one author to another, but it is now widely accepted that, at low concentrations, asphaltenes appear as non-associated molecules, called monomers. As the thermodynamic conditions of temperature, pressure, or concentration change, these monomers start to associate, forming aggregates or micelles. While the terms "aggregate" and "micelle" are used interchangeably in the literature, they in fact describe two different processes. Micelle defines an aggregate that remains constant in size and aggregation number for a given set of environmental constraints. As the formation of such a micelle has not yet, to the best of our knowledge, been proven for asphaltenes, we favor the use of the term "aggregate" to describe the product of this association phenomenon. However, in order to keep in line with the literature in the area, we shall use the expression "critical micelle concentration (c.m.c.)" to refer to the concentration at which asphaltene molecules start to aggregate.

At higher concentrations, asphaltenes aggregate and form non-dissolved larger particles or flocs, that remain suspended in solution and, at a later stage, agglomerate and precipitate, forming the undesirable deposits.

The different steps proposed in this general model are supported by published experimental data. Small angle X-ray scattering (SAXS) studies revealed the existence of particles with 31 Å in crude oils diluted in aromatic solvents (Dwiggins in 1965). The same technique was used by Ho and Briggs (1982), to investigate the behavior of different asphaltene fractions dissolved in pyridine. Their results were interpreted to reveal the existence of three different

particle populations with sizes in the ranges 22-38, 80-100 and 130-150 Å. SAXS was also used by Xu *et al.* (1994) to show that solutions of asphaltenes in toluene presented aggregates with an average radius of 33 Å. A similar technique, known as SANS (small angle neutron scattering), used by Ravey *et al.* (1988) also revealed particle sizes in the same size range.

Sheu *et al.* (1992) used surface tension measurements to investigate the existence of a c.m.c. for asphaltenes in pyridine and nitrobenzene solutions for two oil fractions: insolubles in heptane (C7I) and solubles in pentane (C5S). The results revealed that asphaltenes, like other surfactants adsorb preferentially at the solventair interface, and thereby resulting in the reduction of the measured surface tension. At higher asphaltene concentrations, a break in the surface tension *vs.* concentration curve was observed and ascribed to the attainment of the asphaltene critical micelle concentration. These results were, subsequently re-evaluated by Taylor (1992) using a surface tension *vs.* the logarithm of concentration (log C) plot, in accordance with the Gibbs isotherm. In this representation, the data for nitrobenzene solutions failed to show a distinct break raising serious doubts about the existence of a c.m.c. in these solutions. These results have also been critically analyzed by Andersen and Speight (1993), who stressed the necessity for a more systematic work on this issue.

Andersen and Birdi (1991) used calorimetric titration to investigate the behavior of asphaltenes in different organic solvents. Their studies revealed the existence of a distinct break in the enthalpies of dilution vs. concentration curve. This break was subsequently used to identify the critical micelle concentrations in the asphaltene solution under consideration.

While there seems to be a general agreement on the micellization phenomenon and on the existence of a c.m.c. for asphaltenes in organic solvents, uncertainties raised with regard to some of the data presented thus far in the literature suggests the need for more systematic and methodical studies that can generate reliable data and solid and indisputable evidence for the existence of such phenomenon.

The objective of this work is to present a contribution to the characterization of asphaltene aggregation through the measurement of the changes of surface and interfacial tensions in solutions formed by asphaltenes obtained from a Brazilian crude oil in pyridine, nitrobenzene and toluene.

EXPERIMENTAL

Asphaltenes were extracted, from a Brazilian offshore crude oil, according to the IP 143/84 procedure. Briefly described, asphaltenes were precipitated with n-heptane (Extra Pure, >99%) or n-pentane (ACS, 99%), using a dilution ratio of 40 mL n-alkane/(g of oil). Following precipitation, the solids were washed with the n-alkane for 4 hours, re-dissolved in toluene, filtered and recovered as a solid phase by toluene evaporation. The precipitated asphaltenes are labeled n-heptane insolubles (C7I) and n-pentane insolubles (C5I), depending on the n-alkane used. Figure 1 presents a schematic outline of the fractionation procedure.



Figure 1. Schematic representation of the oil fractionation procedure.

Nitrobenzene (>99%), toluene (ACS 99,5%) and pyridine (ACS 99%) were purchased from Merck S.A. Industrias Quimicas (Rio de Janeiro, Brazil). These solvents were checked for surface-chemical purity using the criterion proposed by Goebel and Lukenheimer (1997) which calls for the verification of the stability of surface tension over time. While nitrobenzene and pyridine passed this test and used as supplied, toluene had to be further purified using an alumina packed chromatographic column before use. Water used in interfacial tension measurements was Milli-Q quality, whose purity was assured by a measured surface tension that was found stable (with time) and in agreement with literature value.

Surface and interfacial measurements were performed by using an automatic tensiometer, KSV model Sigma 701 (Helsinki, Finland) and employing the ring method. Some experiments were repeated using the Wilhelmy plate



Figure 2. Amounts of asphaltene extracted with n-pentane and n-heptane.

method, and led to essentially the same results. All the measurements were conducted in a temperature-controlled cell, at 25 °C.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 shows the amount of asphaltenes precipitated following the addition of a flocculant, namely: n-heptane and n-pentane.

The fraction insoluble in pentane (C5I) being larger than that insoluble in nheptane (C7I) reveals the better extraction efficiency of asphaltenes from crude oil by n-pentane. The C5I fraction contains, therefore, a wider range of molecules including those not precipitated by the addition of n-heptane. This fraction is

sometimes referred to as 'resins' due to its larger solubility with regard to alkane addition.

Figure 3 shows typical plots obtained for the surface tension variation with the asphaltene concentration in toluene solutions.

Similar results were obtained for asphaltene/pyridine and asphaltene/nitrobenzene systems, as shown in Figures 4 and 5. The small surface tension decrease (less than 10%) with increase in asphaltene concentration reveals the weak surface active character of these asphaltenes due to their high solubility in these solvents.

A further inspection of these Figures also reveals the existence of a distinct break in surface tension vs. concentration curve, similar to that observed in surfactant solutions. With this similarity in mind, the break is used to define a critical micelle concentration (c.m.c.) of asphaltenes in each solvent.

It is important to observe the persistence of the break ascribed to c.m.c. even when using a logarithmic scale for the concentration, a log C plot (Taylor, 1992). The representation of the results in these two forms is extremely important for the correct interpretation of these observation. Exponential surface tension vs. concentration curves often observed with alcohols, for instance, can give the false appearance of a curve break. This, will not, however persist when data are represented using a semi-logarithmic plot. The persistence of the break on the γ vs. log C plot, therefore, can be correctly attributed to the occurrence of aggregation in accordance with the Gibbs equation. All data obtained in this study confirmed the persistence of the distinct break in both linear or logarithmic plots, ASPHALTENES FROM BRAZILIAN CRUDE OIL



Figure 3. Surface tension changes caused by asphaltene (C5I fraction) in toluene plotted in linear and logarithmic concentration scales.



156

Figure 4. c.m.c. determination for C5I asphaltene in pyridine.

for surface and interfacial tension measurements in toluene, nitrobenzene and pyridine solutions, as shown in Figures 3 to 5. The experimental c.m.c. values are also summarized in Table 1.

The c.m.c. values reported in the literature for other asphaltenes in aromatic solvents range from 0-15 g L^{-1} (Andersen and Speight, 1993). The values obtained in this study are close to the upper limit values of this broad range, indicating, perhaps, a smaller tendency of self-association for asphaltenes used in this work as compared to those represented in the literature.

Both surface and interfacial tension measurements led to the same c.m.c. for a given fraction (C5I or C7I) in each solvent, indicating that the observed break reflects a phenomenon occurring in the bulk organic phase. Similar c.m.c. values



Figure 5. c.m.c. determination for the C7I asphaltene fraction in nitrobenzene.

Solvent	Asphaltenes	Method	c.m.c*. (g/L)
Toluene	C5I	ST	15.4
Toluene	C5I	IT	14.8
Toluene	C71	ST	6.5
Pyridine	C5I	ST	12.1
Pyridine	C7I	ST	5.6
Nitrobenzene	C5I	ST	9.0
Nitrobenzene	C71	ST	6.1
Nitrobenzene	C5I	IT	8.2
Nitrobenzene	C7I	IT	8.0

Table 1. c.m.c. values determined for C5I and C7I fractions in different solvents.

* c.m.c. values represent averages of, at least, two independent experiments and their reproducibility was better than ± 1 g/L. ST and IT refer to surface and interfacial tensions, respectively.

were also obtained for a given fraction in all three solvents studied. This indicates similar solvation capacities of these solvents as demonstrated by the similar reduction in the surface tension for all three solvents.

Another interesting feature that can be derived from data shown in Table 1 is the higher c.m.c. values obtained for the C5I fraction when compared to those for the C7I fraction. This can be explained with the help of the precipitation data (Figure 2) where we observe a broad range of molecules contained in the C5I fraction, including a part of the n-heptane soluble fraction. The extra fraction included in the C5I can affect the aggregation of the C7I molecules in two different ways: i) by forming mixed micelles and, consequently, leading to smaller c.m.c. values, due to the higher stability of these micelles as in the case of mixtures of ionic surfactants and alcohols, or, to c.m.c. values that are simple averages of the c.m.c.'s obtained for the pure fractions, if we assume ideal mixing,; ii) by interacting with the C7I monomers leading to an increased solubility and, therefore, to a weaker tendency of association and to a higher c.m.c. values. A third possibility, yet, is that the molecules of the extra fraction included in the C5I neither associate nor affect the aggregation of the other fraction (C7I). In this case, the c.m.c. value calculated assuming the whole C5I fraction would, obviously, be larger due only to a dilution effect (presence of a relatively smaller amount of C7I in the samples).

As shown in Figure 2, the C7I fraction represents 43% of the C5I asphaltenes. If this was used to calculate the concentration of the C7I fraction at the c.m.c. for C5I fraction, the values obtained would have been: 6.5, 5.2 and 3.9 g

 L^{-1} , for toluene, pyridine and nitrobenzene solutions, respectively. The corresponding c.m.c. values obtained for the pure C7I fractions were 6.5, 5.6 and 6.1 g L^{-1} (Table 1). These results suggest that, in toluene and pyridine solutions, the extra asphaltene fraction in the C5I has a negligible effect on the association of the C7I fraction. On the other hand, this extra fraction. appears to facilitate the association, in nitrobenzene solutions, suggesting perhaps, the formation of mixed micelles. This would need to be verified with further experimental investigations. A similar observation was reported by Andersen and Birdi (1991) when interpreting of c.m.c. data obtained from calorimetric measurements where a decreases in the reduced c.m.c. values, was observed in toluene solutions formed with asphaltenes collected at different fractionation stages.

Another interesting feature revealed by the data shown in Table 1 is with regard to the effect of n-heptane addition on the c.m.c. values. As flocculants, alkanes are expected to reduce the asphaltene solubility, increasing their tendency to self-association. This is exactly the result obtained for the c.m.c. with solutions containing 5% n-heptane. A similar result was reported by Andersen and Birdi (1991).

The c.m.c. values obtained from interfacial tension measurements for the C5I and C7I fractions in toluene and nitrobenzene are found to be similar. This is in contrast with the general tendencies observed from surface tension measurements. For the toluene/water system, asphaltene addition led to the formation of an emulsion with a poorly defined interface and, most likely, changes in phase compositions attributed to components partitioning. A similar

phenomenon was observed for the nitrobenzene/water system, due to the partial miscibility of both solvents.

The data shown in Figures 3 to 5 may also be used to estimate the average area occupied by each asphaltene molecule at the organic solvent interface. These data are obtained by assuming the applicability of the Gibbs equation:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial \ln C}$$

to the adsorption of asphaltenes in the organic solvent interface, where Γ represents the excess surface concentration (in mol m⁻² units), R is the gas constant, T, the absolute temperature, γ , the surface tension and C, the asphaltene concentration. From the calculated Γ values, the average area per molecule at the interface, A_m, can be estimated as

$$A_m = \frac{1}{\Gamma N_A}$$

where N_A is Avogadro's number.

Table 2 presents the average data obtained by the application of these equations to the surface tension curves of both C5I and C7I fractions in the three solvents: toluene, pyridine and nitrobenzene.

These data present reasonable scattering caused by the sensitivity of the experimental data to factors such as the asphaltene polidispersity and kinetics of surface tension changes. Assuming a circular cross-sectional geometry, average radii can be also estimated as shown in Table 2. These values, which vary from 7 to 15 Å, are within the range of values reported from small angle scattering (Ho and

Solvent	Asphaltenes	Area(Å ²)	Radius(Å)
toluene	C5I	252	9.0
toluene	C7I	279	9.4
pyridine	C5I	307	9.9
pyridine	C7I	487	12.5
nitrobenzene	C5I	255	10.6
nitrobenzene	C7I	176	7.6

Table 2. Molecular area and radius of asphaltenes adsorbed at the interface.

Briggs, 1982) and scanning microscopy (Zajac *et al.*, 1997) techniques. This agreement, besides supporting the reported experimental data, seems to suggest that asphaltene molecules adsorb flat at the interface, as any other conformation would produce smaller areas. This is in line with the view that asphaltene aggregation occurs as stacking, differently from normal surfactants, being therefore similar in solution behavior to that exhibited by bile salts and other so-called facial amphiphiles (McQuade, 1995, Venkatesan, 1994).

CONCLUSIONS

The results reported in this work indicated the existence of asphaltene aggregation in toluene, pyridine and nitrobenzene, allowing the determination of c.m.c values for n-pentane and n-heptane insoluble asphaltenes. The C5I fraction consistently presented higher c.m.c. values for toluene and pyridine solutions, indicating a much lower tendency of association of the fraction of molecules

contained in C5I, and absent in C7I. In nitrobenzene solutions, the extra fraction seems to facilitate association, possibly due to formation of mixed aggregates. Estimated average molecular areas for the asphaltenes obtained from surface tension measurements are found to be in agreement with literature values and indicate a perhaps flatwise adsorption of asphaltene molecules at the interface, which is consistent with the currently accepted stacking aggregation mechanism.

ACKNOWLEDGMENT

The authors thank the Brazilian agencies FAPESP and CNPq for financial support, both in the forms of a research grants and doctorate scholarship to A.C.S.R.. They also acknowledge C.C.R. Delgado for his help in the determination of the amounts of extracted asphaltenes.

REFERENCES

Andersen, S.I., and Birdi, K.S. 1991. J. Colloid Interface Sci. 142:497.

Andersen, S.I., and Speight, J.G. 1993. Fuel. 72:1343.

Brandt, H.C.A., Hendriks, E.M., and Michels. M.A.J. 1995 J. Phys. Chem. 99:10430

Dwiggins, C.W. 1965. J. Phys. Chem. 69:3500.
ASPHALTENES FROM BRAZILIAN CRUDE OIL

Goebel, A., and Lunkenheimer, K. 1997. Langmuir. 13:369.

Ho, B. and Briggs, D.E. 1982 Colloids Surf. 4:285

IP-143/84. 1984. SPEJ. 283.

McQuade, D.T., Barrett, D.G., Desper, J.M., Hayashi, R. K., and Gellman, S.H. 1995. J. Am. Chem. Soc. 117:4862

Ravey, J.C., Ducouret, G., and Espinat, D. 1988. Fuel. 67:1560.

Sheu, E.Y., De Tar, M.M., Storm, D.A., and DeCanio, S.J. 1992. Fuel. 71:299.

Taylor, S.E. 1992. Fuel. 71:1338.

Venkatesan. P., Cheng, Y., and Kahne, D. 1994. J. Am. Chem. Soc. 116:6955.

Xu, Y., Koga, Y., and Strausz, O.P. 1994. Fuel. 74:960.

Zajac, G.W., Sethi, N.K. and Joseph, J.T. 1997 5th North American Chemical Congress, Cancun, Mexico

Received: January 28, 1998 Accepted: March 8, 1998





PETROLEUM SCIENCE AND TECHNOLOGY, 17(7&8), 877-896 (1999)

REVERSIBILITY AND INHIBITION OF ASPHALTENE PRECIPITATION IN BRAZILIAN CRUDE OILS

Rahoma S. Mohamed^{1*}, Watson Loh^{2*}, Antônio C. S. Ramos¹, Claudio C.

Delgado¹ and Valdeci R. Almeida²

¹ Faculdade de Engenharia Química and ² Instituto de Química Universidade Estadual de Campinas, 13083-970 - Campinas - SP - Brazil *Corresponding authors (mohamed@feq.unicamp.br and wloh@iqm.unicamp.br)

ABSTRACT

A fundamental understanding of the aggregation and precipitation of asphaltenes in petroleum crudes is important for the development of preventive and curative measures for the potential problem of asphaltene deposition occurring during production, transport and refining operations. The question of reversibility of asphaltene precipitation, yet a controversial issue, is crucial for a clear and unequivocal understanding of the precipitation phenomenon, development of mathematical models that describe the behavior of asphaltenes in petroleum fluids, and the design of inhibitors. In this work, the behavior of precipitated asphaltenes in Brazilian crude tank oil samples following flocculant removal and gradual addition of fresh oil was investigated. The results obtained revealed a re-dissolution of precipitated asphaltene particles following flocculant removal and oil addition. On the inhibition of asphaltene precipitation, the capacity of a number of surfactants and block copolymers to inhibit asphaltene precipitation and deposition was also examined. Ethoxylated Nonylphenols and Hexadecyl Trimethyl Ammonium Bromide displayed highest capacity in the inhibition of asphaltene deposition.

877

Copyright © 1999 by Marcel Dekker, Inc.

www.dekker.com

INTRODUCTION

Asphaltenes and resins are the major constituents in the heavy and polar fractions of petroleum fluids. These constituents have a condensed polyaromatic structure containing alkyl chains and heteroatoms (such as O, S and N) and some metals. The deposition of asphaltenes is responsible for serious problems during production, transport and refining of petroleum fluids. These problems include reservoir permeability reduction (phenomenon known as formation damage), wettability reversal, plugging of production column and process pumps causing loss of efficiency and large increases in production and maintenance costs (Jacobs and Thorne, 1986; Lichaa, 1977; Sharma *et al.* 1985).

A complete characterization of the molecular nature of asphaltenes, the target of many studies over the past decades, is still elusive. Consequently, asphaltenes and resins continue to be described in terms of their solubility behavior in n-alkanes. While various physical and mathematical models have been proposed for asphaltene precipitation (Hirschberg *et al.* 1982; Hirschberg *et al.* 1984; Leontaritis, K. J., 1989; Mansoori *et al.* 1988), the true nature of asphaltene aggregation and flocculation is still inconclusive and constitutes an active area of research.

While the solubility parameter concept has significantly contributed to the description of the phase behavior of asphalts and asphaltenes, it is not sufficient to explain the complete destabilization mechanism of asphaltenes in petroleum crudes. It is recognized that besides the fact that asphaltenes are formed by aromatic compounds with π - π interactions, there are also acid-base interactions among the various acidic and basic group components. Results of infrared spectroscopy (Chang and Fogler, 1994) also reveal the importance of hydrogen bonding in asphaltene association and suggest the occurrence of asphaltene self-association in organic solvents at very low concentrations.

Current tendencies point to the following mechanism for the behavior of asphaltenes in crude oil (Ho and Briggs, 1982; Andersen and Birdi, 1991):

dissolved monomer \rightarrow micelle \rightarrow particulate \rightarrow precipitate Micelles are believed to be formed by monomer association and large particles formed by association of micelles. The few experimental observations presented in the literature, through calorimetric (Andersen and Birdi, 1991) and surface tension measurements (Sheu *et al.* 1992, Loh *et al.* 1998), point to the existence of a critical micelle concentration. The other steps have been characterized using other experimental techniques such as light scattering (Ho and Briggs, 1982) or viscosity measurements (Escobedo and Mansoori, 1995).

An elusive and controversial issue that received little attention in the study of asphaltenes continues to be the question of reversibility of asphaltene precipitation. The initial aggregation step is found to be reversible as observed, for instance, by the agreement of surface tension measurements made while either concentrating or diluting asphaltene solutions in toluene (Loh *et al.* 1998), which is in accordance with the observed aggregation behavior of normal surfactants. The nature and characterization of the last stages, those that lead to particle formation and deposition, are not, however clearly defined and understood Pacheco-Sanchez and Mansoori (1997), suggest that asphaltene flocculation is irreversible, Rassamdana *et al.* (1996) and Andersen (1991), on the other hand, present experimental data that

confirm partial reversibility of asphaltene precipitation. Buckley, *et al.* (1997) presented experimental data that support the notion of complete reversibility of asphaltene precipitation. Buckley *et al.* (1997) suggested that slow kinetics of asphaltene dispersion and flocculation, the elusive nature of asphaltenes and the misidentification of asphaltenes in crude oils may have also contributed to the controversy on the reversibility of asphaltene precipitation. The reversibility of this process is the basic assumption for the development and application of molecular thermodynamics based physical and mathematical models to describe the phase behavior of asphaltenes and asphalts in crude oils (Hirschberg *et al.* 1982; Mansoori *et al.* 1988).

Another important issue in the study of asphaltenes is the development of preventive and curative measures for potential deposition in crude oil systems. Despite the significant advances made in the identification and determination of asphaltene properties, fundamental research on the development of dispersing additives and inhibitors remains very scarce in the open literature and confined to magical recipes and highly guarded industrial secrets. Very few studies have concentrated on the search of new flocculation inhibitors and/or asphaltene dispersing agents with complete identification of the constituents involved. Among these few and pioneering studies is the work of Chang and Fogler, (1993; 1994a,b) on the influence of chemical structure of a series of amphiphilic additives on the stabilization of asphaltenes in model solvent systems.

In this work, we present our findings on the question of the reversibility of asphaltene precipitation by describing experimental observations on the behavior of precipitated asphaltenes in Brazilian crude oil systems following flocculant removal by vaporization and addition of fresh crude oil. We also describe the effects of a group of block copolymers, ionic and nonionic surfactants on the stabilization of asphaltenes in these crude oil systems.

EXPERIMENTAL

Samples of a crude oil produced in offshore fields of the southeastern cost of Brazil were used in both reversibility and inhibition tests. Asphaltenes were precipitated from crude oil samples with the addition of n-pentane and n-heptane. Solvents used included: n-Pentane (ACS, 99%), n-Heptane (Extra Pure, >99%), n-Decane (ACS, 99%), Toluene (ACS 99,5%) were supplied by Merck, and used as received.

The non-ionic block copolymers considered in this study have the chemical structure formula: $OH(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_m(CH_2CH_2O)_mOH$ with nominal n and m values and molecular weights given in Table 1. They were donated by ICI Surfactants, UK and used without further treatment. GPC analyses of L64 and F108 revealed only one elution peak. The Ethoxylated Nonylphenols surfactants denominated Renex 100, 200, 1000, having a chemical structure: $C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH$ with n=10, 20 and 100, respectively were donated by Ultra (São Paulo, Brazil) and used as received. Hexadecyltrimethylammonium Bromide, CTAB (BDH) and Sodium Dodecybenzenelsulfonate, SDBS (Aldrich) were the cationic and anionic surfactants used, respectively.

215

N	m	Molecular Weight	Block Copolymer
1	17	1100	L31
12	30	2800	L64
127	48	14000	F108
12	30 48	2800 14000	L64 F108

Table 1. Non-ionic Block Copolymers

Precipitation Detection

Asphaltene deposition following the addition of a flocculant was determined using optical microscopy (400 and 1000 times magnification) using a Leica GALENTH III Compound Microscope (Buffalo, NY, USA). This technique was used for the detection of precipitation onsets as well as the verification of the dissolution of precipitated asphaltenes in the reversibility experiments. Asphaltene particles were distinguished from possible inhibitor crystals by their amorphous nature as confirmed by means of polarized light microscopy. All these measurements were performed, at least, in duplicates and the reproducibility of the obtained precipitation onsets is within ± 0.1 mL flocculant/(g oil).

The quantity of precipitated asphaltenes following the addition of flocculant is obtained through the use of IP-143 standard method. Briefly, this method involved asphaltene precipitation by addition of a flocculant (n-heptane, for example) for varying dilution ratios up to 40 mL n-alkane/(g of oil). Following precipitation, the solids were washed with the n-alkane for 4 hours, re-

ASPHALTENE PRECIPITATION IN CRUDE OILS

dissolved in toluene, filtered and recovered as a solid phase by toluene evaporation.

Reversibility Experiments

Reversibility of asphaltene precipitation was tested by the precipitation of asphaltenes with the addition of a flocculant to a crude oil sample and the observation of the behavior of precipitated particles following the vaporization of the flocculant obtained by slow and gentle heating of the sample to the flocculant normal boiling temperature. A typical experiment is carried out by first adding flocculant(n-pentane or n-heptane) to a sample of oil, above the precipitation onset, followed by heating under stirring for *ca*. 30-60 min at 50 °C in the case of n-pentane and 70 °C for n-heptane. The sample was subsequently cooled and tested for the presence of precipitated asphaltene particles using optical microscopy (see precipitation detection method). Reversibility following oil addition is carried out by first adding flocculant to an oil sample above the precipitation onset ratio, as confirmed by microscopy, followed by the addition of known amounts of fresh oil, application of ultrasound for 10 min, and microscopic analysis of an aliquot of the mixture, to verify the presence of precipitated asphaltene.

Asphaltene precipitation reversibility was also examined through the determination of the quantity of precipitated asphaltenes using the IP-143 standard method. The quantity of asphaltenes precipitated following the addition of n-heptane per gram of oil was first determined for a number of dilution ratios up to a

maximum ratio of 40 mL of n-heptane/g of crude oil. This allowed the construction of the common precipitation curve. The precipitated quantities were, subsequently, determined in the reverse direction, i.e. precipitation of maximum amount of asphaltenes with a flocculant/oil dilution ratio of 40 mL/g of oil followed by addition of fresh crude oil allowing the gradual reduction of dilution ratio and corresponding measurement of the remaining precipitated quantity.

Inhibition of asphaltene precipitation

The inhibition capacity of a surfactant or copolymer is measured by the resultant increase in flocculant/oil ratio necessary for the onset of asphaltene deposition in the presence of the surfactant or polymer under study as compared to the onset of deposition in the absence of that inhibitor. The onset of asphaltene deposition is determined through the precipitation detection method.

RESULTS AND DISCUSSION

The amounts of precipitated asphaltenes as a function of the flocculant/oil dilution ratio, obtained for this oil, using the three flocculants: n-pentane, n-heptane and n-decane, are presented in Figure 1. The quantity of deposited asphaltenes increases with decrease in the flocculant carbon chain length. Flocculant/oil dilution ratios at the onset of asphaltene precipitation, on the other hand, were found to decrease with decrease in carbon chain length. These findings are in qualitative agreement with the general tendencies observed by other investigators (for instance, Fotland, *et al.*, 1993).



Figure 1. Quantity of precipitated asphaltenes following addition of n-alkanes

The reversibility of the precipitation/deposition processes was tested through : i) vaporization of flocculant, and ii) oil addition, revealing interesting results. The reduction of the flocculant/oil ratio to values below the precipitation onset, through the evaporation of the flocculant (n-heptane or n-pentane), resulted in the dissolution of precipitated asphaltene as no asphaltene particles were observed when the mixture was subsequently allowed to cool to room temperature and placed under the microscope (Figure 2).

This apparent reversal of precipitation with the effective decrease of flocculant to oil ratio was also observed following the addition of fresh oil to





(b)

Figure 2. (a) - Precipitated asphaltenes observed at 3.5 mL heptane/g oil (onset is 3.1 mL/ g oil). (b) - Redissolution of asphaltene particles following heptane vaporization

crude samples. Precipitated particles, identified initially with the addition of nheptane or n-decane to the oil sample disappeared following the addition of fresh crude oil.

The onset of asphaltene precipitation with n-heptane and n-decane were observed at dilution ratios of 3.1 mL and 4.0 mL of flocculant per gram of oil, respectively. The redissolution of precipitated particles for these two samples, upon addition of fresh crude oil, was observed at flocculant/oil dilution ratios of 2.4 and 2.6 mL of flocculant/g of oil, revealing a clear hysteresis in the precipitation/dissolution process (see also Figure 3)

It is important to point out that even though dissolution of asphaltenes was confirmed with both flocculant evaporation and crude oil addition, this process was found to be kinetically slow, with a high activation energy. In both cases, dissolution was not observed even with continuous 24 hour sample stirring. Complete dissolution was, however, instantly obtained following application of ultrasound. This is in agreement with the hysteresis revealed by the precipitation/ dissolution presented earlier. The observed hysteresis was also reported by Buckley *et al.*(1997) while investigating alternative paths to reach a certain flocculant/oil ratio, i.e., addition of flocculant to oil or vice-versa. These findings are not in agreement with those reported by Rassamdana *et al.* (1996), who point out only a partial asphaltene redissolution. In their experiments, following the addition of fresh oil, the samples were "occasionally agitated for a period of 30 seconds", with the amount of asphaltenes measured after 24 hours. As our data have indicated a high energy barrier for the dissolution process, it might be that



Figure 3. (a) - Precipitated asphaltene at 3.5 mL heptane/g oil (onset 3.1 mL/g oil) (b) - Parcial redissolution of asphaltenes with addition fresh crude oil a dilution ratio of 2.8 mL heptane/g oil (c) - Complete redissolution of asphaltenes at a dilution ratio 2.4 mL heptane/g oil.



Figure 4. Quantity of precipitated asphaltenes following titration with n-heptane and that upon addition of fresh crude oil. Arrows indicate initial and final dilution ratio obtained with oil addition to samples with precipitated asphaltenes.

total redissolution was not obtained in the experiments conducted by Rassamdana et al. (1996), due to kinetic rather than equilibrium reasons.

Figure 4 shows the results obtained for the reversibility of asphaltenes in crude oils carried out through the determination of the quantity of precipitated asphaltenes according the IP-143 standard method. The results, which represent the average of two independent measurements, support the earlier conclusions on the apparent reversibility of asphaltene precipitation for this crude oil, with this flocculant and at conditions indicated. Once again, the results point to total rather than partial dissolution of asphaltene deposits.



Figure 5. Inhibition Capacity of non-ionic Block Copolymers

The inhibition capacity of surfactants and copolymers used in this study as measured by the resultant increase in flocculant/oil ratio for the onset of asphaltene deposition in the presence of the surfactant or copolymer understudy is presented in Figures 5 through 8. Among the block copolymers, L31 proved most effective as a inhibitor of asphaltene precipitation, followed by L64 and F108 as clearly shown in Figure 5.

The inhibition capacity for the Renex surfactants was found to increase with the size of the surfactant ethoxylated chain (Figure 6). This behavior suggests the occurrence of a step-wise precipitation and deposition of a colloidal nature.



Figure 6. Inhibition capacity of Ethoxylated Nonylphenols surfactants

The surfactant would adsorb onto asphaltene particles already formed and suspended in solution and prevent their coagulation into larger particles. This adsorption probably occurs with the less polar alkyl moiety of the surfactant pointed towards the bulk oil, and the more polar ethoxylated chain anchored to the asphaltene surface. A large ethoxylated chain would cause a strong interaction or a large steric hindrance to the agglomeration asphaltene particles, being more effective in inhibiting its deposition.

Inhibition capacities obtained with the ionic surfactants SDBS and CTAB are presented in Figure 7. The cationic CTAB revealed better performance in the inhibition of asphaltene precipitation than the anionic surfactant (SDBS).



Figure 7. Inhibition capacities of anionic and cationic surfactants

These observations are in contrast with the findings of Chang and Fogler (1994), who proposed an acid-base interaction between asphaltenes and anionic surfactants (SDBS) in order to explain the large observed inhibition capacity in these systems. The inhibition capacity attributed to the interaction between the cationic surfactant (CTAB) and asphaltenes in this study suggests that these asphaltenes have different electrical charges than those of Chang and Fogler (1994).

A comparison of the inhibition capacities of the block copolymers, ionic and ionic surfactants tested in this work is presented in Figure 8. From these results, we observe the clear superiority of the Renex group

ASPHALTENE PRECIPITATION IN CRUDE OILS



Figure 8. Inhibition tests for surfactants and block copolymers

(R1000>R200>R100), the cationic surfactant CTAB and the block copolymer, L31. These results also stress that, although some inhibition features like the effect of alkyl or ethoxylated chain length may be universal, others, especially those related to charge effects, might be strongly dependent on the chemical nature of each specific asphaltene fraction.

CONCLUSIONS

Asphaltene precipitation in crude oil samples at the conditions investigated revealed to be reversible following addition of oil and vaporization of flocculant. Among the block copolymers tested the copolymer L31 was found

MOHAMED ET AL.

most effective. Renex 1000 and CTAB displayed best performances among the nonionic and ionic surfactants investigated in this study. The increase of the inhibition capacity with surfactant size in the Renex series and effectiveness of the CTAB, a cationic surfactant indicate the importance of recognizing the nature of asphaltenes in the development of viable inhibitors for asphaltene deposition. As to the controversial question on the colloidal or molecular nature of asphaltene aggregation/deposition, these results seem to support a combined mechanism. Whereas the observation of reversibility of the asphaltene precipitation point towards a molecular mechanism, the findings related to inhibition capacity of surfactants and polymers reveal an important colloidal contribution in the process. Therefore, more efforts should be directed towards theoretical models that are able to describe both molecular and colloidal features of this complex process.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank FAPESP and PRONEX or financial support and for a scholarship to A.C.S.R., and CNPq for research grants to R.S.M. and W.L.

REFERENCES

Andersen, S. I. and Birdi, K.S. 1991. J. Colloid Interface Sci. 142: 497.

Andersen, S. I. 1992. Fuel Science & Techonology International. 10:10:1743

Buckley, J. S. 1997. 5th North American Chemical Congress, Symposium on Chemistry of Asphaltenes.

Chang, C-L. and Fogler, H.S. 1993. SPE paper No. 25185.

Chang, C-L. and Fogler, H.S. 1994. Langmuir. 10:1749.

Chang, C-L. and Fogler, H.S. 1994b. Langmuir. 10:1758.

Chang, C-L., and Fogler, H.S. 1996. Fuel Science & Techonology International. 14:1-2:75

Escobedo, J. and Manssori, G.A. 1995. J. SPE Prod. & Facilities. 115.

Pacheco-Sanchez, J.H. and Mansoori, G.A. 1997. SPE paper No. 38966

Fotland, P., Anfindsen, H., Fadnes, F.H. 1993. Fluid Phase Equilibria. 82:157

Hirschberg, A., de Jong, L. N. J., Schipper, B. A. & Meijer, J.G. 1982. SPE. 11202.

Hirschberg, A., de Jong, L. N. J., Schipper, B. A. & Meijer, J. G. 1984. SPEJ. 283.

Ho, B. and Briggs, D. E. 1982. Colloids Surf. 4:285

IP-143/84. 1984. SPEJ.283

Jacobs, I. C. and Thorne, M. A. 1986. SPE. 14823:131.

Leontaritis, K. J. 1989. SPE. 18892:599.

Lichaa, M. P. 1977. Oil Sands. 609.

Loh, W., Mohamed, R. S., Ramos, A.C.S. 1998. Petroleum Science and Technology, in press.

MOHAMED ET AL.

Mansoori, G. A., Jiang, T. S.; Kawanaka, S. 1988. The Arabian Journal for Science and Engineering. 13:1:17.

Rassamdana, H., Dabir, B., Nematy, M., Farhani, M., Sahimi, M. 1996. AIChE Journal. 42:1:10.

Sharma, M. M., Yen, T. F., Chilingarian, G. V., Donaldson, E. C. 1985. Some Chemical and Physical Problems in Enhanced Oil Recovery Operations, in Enhanced Oil Recovery 1 -Fundamentals and Analysis, Donaldson, E. C., Chiligarian, G. V., Yen, T. F., Developments in Petroleum Science, 17A, Elsevier, pp. 223-249.

Sheu, E.Y.; de Tar, M. M; Storm, D.A.; DeCanio, S.J. 1992. Fuel. 71:299.

Received: July 14, 1998

Accepted: September 4, 1998

Aggregation Behavior of Two Asphaltenic Fractions in Aromatic Solvents

Rahoma S. Mohamed and Antônio C. S. Ramos

Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 13083-970 Campinas, SP Brazil

Watson Loh

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6154, 13083-970 Campinas, SP Brazil



Reprinted from Volume 13, Number 2, Pages 323–327 ÷

Aggregation Behavior of Two Asphaltenic Fractions in **Aromatic Solvents**

Rahoma S. Mohamed* and Antônio C. S. Ramos

Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 13083-970 Campinas, SP Brazil

Watson Loh*

Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas. Caixa Postal 6154. 13083-970 Campinas, SP Brazil

Received September 30, 1998. Revised Manuscript Received December 21, 1998

Data on the behavior of crude oil *n*-pentane- and *n*-heptane-insoluble fractions in aromatic solvent systems were obtained. Surface and interfacial tensions in systems formed by Brazilian crude oil n-pentane insolubles (C5I) and n-heptane insolubles (C7I) in the aromatic solvents toluene, pyridine, and nitrobenzene were measured at room temperature using the ring method and employing an automatic tensiometer. The results indicated possible asphaltene aggregation as well as the probable existence of critical micelle concentrations for both C5I and C7I fractions in each of the three solvents considered. Critical micelle concentrations measured for the C5I fraction in toluene and pyridine solutions were consistently higher than those in systems containing the C7I fraction, indicating a lower association tendency in the C5I fraction. Average molecular areas for asphaltenes adsorbed at different interfaces estimated from surface tension measurements were found to be in agreement with literature values and appeared to suggest a planewise surface adsorption of asphaltene molecules, which is consistent with currently accepted stacking aggregation mechanism of asphaltenes. The presence of a discontinuous point for the kinematic viscosity of asphaltene/toluene solutions as a function of asphaltene concentration suggested yet another type of aggregation of asphaltenes at concentrations higher than the observed cmc in toluene.

Introduction

The major constituents in the heavy and polar fractions of petroleum fluids, asphaltenes, and resins have condensed polyaromatic structures containing alkyl chains and heteroatoms (such as O, S, and N) and some metals. The deposition of asphaltenes is responsible for serious problems during production, transport, and refining of petroleum fluids, causing production losses and large increases in maintenance costs.¹⁻⁴ Considering the ever increasing demand for enhanced oil recovery, the study of the behavior of asphaltenes in crude oils and the comprehensive understanding of the complex aggregation/deposition processes are fundamental for the development of preventive and curative solutions with the accurate prediction of asphaltene deposition conditions as well as the formulation of inhibitors and dispersants.

As a complete characterization of the molecular nature of these polar fractions remains elusive, asphaltenes and resins continue to be described in terms of their solubility behavior in n-alkanes. The n-alkane

insolubles, frequently denominated asphalts and asphaltenes, are fractionated further using several analytical methods. Schwager and Yen⁵ used the solvent fraction method to fractionate n-alkane insolubles to saturates, aromatics, resins, and asphaltenes. The saturates-aromatics-resins-asphaltenes (SARA) method was used by Acevedo et al.,⁶ while Wang and Yen⁷ employed a thin-layer chromatography method.

It is now recognized that asphaltenes are formed by aromatic compounds with $\pi - \pi$ interactions, undergo acid-base interactions, and self-associate through hydrogen bonding.⁸ Current tendencies point to the mechanism suggested by Ho and Briggs⁹ and Andersen and Birdi¹⁰ to describe the behavior of asphaltenes in crude oil:

dissolved monomer - micelle (aggregate) -

particulate - precipitate

In this mechanism, we have the presence of asphaltene monomers, the association of monomers to generate

- (b) Aceveno. S.; Escobar, G.; Kanaudo, M. A., Finate, J.; Amorin, A.
 Energy Fuels 1997, 11, 774-778.
 (7) Wang, Y. Yi, Yen, T. F. J. Planar Chromatogr. 1990, 3, 376.
 (8) Chang, C.-L.; Fogler, H. S. Langmuir 1994, 10, 1749.
 (9) Ho, B.; Briggs, D. E. Colloids Surf. 1982, 4, 285.
 (10) Andersen, S. I.; Birdi, K. S. J. Colloid Interface Sci. 1991, 142,

^{*} Corresponding authors. E-mail: (mohamed@feq.unicamp.br, wloh@ iqm.unicamp.br.

⁽¹⁾ Jacobs, I. C.; Thorne, M. A. SPE Paper No. 14823, 1986.

⁽²⁾ Licha, M. P. Oil Sands 1977, 609-624.

⁽³⁾ Sharma, M. M.; Yen, T. F.; Chilingarian, G. V.; Donaldson, E.

<sup>C. In Developments in Petroleum Science; Chiligarian, G. V., Yen, T.
F., Eds.; Elsevier: New York, 1985; pp 223-249.
(4) Holder, G. D.: Enick, R. M.; Mohamed, R. S. Fluid Phase Equil.</sup> 1996, 117, 126-137.

 ⁽⁵⁾ Schwager, I.; Yen, T. F. Fuel 1978, 57, 100.
 (6) Acevedo, S.; Escobar, G.; Ranaudo, M. A.; Piñate, J.; Amorín, A.

^{497.}

Energy & Fuels, Vol. 13, No. 2, 1999

intermediate products, and the ultimate formation of a precipitate through the continuing association of intermediate products. It is widely accepted that at low concentrations, asphaltenes appear as nonassociated molecules (monomers). With changes in temperature, pressure, or concentration, monomers associate to form aggregates or micelles. These two terms "aggregate" and "micelle" are often used interchangeably in the literature, even though they define two different processes. A micelle is an aggregate that remains constant in size and aggregation number for a given set of environmental constraints. As we have no proof of the existence of such a micelle in crude oils, we believe that the term "aggregate" is more appropriate to describe asphaltene association. To keep in line with the literature, we, nevertheless, shall use in this paper the expression critical micelle concentration (cmc) for the concentration at which asphaltene molecules start to aggregate. At higher concentrations, asphaltenes aggregate and form nondissolved larger particles that, at a later stage, agglomerate and precipitate, forming the undesirable deposits.

This proposed mechanism has been supported by several experimental observations including those of Dwiggins,¹¹ Ho and Briggs,⁹ and Xu et al.,¹² who used small-angle X-ray scattering (SAXS) to demonstrate the existence of particles with sizes ranging from 30 to 150 Å in crude oils diluted in aromatic solvents. Small-angle neutron scattering (SANS), used by Ravey et al.,¹³ revealed particle sizes in this same size range. Sheu et al.14 used surface tension measurements in solutions of oil heptane-insoluble (C7I) and pentane-soluble (C5S) fractions in pyridine and nitrobenzene and observed a break in the surface tension vs concentration curve. which they attributed to the attainment of an asphaltene cmc in these solvents. The nonpersistence of such a break for nitrobenzene solutions when presented on a surface tension vs the logarithm of concentration (log C) plot, 15 in accordance with the Gibbs isotherm, raised serious doubts about the existence of a cmc in these solutions. Andersen and Birdi¹⁰ have used calorimetric titration to investigate the behavior of asphaltenes in different organic solvents and revealed the existence of a distinct break in the enthalpies of dilution vs concentration curve, which was also used to identify the critical micelle concentrations.

While there seems to be a general agreement on the micellization phenomenon and on the existence of a cmc for asphaltenes in organic solvents, doubts raised with regard to some of the data presented thus far in the literature suggest the need for more systematic and methodical studies that can generate reliable data and solid and indisputable evidence for the existence of such phenomenon. Andersen and Speight¹⁶ have stressed the need for a more systematic work on this subject.

Later steps in this proposed mechanism have been characterized using other experimental techniques, such as scattering techniques⁹ or viscosity measurements.¹⁷

92, 11, 255. (15) Taylor, S. E. Fuel 1992, 71, 1338. (16) Andersen, S. I.; Speight, J. G. Fuel 1993, 72, 1343. (17) Freehold, L. Manscori, G. A. SPF Prod. Facil 1995, 115-118.

233

In this paper, we present surface and interfacial tension measurements in solutions formed by Brazilian crude oil pentane-insoluble (C5I) and heptane-insoluble (C7I) fractions in pyridine, nitrobenzene, and toluene. The C5I and C7I asphaltenes are characterized using vapor pressure osmometry (VPO) and fractionated into saturates, aromatics, resin, and asphaltene using the SARA method. Viscosity measurements of asphaltene solutions were also carried out and used to characterize potential asphaltene aggregation at concentrations higher than those used in surface tension measurements.

Experimental Section

Asphaltenes used in this study were extracted from a Brazilian offshore crude oil according to the IP 143/8418 standard method. Briefly described, these asphaltenes were precipitated with n-heptane (Extra Pure, >99%) or n-pentane (ACS, 99%) at a dilution ratio of 40 mL of n-alkane/(g of oil). The solids were washed with the n-alkane for 4 h, redissolved in toluene, filtered, and recovered as a solid phase following toluene evaporation and labeled n-heptane insolubles (C7I) and n-pentane insolubles (C5I), depending on the n-alkane used. The complete behavior of asphaltenes as a function of the amount of n-pentane or n-heptane added is also determined.

Nitrobenzene (>99%), toluene (ACS 99.5%), and pyridine (ACS 99%) were acquired from Merck S. A. (Rio de Janeiro, Brazil). Surface-chemical purity of these solvents was verified using the criterion of the stability of surface tension over time as proposed by Goebel and Lukenheimer.¹⁹ While nitrobenzene and pyridine showed acceptable purity and were subsequently used as supplied, toluene had to be further purified using an alumina-packed chromatographic column before use. Water used in interfacial tension measurements was Milli-Q quality, with a purity verified by a measured surface tension that is stable with time and in agreement with the literature value.

Surface and interfacial measurements were performed using an automatic tensiometer, KSV model Sigma 701 (Helsinki, Finland), and employing the ring method. Some experiments were repeated using the Wilhelmy plate method and led to essentially the same results. All the measurements were conducted in a temperature-controlled cell at 25 °C.

The C5I and C7I fractions were characterized by the determination of their average molecular weights using VPO and fractionation using the SARA analytical method. Average molecular weights for asphaltene fractions were determined using an osmometer purchased from Knauer (Berlin, Germany). Measurements were carried out in asphaltene/toluene solutions at 65 °C using benzil (C₆H₅COCOC₆H₅) as a primary standard and poly(ethylene glycol) (PEG 3350), obtained from Sigma Chemical Co. (St. Louis, MO), as a secondary standard.

The SARA method used to fractionate the crude oil into saturates, aromatics, resin, and asphaltenes was carried out using liquid chromatography. The thin-layer chromatography apparatus used included a rack of 10 columns, each being 50 cm long and 4.6 mm in diameter, with silica and neutral alumina as the adsorbing solid and UV and refraction index detectors. The mobile phases were n-hexane, dichloromethane, methanol, and toluene, all supplied in chromatographic purity.

Viscosity measurements in asphaltene/toluene solutions were obtained using glass capillary viscometers (Cannon-Fenske Opaque) convenient for working with dark fluids. The viscometers were calibrated according to ASTM D2162. The measurements were carried out in triplicate, and the solubility of the asphaltenes was verified in each sample by visual observation using an optical microscope. All measurements were carried out at 25 °C.

⁽¹¹⁾ Dwiggins, C. W. J. Phys. Chem. 1965, 69, 3500.

 ⁽¹¹⁾ Dwiggins, G. W. J. Thys. Chem. 1300, 65, 3500.
 (12) Xu, Y.; Koga, Y.; Strausz, O. P. *Iuel* 1984, 74, 960.
 (13) Ravey, J. C.; Ducouret, G.; Espinat, D. Fuel 1988, 67, 1560.

⁽¹⁴⁾ Sheu, E. Y.; De Tar, M. M.; Storm, D. A.; DeCanio, S. J. Fuel 1992, 71, 299.

⁽¹⁸⁾ IP 143/84. Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products, 1989.

schel A Lunkenheimer, K. Langmuir 1997, 13, 369.



Figure 1. Amount of *n*-pentane and *n*-heptane insolubles as a function of the *n*-alkane/oil dilution ratio.

Results and Discussion

Figure 1 shows the amount of asphaltenes precipitated following the addition of a flocculant, namely, n-heptane and n-pentane, according to the IP 143/84 standard method.

In Figure 1, we observe that the fraction insoluble in n-pentane (C5I) is larger than that insoluble in n-heptane (C7I) and contains a wider range of molecules, including the fraction of C5I that is soluble in n-heptane. This fraction is sometimes referred to as 'resins' due to its larger solubility with regard to alkane addition.

Characteristics for the crude oil samples, the fractions C5I and C7I, and the n-heptane-soluble portion of the C5I fraction were obtained through vapor pressure osmometry and liquid chromatography using the SARA analytical method. Distinct differences in the asphaltene content, defined as the fraction eluted by toluene in a thin layer-method, and resins, the methanol eluted fraction for the two fractions, C5I and C7I, were identified from chemical composition data. The C7I fraction was formed by mostly asphaltenes, more than 95%, while the C5I fraction was concentrated in resins. The average molecular weight of these fractions differ significantly, with C7I possessing a value of 5430 ± 270 g mol⁻¹ and C5I a value of 3250 ± 150 g mol⁻¹. These values are in the range of reported molecular weights for asphaltenic fractions.^{20,21} The C5I n-heptane-soluble portion is found to be rich in aromatic and resin content.

The behavior of the surface tension with an increase in asphaltene concentration in toluene solutions is shown in Figure 2. The observed small decrease in the surface tension (less than 10%) with an increase in asphaltene concentration is evidence of the weak surfaceactive character of these asphaltenes due to their high solubility in this solvent. Similar results were obtained for solutions in asphaltene/pyridine and asphaltene/ nitrobenzene as shown in Figures 3 and 4. Close examination of these figures also reveals the existence of a distinct break in surface tension vs log(concentration) curve, similar to that observed in surfactant solutions and in accordance with the Gibbs equation.

Energy & Fuels. Vol. 13. No. 2, 1999



Figure 2. Surface tension measurements vs log(C5I and C7I concentration) in toluene taken immediately and 10 mig following dilution.



Asphaltene Concentration (g/L)

Figure 3. Surface tension vs log(C5I and C7I concentrations) in pyridine.



Asphaltene Concentration (g/L)

Figure 4. Surface tension vs log(C5I and C7I concentrations) in nitrobenzene.

Due to this similarity, the break is used to define a critical micelle concentration of asphaltenes in each solvent. While the surface tension of asphaltene solutions was found to decrease with time, as shown in Figure 2 for measurements taken immediately and after 10 min following sample dilution, the concentration at

⁽²⁰⁾ Storm, D. A.; DeCanio, S. J.; DeTar, M. M.; Nero, V. P. Fuel 1990, 69, 735-738.

⁽²¹⁾ Acevedo, S.; Escobar, G.; Ranaudo, M. A.; Gutiérrez, L. B. Fuel 1994, 73, 1807-1809.

Table 1. Critical Micelle Concentration Values for the Two Fractions in Toluene. Pyridine. and Nitrobenzene

fraction	solvent	method ^a	cmc (g/L)
C5I	toluene	ST	15.4
C5I	toluene	IT	14.8
C5I	pyridine	ST	12.1
C5I	nitrobenzene	ST	9.0
C5I	nitrobenzene	IT	8.2
C7I	toluene	ST	6.5
C7I	pyridine	ST	5.6
C7I	nitrobenzene	ST	6.1

^a ST and IT refer to surface and interfacial tensions, respectively.

which a break, ascribed as their cmc, is observed remained unaltered with solution aging. In this work, all the cmc measurements were taken immediately following sample dilution. The cmc values obtained in toluene, pyridine, and nitrobenzene solutions are presented in Table 1 and represent mean values of at least two independent experiments with an average deviation of ± 1.0 g/L.

Interfacial tensions vs C5I and C7I concentrations were also obtained for toluene and nitrobenzene (Table 1). Data also show a break in the interfacial tension vs log(concentration) curve and result in critical micelle concentrations similar to those obtained from surface tension measurements. A typical example is presented in Figure 5.

The fact that both surface and interfacial tension measurements led to the same cmc for a given fraction (C5I or C7I) in each solvent indicates that the observed break reflects a phenomenon occurring in the bulk organic phase. As we have no other data on the solubilities of these two asphaltenic fractions, the only conclusion one can reach, based on our experimental data, is that any solubility differences and, therefore, different tendencies to self-association between these two fractions would be too small to be reflected in the cmc values.

A comparison of Figures 2, 3, and 4 reveals different surface activities for C5I and C7I when present in the three solvents studied. In toluene, C7I is more effective than C5I in reducing the solution surface tension, while an opposite behavior is observed in pyridine, where C5I shows the larger decrease in the surface tension. In nitrobenzene, both fractions display a similar surface activity at concentrations larger than the cmc of C7I. As the surface activity is related to the solubility of each fraction in a specific solvent, these results can be attributed to the different chemical composition of the fractions, as previously discussed. Any attempt to correlate these trends in surface activity with solvent polarity should take into account the inherent complexity of these phenomena.

The cmc values obtained in this study are in the upper limit of the broad range of $0-15 \text{ g } \text{L}^{-1}$ reported in the literature,¹⁶ which indicates, perhaps, a smaller tendency of self-association for asphaltenes used in this work as compared to those represented in the literature.

Viscosity measurements for C5I in toluene (Figure 6) show two distinct breaks as the asphaltene concentration increases, the first is slightly above the cmc and the second is at higher concentrations. This anomalous behavior represents a deviation from the monotonic viscosity increase expected for solutions with small



Asphaltene Concentration (g/L) 24.0 (b) Interfacial Tension (mN/m) 23.5 23.0 22.5 22.0 10.0 Asphaltene Concentration (g/L)

10.0

25

24

23

22

21

Interfacial Tension (mN/m)

Figure 5. Interfacial tension vs log(C5I concentration): (a) in toluene, (b) in nitrobenzene.



Figure 6. Kinematic viscosity vs C5I concentration in toluene at 25 °C.

dissolved polymers where no phase transition is observed. The first discontinuity is less pronounced and consistent with the appearance of small aggregates. The second, much steeper, change reflects the appearance of larger particles, as predicted by the aggregation/ deposition model of Andersen and Birdi¹⁰ previously described. Similar viscosity changes caused by asphaltene flocculation have been reported to occur in oil samples with *n*-alkane addition.¹⁷ Investigation of these

Mohamed et al.

Aggregation Behavior of Two Asphaltenic Fractions

more concentrated samples with optical microscopy (up to 1000 times magnification) revealed no detectable entities, ruling out the presence of particles in the micrometer range. Therefore, it is expected that these small particles should form, yet, larger particles, eventually leading to precipitation.

It is still unclear whether these aggregation/flocculation steps, observed to occur with an asphaltene concentration increase in aromatic solvents, would also occur in oil samples, prompted by composition changes or other perturbations. This central question confirms the importance of studies in simple model systems as a way of understanding the more complex phenomena occurring in oil samples.

The observed higher cmc values encountered for C5I when compared to those for the C7I fraction in the same solvent can be attributed to the portion of C5I that is soluble in *n*-heptane, as shown in Figure 1. This portion of C5I can form mixed micelles with the C7I molecules, consequently, leading to smaller cmc values due to the higher stability of these micelles, as in the case of mixtures of ionic surfactants and alcohols. This portion of C5I can also interact with the C7I monomers, leading to higher solubility, a weaker tendency of association, and consequently higher cmc values. If the molecules of this portion of C5I neither associate nor affect the aggregation of the other fraction (C7I), the cmc value calculated assuming the whole C5I fraction would be larger due to the relatively smaller amount of C7I present in the samples.

The concentrations of the heptane-insoluble portion within C5I at the cmc of the C5I fraction calculated considering C7I to be about 43% of the C5I fraction (Figure 1) were 6.5, 5.2, and 3.9 g L^{-1} , for toluene, pyridine, and nitrobenzene solutions, respectively, while those obtained for the pure C7I fractions were 6.5, 5.6, and 6.1 g L^{-1} . This suggests that the heptane-soluble portion in C5I has a negligible effect on the association of the C7I fraction in the case of toluene and pyridine solutions. On the other hand, this portion seems to facilitate association in nitrobenzene solutions, indicating perhaps the formation of mixed micelles. While, this would obviously need experimental verification, a similar observation was reported by Andersen and Birdi¹⁶ to explain the decreases in the reduced cmc values observed in toluene solutions formed with asphaltenes collected at different fractionation stages.

Surface tension data were also used to estimate the average area occupied by each asphaltene molecule at the organic solvent interface assuming the applicability of the Gibbs equation to the adsorption of asphaltenes in the organic solvent interface.¹⁵ Estimated average radii are presented in Table 2 and found to be within the range of values reported by Ho and Briggs⁹ and

Energy & Fuels. Vol. 13, No. 2, 1999

 Table 2. Molecular Areas and Radii of Asphaltenes

 Adsorbed at the Interface

fraction	solvent	area (Å ²)	radius (Å)ª
C5I	toluene	252	9.0
C5I	pyridine	307	9. 9
C5I	nitrobenzene	255	10.6
C7I	toluene	279	9.4
C7I	pyridine	487	12.5
C71	nitrobenzene	176	7.6

 $^{a}\, \rm Average$ radii estimated assuming circular cross-sectional geometry.

Zajac et al.²² using small-angle X-ray scattering and scanning microscopy techniques, respectively. These results suggest that asphaltene molecules adsorb planewise at the interface, as any other conformation would produce smaller areas. This is consistent with the view that asphaltene aggregation occurs as stacking, a different way to what occurs in the case of normal surfactants, therefore comparable in solution behavior to that exhibited by bile salts and other so-called facial amphiphiles.^{23,24}

Conclusions

Surface and interfacial tension data reported in this work suggested aggregation of asphaltenes in toluene, pyridine, and nitrobenzene and allowed the determination of cmc values for n-pentane- and n-heptaneinsoluble asphaltenes. In toluene and pyridine solutions, the C5I fraction consistently showed higher cmc values. suggesting perhaps a much lower tendency of association of the n-heptane-soluble portion in the C5I fraction. This *n*-heptane-soluble portion, however, seems to facilitate association in nitrobenzene solutions, due to the possible formation of mixed aggregates. Average molecular areas for these C5I and C7I asphaltenes estimated from surface tension measurements are comparable to literature values and indicate a planewise adsorption of asphaltene molecules at the interface. which is in line with the currently accepted stacking aggregation mechanism.

Acknowledgment. The authors thank FAPESP for financial support and for a scholarship to A.C.S.R. The authors are also grateful to the CNPq for research grants to R.S.M. and W.L., PRONEX for financial support, and Dr. Marco Antonio Gomes Teixeira of Petrobras/Cenpes for his help with the SARA analysis. EF9802072

⁽²²⁾ Zajac, G. W.; Sethi, N. K.; Joseph, J. T. Scanning Microsc. 1994, 8, 463-470.

 ⁽²³⁾ McGuade, D. T.; Barrett, D. G.; Desper, J. M.; Hayashi, R. K.;
 Gellman, S. H. J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 4862.

⁽²⁴⁾ Venkatesan, P.; Cheng, Y.; Kahne, D. J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 6955.

ARTIGO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO

JOURNAL OF PETROLEUM SCIENCE AND ENGINEERING

Interfacial and Colloidal Behavior of Asphaltenes Obtained from Brazilian Crude Oils

Antônio Carlos da Silva Ramos^a, Lilian Haraguchi^a, Fábio R. Nostripe^b, Watson Loh^{*b} and Rahoma S. Mohamed^{a*}

^aSchool of Chemical Engineering, Universidade Estadual de Campinas C.P. 6066, Campinas-SP, Brazil ^bInstitute of Chemistry – Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, Brazil

Abstract

In this work, we present new data on the interfacial and colloidal behavior of asphaltenes in model aromatic solvents and crude oils and discuss the implications of these data on the aggregation, adsorption on solid surfaces, inhibition of deposition and emulsion stabilization capacities for two types of asphaltenes obtained from Brazilian crude oils. Surface tension measurements in solutions formed by any of these two types of asphaltenes, pentane insolubles (C5I) or heptane insolubles (C7I) in aromatic solvents suggested the occurrence of an aggregation phenomenon of asphaltenes in each of the solvents studied. Viscosity measurements in these same solutions revealed yet another type of aggregation at higher asphaltene concentrations. Both aggregation processes were found to be a function of temperature and type of asphaltenes. For the asphaltenes investigated, C7I was always more prone to aggregation, a characteristic ascribed to its higher asphaltene and lower resin content as revealed by SARA chromatographic analysis, and to its larger average molecular weight as determined by VPO. The effect of temperature on theses two processes confirmed the exothermic nature of both. A number of block copolymers, ionic and non-ionic surfactants, were tested for their effectiveness as asphaltenes stabilizers in crude oil. The results revealed different and distinct mechanisms for solubization/dispersion of asphaltenes in aliphatic solvents and for the inhibition of asphaltene precipitation in crude oils. The two types of asphaltenes (C5I and C7I) were found to be effective in the stabilization of water/oil emulsions as well as water/toluene emulsions, with larger effects for C7I in water/toluene emulsions, consistent with its greater surface activity and its larger tendency to self-associate. Finally, the interaction of asphaltenes with solid surfaces was evaluated by determining the adsorption isotherms of asphaltenes on silica and activated carbon. The organic adsorbent was found to be much more efficient in removing asphaltenes due, perhaps, to the similar chemical nature of the adsorbing species and adsorbent. In all cases, evidence points to multilaver formation, in agreement with the previously detected tendency of asphaltenes to aggregate.

Keywords: asphaltenes, aggregation, precipitation, additives, adsorption, emulsions

^{*} to whom correspondence should be addressed. E-mail:mohamed@feq.unicamp.br and wloh@iqm.unicamp.br Fax: +55 19 788 3922

1. Introduction

Asphaltenes and resins, two of the major constituents in the heavy and polar fraction of a petroleum fluids, are formed by condensed polyaromatic structures containing alkyl chains, heteroatoms (such as O, S and N) and some metals. They are surface active and at certain thermodynamic conditions exhibit colloidal behavior in crude oils. The formation of organic deposits in petroleum reservoirs, wells and transport pipelines, wettability changes of mineral surfaces of reservoir formation and stabilization of emulsions, represent some of the problems attributed to the presence of these constituents in crude oils. A knowledge of surface and colloidal properties and behavior of asphaltenes and resins is indispensable for the design of preventive and curative measures for these very serious problems.

The deposition of asphaltenes during production, transport and refining of petroleum fluids can result in production losses and large increases in maintenance costs (Lichaa, 1977; Sharma, *et al.*, 1985; Jacobs and Thorne, 1986; Escobedo and Mansoori, 1992, Holder *et al.*, 1996). With the increasing demand for enhanced oil recovery, the study of the behavior of asphaltenes in crude oils and the thorough understanding of the complex aggregation/deposition processes are fundamental for the formulation of production programs and development of inhibitors and dispersants to avoid and/or minimize production losses caused by asphaltene deposition.

As a complete characterization of the molecular nature of these polar fractions remains elusive, asphaltenes and resins are described in terms of their solubility behavior in low carbon number n-alkanes. The n-alkane insolubles, frequently denominated asphalts and asphaltenes, are fractionated further using several analytical methods. Schwager and Yen (1978) used the solvent fraction method to fractionate n-alkane insolubles into saturates, aromatics, resins and asphaltenes. More recently, two different saturates-aromatics-resins-asphaltenes (SARA) techniques were used by Acevedo *et al.* (1997) and Vazquez and Mansoori (2000).

Various physical and mathematical models have been proposed for asphaltene precipitation (Hirschberg et al. 1982; Hirschberg et al. 1984; Leontaritis, 1989; Mansoori et al. 1988; Kawanaka et al., 1991; Kamath, et al., 1994, Victorov and Firoozabadi, 1996), the true nature of asphaltene aggregation and flocculation is still, however, inconclusive and constitutes an active area of research. While the solubility parameter concept has significantly contributed to the description of the phase behavior of asphalts and asphaltenes, it is not sufficient to explain the complete destabilization mechanism of asphaltenes in petroleum crudes. It is currently accepted that asphaltenes are formed by aromatic compounds with π - π interactions, undergo acid-base interactions and self-associate through hydrogen bonding (Chang and Fogler, 1994b). Current tendencies point to the mechanism suggested by Ho and Briggs (1982) and Andersen and Birdi (1991) to describe the behavior of asphaltenes in crude oil. According to this mechanism, with changes in temperature, pressure, or concentration, non-associated asphaltene molecules (monomers), predominant at low concentrations associate to form "aggregates" or "micelles", two terms that are often used interchangeably in the literature, despite the fact that they define two different processes. A micelle is an aggregate that remains constant in size and aggregation number for a given set of environmental constraints. As we have no proof of the existence of such a micelle in crude oils, we believe that the term "aggregate" is more appropriate to describe asphaltene association. However, in order to keep in line with current literature, we, nevertheless, use in this paper the expression "critical micelle concentration (cmc)" for the concentration at which asphaltene molecules start to aggregate. At higher concentrations,

asphaltenes aggregate and form non-dissolved larger particles, which at a later stage, agglomerate and precipitate, forming the undesirable deposits.

Experimental observations including those of Dwiggins (1965), Ho and Briggs (1982) and Xu et al.(1994) who used small angle X-ray scattering (SAXS) demonstrated the existence of particles with sizes ranging from 30 to 150 Å in crude oils diluted in aromatic solvents. Small Angle Neutron Scattering -SANS (Ravey et al., 1988) also revealed particle sizes in this same size range. Surface tension measurements in solutions of oil heptane-insoluble (C7I) and pentanesoluble (C5S) fractions and pyridine and nitrobenzene (Sheu et al., 1992) showed a break in the surface tension vs. concentration curve which was attributed to the attainment of an asphaltene critical micelle concentration (cmc) in these solvents. However, the non persistence of such a break for nitrobenzene solutions when data were presented on a surface tension vs. the logarithm of concentration (log C) plot (Taylor et al., 1992) as would be expected in accordance with the Gibbs isotherm, raised serious doubts about the existence of a cmc in these solutions. The recent data of Loh et al. (1999) and Mohamed et al. (1999a) have demonstrated the persistence of these discontinuities in the surface tension curve even when data were presented on a semi-log scale. Andersen and Birdi (1991) have earlier used calorimetric titration to investigate the behavior of asphaltenes in different organic solvents and demonstrated the existence of a distinct break in the enthalpies of dilution vs. concentration curve which was also used to identify the critical micelle concentrations.

Later steps in the proposed mechanism for asphaltene aggregation have been characterized using other experimental techniques such as small angle X-ray scattering-SAXS (Dwiggins, 1965; Ho and Briggs, 1982; Xu *et al.*, 1994), and small angle neutron scattering-SANS (Ravey *et al.*, 1988). Islam (1994) reviewed several proposed models for the influence of the presence of asphaltenes on the rheological behavior of petroleum fluids. Specific viscosity was related to

asphaltene volume fractions for asphaltenes of different molecular weights. Viscosity was found to be a function of asphaltene molecular weight, solvent characteristics and asphaltene concentration. The results also revealed that asphaltene aggregates formed by high-molecular weight asphaltenes resulted in more pronounced increase in viscosity than aggregates formed by low-molecular weight asphaltenes. Mohamed *et al.* (1999a) have also presented data on the behavior of the kinematic viscosity of pentane insoluble asphaltenes/toluene solutions at 25°C.

While there seems to be a general agreement on the micellization phenomenon and on the existence of a cmc for asphaltenes in organic solvents, there is still a need for more systematic and methodical studies that can generate reliable data to solidify and strengthen the evidence for the confirmation of this step-wise aggregation mechanism of asphaltenes and the effects of thermodynamic variables such a as temperature and pressure.

Another important area in the study of asphaltenes is the development of preventive and curative measures for potential deposition in crude oil systems. Despite the significant advances in the identification and determination of asphaltene properties, fundamental research on the development of dispersing additives and inhibitors remains very scarce in the open literature. What is normally found is undisclosed commercial formulations, magical recipes and/or highly guarded industrial secrets. Among the few and pioneering studies on the search for new flocculation inhibitors and/or asphaltene dispersing agents with complete identification of the constituents involved, is the work of Chang and Fogler, (1993; 1994a,b) on the influence of chemical structure of a series of amphiphilic additives upon the stabilization of asphaltenes in model solvent systems. We have recently described the systematic screening of a series of potential inhibitors (polymers, surfactants) for asphaltene precipitation from crude oils as induced by addition of alkanes as flocculants (Mohamed, *et al.*, 1999b). In that study, we were able to verify some interesting characteristics of the most active inhibitors, namely, the non-ionic nature associated with large

ethoxylated chains (100 units). The lack of systematic information in the literature on such a process allied to reports that inhibition capacity was strongly related to oil geochemistry (Boer *et al.*, 1992) impels further studies on the subject.

Asphaltene adsorption onto solids is yet another aspect of great technological importance due to its effects on the wettability of minerals, affecting fluid permeability within reservoir rocks (Buckley, 1998). This reason alone is enough to justify the great number of studies dealing with asphaltene adsorption onto different materials, usually either organic or inorganic (Acevedo et al., 1995 and González and Moreira (1994), Kim et al., 1990), the effect of additives on this adsorption (González and Louvisse, 1993) and the effect on the wettability properties of different solids (Liu and Buckley, 1997). However, other important phenomena are affected by asphaltene adsorption, especially the stability of emulsions formed during oil extraction or processing. It has been shown (González and Louvisse, 1993; Menon and Wasan, 1986) that these emulsions present additional stability due to the presence of fine particles and that asphaltenes are able to modify the wettability of these particles and, consequently, their effect on emulsions. Another interesting finding was recently reported by Acevedo et al. (1995; 1998), who related the shape of the adsorption isotherm of different asphaltenes, namely their tendency to multilayer formation, to the history of deposition problems in their original oils and, more recently, to their aggregation properties in solution (Acevedo et al., 2000).

In this paper, we present several contributions which include surface and interfacial tensions and viscosity measurements in solutions formed by a Brazilian crude oil pentane-insoluble (C5I) and heptane-insoluble (C7I) fractions in pyridine, nitrobenzene and toluene, at three different temperatures. Based on our earlier study (Mohamed *et al.*, 1999b) and the few reports in the literature (Gonzalez and Midea 1990, Chang and Foggler 1993 and Boer *et al.*, 1995), which point to effectiveness of non-ionic surfactants (or alkyl phenols) and the important

contribution from acid-base interaction between asphaltenes and acid inhibitors, especially those with sulfonic acid group, we report on the effects of new families of compounds on the stabilization of asphaltenes in these crude oil systems. We finalize by reporting our findings on the adsorption of these two types of asphaltenes on solid surfaces and on the effects of these same asphaltenes on the formation and stabilization of water-oil emulsions in aromatic solvents and crude oils.

2. Experimental

Asphaltenes used in this work were extracted, from a Brazilian offshore crude oil, according to the IP 143/84 (1989) standard method. Briefly described, asphaltenes were precipitated upon titration with n-pentane (ACS, 99%) or n-heptane (Extra Pure, >99%), at a dilution ratio of 40 mL n-alkane/(g of oil). The solids were washed with the n-alkane for 4 hours, re-dissolved in toluene, filtered and recovered as a solid phase following toluene evaporation and labeled n-pentane insolubles (C5I) and n-heptane insolubles (C7I), depending on the n-alkane used.

Toluene (ACS 99,5%), pyridine (ACS 99%) and nitrobenzene (>99%), were acquired from Merck S.A. (Rio de Janeiro, Brazil). Surface-chemical purity of these solvents was verified using the criterion of the stability of surface tension over time as proposed by Goebel and Lukenheimer (1997). Nitrobenzene and pyridine showed acceptable purity and were subsequently used as supplied. Toluene, however, had to be purified using an alumina packed chromatographic column before use. Water used in interfacial tension measurements was Milli-Q quality, with a purity verified by the stability of measured surface tension with time and by comparison with literature value.
Surface and interfacial tension measurements were obtained using an automatic tensiometer, KSV Instruments, model Sigma 701 (Helsinki, Finland) employing the ring method. Some experiments were repeated using the Wilhelmy plate method, and were found to lead to essentially the same results. All the measurements were conducted in a temperature-controlled cell, where temperature is maintained at the desired value within ± 0.1 °C.

The C5I and C7I fractions were characterized by the their average molecular weights as measured using VPO and by fractionation employing the Saturate-Aromatic-Resin-Asphaltene (SARA) analytical method. Average molecular weights for theses asphaltenic fractions were determined using an osmometer purchased from Knauer (Berlin, Germany). Measurements were carried out in asphaltene/toluene solutions at 65° C and using benzyl (C₆H₃COCOC₆H₅) as a primary standard and polyethylene glycol (PEG 3350), purchased from Sigma Chemical Co. (St Louis, USA), as a secondary standard. The SARA method used to fractionate the crude oil into saturates, aromatics, resin, and asphaltenes, was carried out on a thin-layer chromatography apparatus which included a rack of 10 columns, each being 50 cm long and 4.6 mm in diameter with silica and neutral alumina as the adsorbing solid and UV and Refraction Index detectors. The mobile phases were n-hexane, dichloromethane, methanol and toluene, all supplied in chromatographic purity by Merck S.A. (Rio de Janeiro, Brazil), used as received. A complete description of the VPO and SARA methods for the characterization of asphaltenes used in this study is presented in Mohamed *et. al.* (1999).

Viscosity measurements in asphaltene/toluene solutions were obtained using glass capillary viscometers (Cannon- Fenske Opaque) convenient for working with dark fluids. The viscometers were calibrated according to ASTM D2162. The measurements were carried out in

triplicates and solubility of asphaltenes was verified in each sample by visual observation using an optical microscope. Measurements were carried out at 5, 25 and 45°C.

The inhibition capacity of the different chemical compounds selected in this study was measured by the resultant increase in flocculant/oil ratio necessary for the onset of asphaltene deposition in the presence of the potential inhibitor under study as compared to the onset of deposition in the absence of this additive. The method involves the titration of crude oil samples with n-heptane and observe the onset of asphaltene deposition as detected by optical microscopy (400 and 1000 times magnification) using a Leica GALENTH III Compound Microscope(Buffalo, NY, USA).

The effectiveness of these compounds as dispersing media of asphaltenes already deposited was also determined. These experiments involved the addition of n-heptane (15 mL) to C5I and C7I asphaltene samples (approximately 8 mg) placed in transparent test tubes. The chemical substances whose dispersing capacity were being tested were subsequently added to the test tubes in varying quantities so that solutions of increasing additive concentrations were formed. After sonication for a period of 30 min., each tube was placed in a constant temperature bath maintained at 25°C, for 24 hours. The samples were subsequently filtered using a 0.22 μ m membrane. The concentration of asphaltenes in the filtrate was determined using a spectrophotometer, HP Model 8453 at 400 nm. Absorbance at this wavelength was assumed as representative of the whole asphaltene fraction since the observed UV-Vis absorption spectrum was broad with no identifiable peaks. The increase in absorbance is proportional to the increase of asphaltene concentration in the filtrate and was therefore taken as an indication of the larger dispersing capacity of asphaltenes in n-heptane.

For the determination of the water content of crude and asphaltene-free oils, a Karl Fischer titration was performed. The equipment used was a model AF8 TITRATOR, purchased from ORION RESEARCH INC (Boston, USA)

Emulsions were prepared by mixing appropriate volumes of water (or aqueous solution) and oil (or organic solution) in a vortex at 2500 rpm for 10 min, followed by centrifugation at 4000 rpm for 10 min. They were prepared in a volumetric cylindrical flask, allowing direct monitoring of changes in volumes of coexisting phases. In all cases investigated, the top phase was found to be a w/o emulsion (confirmed by using optical microscopy and methylene blue), and the bottom phase was an aqueous solution. All these measurements were performed at 25°C. Microscopic images of some emulsions were obtained using a GALENTH III Leica microscope.

Asphaltene adsorption was measured onto different solids : silica gel 60 (35-70 mesh) and active carbon (< 100 μ m) p.a., both from Merck. Adsorption isotherms were obtained by determining the amount of adsorbed asphaltene (expressed per gram of solid) from the spectrophotometric assay of the supernatant (same procedure as described above). Typically, 15 mg of solid were left in contact with 20 mL of different asphaltene solutions in toluene, in a constant temperature water bath, for, at least, 7 days, with occasional stirring. Previous kinetic investigations have shown that this interval was enough to ensure equilibrium conditions.

3. Results and Discussion

3.1 Characterization of asphaltenes

As described in the Experimental Section, asphaltenes used in this study were obtained by titration of crude oil samples with n-pentane (pentane insolubles, C5I) and with n-heptane (heptane insolubles-C7I) according to the standard method IP143/84. The quantity of asphaltenes

precipitated increased with the n-alkane volume added, reaching plateau values of 7 and 3g per g of oil, for the C7I and C5I respectively, at dilution ratios of 40 mL of n-alkane per g of oil (Mohamed *et al.*, 1999a). The quantity of asphaltenes precipitated increased with n-alkane carbon number, in agreement with the observations of Fotland, *et al.* (1993). The C5I fraction includes molecules soluble in n-heptane, sometimes referred to as resins.

These fractions were characterized by their molecular weights as determined through vapor pressure osmometry, and by their contents of saturates, aromatics, resins and asphaltenes as obtained using liquid chromatography according to the SARA analytical method. For the three fractions C7I, C5I and C7I-C5I (fraction soluble in heptane but insoluble in pentane) analyzed according to the SARA technique, data revealed distinct differences in the contents of asphaltenes, resins, aromatics and saturates, defined as the fraction eluted by toluene, methanol, dichloromethane and hexane respectively. The heptane insoluble (C7I) fraction was constituted mainly of asphaltenes (97%), while the C5I fraction was concentrated in resins. The fraction soluble in n-heptane but insoluble in n-pentane, was found rich in aromatics (24%) and resins (60%).

The average molecular weights obtained by vapor pressure osmometry with toluene as a solvent were 3250 ± 150 and 5430 ± 270 g mol⁻¹, for the C5I and C7I fractions respectively. These molecular weight values are within the range reported in the literature for fractions obtained from other oils using vapor pressure osmometry as well as Gel Permeation Chromatography [Acevedo *et al.*, 1992; Singh *et al.*, 1993].

Using the Karl-Fisher titration method for the determination of the moisture content as described earlier, the water contents of crude for crude oil, C5I-free and C7I-free oils were found to be 0.066 ± 0.004 , 0.062 ± 0.004 % and 0.060 ± 0.005 (%w/w), respectively. Crude oil samples

were centrifuged at 4000 rpm for 20 min and an inspection by means of optical microscopy revealed no sign of the presence of an aqueous phase.

3.2 Surface tensions

Surface tensions of solutions of the fractions C7I and C5I in toluene, nitrobenzene and pyridine at 5, 25 and 45 C are presented in Figures 1 and 2. At each temperature and for each aromatic solvent used, surface tension decreased with increases in asphaltene concentration. This is an indication of surface active characteristics of asphaltenes in each of these solvents. Upon increase of asphaltene concentration, surface tension curves showed distinct discontinuities similar to those observed in surfactant solutions, and with this in mind, these discontinuities were considered as an indication of the occurrence of an aggregation phenomenon, in accordance with the Gibbs equation and defined a critical micelle concentration (cmc) for asphaltenes in each solvent (Loh *et al.* 1999; Mohamed *et al.* 1999a). While surface tension measurements change with time following sample dilution, cmc values remain unchanged with solution aging (Mohamed *et al.* 1999a). Surface tension measurements reported in this work were all taken immediately following sample dilution. The small surface tension decrease indicated the weak surface activity of these asphaltenes.

Interfacial tensions vs C5I and C7I concentrations show a behavior similar to that observed with surface tensions, having similar distinct discontinuities and consequently comparable cmc values (Loh, *et al.* 1999; Mohamed, *et al.* 1999a). This similarity in behavior and proximity of cmc values is an indication of the occurrence of an aggregation phenomenon in the bulk organic phase.

As observed in Figures 1 and 2, the critical micelle concentration of asphaltenes in each solvent increased with increase in temperature, revealing the exothermic nature of this

aggregation phenomenon. As expected surface tensions decreased with increase in temperature at the same asphaltene concentration. While this behavior was evident at all concentrations when comparing either the 5 or the 25°C isotherms to the 45°C isotherm (Figure 1), it is not clear to us, however, why this behavior was not as strictly obeyed when comparing the 5 and 25°C isotherms at concentration beyond the cmc.

Similar surface and interfacial tension vs asphaltene concentration curves were obtained for pyridine and nitrobenzene as solvents at the three different temperatures. The cmc values obtained for the C5I and C7I fractions in these solvents are reported in Table 1. A careful inspection of the data presented in Figures 1 and 2 and Table 1, revealed different surface activities for C5I and C7I in the three different solvents under consideration. In toluene at 25°C, C7I was more effective than C5I in reducing the solution surface tension. The opposite was observed in pyridine where C5I was more effective in reducing surface tension. In nitrobenzene, similar surface activities for these two asphaltene fractions were observed. As surface activity is related to the solubility of each of these fractions in a specific solvent, these results can be attributed to the different compositions of these fractions as pointed out earlier through the SARA analysis and any attempt to correlate these data to solvent polarity has to take into account the inherent complexity of these phenomena.

It is important to note that the reported experimental measurements represent average values of three independent experiments with the cmc values reproducible to within \pm 1.0 g/L. The cmc values obtained in this work are in the upper limit of the 0-15 g L⁻¹ range reported in the literature (Andersen and Speight, 1993), indicating, perhaps, a lower tendency of asphaltenes used in this study to self-associate as compared to those reported in the literature.



Figure 1 – Surface Tension vs C7I Concentration in Toluene at 5, 25 and 45 °C



Figure 2 – Surface Tension vs C5I Concentration in Toluene at 5, 25 and 45 °C

	Temperature °C		
Asphaltenes/Solvents	5	25	45
C7I in toluene	5.4	6.5	8.0
C5I in toluene	9.5	14.5	16.0
C7I in pyridine	4.0	5.6	8.4
C5I in pyridine	10.0	11.2	13.3
C7I in nitrobenzene	4. 7 [*]	6.1	7.5
C5I in nitrobenzene	6.9*	8.6	9.9

Table 1. c.m.c values (g/L) for C5I and C7I in toluene, pyridine and nitrobenzene

*Values obtained at 10 °C

3.3 Viscosity behavior

Kinematic viscosities of C5I and C7I solutions in nitrobenzene at 10, 25 and 45°C are presented in Figures 3 and 4, respectively.



Figure 3 – Kinematic viscosities of C5I solutions in nitrobenzene at different temperatures.



Figure 4 – Kinematic viscosities of C7I solutions in toluene at different temperatures.

The kinematic viscosity behavior is a deviation from the monotonic viscosity increase expected for solutions with small dissolved polymer where no phase transition is observed. This behavior showed distinct discontinuities at asphaltene concentrations higher than cmc. Lines are drawn for illustrative purposes, mainly to facilitate the visualization of the apparent discontinuities in behavior. These discontinuities are indicated by the symbol **b**. The change in the slope of the kinematic viscosity vs. concentration can be attributed to the formation of larger aggregates than observed at the cmc. On each isotherm, other discontinuities, not as apparent but identifiable upon careful examination (shown by symbol **a**), could be localized at concentration close to the cmc values obtained by the surface tension measurements shown earlier. These

discontinuities were less pronounced and were consistent with the appearance of smaller aggregates. An inspection of Figures 3 and 4 also reveals that at the same asphaltene concentration, the C7I fraction has a much larger influence on the solution viscosity, attributed to its larger molecular weight as revealed by VPO measurements.

This second aggregation observed on each isotherm occurs at higher asphaltene concentrations as temperature is increased, due perhaps to the increase of asphaltene solubility in the particular solution.

Similar viscosity behavior were obtained for C5I and C7I asphaltenes pyridine and nitrobenzene solutions at 5 (10 for nitrobenzene), 25 and 45°C. Asphaltene concentrations for the onset of this aggregation are presented in Table 2. Viscosity measurements presented are averages of three independent experiments with a mean deviation of $\pm 2\%$.

Table 2. Asphaltene concentrations (g/L) at the onset of the second aggregation, as

Temperature (°C)		
40		
36		
40		
24		
32		
22		
24		

revealed by viscosity measurements, in toluene, pyridine and nitrobenzene

* Values obtained at 10 °C

The presence of these two aggregation phenomena is in accordance with the predictions of the aggregation/deposition model proposed by Andersen and Birdi (1991). In this study, an investigation of these concentrated samples with optical microscopy (magnification up to 1000 times) indicated no detectable entities, ruling out the presence of particles in the micrometer range. It is not unreasonable, therefore, to expect that these small entities should form yet, larger particles which eventually leads to precipitation.

It is still not clear, however, whether the aggregation steps (as described in this work) observed in aromatic solvents as asphaltene concentration increases, would also occur in petroleum fluid samples as prompted by composition changes or other perturbations during production operations. This central question confirms the importance of studies in simple model systems as a way of understanding the more complex phenomena occurring in oil samples

Similar viscosity behavior was observed to occur in oil samples with n-alkane addition and was interpreted to indicate the onset of asphaltene flocculation (Escobedo and Mansoori, 1995, 1997). It is important to note that despite the similar viscosity behavior, this flocculation process is probably governed by a mechanism that is completely different from that of asphaltene aggregation in aromatic solvents due mainly to the presence of a the n-alkane and other oil components capable of provoking different possibilities of molecular association and bond formations.

3.4 Inhibition and dispersion of asphaltene deposits

The compounds we tested belonged to various chemical families including: non-ionic surfactants (ethoxylated alcohols and phenols), anionic surfactants (sulfonic and carboxylic acids), block copolymers (styrene/butadiene, oxyethylene/oxypropylene), block copolymers with

ionic groups (styrenesulfonic acid), other polymers (hydroxyalkyl celluloses, siloxanes) and phenols and amines. For many of these compounds, especially those with ionic groups, the difficulties encountered in dissolving the inhibitor in oil, prevented their use even at low concentrations. The most important inhibition performances, as measured by the retardation of asphaltene precipitation upon the addition of n-heptane, were observed for the compounds tested in this study and summarized in Figure 5. The onset of precipitation of these asphaltenes with the addition of n-heptane, in the absence of these compounds was found to be 3.1 mL of heptane per g of oil. A comparison of the onset value in the presence of any of these compounds to this reference value provides a measure of the effectiveness of each compound in the inhibition of asphaltene precipitation.



Figure 5 – Inhibition Capacities of Chemicals Additives : DBSA – dodecylbenzenesulfonic acid, Re18 and 40 - ethoxylated (2 and 4 EO groups) nonylphenols, Brij 30 and 35 – ethoxylated (4 and 23 EO groups) dodecyl alcohols and Brij 52 – ethoxylated (2 EO groups) hexadecyl alcohol

In agreement with our previous investigation (Mohamed *et al.* 1999a), the best performances were displayed by non-ionic surfactants, both ethoxylated alcohols and phenols. Differently, this time, no significant trend or relation could be established between the performance of surfactants and the size of their polar headgroups, even though Brij 35 (bearing 23 oxyethylene units), proved to be slightly more effective at lower concentrations. Besides these surfactants, octanoic acid also presented a significant inhibition capacity. This effectiveness in the inhibition of asphaltene precipitation was not, however observed for other acids with different hydrocarbon chains nor for those possessing sulfonic acid groups, revealing the complexity of inhibition capacity which involve a compromise and a fine tuning encompassing many different processes. The picture that arises from these results suggests that inhibitors should display a significant interaction with both oil and asphaltenes (although it is not clear whether as molecules or aggregates), possibly including some steric effects related to sizes of either their apolar or polar moieties.

Whereas the precipitation studies described above are related to prevention measures in order to avoid the formation of deposits, analysis of the capacity of additives in dispersing asphaltene deposits would be important in cases where asphaltene deposits are already present and their removal is mandatory. Moreover, most of the studies on inhibitors have dealt mainly with the stabilization or peptization of asphaltene deposits, in alkane solutions (Gonzalez and Midea, 1990; Chang and Foggler, 1993 and Boer *et al.*, 1995).

The most relevant effects of asphaltene solubilization obtained in this work are shown in Figures 6 and 7 for the C5I e C7I asphaltenes, respectively. Both figures reveal a remarkable solubilization effect by dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA), much larger than those displayed by the other compounds investigated, which is in agreement with previous literature reports (Chang and Foggler, 1993 and Boer *et al.*, 1995). This strikingly large effectiveness in dispersing

asphaltenes have been proved to be related to significant acid-base interaction, where asphaltenes act as bases (Chang and Foggler, 1993 and Boer et al., 1995). Among the other compounds evaluated, some dispersion activity was also displayed by oleic and octanoic acids and two ethoxylated nonylphenols (Renex 18 and 40). Once more, these results confirm the importance of acid base interaction for this effect, but reveal that non-ionic surfactants may also prove effective in dispersing asphaltenes, especially at higher concentrations, in agreement with previous reports by Gonzalez and Midea (1990). Another interesting finding is that the trend in this dispersing capacity is essentially the same for C5I and C7I asphaltenes, revealing that although C5I contains an extra fraction of different molecules, these very molecules do not affect its interaction with the dispersing agent. One key feature which remains open in this case, as already mentioned above, is whether this interaction occurs with asphaltenes molecules or aggregates/particles. Some previous investigations have ascribed these effects to stabilization of asphaltene particles, which has been called peptization, as suggested long time ago by Pfeiffer and Saal (1940) in explaining the role of resins in crude oil. We do not believe that the results we obtained thus far, allow us to discriminate between these two possibilities (whether interaction of additives is with asphaltene molecules or with aggregate/particles), but the fact that all the effective dispersants have an amphipatic chemical structure may favor the colloidal characteristic in this process. Another interesting feature is that this trend is very different from the one observed in the inhibition of asphaltene precipitation induced by addition of n-alkane, especially when analyzing the performance of DBSA. This difference strongly suggests that at least part of the processes involved in both phenomena is not the same, which is very important in the design of preventive or curative measures against asphaltene deposition.



Figure 6 – C7I Asphaltene – Solubilization in n-Heptane promoted by additives : same as in Figure 5, including Re 100 – ethoxylated (10 EO units) nonylphenol and Brij 72 – ethoxylated (2 EO units) octadecyl alcohol.



Figure 7 – C5I Asphaltene – Solubilization in n-Heptane promoted by additives: same as in Figures 5 and 6.

٤,

3.5 Emulsion stability with respect to the composition of the oil phase

Initially 5 mL of oil at different conditions were mixed with 5 mL of water, and the effectiveness in forming emulsions was assayed by measuring the increase in volume of the oil phase due to water uptake. The results are cummarized in Table 3, where it is possible to observe and confirm the important role of asphaltenes in stabilizing oil emulsions. This is shown both by the reduction in water intake in the oil phase upon oil deasphaltenization (from 16 to 4-6%), a. well as by the increase in water intake as C5I and C7I asphaltenes are added to this deasphaltenized oil, leading to volume increases of 22-24 %. This last effect is striking in that adding less asphaltene than is originally present in the crude oil causes a more effective emulsion formation. This finding may be related to difficulties encountered in redissolving asphaltene fractions in the deasphaltenized oil (in this case, this has been done by sonicating the oil samples for 10 min after asphaltene addition). It should be mentioned that, after sonication, no particle presence was detected by optical microscopy analysis. On the other hand, chemical modification of asphaltenes due to oxidation during extraction and the possible increase in surface activity, can not be ruled out.

When asphaltene dissolution is not complete, small particles may be present, increasing the emulsion stability, as already demonstrated, for instance, by Menon and Wasan (1986) and Yarranton *et al.* (2000). The increased water intake observed upon addition of silica and active carbon particles to the crude oil (up to 22%), as shown in Table 3, is consistent with this hypothesis. Even though particle wettability is known to play an important role in its effect on emulsion stability, the similar behavior observed with the addition of these inorganic/polar and apolar particles may be ascribed to the change in wettability caused by asphaltene adsorption, as will be discussed later.

Oil phase	Final volume- oil phase / mL*	Volume increase / %
Crude oil		
(7.0 % C7I and 3.0% C5I)	5.8	16
Crude oil – without C7I	5.2	4
Crude oil – without C5I	5.3	6
Crude oil – 2.6% C7I added	6.2	24
Crude oil – 1.7% C5I added	6.1	22
Crude oil + silica	6.0	20
Crude oil + activated carbon	6.1	22

Table 3. Extent of emulsion formation in oil/water mixtures

* estimated uncertainty = ± 0.1 mL

The effect of added asphaltenes on water/oil emulsion stability is further demonstrated by the results presented in Figure 8, where emulsion stability (estimated through its extent of water intake) increased with increase in asphaltene content, approaching a plateau value at na asphaltene concentration close to 3%. Interestingly, the effect of both asphaltene fractions is the same, in contrast to their surface activity in organic solvents which was shown to be quite different (Loh *et al.*, 1999). Measurements of interfacial tensions in water/oil mixtures showed only a small increase when the C5I and C7I fractions were removed (from 25.4 mN m⁻¹ in crude oil to 26.7 and 27.5 mN m⁻¹ for the interfacial tensions of C5I-free and C7I-free oils, respectively,).



Figure 8 – Effect of added asphaltene on w/o emulsion stability.

In order to investigate in more detail the stabilizing effect of asphaltenes on w/o emulsions, a systematic investigation was carried out by mixing asphaltene solutions in toluene and nitrobenzene with water, at different asphaltenes concentrations. In the studies of emulsion formation with oil (either crude or treated), a stable w/o emulsion was always observed, in equilibrium with an aqueous solution, which was not separable by centrifugation and lasted for, at least, 60 days (as observation was stopped). In the experiments with asphaltene organic solutions, an emulsion of the same type was observed, but it did not last as long as those formed in crude oils (Figure 9). The results obtained in these model systems, confirm the increase in emulsion stability as more asphaltene is acaded, similarly to findings with oil. Moreover, it is possible to discriminate a slightly higher stability for the emulsions with toluene, in comparison with those formed with nitrobenzene.



Figure 9 – Effect of asphaltene concentration in toluene and nitrobenzene on w/o emulsion stability.

In all emulsions formed with asphaltene solutions in toluene or nitrobenzene, the formation of an intermediary phase, with the appearance of sludge, comprising less than 5% of the total volume (Figure 10) was observed. This phase was not considered for the estimates of the volume of the emulsified phase, presented in Figure 9. It is interesting to note that this sludge was not observed for emulsions with crude or treated oil. The sludge also appeared to contain solid asphaltene particles. It appears that the exposure of asphaltenes to water at the organic droplet interfaces provokes asphaltene precipitation. The decrease of asphaltene solubility in toluene upon addition of water was recently reported by Andersen et al (2001).



Figure 10 – Microphotograph of the asphaltic sludge (200 x magnification).

Microscopic images of the water/oil emulsions are shown in Figure 11. The droplet sizes verified for emulsion in both oil or organic solvents are not too different, and are also in the range of sizes reported in the literature (see, for instance, Yarranton et al., 2000). In accordance with their smaller stability, emulsions of asphaltene solutions in toluene present larger droplets.

Another interesting point is that some droplet sedimentation was observed for emulsion with crude oil, although it did not appear to cause emulsion breakdown as the volume of the emulsified phase remains unaltered.



Figure 11 - w/o emulsions: (a) asphaltenes in toluene-water, an average droplet diameter of 21.4 \pm 6.7 µm; (b) crude oil-water - sample taken from bottom of emulsified phase, an average droplet diameter of 17.8 \pm 7.1 µm, and (c) crude oil-water phase- sample from the top of emulsified phase, an average diameter of 11.2 \pm 7.8 µm.

3.6 Emulsion stability with respect to the nature of the aqueous phase

Since oil emulsions are formed in a variety of environments, it would be interesting to investigate its stability with other aqueous solutions as, for instance, brine. The extent of water intake for emulsions prepared with crude oil and different aqueous solutions, was therefore determined and the results are listed in Table 4. These results reveal that, for these emulsions, the volume of w/o emulsion formed is rather independent on the nature of the polar phase, except, perhaps, for acid solutions, where a smaller water intake was observed. The only difference found was that the aqueous phase of emulsions formed with NaOH solutions were slightly turbid, which may indicate some extent of oil solubilization in the aqueous phase, and may be attributed to the extraction of surface active acidic fractions from the oil, whose presence has been already reported by Acevedo (1993).

Aqueous phase	Final volume- oil phase / mL*	Volume increase / %
0.5 mol/L NaCl	5.7	14
0.1 mol/L NaOH	5.5	10
0.1 mol/L HCl	5.2	4
water	5.8	16

ć

Table 4. Water intake for emulsions with different aqueous phases.

* initial volume = 5 mL (both phases), uncertainty = ± 0.1 mL

In summary, from the outcomes of these studies on different oil emulsion, it is shown that very stable emulsions are formed with crude and treated oil, whose stability seems to be increased by the presence of asphaltenes (in this respect, both C5I and C7I fractions showed similar efficiency). However, some stability is produced by other oil fractions, since oil from which asphaltenes (C5I, which contain both fractions) have been removed are still able to form a stable emulsion, though with smaller water intake. The fact that addition of electrolytes to the aqueous phase did not affect the emulsion stability confirms that little influence should be ascribed to electric charges, as expected due to the low dielectric constant of the continuous medium (oil or organic solution). Therefore, the mechanism of emulsion stabilization should probably involve the formation of a mechanically stable interfacial film, whose main constituents are asphaltenes which are removed from the oil phase for their surface activity.

3.7 Asphaltene adsorption onto solid surfaces

In the present investigation, adsorption isotherms for two asphaltene fractions (C5I and C7I) onto two solids (active carbon and silica) were determined at different temperatures, in order to provide more information on the interfacial behavior of these asphaltenes. The most relevant results are summarized in Figures 12 and 13. From these results it is possible to confirm that for all fractions and solids, the isotherms reveal a tendency for multilayer adsorption. This behavior can be related to asphaltene self-association in solution, which has been thoroughly described for these fractions in the previous sections cf this work. It is interesting, however, that these asphaltenes cmc's are close to 10 g/L, whereas multilayer formation is observed well before this concentration limit is reached, which may suggest the possibility of solid surfaces acting as nuclei, facilitating asphaltene association as they are concentrated onto the solid. This is in line

with the reasoning and conclusions presented earlier by Acevedo et al. (1998). The different ranges for multilayer adsorption on the two solid surfaces may be related to the different surface areas. Another interesting feature is that both fractions, C5I and C7I, display essentially the same adsorption isotherms, despite the fact that C7I was shown to be more prone to aggregation in solution. This may be explained by the fact that, while aggregation in solution is related to solubilities, adsorption is driven by interaction with the solid surface and in this respect, both fractions behave similarly. We can also observe that even though adsorption isotherms were determined at temperatures from 5 to 45°C (not shown), no significant differences were observed. This is different from the trend verified from cmc measurements, suggesting that asphaltene-solid interaction is more important than the effects of asphaltene solubility. One striking difference of adsorption of asphaltenes on these two solid surfaces, is the higher affinity of asphaltenes for active carbon in comparison with silica, which has been already reported by Acevedo et al. (1998) and explained in terms of chemical similarity between this oil fraction and the apolar carbon surface.

÷



Figure 12 – Adsorption isotherms obtained for C5I and C7I asphaltenes onto activated carbon, at 25° C.



Figure 13 – Adsorption isotherms obtained for C5I and C7I asphaltenes onto silica gel, at 25°C.

Ċ.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the Brazilian agency FAPESP for financial support in the forms of a research grants and doctorate scholarship to A.C.S.R. The authors are also grateful to the CNPq for the research grants to R.S.M. and W. L.

REFERENCES

- Acevedo, S., Escobar, G., Gutiérrez, L.B., Rivas, H., Gutiérrez, X., 1993. Interfacial rheological studies of extra-heavy crude oils and asphaltenes: role of the dispersion effect of resins in the adsorption of asphaltenes at the interface of water in crude oil emulsions. Colloids Surf., A, 71, 65-71.
- Acevedo, S., Escobar, G., Ranaudo, M.A., Escobar, G., Gutiérrez, L., Ortega, P., 1995. Adsorption of asphaltenes and resins on organic and inorganic substrates and their correlation with precipitation problems in production well tubing. Fuel, 74, 4, 595-598.
- Acevedo, S., Ranaudo, M. A., García, C., Castillo, J., Fernández, A., Caetano, M., Goncalvez, S., 2000. Importance of asphaltene aggregation in solution in determining the adsorption of this sample ,on mineral surfaces. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 166, 145-152.

ς.

- Acevedo, S.; Escobar, G.; Gutiérrez, L.; Rivas, H., 1992. Isolation and characterization of natural surfactants from extra heavy crude oils, asphaltenes and maltenes. Interpretation of their interfacial tension-pH behaviour in terms of ion pair formation. Fuel, 71, 619-623.
- Acevedo, S.; Castillo, J., Fernandez A., Goncalvez S., Ranaudo, M.A.; 1998. A study of multilayer of asphaltenes on glass surfaces by photothermal surface deformation. Relation of this adsorption to aggregate formation in solution. Energy Fuels, 12, 386-390.
- Andersen, S. I.; Birdi, K. S., 1991. Aggregation of asphaltenes as determined by calorimetry. J. Colloid Interface Sci., 142, 2, 497-502.
- Andersen, S.I., del Rio, J.M., Khvostitchenko, D., Shakir, S., Galeana, C.L. Interaction and Solubilization of Water by Petroleum Asphaltenes in Organic Solution. Langmuir. In press.
- Andersen, S.I., Speight, J.G., 1993. Observations on the critical micelle concentration of alphaltenes. Fuel, 72, 9, 1343-1344.
- Boer, R.B., Leerlooyer, K, Eigner, M.R.P., van Bergen, A.R.D., 1995. Screening of crude oils for asphalt precipitation: theory, practice, and the selection of inhibitors. SPE Prod. Facil., 55-61.
- Boer, R.B., Leerlooyer, K, Eigner, M.R.P., van Bergen, A.R.D., 1992. Screening of crude oils for asphalt precipitation: theory, practice, and the selection of inhibitors. Soc. Pet. Eng. SPE 24987, 259-269.

٤.

- Buckley, J. S., 1998. Wetting Alteration of Solids Surface by Crude Oils and their Asphaltenes. Revue de L'institut Français du Pétrole, 53, 3, 303-312.
- Chang, C. L., Fogler, H. S., 1994-b. Stabilization of asphaltenes in aliphatic solvents using alkylbenzene-derived amphiphiles. 1. Effect of the chemical structure of amphiphiles on asphaltene stabilization. Langmuir, 10, 6, 1749-1757.
- Chang, C-L., Fogler, H.S., 1993. Asphaltene stabilization in alkyl solvents using oil-soluble amphiphiles. Soc. Pet. Eng., SPE 25185, 339-349.
- Chang, C-L., Fogler, H.S., 1994-a. Stabilization of asphaltenes in aliphatic solvents using alkylbenzene-derived amphiphiles. 2. Study of the asphaltene-amphiphile interactions and structures using Fourier transform infrared spectroscopy and small-angle X-ray scattering techniques. Langmuir, 10, 6, 1758-1766.
- Dwinggins, C. W., 1965. A small angle X-ray scattering study of the colloid nature of petroleum.J. Phys. Chem., 69, 10, 3500-3506.
- Escobebo, J.; Mansoori, G., 1992. Heavy Organic Deposition and Plugging of Wells (Analysis of Mexico's Experience). Proceedings of the II LACPEC, SPE 23694, Soc. Pet. Eng., Richardson, TX.
- Escobedo, J., Mansoori, G. A., 1995. Viscometric determination of the onset of asphaltene flocculation: a novel method. SPE Prod. Facil., 115-118.

- Escobedo, J., Mansoori, G. A., 1997 Viscometric principles of the onset of asphaltene flocculation in paraffinic oils and asphaltene micellization in aromatics. SPE Prod. Facil., 116-122.
- Fotland, P., Anfindsen, H., Fadnes, F.H., 1993. Detection of asphaltene precipitation and amounts precipitate by measurement of electrical conductivity. Fluid Phase Equilib., 82, 157-164.
- Goebel, A.; Lunkenheimer, K., 1997. Interfacial tension of the water/n-alkane interface. Langmuir, 13, 369-372.
- Gonzáles, G., Louvisse, A.M.T., 1993. Adsorption of Asphaltenes and Its Effect on Oil Production. SPE Prod. Facil., 91-96.
- González, G., Middea A., 1991. Peptization of asphaltenes by various oil soluble amphiphiles. Colloids Surf., A, 52, 207-217.
- González, G., Moreira, M.B.C., 1994. The adsorption of Asphaltenes and Resins on Various Minerals. In: T.F. Yen and G:V: Chilingarian (Editors), Asphaltenes and Asphalts, 1. Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands, pp. 207-231.
- Hirschberg, A., de Jong, L. N. J., Schipper, B. A. & Meijer, J.G., 1982. Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation. SPE 11202.

- Hirschberg, A., de Jong, L. N. J., Schipper, B. A. & Meijer, J. G., 1984. Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation. SPEJ, .283-293.
- Ho, B.; Briggs, D. E., 1982. Small angle X-ray scattering from coal-derived liquids. Colloids Surf., A, 4, 285.
- Holder, G.D.; Enick, R.M.; Mohamed, R.S., 1996. Solids Formation in Hydrocarbon Systems. Fluid Phase Equilib., 117, 126-137.
- Islam, M.R., 1994. Role of Asphaltenes on Oil Recovery and Mathematical Modeling of Asphaltene Properties. In: T.F. Yen and G:V: Chilingarian (Editors), Asphaltenes and Asphalts, 1. Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands, pp. 249-298.
- IP 143/84, 1989. Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products.
- Jacobs, I. C. & Thorne, M. A., 1986. Asphaltene Precipitation During Acid Stimulation Treatments. SPE 14823, 131-136.
- Kawanaka, S.; Park, S.J.; Manssori, G.A., 1991. Organic deposition from reservoir fluids. SPE Reservoir Eval. Eng., 185-192.
- Kamath, V.A.; Kakade, M.G.; Sharma, G.D., 1994. An improved molecular thermodynamic model of asphaltene equilibria. In: M.K. Sharma and T.F. Yen (Editors), Asphaltene Particles

in Fossil Fuel Exploration, Refining and Production Processes. Plenum Press, New York, pp. 205-227.

- Kim, S.T.; Boudh-Hir, M-E.; Mansoori, G.A., 1990. The role of asphaltene in wettability reversal. SPE paper 20700, the 65th Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers, New Orleans, LA., pp. 799-809.
- Leontaritis, K.J., 1989. Asphaltene deposition: A compressive description of problem manifestations and modeling approaches. SPE, 18892, 599-613.
- Lichaa, P.M., 1977. Asphaltene Deposition Problem in Venezuela Crudes Usage of Asphaltenes in Emulsion Stability. Oil Sands, 660-624.
- Liu, Y., Buckley, J. S., 1997. Evolution of Wetting Alteration by Adsorption From Crude Oil. SPE Formation Eval., 5-11.
- Loh, W., Mohamed, R. S., Ramos, A.C., 1999. Aggregation of asphaltenes obtained from a Brazilian crude oil in aromatic solvents. Pet. Sci. Technol., 17, 147-163.
- Menon, V. B., Wasan, D. T., 1986. Particle-Fluid Interaction with Application to Solid-Stabilized Emulsions. Colloids Surf., A, 19, 89-105.

ć

- Mohamed, R. S.; Loh, W.; Ramos, A.C., 1999a. Aggregation behavior of two asphaltenic fractions in aromatic solvents. Energy Fuels, 13, 2, 323-327.
- Mohamed, R. S.; Loh, W.; Ramos, A.C., Delgado, C. C., Almeida, V. R., 1999b. Reversibility and Inhibition of Asphaltene Precipitation in Brazilian Crude Oils. Pet. Sci. Technol., 17, 7-8, 877-896.
- Pfeiffer, J. P.H., Saal, R, N., 1940. Asphaltic bitumen as colloid system. J. Phys. Chem., 44, 2, 139-148.
- Ravey, J.C.; Ducouret, G.; Espinat, D., 1988. Asphaltene macrostructure by small angle neutron scattering. Fuel 67, 1560-1567.
- Schwager, I.; Yen, T.F. 1979. A chromatographic separation and characterization of coal-derived asphaltenes. Fuel, 58, 219-227.
- Sharma, M. M.; Yen, T. F.; 1985. Some chemical and physical problems in enhanced oil recovery operation. In: Chilingarian, G. V.; Donaldson, E. C., Yen, T. F.(Editors); Enhanced Oil Recovery 1 -Fundamentals and Analysis: Developments in Petroleum Science. Chiligarian, Elsevier, New York, 223-249.
- Sheu, E. Y.; De Tar, M. M.; Storm, D. A.; DeCanio, S. J., 1992. Aggregation and kinetics of asphaltenes in organic solvents. Fuel, 71, 299-302.

÷

- Singh, I. D.; Kothiyal, V.; Kapoor, M. P.; Ramaswamy, V.; Aloopwan, M.K.S., 1993. Structural changes during visbreaking of light Arabian mix short residue: comparison of feed and product asphaltenes. Fuel, 72,6,751-754.
- Taylor, S.E., 1992. Use of surface tension measurements to evaluate aggregation of asphaltenes in organic solvents. Fuel, 71, 1338-1339.
- Vasquez, D.; Mansoori, G.A., 2000. Identification and measurement of petroleum precipitates. J. Pet. Sci. Eng., 26, 49-55.
- Victorov, A.I.; Firoozabadi, A., 1996. Thermodynamic micellization model of asphaltene precipitation from petroleum fluids. AIChE J., 42 (6), 1753-1764.
- Xu, Y.; Koga, Y.; Strausz, O.P., 1994. Characterization of Athabasca asphaltene by small angle X-ray scattering. Fuel, 74, 7, 960-964.
- Yarranton, H. W., Hussein, H., Masliyah, J. H., 2000. Water-in-Hydrocarbon Emulsions Stabilized by Asphaltenes at Low Concentrations. J. Colloid Interface Sci., 228, 52-63.

¢