

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

Este exemplar corresponde a redação final
da tese defendida por JULIO CÉSAR
C.B.R. MOREIRA e aprovada
pela comissão julgadora em 17/05/1993

R. S. Mohamed
ORIENTADOR

Dissertação Apresentada à
Faculdade de Engenharia Mecânica
Como Requisito Parcial à Obtenção do
Título de Mestre em Engenharia de Petróleo

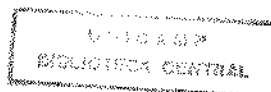
DEPOSIÇÃO DE ASFALTENOS : MEDIDAS
EXPERIMENTAIS E MODELAGEM TERMODINÂMICA

Autor: Júlio César Castelo Branco Reis [Moreira] 813

Orientador: Rahoma Sadik [Mohamed]

21/93

MAIO, 1993

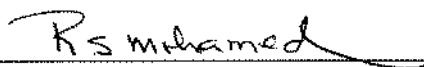


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

A Dissertação "Deposição de Asfaltenos : Medidas Experimentais e Modelagem Termodinâmica", elaborada por Júlio César Castelo Branco Reis Moreira e aprovada por todos os membros da banca examinadora foi aceita pela subcomissão de pós-graduação em Engenharia de Petróleo como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia de Petróleo.

Campinas, 17 de Maio de 1993

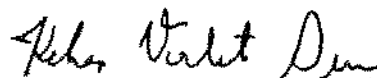
BANCA EXAMINADORA



Rahoma Sadik Mohamed, Ph. D.



Gaspar González Maldonado, Ph. D.



Kelsen Valente Serra, Ph. D.

À minha esposa Itana
pela dedicação, paciência
e amor.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela beleza da vida.

À minha família, pelo apoio e incentivo dispensado ao longo de toda minha vida.

Ao Prof. Dr. Rahoma Sadik Mohamed, pela amizade, dedicação e indispensável orientação na realização deste trabalho.

Aos colegas do Mestrado em Engenharia de Petróleo, da Faculdade de Engenharia Mecânica, da Unicamp, pela amizade e convivência.

Aos professores do Departamento de Engenharia de Petróleo, da Faculdade de Engenharia Mecânica, da Unicamp, pelo conhecimento recebido.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia de Petróleo, da Faculdade de Engenharia Mecânica, da Unicamp, pela incansável disposição em ajudar.

Ao Prof. Dr. Kelsen Valente Serra, pelas facilidades oferecidas durante a execução deste trabalho.

Aos funcionários do CEPETRO, da Unicamp, pelo apoio e auxílio prestado.

Aos funcionários do CENPES/DIGER/SEMES, pela colaboração inestimável na realização deste trabalho.

Aos funcionários do CENPES/DIGER/SEAREV, CENPES/DIQUIM/SEQUOR E CENPES/DIQUIM/SETAV, pelo apoio e auxílio prestado.

Ao Departamento de Termofluidodinâmica, da Faculdade de Engenharia Química, em especial a Paulo de Tarso Vieira e Rosa, pela cessão do equipamento necessário às medidas de tensão interfacial.

À Petrobrás, pela oportunidade.

NOMENCLATURA

Letras Minúsculas

- a coeficiente angular de uma reta qualquer
- a_m parâmetro de ajuste nas equações de estado utilizadas
- b constante e igual a r quando $x_{RA} = 1$
- b_i constante na equação de estado de BWR
- b_m parâmetro de ajuste nas equações de estado utilizadas
- c_i constante na equação de estado de BWR
- d_i constante na equação de estado de BWR
- k_1 constante de reação na ordem direta
- k_{-1} constante de reação na ordem inversa
- k_{ij} parâmetro de interação binário entre dois componentes
- m massa
- m_T razão entre a massa de asfalto em gramas, que permanece em solução por moles de soluto
- n número de moles
- q constante de proporcionalidade
- r razão em peso de resinas adsorvidas por peso de asfalto
- u energia interna
- x fração molar
- x_A fração de vazio na superfície dos asfaltos
- x_{RA} fração de lugares ocupados por resinas na superfície dos asfaltos

z número de coordenação da célula, ou seja, o número de células que são vizinhas a essa mesma célula

Letras Maiúsculas

- A energia de Helmholtz
asfalteno
- B densidade de energia de interação ou densidade de energia coesiva
- D dimensão fractal
- D* dimensão fractal correspondendo à irregularidade da superfície da maior partícula de asfalteno em solução
- F fator de normalização
- f_{N_2} expectativa de que uma dada célula adajacente a outra previamente ocupada esteja ocupada
- G energia livre de Gibbs
- H entalpia
- K constante de equilíbrio da reação
- K' constante de proporcionalidade
- L comprimento característico de uma molécula
- L_{ij} número de pares de moléculas do tipo ij
- N número de moléculas
- P pressão
- P_c pressão crítica
- PM peso molecular
- P_R pressão reduzida
- R constante universal dos gases
- Re resinas
- S entropia

Se	solvente
SC	razão volume de solvente por grama de óleo
T	temperatura
T _c	temperatura crítica
T _R	temperatura reduzida
U	energia interna
V _R	volume reduzido definido como $(P_c.V)/(R.T_c)$
X	número de segmentos de molécula do solvente
Z	fator de compressibilidade

Letras Gregas

β	constante adimensional da equação de estado de BWR
γ	constante das equações de estado de Peng-Robinson e BWR
δ	parâmetro de solubilidade
κ	constante de Boltzmann
λ	coeficiente linear
μ	potencial químico
ν	número esperado do conjunto de q células adjacentes disponíveis para a molécula $N_2 + 1$
ξ	volume conhecido de uma molécula qualquer
π	número de fases
ρ	massa específica
Φ	razão entre o número de células qualquer ocupadas por um componente e o número total de células
ϕ	fração volumétrica
ϕ'	derivada primeira da fração volumétrica
χ	quantidade adimensional que caracteriza a energia de interação por molécula

dividido por κT , ou seja, parâmetro de interação de Flory-Huggins

- Ω número de maneiras nas quais o solvente e polímero podem ser arrumados
- ω fator acêntrico
- ω_{ij} energia associada ao par de molécula ij

Subscritos

- 0 estado padrão
- 1 solvente
- 2 soluto (polímero = asfaltenos)
- i componente qualquer
- m número de componentes
- M mistura
- NS não-solvente
- P polímero (asfaltenos)
- R resinas
- S solvente

Sobrescritos

- 0 estado de referência qualquer
- A fase asfáltica
- C combinatorial
- R residual
- S fase óleo
- V vaporização

SUMÁRIO

Procura-se, neste trabalho, dar uma contribuição para um melhor entendimento do comportamento dos asfaltenos em óleos, em particular, dos óleos brasileiros.

Através da utilização do modelo termodinâmico-molecular, utilizando a teoria das soluções poliméricas de Flory-Huggins, para polímeros mono-dispersos, procurou-se determinar as condições termodinâmicas nas quais o aparecimento da fase asfáltica pode se dar.

Experimentos foram realizados com o objetivo de se determinar as propriedades dos asfaltenos necessárias ao modelo empregado. Sugestões de práticas experimentais para a obtenção de dados para a utilização do modelo foram feitas de forma a ser possível a aquisição desses dados de maneira confiável.

Os resultados obtidos da utilização do modelo aos óleos estudados, mostraram que o mesmo foi capaz de prever o comportamento de fase dos asfaltenos, ou seja, a ocorrência ou não de deposição nesses óleos, tanto em condições de estocagem, quanto em condições de reservatório e produção.

Recomendações foram feitas com o objetivo de se implementar o presente método e para desenvolvimento de trabalhos subsequentes nesta área.

Foi feito também uma avaliação sobre as potencialidades dos modelos termodinâmico-coloidal e da agregação fractal, através da aplicação, ainda que superficial, dos referidos modelos a um dos óleos estudados. Desenvolvimentos posteriores nessa área foram recomendados.

ABSTRACT

The objective of this work is to bring some insight into the phase behaviour of asphaltene in crude oils, particularly, Brazilian crude oils.

A thermodynamic-molecular model, that makes use of the polymeric solution theory of Flory-Huggins, to mono-disperse polymers, was utilized to determine the thermodynamic conditions at which an asphaltenic phase may appear.

Experiments to determine necessary asphaltene properties for the employment of the present model were conducted. Experimental practices for the acquisition of reliable data were suggested.

The obtained results revealed the capacity of the model to describe the behaviour of asphaltenic oils at the various reservoir, production and storage conditions.

Recommendations for possible improvement in the utilized model as well as further development in this area were presented.

An evaluation of the potentialities of the thermodynamic-colloidal model and fractal aggregation model was also presented. While this evaluation was not made in great depth, it was nevertheless implemented for one of the oils studied in this work. Further development in relation of these models were also recommended.

ÍNDICE

	Página
LISTA DE APÊNDICES	xiv
LISTA DE FIGURAS	xv
LISTA DE TABELAS	xvii
Capítulo	
I. INTRODUÇÃO	001
II. HISTÓRICO	009
III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	012
Problemas de Deposição de Asfaltenos	
Descrição dos Modelos Existentes	
Enfoque Termodinâmico-Molecular	
Enfoque Termodinâmico-Coloidal	
Desenvolvimentos Recentes	
IV. MODELAGEM	023
Modelo Termodinâmico-Molecular	
Cálculo da Entropia Devido à Mistura	
Cálculo da Entalpia Devido à Mistura	
Cálculo do Equilíbrio de Fase	
Modelo Termodinâmico-Coloidal	
Modelo da Agregação Fractal	

V. METODOLOGIA043

Modelo Termodinâmico-Molecular

Determinação da Temperatura

Determinação do Parâmetro de Solubilidade da Mistura

Determinação do Volume Molar da Mistura

Determinação do Parâmetro de Solubilidade dos Asfaltenos

Determinação do Peso Molecular dos Asfaltenos

Determinação do Volume Molar dos Asfaltenos

Modelo Termodinâmico-Coloidal

Determinação da Temperatura

Determinação da Fração Volumétrica das Resinas no Início da
Floculação

Determinação do Peso Molecular das Resinas

Determinação do Volume Molar da Mistura no Início da Floculação

Determinação do Volume Molar das Resinas no Início da Floculação

Determinação do Parâmetro de Solubilidade da Mistura no Início da
Floculação

Determinação do Parâmetro de Solubilidade das Resinas

Modelo da Agregação Fractal

Avaliação dos Métodos Experimentais Utilizados

Cromatografia a Gás

Teste do 'SPOT'

Microscopia Óptica

Espectrofotometria

Tensão Interfacial

Osmometria de Pressão de Vapor

Método IP-143

Cromatografia Líquida - Método PLC-08

Capítulo	Página
Cromatografia Líquida - Método SAR (Saturados, Aromáticos e Resinas)	
VI. MEDIDAS EXPERIMENTAIS	065
Cromatografia a Gás	
Destilação	
Determinação do Início de Flocculação dos Asfaltenos	
Teste do 'SPOT' - Norma ASTM D4740-87	
Microscopia Óptica	
Espectrofotometria	
Tensão Interfacial	
Determinação do Teor de Asfaltenos no Óleo	
Determinação do Teor de Resinas no Óleo	
Cromatografia Líquida - Método SAR (Saturados, Aromáticos e Resinas)	
Cromatografia Líquida - Método PLC-08	
Peso Molecular dos Asfaltenos e Resinas	
Testes Adicionais	
Análise Elementar (CHN e Fluorescência de Raios-X)	
Determinação de Parâmetros Estruturais Médios por RMN de ¹ H e ¹³ C	
Composição dos Fluidos de Reservatório	
VII. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	120
Ajuste para o Óleo de Tanque 1	
Ajuste para o Óleo de Camorim-52	
Ajuste para o Óleo de Marlim-03	
MRL-03 - Condições de Reservatório	
Depleção Natural	
Injeção de CO ₂	
Injeção de Gás Natural (GN)	
Injeção de Gás Liquefeito de Petróleo (GLP)	

Capítulo	Página
MRL-03 - Coluna de Produção	
Óleo Puro	
Injeção de Solventes	
Injeção de CO ₂	
Injeção de Gás Natural (GN)	
Injeção de Gás Liquefeito de Petróleo (GLP)	
MRL-06 - Análise de Precipitação	
Injeção de CO ₂	
Injeção de Gás Natural (GN)	
Injeção de Gás Liquefeito de Petróleo (GLP)	
Previsão de Precipitação dos Asfaltenos do Óleo de MRL-03 Utilizando os Dados de Regressão Obtidos para o Óleo de CM-52 Aplicação do Modelo Termodinâmico-Coloidal e da Agregação Fractal	
VIII. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	154
Conclusões	
Recomendações	
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	160
APÊNDICES	169

LISTA DE APÊNDICES

	Página
APÊNDICE A	170
APÊNDICE B	175
APÊNDICE C	178
APÊNDICE D	197
APÊNDICE E	206

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1.1 - Estrutura hipotética dos asfaltenos	005
1.2 - Estrutura hipotética de um asfaleno do óleo de Lagunillas, Venezuela	003
1.3 - Estrutura molecular para os asfaltenos originários dos óleos dos campos de Maya e Isthmus, México	003
1.4 - % em peso de asfaleno precipitado em relação ao número de carbonos das n-parafinas	005
3.1 - Partículas de asfaltenos peptizadas por resinas (micela)	020
3.2 - Processo esquemático para a flocação dos asfaltenos de acordo com o modelo termodinâmico-coloidal	021
6.1 - 'SPOT' obtido para o óleo de CM-52, utilizando Acetato de Etila como solvente	075
6.2 - Asfaltenos do óleo de CM-52, obtido após adição de 5 ml de n-Heptano / grama de óleo. Aumento de 5X	080
6.3 - Diagrama esquemático do sistema de determinação do início da flocação dos asfaltenos	085
6.4 - Determinação do início da flocação dos asfaltenos. Obtidos da ref. 49	086
6.5 - Determinação experimental do início da flocação dos asfaltenos	088
6.6 - Variação da tensão interfacial (contra água) e superficial para um dado óleo. Obtido da ref. 29	090
6.7 - Variação da tensão interfacial (contra água) e superficial para o óleo de MRL-03 a diferentes dissoluções	095
6.8 - Variação da tensão interfacial (contra água) e superficial para o óleo de CM-52 a diferentes dissoluções	096

Figura	Página
7.1 - Óleo de tanque 1 - % de asfalto precipitado versus dissolução	123
7.2 - Camorim-52 - % de asfalto precipitado versus dissolução	128
7.3 - Marlim-03 - % de asfalto precipitado versus dissolução	131
7.4 - Parâmetro de solubilidade versus pressão para o óleo de MRL-03	134
7.5 - Comportamento da mistura óleo do MRL-03 com GLP a 70 °C	137
7.6 - Proporção de asfalto precipitado do MRL-03 com a variação da pressão a 70 °C e 70% em mol de GLP	138
7.7 - Parâmetro de solubilidade versus pressão para o óleo de MRL-03 a diferentes dissoluções com GLP	139
7.8 - Comportamento da mistura óleo de MRL-06 com GLP a 70 °C	146
A.1 - Arranjo regular de uma solução, composta de um solvente e um polímero, em um conjunto de células.....	169
D.1 - Log de Mt versus Log L para diferentes dissoluções do óleo de CM-52	202
D.2 - Coeficiente linear das retas em função da dissolução utilizada para o óleo de CM-52	203
E.1 - MRL-03 - óleo puro. Aumento de 5X.....	205
E.2 - MRL-03 - 2.8 ml de n-Heptano / grama de óleo. Aumento de 5X	206
E.3 - MRL-03 - 2.9 ml de n-Heptano / grama de óleo. Aumento de 20X	207
E.4 - MRL-03 - 6.0 ml de n-Heptano / grama de óleo. Aumento de 5X	208
E.5 - CM-52 - óleo puro. Aumento de 5X.....	209
E.6 - CM-52 - 1.3 ml de n-Heptano / grama de óleo. Aumento de 10X	210
E.7 - CM-52 - 1.4 ml de n-Heptano / grama de óleo. Aumento de 10X	211
E.8 - CM-52 - 5.0 ml de n-Heptano / grama de óleo. Aumento de 20X	212
E.9 - MRL-03 - 1.4 ml de Acetato de Etila / grama de óleo. Aumento de 5X	213
E.10- MRL-03 - 1.5 ml de Acetato de Etila / grama de óleo. Aumento de 20X	214
E.11- MRL-03 - 1.6 ml de Acetato de Etila / grama de óleo. Aumento de 20X	215
E.12- CM-52 - 0.1 ml de Acetato de Etila / grama de óleo. Aumento de 5X	216
E.13- CM-52 - 1.0 ml de Acetato de Etila / grama de óleo. Aumento de 5X	217

Figura	Página
E.14- CM-52 - 1.6 ml de Acetato de Etila / grama de óleo. Aumento de 5X	218
E.15- CM-52 - 3.0 ml de Acetato de Etila / grama de óleo. Aumento de 5X	219

LISTA DE TABELAS

Tabela	Página
1.1 - Distribuição dos gases obtidos da pirólise dos asfaltenos	005
1.2 - Distribuição dos produtos não voláteis	006
2.1 - Teor de asfaltenos em óleos de Camorim	010
6.1 - Distribuição ponderal para o óleo de MRL-03	066
6.2 - Distribuição ponderal para o óleo de CM-52	067
6.3 - Resultados da destilação do óleo de MRL-03	070
6.4 - Resultados da destilação do óleo de CM-52	070
6.5 - Distribuição molar para o óleo de MRL-03	072
6.6 - Distribuição molar para o óleo de CM-52	073
6.7 - Descrição dos 'SPOTS' para referência	074
6.8 - Teste do 'SPOT' para o óleo de MRL-03, utilizando n-Heptano como solvente	076
6.9 - Teste do 'SPOT' para o óleo de MRL-03, utilizando Acetato de Etila como solvente	077
6.10- Teste do 'SPOT' para o óleo de CM-52, utilizando n-Heptano como solvente	078
6.11- Teste do 'SPOT' para o óleo de CM-52, utilizando Acetato de Etila como solvente	079
6.12- Início da floculação dos asfaltenos pelo teste do 'SPOT'	079
6.13- Asfaltenos no óleo de MRL-03 utilizando n-Heptano como solvente	081
6.14- Asfaltenos no óleo de MRL-03 utilizando Acetato de Etila como solvente	082
6.15- Asfaltenos no óleo de CM-52 utilizando n-Heptano como solvente	082
6.16- Asfaltenos no óleo de CM-52 utilizando Acetato de Etila como solvente	083
6.17- Início da floculação dos asfaltenos utilizando a microscopia óptica	084

Tabela	Página
6.18- Medidas de tensão interfacial n-Heptano/Água e tensão superficial a 25 °C e 1 atm	089
6.19- Medidas de tensão interfacial água/óleo de MRL-03, a diferentes dissoluções, com as respectivas medidas de tensão superficial a 25 °C e 1 atm	092
6.20- Medidas de tensão interfacial água/óleo de CM-52, a diferentes dissoluções, com as respectivas medidas de tensão superficial a 25 °C e 1 atm	093
6.21- Início da floculação dos asfaltenos utilizando-se medidas de tensão interfacial	094
6.22- Teor de asfaltenos no óleo de MRL-03 utilizando n-Heptano como floculante	100
6.23- Teor de asfaltenos no óleo de CM-52 utilizando n-Decano como floculante	100
6.24- Teor de asfaltenos no óleo de CM-52 utilizando n-Heptano como floculante	101
6.25- Teor de asfaltenos no óleo de CM-52 utilizando n-Pentano como floculante	102
6.26- Fracionamento simplificado dos maltenos do óleo de MRL-03 em classes de compostos por cromatografia líquida	104
6.27- Fracionamento simplificado dos maltenos do óleo de CM-52 em classes de compostos por cromatografia líquida	105
6.28- Fracionamento total do óleo de MRL-03 por cromatografia líquida semi-preparativa	107
6.29- Fracionamento total do óleo de CM-52 por cromatografia líquida semi-preparativa	108
6.30- Determinação do peso molecular dos asfaltenos e resinas por VPO	110
6.31- Análise elementar (CHN e Fluorescência de Raios-X)	112
6.32- Parâmetros estruturais médios dos asfaltenos e resinas	113
6.33- Parâmetros estruturais médios dos asfaltenos de MRL-03	114
6.34- Composição do fluido de reservatório do MRL-03	117
6.35- Composição do fluido de reservatório do MRL-06	118
7.1 - Medidas experimentais de deposição de asfaltenos do óleo de tanque 1	120
7.2 - Quantidade de asfalto precipitado - Experimental versus Calculado	121
7.3 - Quantidade de asfalto precipitado - Experimental versus Calculado	122

Tabela	Página
7.4 - Teor de asfalto precipitado a diferentes adições de n-Pentano	125
7.5 - Asfalto precipitado para o óleo de CM-52 - Experimental versus Calculado	127
7.6 - Asfalto precipitado para o óleo de MRL-03 - Experimental versus Calculado	130
7.7 - Composição dos solventes usados na investigação	133
7.8 - Asfalto precipitado ao longo da coluna de produção para 70% em mol de GLP no óleo de MRL-03	142
7.9 - Asfalto precipitado ao longo da coluna de produção para 70% em mol de GLP no óleo de MRL-06	147
7.10- Asfalto precipitado para o óleo de MRL-03 - Experimental versus Calculado	149
7.11- Comportamento da mistura óleo de MRL-03 com GLP a 70 °C, utilizando-se parâmetros para os asfaltos obtidos do ajuste para o óleo de CM-52 e MRL-03	151
D.1 - Log da massa total de asfaltos em solução na fase líquida em função da diluição do óleo com vários solventes	200
D.2 - Teor de asfalto precipitado utilizando o modelo da agregação fractal - experimental versus calculado	204

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Os problemas causados pela presença de asfaltenos em óleos são bastante conhecidos e largamente citados na literatura[14,21,34,37,46,52].

Esses problemas estão relacionados com o fato de que, durante a produção e processamento desses óleos, os asfaltenos presentes podem sair de solução e formar depósitos no reservatório ou nos equipamentos de produção, ocasionando uma perda da eficiência e um aumento de custos.

Quando a deposição ocorre na rocha-reservatório, causa a obstrução de seus poros, resultando numa redução em sua permeabilidade - fenômeno esse conhecido como dano à formação. Esse dano causado pela precipitação dos asfaltenos pode comprometer seriamente a produção de óleo a depender de sua extensão.

A molhabilidade reversa, que é a mudança da molhabilidade da rocha-reservatório de água para óleo ou o contrário, é outro fenômeno que pode ser resultante da deposição dos asfaltenos. Quando a rocha-reservatório é molhada por água e ocorre a precipitação dos asfaltenos, esses podem se difundir através da água e serem adsorvidos pela rocha, tornando-a molhável pelo óleo. Isto poderia afetar negativamente a recuperação de óleo, uma vez que diminuiria a permeabilidade em relação ao óleo e aumentaria a saturação residual.

Caso a deposição se dê ao longo da coluna de produção, causará uma redução no diâmetro útil da tubulação, pelo depósito de material na parede, levando a uma perda de produtividade, devido à manutenção necessária a ser efetuada no poço em questão.

Além disso, outros problemas podem ocorrer como, por exemplo, a impregnação de asfaltenos em equipamentos de bombeio e processamento de óleo.

O desenvolvimento de um trabalho que permita, a princípio, prever as condições sob as quais a precipitação irá ocorrer é, pelas razões acima descritas, de grande importância na indústria de petróleo.

Contudo, antes de se pensar em modelar o comportamento dos asfaltenos no óleo, é necessário primeiro se ter uma compreensão sobre a natureza desses componentes.

A determinação da natureza molecular dos asfaltenos tem sido objeto de muitos estudos, sem que, contudo, se tenha obtido até o momento uma resposta clara e indiscutível sobre esse assunto.

Atualmente, a hipótese aceita é a de que os asfaltenos não possuem uma fórmula estrutural única, mas que sua estrutura varia, a depender de como foram formados, ou seja, da geoquímica dos óleos estudados. Estes estudos mostram que os asfaltenos desses óleos são formados principalmente por hidrocarbonetos aromáticos polinucleares condensados contendo hidrocarbonetos alifáticos e ainda, em sua estrutura, heteroátomos tais como N, O e S.

Speight & Moschopedis[53] apresentam uma estrutura molecular para os asfaltenos baseado em dados de RMN e técnicas analíticas e espectroscópicas(Fig 1.1), fazendo a observação de que "é difícil visualizar estas estruturas como parte da molécula dos asfaltenos", isto porque, "todos os métodos empregados na análise estrutural envolvem, em alguma etapa, suposições que tem validade questionável quando aplicadas aos asfaltenos"(pag.5).

Sharma, Yen, Chilingarian & Donaldson[52] apresentam uma estrutura diferente daquela apresentada

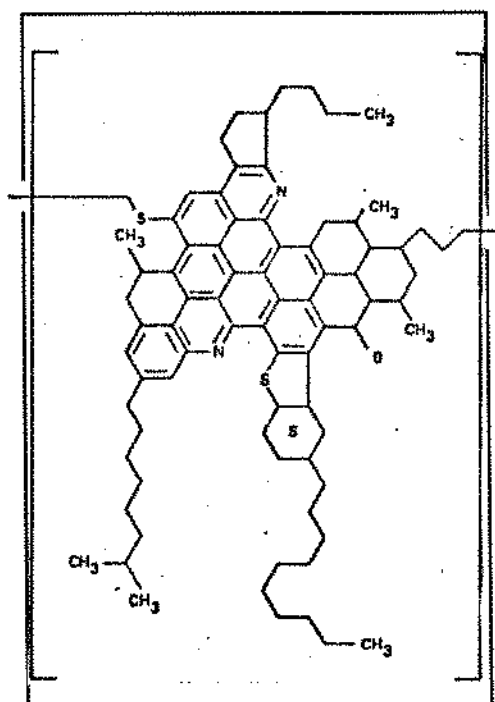


Figura 1.1 - Estrutura hipotética dos asfaltenos.

por Speight et alli[53], embora os elementos constituintes dessa estrutura sejam basicamente os mesmos (Fig 1.2). Para Sharma et alli[52] a micro-estrutura dos asfaltenos é composta de núcleos aromáticos e hidrocarbonetos saturados, principalmente alcanos de cadeia curta e naftênicos, além de heteroátomos (N,S e O).

Também Escobedo & Mansoori[14] referem-se a estruturas propostas para os asfaltenos de óleos Mexicanos

(Fig 1.3). Os elementos constituintes não diferem dos anteriores, porém uma vez mais a estrutura molecular difere das demais apresentadas neste trabalho.

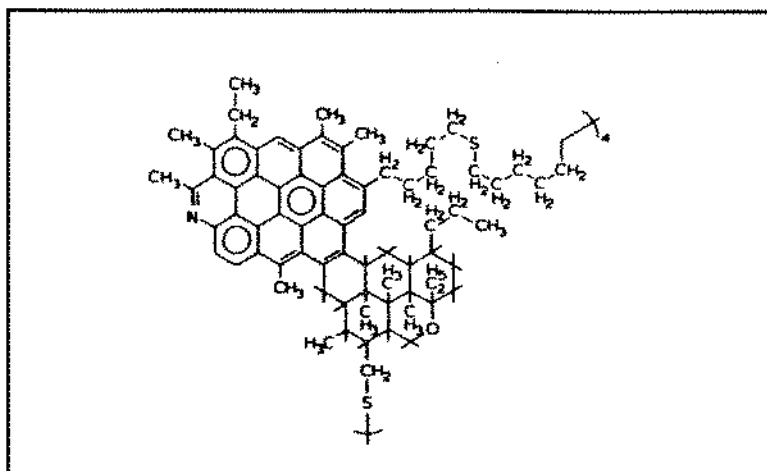


Figura 1.2 - Estrutura hipotética de um asfaleno do óleo de Lagunillas, Venezuela.

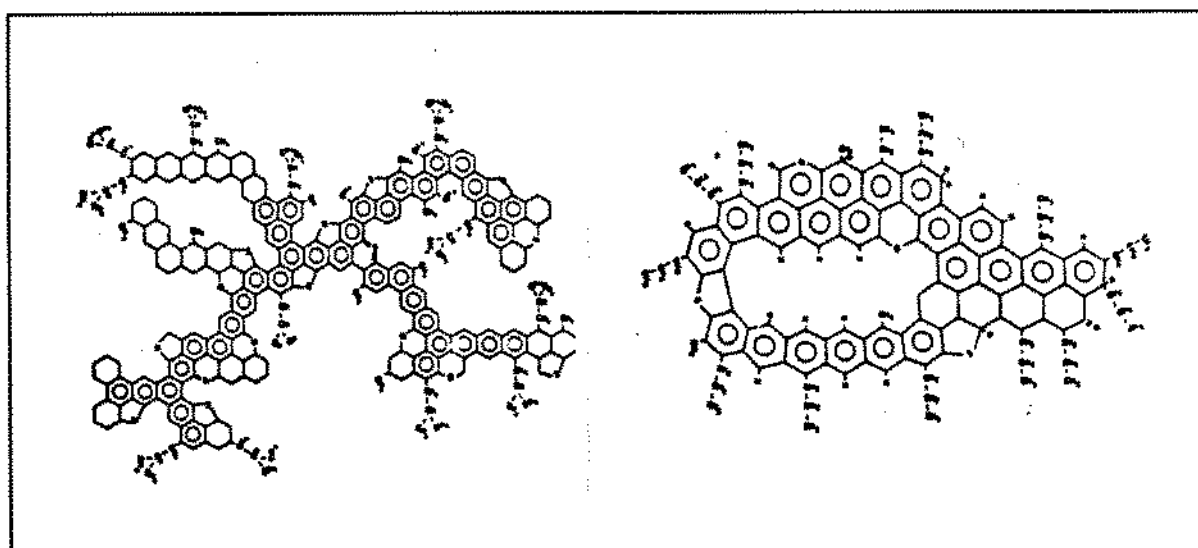


Figura 1.3 - Estrutura molecular para os asfaltenos originários dos óleos dos campos de Maya e Isthmus, México.

Pode-se observar do exposto até então que: (1) ou realmente os asfaltenos não possuem fórmula estrutural única, sendo melhor representados por parâmetros estruturais médios ou arbitrários[53]; (2) ou não se conseguiu ainda uma técnica eficaz suficiente para apresentar uma fórmula estrutural única, já que existe concordância quanto aos elementos constituintes dos asfaltenos nos óleos estudados.

Uma alternativa que aparece para a caracterização dos asfaltenos, devido à falta de concordância sobre sua estrutura, é a de se utilizar o comportamento de solubilidade desses componentes em face de diferentes solventes.

Originalmente, o termo 'asfalteno' foi utilizado para designar a fração sólida obtida do resíduo da destilação do petróleo, que é insolúvel em Álcool mas solúvel em essência de Terebintina[33].

O conceito atual de asfalteno está associado à utilização de n-alcanos para precipitá-lo do óleo e sua dissolução em aromáticos como Benzeno ou Tolueno.

A partir dessa definição pode-se ter asfalteno obtido por precipitação com n-Pentano, com n-Heptano, com n-Decano, etc.

As duas definições mais utilizadas para cálculos em modelagem são as que denominam de asfalteno a fração do óleo precipitada pela adição de n-Pentano ou n-Heptano.

Talvez um fato importante que sugira um uso mais frequente do n-Heptano como agente floculante dos asfaltenos seja a pouca variação observada na quantidade de precipitado quando se utiliza n-Heptano ou alcanos de cadeias maiores para efetuar a precipitação desses asfaltenos nos óleos[35] (Fig 1.4). De qualquer forma o uso desse ou daquele floculante continua sendo de certa forma arbitrário e adequado às necessidades de cada trabalho desenvolvido.

De maneira genérica, os asfaltenos são compostos que possuem carga elétrica, sob aquecimento não fundem mas sofrem decomposição térmica e estão presentes no óleo em um estado poli-disperso peptizados por resinas.

A carga elétrica dos asfaltenos pode ser tanto positiva quanto negativa[1,2,11,12], e o fator determinante desse comportamento é ainda desconhecido. Uma das explicações para

a presença dessa carga está associada à presença de elementos metálicos no óleo[34]. A existência de carga elétrica nos asfaltenos parece ser um dos fatores importantes na sua deposição. A produção de um óleo fluído ao longo da coluna de produção, contendo partículas de asfaltenos carregadas eletricamente, pode gerar um potencial elétrico devido ao fluxo desse óleo que neutraliza a carga existente nesses asfaltenos, causando assim a sua floculação e posterior deposição.

A degradação térmica dos asfaltenos ocorre a temperaturas variadas, e o tipo de produto

formado é função da temperatura. A temperaturas abaixo de 350 °C formam basicamente gases voláteis. Acima de 350 °C formam além de gases voláteis, um material que é insolúvel em Benzeno, possivelmente hidrocarbonetos aromáticos policíclicos de alto peso molecular, e que aumenta sua participação no produto formado à medida que a temperatura aumenta[45]. As Tabelas 1.1 e 1.2 são bastante ilustrativas desse fenômeno.

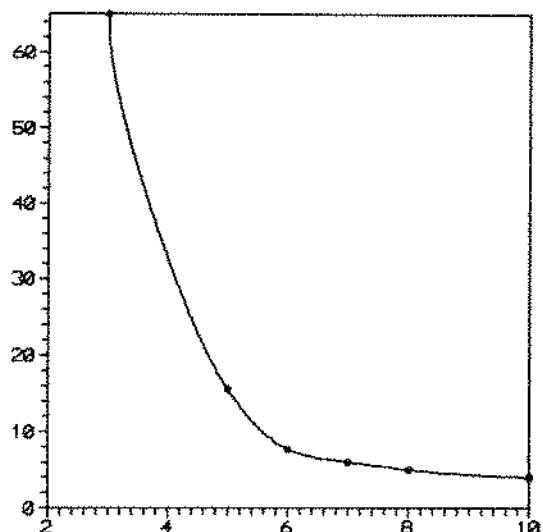


Figura 1.4 - % em peso de asfalto precipitado em relação ao número de carbonos das n-parafinas.

Tabela 1.1 - Distribuição dos gases obtidos da pirólise dos asfaltenos[45]*

Temperatura(°C)	Fração de asfalto aparecendo como gases(% peso)	Volume de gases por 100g de asfalto(cm ³)	Análise do gás(v/v%)							
			H ₂	CO ₂	CO	H ₂ S	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈ + C ₄ H ₁₀	C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆
200	1.7	750	0	47.8	0	0	26.8	25.4	0	0
300	4.3	2750	0	17.5	11.8	4.1	39.7	24.9	0	0
350	8.5	5000	1.3	10.7	7.8	4.2	59.7	15.4	0.7	0.2
400	18.5	6000	4.7	9.7	6.9	9.1	53.0	13.4	2.8	0.4
600	54.3	12000	12.6	7.0	5.1	10.5	48.6	11.5	4.2	0.5

*A tabela acima foi simplificada. Para maiores informações veja referência [45].

A degradação dos asfaltenos pode ocorrer mesmo quando estão dissolvidos no óleo. Testes revelaram alteração térmica dos asfaltenos após injeção de vapor em óleos do Canadá[58].

Tabela 1.2 - Distribuição dos produtos não voláteis[45]**

Temperatura(°C)	% original dos asfaltenos	Dados do produto	
		Fração	% do produto
Sem exposição	100	solúvel em Benzeno	100
200	98.3	solúvel em Pentano	4.5
		solúvel em Benzeno	94.5
		insolúvel em Benzeno	traços
300	95.7	solúvel em Pentano	traços
		solúvel em Benzeno	90.5
		insolúvel em Benzeno	9.0
350	91.5	solúvel em Pentano	traços
		solúvel em Benzeno	81.8
		insolúvel em Benzeno	18.0
400	81.5	solúvel em Pentano	traços
		solúvel em Benzeno	35.7
		insolúvel em Benzeno	62.9
600	45.7	solúvel em Pentano	0
		solúvel em Benzeno	0
		insolúvel em Benzeno	100.0

*A tabela acima foi simplificada. Para maiores informações veja referência [45].

De acordo com Speight et alli[53] os asfaltenos poderiam ser resultantes do seguinte processo de oxidação:

óleo \Rightarrow resinas \Rightarrow asfaltenos

Neste processo os hidrocarbonetos aromáticos de alto peso molecular ao se oxidarem formariam as resinas, e estas por sua vez os asfaltenos. Testes de oxidação do óleo do campo de Athabasca, Canadá, originaram asfaltenos em suspensão com conseqüente redução das resinas presentes no óleo[30].

As resinas desempenham um papel fundamental na dissolução dos asfaltenos. São compostos fortemente polares e que se associam aos asfaltenos, mantendo-os em solução. Sendo as resinas originárias dos asfaltenos, é de se esperar que a estrutura química tanto dos asfaltenos quanto resinas sejam bastante similares. De acordo com Leontaritis[33], as resinas podem ser facilmente oxidadas em asfaltenos em presença de ar a elevadas temperaturas.

O trabalho a ser desenvolvido será, pelo exposto até aqui, uma contribuição para um melhor entendimento do comportamento dos asfaltenos nos óleos, em particular dos óleos brasileiros, através, principalmente, da utilização do modelo termodinâmico-molecular e em menor abrangência dos modelos termodinâmico-coloidal e do modelo da agregação fractal.

No Capítulo II é feita uma explanação do problema brasileiro e qual a motivação para a execução deste trabalho.

No Capítulo III uma ampla abordagem dos problemas existentes em outras partes do mundo é enfocada e os modelos existentes até o presente momento para tentar representar de maneira adequada os asfaltenos nos óleos são descritos.

No Capítulo IV é feito o desenvolvimento do modelo termodinâmico-molecular com as premissas matemáticas estabelecidas e detalhamento dos procedimentos de cálculo. Neste capítulo são apresentadas as equações do modelo termodinâmico-coloidal e do modelo da agregação fractal com o objetivo de aplicá-las aos óleos estudados.

No Capítulo V é apresentada a metodologia de trabalho a ser desenvolvida de forma a possibilitar a coleta de dados para a modelagem e feita, também, uma análise crítica dos métodos utilizados para isso.

No Capítulo VI é feita uma descrição dos procedimentos experimentais e os resultados

obtidos dos experimentos são apresentados e comparados com dados da literatura.

No Capítulo VII é feita a aplicação do modelo termodinâmico-molecular aos dados experimentais e feita, também, uma discussão ampla dos resultados analíticos obtidos e sua comparação com os dados experimentais. Ao final do capítulo são também discutidas as aplicações do modelo termodinâmico-coloidal e da agregação fractal aos dados experimentais disponíveis.

No Capítulo VIII são apresentadas as conclusões obtidas do exposto no trabalho. Sugestões para desenvolvimentos subsequentes nesta área são indicadas.

CAPÍTULO II

HISTÓRICO

O campo de Camorim está localizado na plataforma continental da bacia de Sergipe, no Estado de Sergipe, Brasil, situado a 6 Km da costa e numa profundidade variável de 12 a 21 metros de lâmina d'água.

O campo de Camorim entrou em produção em julho de 1976, com uma vazão de 300 m³/d. Produzindo, aproximadamente, 700 m³/d de óleo em 1987; alcançou seu melhor desempenho em 1978, com uma produção de 800 m³/d, decaindo depois para 400 m³/d.

De posse desses resultados, foi desenvolvido um trabalho que teve como objetivo a identificação das possíveis causas da perda de produção e quais as medidas a serem aplicadas para a solução do problema[38].

As etapas desenvolvidas consistiram de análises físico-químicas do óleo, além da análise da rocha-reservatório.

Os resultados obtidos da análise composicional dos óleos de diversos poços do campo de Camorim (CM-06, CM-13, CM-14, CM-16, CM-21, CM-22, CM-46, CM-52, CM-57, CM-80, dentre outros), mostraram que esses óleos são constituídos de teores elevados de hidrocarbonetos leves e de hidrocarbonetos pesados, sendo que as frações intermediárias ocorrem em pequenas concentrações ou são quase inexistentes.

A ausência de parafinas de alto peso molecular e os teores elevados de asfaltenos, dados na Tabela 2.1, apontam esses últimos como as frações pesadas depositadas e causadoras dos problemas de produção desses petróleos.

Amostras adicionais de petróleo, produzidas no campo de Camorim (CM-82, CM90-D e CM-91), foram analisadas e os resultados obtidos evidenciaram o dano à formação por precipitação de asfaltenos[8].

Tabela 2.1 - Teor de asfaltenos em óleos de Camorim[40]*.

Poço	% Asfaltenos
CM-28	3.6
CM-52	3.3
CM-73	25.0
CM-76	10.0
CM-78	4.3
CM-90	9.5

* Amostras recebidas em junho/90.

Com a descoberta do campo de Marlim na região nordeste da bacia de Campos, situado em lâmina d'água de 500 a 1100 metros, em fevereiro de 1985, no Estado do Rio de Janeiro, Brasil, e a posterior constatação de presença significativa de asfaltenos em óleos desse campo, estabeleceu-se um projeto que tem como objetivo evitar que a presença desses asfaltenos possa vir a causar perda de produção e problemas operacionais, iniciando-se estudos para uma melhor compreensão dos mecanismos de precipitação desses componentes.

Esse projeto foi estabelecido devido à importância desse campo no cenário brasileiro de produção de óleo.

O Complexo de Marlim, que engloba o campo de Marlim e áreas adjacentes, totaliza um volume original provado de óleo de 2,2 bilhões de m³ (14 bilhões de barris), ou seja, a metade do volume (Volume de óleo in place) de óleo da bacia de Campos, correspondendo a 32% do volume original provado de óleo brasileiro[39]. Além disso, o Complexo de Marlim possui um volume original provado de gás de 196 bilhões de m³.

As reservas do Complexo de Marlim totalizam 467 milhões de m³ de óleo (3 bilhões de barris) e 41 bilhões de m³ de gás.

Somente o campo de Marlim totaliza um volume original provado de óleo de 1,3 bilhão de m³ (8,2 bilhões de barris) e volume original provado de gás de 100 bilhões de m³ [2].

CAPÍTULO III

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A formação de depósitos de asfaltenos nas mais diversas etapas da produção e processamento de óleo tem sido um sério problema em várias partes do mundo.

Inúmeros artigos[14,21,24,34,44,57] tratam dos problemas ocasionados por essa deposição e alguns sugerem métodos práticos para combater esses problemas. Contudo, os métodos utilizados são de certa forma restritos aos óleos estudados e sua expansão a óleos diferentes não dá garantia quanto a sua eficácia e reprodutibilidade dos efeitos ocasionados.

Na verdade, o que se procurou fazer em muitos casos é que, uma vez observada a deposição dos asfaltenos, buscou-se resolver ou pelo menos atenuar o problema através de métodos mecânicos ou através da adição de substâncias que fossem capazes de manter os asfaltenos restantes , que ainda não precipitaram, em solução e dissolver as partículas precipitadas, sem no entanto, se ter alguma garantia quanto à solução do problema e sucesso da prática utilizada. Em alguns casos relatados pode-se observar situações onde houve melhora do problema causado pelos asfaltenos e em outros onde não se observou melhora alguma em se utilizar tal procedimento. Essa análise empírica não resolve o problema de maneira definitiva, sendo além disso um processo custoso e limitado quanto à sua eficácia.

Em vista desses fatos, diversos autores tem desenvolvido modelos que procuram, de uma maneira geral e confiável, prever o comportamento dos asfaltenos nos óleos, evitando assim de maneira definitiva o problema causado pela deposição desses componentes.

Diversos modelos tem sido propostos. Embora nenhum tenha sido aceito sem

reservas, o fato é que esses modelos tem trazido uma contribuição muito grande na busca do entendimento do comportamento dos asfaltenos nos óleos.

Neste capítulo serão relatados problemas decorrentes da deposição dos asfaltenos em óleos de diferentes origens e diversos modelos existentes para representar o comportamento dos asfaltenos no óleo serão aqui descritos e analisados.

Problemas de Deposição de Asfaltenos

Problemas com a deposição de asfaltenos durante o início da produção de óleo no campo de Ventura Avenue, na Califórnia, Estados Unidos, foram relatados por Tuttle[57]. Esses problemas foram resultantes da acidificação do poço e injeção de CO₂.

Durante o desenvolvimento da zona D-7, em 1944, nesse campo, constatou-se que estava ocorrendo depósitos de asfaltenos e que eles estavam contribuindo para tamponar a tubulação. Na tentativa de se amenizar o problema foi feita circulação de óleo, tratamento com solventes e circulação de óleo quente de forma normal e reversa.

Na utilização do óleo os resultados obtidos foram variados. O tratamento com solventes não obteve o resultado esperado, sendo seu uso limitado à solventes aromáticos, uma vez que outros tipos de solventes (hidrocarbonetos halogenados, piridina e C₂S) tinham inconvenientes técnicos ou problemas de segurança na sua utilização.

Os problemas de deposição de asfaltenos nas tubulações diminuíram após a pressão de fundo de poço cair abaixo da pressão do ponto de bolha do óleo. Muitos poços foram perfurados novamente devido à depósitos de asfaltenos. Após 1970, não se detectou mais problemas de deposição de asfaltenos.

Problemas de deposição foram também detectados na tubulação de produção no campo de Little Crick, Mississipe, Estados Unidos, durante injeção de CO₂ no poço piloto, para implementação da recuperação de óleo. Durante a recuperação primária e secundária o campo

não apresentou problemas.

Depósitos de asfaltenos foram observados na tubulação de poços do campo de Hassi Messaoud, Argélia[17], desde o início da produção, numa região um pouco abaixo da pressão de saturação. Um decréscimo de 20 a 25% da pressão na cabeça do poço em 15 a 20 dias era detectado devido à deposição dos asfaltenos, causando uma perda de produção considerável.

No início da produção se utilizou a remoção mecânica dos asfaltenos, através de métodos de 'wire-line', embora essas operações fossem bastante demoradas e em alguns casos impraticáveis. Numa etapa posterior, partiu-se para a utilização da adição de solventes como forma de se atacar o problema. Embora com resultados satisfatórios o método era custoso e cansativo.

A solução prática encontrada consistiu na retirada do 'choke' de maneira que os depósitos formados na tubulação agissem como um 'choke' alternativo e evitassem deposição subsequente de asfaltenos.

A formulação básica era a de que um 'choke' no fundo do poço combateria o problema de deposição de asfaltenos da seguinte maneira: 1) A pressão e temperatura abaixo do 'choke' seriam mais próximas daquela da formação, retardando a deposição dos asfaltenos, através do atraso no alcance do ponto de bolha; 2) Um 'flash' do óleo através do 'choke' evitaria a deposição, devido a um aumento da velocidade do fluido, conforme observado no poço MD-17.

O resultado obtido foi considerado satisfatório já que em 1962, no poço MD-2, por exemplo, se fazia uma lavagem a cada 59140 m³ (372000 bbl) e cada 41.6 dias de produção. Em 1963, após a implementação do novo método, se fazia uma lavagem a cada 251200 m³ (1.58 milhões bbl) e cada 163 dias de produção.

Em diversas áreas da Venezuela, depósitos de asfaltenos foram observados após o fechamento temporário de poços ou após tratamentos de acidificação. De acordo com Lichaa[34], esse problema foi mais crítico no campo de Mata-Acema e em menor extensão nos poços do Lago Maracaibo.

Estudos utilizando óleos do campo de Mata-Acema e do campo de Boscan foram efetuados na tentativa de se desenvolver técnicas para prevenção de depósitos de asfaltenos e se estudar o efeito estabilizante dos asfaltenos em emulsões para a recuperação de óleo. O campo de Boscan é um dos maiores da Venezuela que produzem óleos pesados, tendo um teor elevado de asfaltenos (17.2%), sem contudo apresentar problemas de deposição.

Escobedo et alli[14], referem-se à deposição de orgânicos pesados em poços dos campos de Tecoaminoacan e Jujo e em vasos de estocagem de óleo na plataforma de Campeche, no México.

A deposição desses orgânicos nas paredes da tubulação de produção em Tecoaminoacan e Jujo causou uma redução da área de fluxo e em alguns casos resultou num completo tamponamento dessa tubulação. Foi sugerido que a utilização de solventes ou a remoção mecânica desses depósitos seria a maneira mais rápida de se remediar o problema. Optou-se por uma mistura de solventes obtida por tentativa e erro em testes de laboratório, simulando as condições de poço. A análise do material depositado mostrou que sua composição era basicamente de asfaltenos e resinas, além de parafinas e outros materiais.

Foi observado que o óleo do campo de Maya, com uma quantidade de asfaltenos de 16-18% não apresentava problemas de deposição; quantidade muito superior ao óleo do campo de Tecoaminoacan, com uma quantidade de asfaltenos variando entre 1-1.5% e que apresentou tais problemas.

O comportamento do óleo do campo de Maya, semelhante ao campo de Boscan, na Venezuela, foi atribuído ao alto teor de resinas presentes no óleo e que evitava a deposição de asfaltenos. Contudo, na análise das resinas do campo de Tecoaminoacan verificou-se que, proporcionalmente, a relação de asfaltenos/resinas era semelhante à dos outros dois campos, que não apresentavam problemas de precipitação.

A explicação sugerida foi a de que estava ocorrendo a precipitação por problemas eletro-cinéticos e foi recomendada a coleta de dados de campo para estimar o potencial de fluxo gerado pelas partículas de asfaltenos como forma de se prevenir a deposição desses materiais.

Um problema semelhante foi relatado na plataforma de Campeche. Nesta plataforma, óleos de diferentes poços eram misturados e aguardavam para serem processados. Foi observada a deposição de orgânicos nas linhas de fluxo, separadores e nos sistemas de compressão.

Inicialmente, utilizou-se vapor, óleo diesel e aromáticos pesados para solucionar o problema, sem os resultados esperados. Na análise da origem do problema chegou-se à conclusão de que uma possível causa era uma estimulação com ácido realizada em um dos poços. Isto porque viu-se que os óleos dessa zona produtora formavam depósitos em contato com o HCl.

Uma técnica diferente foi desenvolvida de forma que não provocasse o aparecimento de depósitos. Contudo, o problema persistiu e estudos mais detalhados foram necessários.

Na análise dos testes feitos viu-se que de alguma maneira a mistura de óleos de diferentes locais resultava na floculação e deposição dos asfaltenos. Testes adicionais foram realizados mostrando a necessidade de se estudar o fenômeno de um ponto de vista diferente, com o objetivo de se desenvolver técnicas preditivas à deposição e o desenvolvimento das condições ótimas nas quais os óleos pudessem ser misturados sem se atingir o início da floculação dos asfaltenos.

Outros casos de deposição de asfaltenos foram relatados, principalmente quando tratamentos de estimulação de poços foram utilizados[21,24,44]. Soluções práticas, como a adição de aditivos químicos específicos para a remoção de asfaltenos precipitados no reservatório, medidas preventivas à formação de depósitos como emulsões óleo-ácido feitas com solventes aromáticos, ou ainda algumas recomendações práticas quando se utilizando técnicas de acidificação, tais como a redução da quantidade de ferro nos ácidos a serem utilizados, foram empregadas sendo, contudo, medidas paliativas, reforçando a necessidade de se compreender as interações que ocorrem entre os asfaltenos, óleos e aditivos nas diversas condições de temperatura, pressão e composição.

Descrição dos Modelos Existentes

Hirschberg, de Jong, Schipper & Meijer[18] descrevem como uma primeira tentativa de previsão do comportamento dos asfaltenos nos óleos um estudo sobre o comportamento de fase dos asfaltenos em uma série de experimentos. Os estudos realizados mostraram que os experimentos realizados não eram suficientes para predizer tal comportamento.

De acordo com eles, o insucesso obtido realçava a necessidade de uma descrição teórica do comportamento desses componentes no óleo. Eles citam alguns autores que tentaram correlacionar o comportamento de fase dos asfaltenos com as propriedades do solvente utilizado usando o parâmetro de solubilidade de Hildebrand.

Alguns autores[18,32] citam que uma das primeiras tentativas de se modelar o aparecimento de uma terceira fase em óleos foi efetuada por Fussel[16].

Utilizando a equação de estado de Redlich-Kwong, Fussel[16] desenvolveu métodos para cálculo de equilíbrio, quando da ocorrência de três fases numa mistura, e cálculo das condições nas quais a terceira fase estará presente. O cálculo foi efetuado englobando o equilíbrio líquido-líquido-vapor simultaneamente.

Na análise dos resultados, ela descreve que a faixa de pressão calculada pelo método, aonde ocorre a existência de três fases, não foi tão larga quanto a observada experimentalmente, mas que o equilíbrio de fase calculado seguiu a mesma tendência geral dos dados experimentais. Prosseguindo ainda nessa análise, ela ressalta que ao tentar representar a fração C_+ como pseudo-componentes o modelo falha ao predizer a existência de três fases.

A dificuldade encontrada por Fussel[16] pode ser atribuída à escolha da mistura utilizada em seus cálculos, uma vez que essa mistura, utilizando um óleo asfáltico, não é bem representada por uma equação de estado como a de Redlich-Kwong. Equações como essas não são acuradas o bastante para representar misturas de substâncias altamente polares e muito diferentes em tamanho.

Atualmente, existem dois enfoques diferentes que tentam modelar analiticamente o comportamento dos asfaltenos nos óleos. O primeiro enfoque é baseado em um modelo termodinâmico-molecular, desenvolvido por Hirschberg et alli[18,19], enquanto o segundo enfoque é baseado em um modelo termodinâmico-coloidal, desenvolvido por Leontaritis[33]. Os dois modelos são descritos a seguir e as modificações em cada um deles, quando efetuadas, serão também relacionadas.

Enfoque Termodinâmico-Molecular

O primeiro modelo desenvolvido sob este enfoque foi elaborado por Hirschberg et alli[18,19]. O modelo termodinâmico-molecular desenvolvido pretende descrever o comportamento de asfaltos e asfaltenos em óleos sob condições variadas de pressão, temperatura e composição.

O desenvolvimento desse modelo parte do pressuposto de que o processo de precipitação de asfaltenos é um processo reversível, de forma a ser possível a utilização de um modelo termodinâmico. Uma das premissas utilizadas foi a de que os asfaltenos precipitados da solução líquida se comportam como um pseudo-líquido e que o equilíbrio líquido-vapor se comporta independentemente do equilíbrio líquido-líquido, ou seja, precipitação dos asfaltenos não altera o equilíbrio líquido-vapor já existente.

Hirschberg et alli[18,19] consideravam os asfaltenos como moléculas poliméricas em um estado mono-disperso de tal forma que, para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido, pudesse ser utilizada a teoria das soluções poliméricas de Flory-Huggins, uma vez que uma equação de estado cúbica convencional, do tipo Peng-Robinson, não se aplicaria à moléculas como os asfaltenos.

O procedimento a ser seguido no modelo consiste então de um cálculo do equilíbrio líquido-vapor, onde com as propriedades do líquido obtidas pode-se perfazer o equilíbrio líquido-líquido, de modo a se determinar a quantidade de asfalto ou asfaleno precipitado da solução.

Uma modificação do modelo desenvolvido por Hirschberg et alli[18,19] foi obtido quando, ao invés de se considerar os asfaltenos como moléculas mono-dispersas tendo um peso molecular único, partiu-se para a representação desses componentes como moléculas poli-dispersas, tendo uma distribuição de peso molecular contínua.

O modelo proposto por Mansoori e Jiang[27,28,36] utiliza a teoria desenvolvida por Scott e Magat[50,51] para representar os asfaltenos no óleo. Essa teoria é uma extensão da teoria de Flory-Huggins. Ela leva em consideração a variação no comprimento de cadeia da molécula em uma mistura de polímeros, tendo uma distribuição de peso molecular, o contrário do que foi feito por Flory-Huggins que consideraram um polímero de cadeia homogênea e peso molecular uniforme.

No modelo de polímero poli-disperso para os asfaltenos, Mansoori et alli[27,28,36] estenderam o modelo de Hirschberg et alli[18,19] para cálculo da máxima fração volumétrica de asfalto na fase líquida no início da floculação.

Enfoque Termodinâmico-Coloidal:

Neste caso, diferente do enfoque termodinâmico-molecular, a abordagem física está centrada no comportamento das resinas, embora o modelo tenha como objetivo a predição da floculação dos asfaltenos.

O conceito básico neste modelo apresenta os asfaltenos existentes no óleo como partículas em suspensão coloidal, estabilizados por resinas adsorvidas em suas superfícies, como mostrado na Figura 3.1.

O mecanismo postulado propõe que as resinas atuem como agentes peptizantes dos asfaltenos na solução. A transferência das resinas da fase asfáltica para a fase óleo e vice-versa é o fenômeno responsável pela aglomeração dos asfaltenos em micelas e a posterior floculação em partículas maiores que tendem a sair da suspensão.

Sendo as moléculas dos asfaltenos fortemente polares, tenderiam a se atrair mutuamente, crescerem em tamanho e então precipitar. Todavia, a camada externa dos

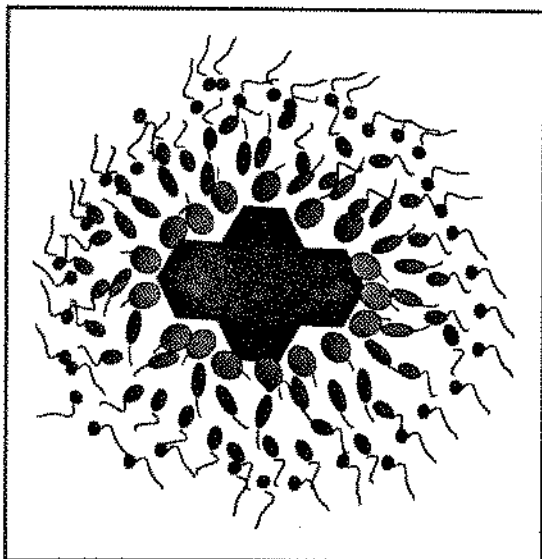


Figura 3.1 - Partículas de asfaltenos peptizadas por resinas (micela).

asfaltenos, coberta por resinas, atua como agente estabilizante, devido às forças de repulsão entre diferentes micelas, impedindo a floculação. A depender das condições de composição, temperatura e pressão, pode-se ter uma situação na qual os asfaltenos estão cobertos por uma camada única de resinas, numa condição específica, chamada de 'ponto crítico', que representaria a iminência da floculação dos asfaltenos. A representação esquemática desse fenômeno é mostrada na Figura 3.2.

A depender do potencial químico das resinas em uma dada condição, em comparação com o potencial químico das resinas no 'ponto crítico', pode-se ter ou não a floculação dos asfaltenos. Enquanto o potencial químico calculado permanecer acima ou igual ao do 'ponto crítico' não se terá a floculação. Quando o potencial calculado for menor que o potencial crítico, poderá ocorrer o aparecimento da fase asfáltica como precipitados.

A análise a ser feita consiste basicamente de três etapas:

$$I) \left(\frac{\Delta \mu_R}{R.T} \right)_{calc.} > \left(\frac{\Delta \mu_R}{R.T} \right)_{crit.}$$

Neste caso a floculação dos asfaltenos não é possível.

$$II) \left(\frac{\Delta \mu_R}{R.T} \right)_{calc.} = \left(\frac{\Delta \mu_R}{R.T} \right)_{crit.}$$

Neste caso se determina o início da floculação dos asfaltenos.

$$III) \left(\frac{\Delta \mu_R}{R.T} \right)_{calc.} < \left(\frac{\Delta \mu_R}{R.T} \right)_{crit.}$$

Neste caso a floculação é possível por meios mecânicos ou elétricos.

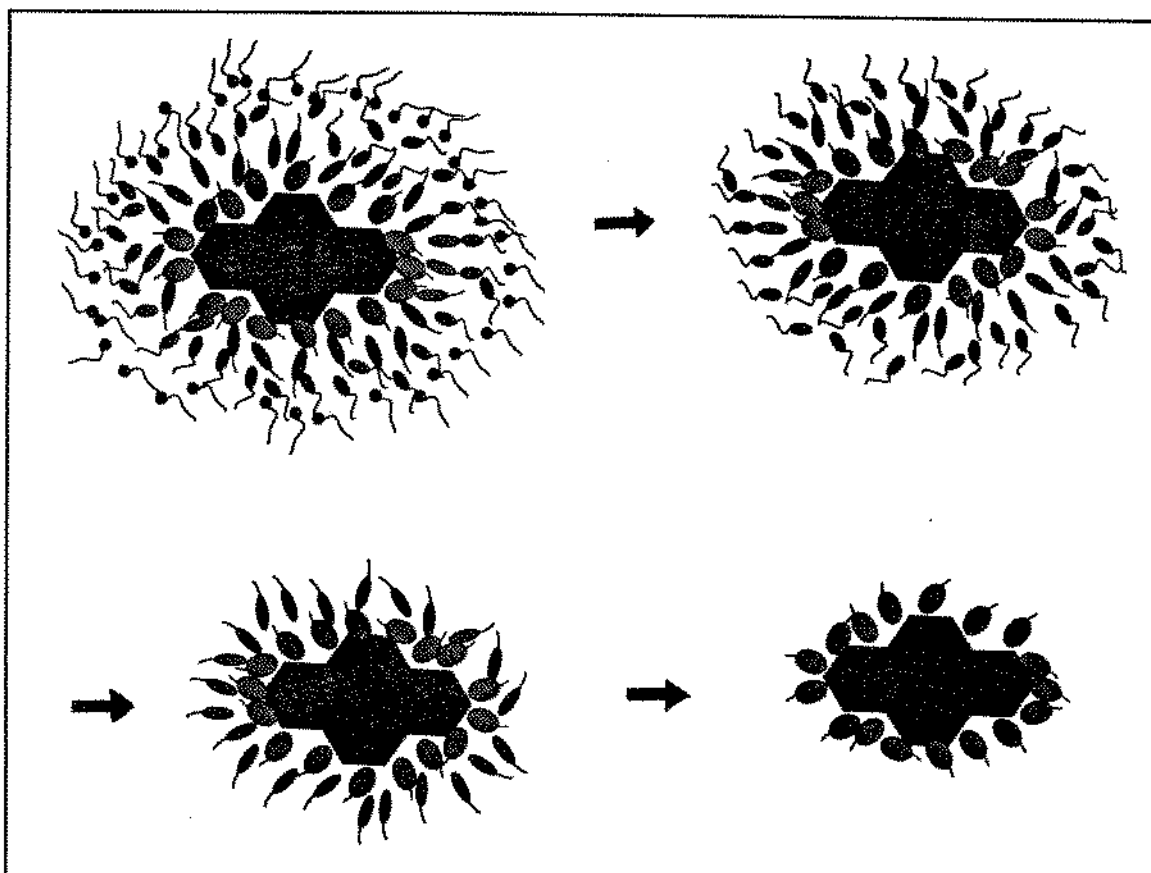


Figura 3.2 - Processo esquemático para a flocação dos asfaltenos de acordo com o modelo Termodinâmico-Coloidal.

Uma observação interessante quanto a esse modelo é que, nos resultados apresentados, observa-se que o potencial químico crítico das resinas não é dependente do floculante usado na determinação do início da flocação, isto porque se assume que a fase asfáltica consiste inteiramente de asfaltenos e resinas.

Um ponto fundamental que diferencia este modelo do anterior é que para Leontaritis[33] os asfaltenos são partículas sólidas que estão em suspensão coloidal e não dissolvidos no óleo como no modelo anterior. Assim como Hirschberg et alli[18,19], Leontaritis[33] utiliza também a teoria de Flory-Huggins para soluções poliméricas.

Desenvolvimentos Recentes:

Em adição aos modelos existentes, Park e Mansoori[47] propuseram a incorporação

da teoria da agregação fractal de forma a se descrever apropriadamente o fenômeno da deposição dos asfaltenos. Ao utilizar-se a teoria da mecânica estatística de Scott e Magat[50,51] para polímeros poli-dispersos, para cálculo do potencial químico, em conjunto com a teoria da agregação fractal, aplicadas a moléculas como os asfaltenos, teria-se um modelo que poderia prever a solubilidade de orgânicos pesados e a distribuição de tamanho desses orgânicos da fase precipitada e dos restantes que permaneceram em solução quando se variaram as condições de pressão, temperatura e composição sob a influência de solventes miscíveis.

Mais recentemente a utilização da teoria da agregação fractal em óleos asfálticos[12,22], levou a um modelo que prevê a extensão da deposição de asfaltenos sob várias condições utilizando a lei de Korcak para representar a distribuição de tamanho desses componentes.

CAPÍTULO IV

MODELAGEM

Nesta etapa será feita a apresentação do modelo termodinâmico-molecular. Serão deduzidas as equações do referido modelo com as premissas físicas e matemáticas estabelecidas de modo a se poder utilizá-lo nesse trabalho. Ao final da dedução aparecerá de forma clara quais os parâmetros a serem determinados no laboratório, sugerindo um procedimento experimental a ser realizado.

Serão apresentadas também, neste capítulo, as equações básicas do modelo termodinâmico-coloidal, basicamente uma derivação do modelo termodinâmico-molecular, e do modelo que utiliza a teoria da agregação fractal para determinação do comportamento dos asfaltenos nos óleos. A dedução das equações do modelo da agregação fractal não será apresentada uma vez que foge ao escopo deste trabalho. A apresentação dessas equações tem como objetivo torná-las familiares ao uso e na sua possível utilização nos dados experimentais a serem obtidos.

Modelo Termodinâmico-Molecular

Da termodinâmica clássica do equilíbrio de fases, têm-se que a condição de equilíbrio para um sistema heterogêneo consistindo de π fases e m componentes é dado por:

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(\pi)}$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(\pi)}$$

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\pi)}$$

$$\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(\pi)}$$

$$\cdot \quad \cdot \quad \cdot$$

$$\mu_m^{(1)} = \mu_m^{(2)} = \dots = \mu_m^{(\pi)}$$

Considerando-se uma mistura líquida de hidrocarbonetos contendo asfaltenos, pode-se representar essa mistura líquida como sendo uma mistura binária composta de dois componentes: solvente (óleo sem asfaltenos) + polímero (asfaltenos). Para essa mistura vale a condição descrita anteriormente, quando da ocorrência de duas fases (fase óleo + fase asfáltica):

$$T^{(S)} = T^{(A)}$$

$$P^{(S)} = P^{(A)}$$

$$\mu_1^{(S)} = \mu_1^{(A)}$$

$$\mu_2^{(S)} = \mu_2^{(A)}$$

onde:

S - refere-se à fase óleo

A - refere-se à fase asfáltica

1 - refere-se ao solvente (óleo sem asfalteno)

2 - refere-se ao polímero (asfalteno)

Para se conhecer o comportamento dos asfaltenos nessa mistura é necessário o conhecimento do potencial químico desse componente em ambas as fases. O potencial químico de um componente numa mistura pode ser dado de maneira genérica por:

$$\Delta \mu_i = \mu_i - \mu_i^0 = \frac{\partial(\Delta G)}{\partial n_i} \quad (4.1)$$

onde:

μ_i é o potencial químico do componente i na mistura

μ_i^0 é o potencial químico do componente i em um estado de referência qualquer.

ΔG é a energia livre de Gibbs devido à mistura.

n_i é o número de moles do componente i

O cálculo do potencial químico, conforme a equação (4.1), está vinculado ao conhecimento da energia livre de Gibbs da mistura. Sem o conhecimento dessa variável, não é possível o cálculo do equilíbrio de fases.

Das relações termodinâmicas, têm-se que:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (4.2)$$

ou seja, com o conhecimento da entropia e entalpia devido à mistura é possível o cálculo da energia livre de Gibbs.

Cálculo da Entropia Devido à Mistura:

Ao se dizer que uma solução tem comportamento ideal numa determinada faixa de composição e temperatura, quer se dizer também que as seguintes condições devem ser preenchidas: 1) a entropia devido à mistura deve ser dada por:

$$\Delta S_M = -R \cdot \sum_i n_i \cdot \ln n_i$$

onde R é a constante universal dos gases e n_i é o número de moles do componente i; e 2) a entalpia devido à mistura ΔH_M deve ser igual a zero. Os desvios observados da idealidade devem ser resultantes de uma falha em uma dessas condições.

Quando considerando soluções de moléculas que diferem grandemente em tamanho, tem-se assumido, pelo menos a princípio, que a entalpia devido à mistura é zero e que somente o termo correspondente à entropia tem influência na mistura. Esta simplificação, além de facilitar a análise a ser feita, não é arbitrária uma vez que experimentos com soluções poliméricas, realizados por Meyer e Lühdemann[42], mostraram que desvios na pressão de vapor observados em relação às soluções ideais não são tão dependentes da temperatura. Dessa forma, a análise a ser feita consiste em se derivar uma expressão para a entropia devido à mistura que represente corretamente esses tipo de sistema.

Soluções com entalpia devido à mistura nula são chamadas atérmicas porque seus componentes se misturam sem absorção ou liberação de calor. Um exemplo aproximado desse comportamento é apresentado por uma mistura de Tolueno e Etil-Benzeno.

De acordo com Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo[48] é comum representar propriedades termodinâmicas de misturas como a soma de duas partes: 1) uma contribuição combinatorial ou configuracional que aparece na entropia, energia de Gibbs e energia de Helmholtz, mas não na entalpia ou volume da mistura; 2) uma contribuição residual

determinada pelas diferenças nas forças intermoleculares e nos volumes livres, isto é, graus de expansão térmica, entre os componentes.

A entropia devido à mistura pode ser escrita então da seguinte forma:

$$\Delta S_M = \Delta S^C + S^R \quad (4.3)$$

onde:

M - refere-se à mistura

C - refere-se a combinatorial

R - refere-se a residual

Considerando-se um processo no qual as moléculas de dois fluidos são misturadas onde não se tem diferenças nas interações moleculares ou diferenças no volume livre. Pode-se considerar esse processo como sendo isotérmico, isobárico e isocórico, conseqüentemente as propriedades residuais serão nulas, restando apenas o termo referente à contribuição configuracional.

Flory[15] e Huggins derivaram separadamente a expressão para o termo referente à entropia configuracional levando-se em conta moléculas flexíveis que diferem grandemente em tamanho.

A expressão para o termo referente à entropia configuracional para um sistema binário está derivada no **Apêndice A**. A expressão generalizada para a entropia configuracional para um sistema poli-componente, expandindo a definição obtida para sistemas binários, é dada por:

$$\Delta S^C = -\kappa \cdot \sum N_i \cdot \ln \Phi_i \quad (4.4)$$

onde:

κ é a constante de Boltzmann

N_i é o número de moléculas do componente i

Φ_i é a razão entre o número de células ocupadas pelo componente i e número total de células (Veja **Apêndice A**)

Como foi assumido que o termo referente à entropia residual é nulo, têm-se que ΔS_M é igual a ΔS^C . Dessa forma:

$$\Delta S_M = -\kappa \cdot \sum_i N_i \cdot \ln \Phi_i \quad (4.5)$$

Que é uma expressão semelhante à obtida por Flory[15] e Prausnitz et alli[48].

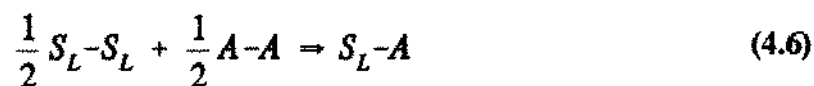
Cálculo da Entalpia Devido à Mistura:

Na derivação da entropia configuracional assumiu-se que o sistema estudado era atérmico. Contudo, para o estado líquido, as interações intermoleculares são grandes devido à proximidade das moléculas.

Assumido mais uma vez um sistema binário composto por um solvente e um polímero, procura-se aqui calcular a diferença entre a energia de interação total da solução e aquela para o solvente e o polímero líquido, puros. Essa diferença nada mais é que o calor devido à mistura, ΔH_M .

Seguindo a mesma teoria utilizada no cálculo da entropia configuracional (Veja **Apêndice A**), observa-se que três tipos de interações entre moléculas podem ocorrer: 1) interações entre duas moléculas de solvente, representados aqui por 1-1; 2) interações entre dois segmentos da molécula do polímero, 2-2; 3) interações entre uma molécula de solvente

e um segmento da molécula de polímero, 1-2. A formação da solução pode ser comparada com uma reação química na qual ligações do tipo 1-2 são formadas às custas de um igual número das duas iniciais (1-1,2-2), de acordo com o balanço estequiométrico a seguir:



Sendo ω_{11} , ω_{22} e ω_{12} as energias associadas com esses pares de moléculas, a mudança na energia obtida ao se promover a mistura solvente-polímero será:

$$\Delta \omega_{12} = \omega_{12} - \frac{1}{2} \cdot (\omega_{11} + \omega_{22}) \quad (4.7)$$

Existindo um conjunto especificado, L_{12} , de pares de moléculas do tipo 1-2 na solução, o calor da formação daquela configuração particular a partir dos componentes puros será:

$$\Delta H_M = \Delta \omega_{12} \cdot L_{12} \quad (4.8)$$

Determinando-se o valor médio de L_{12} em uma solução, utilizando métodos estatísticos[15], fazendo-se uma generalização de tal forma que a molécula do solvente contenha X_1 segmentos, ao invés de apenas um segmento, chega-se a:

$$L_{12} = z \cdot X_1 \cdot N_1 \cdot \Phi_2 \quad (4.9)$$

onde:

z é o número de coordenação da célula, ou seja, o número de células que são vizinhas a essa mesma célula

X_1 é o número de segmentos da molécula do solvente

N_1 é o número de moléculas do solvente

Φ_2 é a razão entre o número de células ocupadas pelo polímero (asfalteno) e o número total de células, como no Apêndice A.

Substituindo a equação (4.9) na equação (4.8), têm-se:

$$\Delta H_M = z \cdot \Delta \omega_{12} \cdot X_1 \cdot N_1 \cdot \Phi_2 \quad (4.10)$$

ou ainda, fazendo $\chi_1 = z \cdot \Delta \omega_{12} \cdot X_1 / \kappa \cdot T$ [15]:

$$\Delta H_M = \kappa \cdot T \cdot \chi_1 \cdot N_1 \cdot \Phi_2 \quad (4.11)$$

onde χ_1 é uma quantidade adimensional que caracteriza a energia de interação por molécula de solvente dividido por κT . A expressão (4.11) representa a entalpia devido à mistura para um sistema binário.

Uma outra forma de representação para χ_1 é dada por[15]:

$$\chi_1 = \frac{B \cdot V_1}{R \cdot T} \quad (4.12)$$

onde:

$$B = \frac{z \cdot \Delta \omega_{12}}{V_s} = (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (4.13)$$

B representa a densidade de energia de interação ou densidade de energia coesiva característica do par solvente/soluto.

V_1 é o volume molar do solvente

V_s é o volume molecular de um segmento do soluto

δ_i é o parâmetro de solubilidade do componente i

De uma forma genérica pode-se escrever então, para o calor da mistura a seguinte expressão para um sistema poli-componente:

$$\Delta H_M = \kappa \cdot T \cdot \sum_{i < j} N_i \cdot \Phi_j \cdot \chi_{ij} \quad (4.14)$$

Cálculo do Equilíbrio de Fase:

As expressões generalizadas para a entropia e calor devido à mistura para um sistema poli-componente são dadas pelas equações (4.5) e (4.14). Substituindo essas expressões na equação (4.2) têm-se que:

$$\Delta G = \kappa \cdot T \cdot \sum_{i < j} N_i \cdot \Phi_j \cdot \chi_{ij} - T \cdot \left(-\kappa \cdot \sum_i N_i \cdot \ln \Phi_i \right) \quad (4.15)$$

ou ainda, colocando os termos similares em evidência:

$$\Delta G = \kappa.T.(\sum_i N_i \cdot \ln \Phi_i + \sum_{i \neq j} N_i \cdot \Phi_j \cdot \chi_{ij}) \quad (4.16)$$

Fazendo-se algumas simplificações e multiplicando e dividindo o lado direito da equação (4.16) pelo número de Avogadro, chega-se à seguinte expressão para a energia livre de Gibbs:

$$\Delta G = R.T.(\sum_i n_i \cdot \ln \phi_i + \sum_{i \neq j} n_i \cdot \phi_j \cdot \chi_{ij}) \quad (4.17)$$

sendo:

$$\phi_i = \frac{n_i \cdot V_i}{V_M} = \frac{n_i \cdot V_i}{\sum n_i \cdot V_i} = \frac{x_i \cdot V_i}{\sum x_i \cdot V_i} \quad (4.18)$$

e

$$\chi_{ij} = \frac{V_i}{R.T.} \cdot (\delta_i - \delta_j)^2 \quad (4.19)$$

onde:

R é a constante universal dos gases

T é a temperatura

n_i é o número de moles do componente i

V_i é o volume molar do componente i

V_M é o volume molar da mistura

x_i é a fração molar do componente i

ϕ é a fração volumétrica do componente especificado

χ_{ij} é o parâmetro de interação de Flory-Huggins

A passagem da eq.(4.16) para a eq.(4.17) está demonstrada no **Apêndice B**.

Algumas vezes é útil se expressar todos os volumes V_i como múltiplos de algum volume padrão V_o , de tal forma que $V_i = q_i \cdot V_o$. Então ϕ_i pode ser também escrito como:

$$\phi_i = \frac{q_i \cdot n_i}{\sum q_i \cdot n_i} = \frac{q_i \cdot x_i}{\sum q_i \cdot x_i} \quad (4.20)$$

Dessa forma, uma vez conhecida uma expressão para a energia livre de Gibbs, pode-se substituí-la na equação (4.1) para cálculo do potencial químico de um componente na mistura.

Conforme dito anteriormente, o cálculo a ser efetuado deve ser aplicado à uma mistura líquida binária composta de solvente(subscrito 1) + polímero(subscrito 2). Aplicando esse fato à equação (4.17) para a energia de Gibbs, obtém-se a expressão:

$$\Delta G = R \cdot T \cdot (n_1 \cdot \ln \phi_1 + n_2 \cdot \ln \phi_2 + n_1 \cdot \phi_2 \cdot \chi_{12}) \quad (4.21)$$

Diferenciando a equação acima com relação ao número de moles do asfalto n_2 , têm-se:

$$\frac{\Delta\mu_2}{R.T} = \frac{\partial(\frac{\Delta G}{R.T})}{\partial n_2} = n_1 \cdot \frac{\phi_1'}{\phi_1} + \ln\phi_2 + n_2 \cdot \frac{\phi_2'}{\phi_2} + n_1 \cdot \chi_{12} \cdot \phi_2' \quad (4.22)$$

onde:

$$\phi_1' = -\frac{q_2}{(q_1 \cdot n_1 + q_2 \cdot n_2)} \cdot \phi_1 \quad e \quad \phi_2' = -\phi_1'$$

Substituindo-se as expressões das derivadas das frações volumétricas do solvente e polímero na equação (4.22), chega-se, após rearranjos matemáticos, à seguinte expressão para o potencial químico do asfalteno na solução:

$$\frac{\Delta\mu_2}{R.T} = \ln\phi_2 + \left(1 - \frac{q_2}{q_1}\right) \cdot (1 - \phi_2) + \frac{q_2}{q_1} \cdot \chi_{12} \cdot \phi_1^2 \quad (4.23)$$

Assumindo que o número de células ocupadas pelo polímero seja proporcional ao seu volume, pode-se dividir a sua molécula de tal forma que o volume de cada segmento, localizado em uma célula específica, seja igual ao volume de uma molécula do solvente. Assim sendo, pode-se fazer com que:

$$q_1 = \frac{V_1}{V_1} = 1 \quad e \quad q_2 = \frac{V_2}{V_1} = q$$

Reescrevendo a equação (4.23):

$$\frac{\Delta\mu_2}{R.T} = \ln\phi_2 + (1 - q) \cdot (1 - \phi_2) + q \cdot \chi_{12} \cdot \phi_1^2 \quad (4.24)$$

A expressão acima, obtida para o potencial químico dos asfaltenos numa mistura binária, pode ser ainda simplificada ao se substituir q , χ_{12} e ϕ_1 por suas expressões respectivas.

Dessa forma, sabendo-se que:

$$q = \frac{V_2}{V_1} \quad ; \quad \chi_{12} = \frac{V_1}{R.T} \cdot (\delta_2 - \delta_1)^2$$

$$V_M = x_1 \cdot V_1 + x_2 \cdot V_2 \quad e \quad \delta_M = \delta_1 \cdot \phi_1 + \delta_2 \cdot \phi_2$$

pode-se chegar, então à seguinte expressão:

$$\frac{\Delta\mu_2}{R.T} = \ln\phi_2 + 1 - \frac{V_2}{V_M} + \frac{V_2}{R.T} \cdot (\delta_2 - \delta_M)^2 \quad (4.25)$$

Fazendo $\chi_2 = V_2 \cdot (\delta_2 - \delta_M)^2 / R.T$ chega-se a:

$$\frac{\Delta\mu_2}{R.T} = \ln\phi_2 + 1 - \frac{V_2}{V_M} + \chi_2 \quad (4.26)$$

conforme expressão obtida por Hirschberg[18,19].

Uma vez obtida a expressão para o potencial químico dos asfaltenos, conforme mostrado na equação (4.26), pode-se perfazer agora o cálculo do equilíbrio de fases, considerando-se o asfalto em solução.

Igualando-se os potenciais químicos e assumindo o mesmo estado de referência do soluto em ambas as fases:

$$\mu_2^S = \mu_2^A \Leftrightarrow \frac{\Delta \mu_2^S}{R.T} = \frac{\Delta \mu_2^A}{R.T} \quad (4.27)$$

onde:

S - refere-se à fase óleo

A - refere-se à fase asfáltica

1 - refere-se ao solvente (óleo sem asfalto)

2 - refere-se ao soluto (polímero = asfalto)

Utilizando a equação (4.26) na igualdade acima, têm-se:

$$\ln \phi_2^S + 1 - \frac{V_2^S}{V_M^S} + \chi_2^S = \ln \phi_2^A + 1 - \frac{V_2^A}{V_M^A} + \chi_2^A \quad (4.28)$$

Supondo que o precipitado da solução é asfalto puro, significa dizer que a fração volumétrica do solvente na fase asfáltica é nula, dessa forma a equação (4.28) será reduzida à seguinte forma:

$$\ln \phi_2^S + 1 - \frac{V_2^S}{V_M^S} + \chi_2^S = 0 \quad (4.29)$$

pois:

$$\chi_2^A = \frac{V_2}{R.T} \cdot (\delta_2 - \delta_M)^2 = 0 \text{ pois } \delta_M = \delta_2 \text{ ;}$$

$$\frac{V_2^A}{V_M^A} = 1 \text{ pois } V_M^A = V_2^A \text{ e } \ln \phi_2^A = \ln 1 = 0$$

Então:

$$\phi_2^S = \exp \left\{ \frac{V_2^S}{V_M^S} - 1 - \frac{V_2^S}{R.T} \cdot (\delta_2 - \delta_M)^2 \right\} \quad (4.30)$$

ou de uma forma mais simplificada:

$$\phi_2^S = \exp \left\{ \frac{V_2}{V_M} \cdot \left[1 - \frac{V_M}{V_2} - \frac{V_M}{R.T} \cdot (\delta_2 - \delta_M)^2 \right] \right\} \quad (4.31)$$

onde a equação acima se aplica à fase solvente.

Modelo Termodinâmico-Coloidal

Utilizando-se uma vez mais a teoria de Flory-Huggins para soluções poliméricas, aplicada às resinas, conforme descrito na seção anterior, pode-se calcular o potencial químico desses componentes no óleo.

Neste caso, o potencial químico a ser calculado levará em conta, de maneira semelhante ao modelo termodinâmico-molecular, o comportamento de uma mistura, também binária, de um solvente (subscrito 1) + polímero (subscrito R). Conforme pode ser notado, diferentemente do modelo termodinâmico-molecular, o polímero considerado não se trata mais de asfalto, mas das resinas.

Partindo-se da equação (4.21), cuja expressão foi demonstrada na seção anterior, porém utilizando como subscrito a letra R ao invés do número 2, pode-se, seguindo o mesmo procedimento descrito naquela seção (equação (4.21) até equação (4.25)), chegar à seguinte equação:

$$\frac{\Delta \mu_R}{R.T} = \ln \phi_R + 1 - \frac{V_R}{V_M} + \frac{V_R}{R.T} \cdot (\delta_R - \delta_M)^2 \quad (4.32)$$

Assumindo também que $\chi_R = V_R \cdot (\delta_R - \delta_M)^2 / R.T$:

$$\frac{\Delta \mu_R}{R.T} = \ln \phi_R + 1 - \frac{V_R}{V_M} + \chi_R \quad (4.33)$$

cuja expressão está mostrada no trabalho de Leontaritis[33].

Vale lembrar que na expressão (4.33):

ϕ_R representa a fração volumétrica das resinas na fase óleo

V_R representa o volume molar das resinas

V_M representa o volume molar da mistura

χ_R representa o parâmetro de interação de Flory-Huggins para as resinas

Modelo da Agregação Fractal

O modelo da agregação fractal para os asfaltenos procura descrever de maneira genérica o comportamento desses componentes no óleo. Esse modelo é mais abrangente do que os dois modelos anteriores, uma vez que a expressão obtida correlaciona a quantidade de orgânicos pesados que permanecem em solução com a adição de uma certa quantidade de um solvente qualquer[32].

Na representação da distribuição de tamanho de asfaltenos no sistema, a partir da teoria da agregação fractal, foi utilizada a lei de Korcak, na forma:

$$N(V > \xi) = F \cdot \xi^{(-\frac{D}{3})} \quad (4.34)$$

onde:

N é o número de partículas de asfaltenos cujo volume V excede determinado volume especificado ξ

ξ é o volume conhecido, por exemplo, o volume da molécula de solvente

D é uma dimensão fractal

F é um fator de normalização

O valor de D pode variar entre zero para sistemas muito diluídos até três para sistemas extremamente concentrados.

A equação (4.34) pode ser usada para gerar uma expressão para a quantidade total de hidrocarbonetos pesados em solução em um dado sistema sob estudo. A equação é escrita como:

$$m_T = \frac{F \cdot D \cdot \rho}{3 - D} \cdot v_M^{\frac{(3 - D)}{3}} \quad (4.35)$$

onde:

m_T é a razão entre a massa de asfaltenos, em gramas, que permanece em solução por moles de solvente usado

v_M representa o volume da maior partícula de asfalto em solução

ρ representa a massa específica média das partículas de asfaltenos

O volume v_M pode ainda ser escrito como:

$$v_M = K' \cdot L^{D^*} \quad (4.36)$$

onde:

K' é uma constante de proporcionalidade

L é o comprimento característico da molécula do solvente (assumido como sendo o maior diâmetro da molécula do solvente)

D^* é uma dimensão fractal correspondendo à irregularidade da superfície da maior partícula de asfalto em solução

O valor de D^* varia de 1 a 2 para superfícies lisas e 3 para superfícies muito irregulares.

Substituindo v_M na equação (4.35), têm-se que:

$$m_T = \frac{K.F.\rho}{3-D} \cdot L^{D^* \cdot \frac{(3-D)}{3}} \quad \text{onde} \quad K = (K')^{\frac{(3-D)}{3}} \quad (4.37)$$

Aplicando o logaritmo em ambos os lados da equação (4.37):

$$\log m_T = \log \frac{K.F.\rho}{3-D} + D^* \cdot \frac{(3-D)}{3} \cdot \log L \quad (4.38)$$

onde:

m_T é dado em gramas de asfalto que permanece em solução por moles de solvente usado

L é dado em nanômetro

Janardhan & Mansoori[22] utilizaram este modelo para o óleo de Brookhaven, utilizando diversos solventes. Para cada solvente utilizado, a diferentes volumes adicionados, eles determinaram a massa de asfalto que permanecia em solução. Dessa forma, eles obtiveram a seguinte equação:

$$\log m_T = 0.823 \cdot \log L + \lambda \quad (4.39)$$

$$\text{onde: } \lambda = 1.9156 - 0.999 \cdot \log(SC)$$

sendo:

λ o coeficiente linear da reta obtida ao se traçar o gráfico $\log m_T$ versus $\log L$,
adicionando um mesmo volume de diferentes solventes ao óleo estudado

SC a razão volume de solvente por grama de óleo

Com os dados obtidos para os óleos de CM-52 e MRL-03, pode-se achar equações semelhantes às equações (4.39) para representar esses óleos.

CAPÍTULO V

METODOLOGIA

Uma vez apresentadas as equações dos modelos a serem aplicadas para representar o comportamento dos asfaltenos nos óleos estudados, o objetivo aqui é definir quais parâmetros deverão ser determinados experimentalmente de forma a se poder modelar de maneira adequada o fenômeno descrito acima.

Especificados esses parâmetros, serão apresentadas técnicas experimentais que vão ser utilizadas, pelo menos a princípio, para a determinação desses parâmetros e feita uma análise crítica dos métodos utilizados para isso.

Modelo Termodinâmico-Molecular

A expressão matemática final que tenta representar o comportamento dos asfaltenos nos óleos, utilizando a modelagem termodinâmica-molecular, é dada pela equação (4.31) e é apresentada novamente, conforme a equação (5.1), para reforçar alguns pontos que deverão ser analisados.

A importância da equação (5.1) está no fato de que, conhecendo-se a quantidade máxima de asfalto que está presente em solução em um dado óleo é possível saber, para esse mesmo óleo em outras condições de pressão, temperatura e composição, se a precipitação de

asfaltenos poderá ocorrer ou não.

$$\phi_2^s = \exp\left(\frac{V_2}{V_M} \cdot \left[1 - \frac{V_M}{V_2} - \frac{V_M}{R \cdot T} \cdot (\delta_M - \delta_2)^2\right]\right) \quad (5.1)$$

Observando-se a equação (5.1) vê-se claramente que para se saber qual a quantidade de asfaltenos que está solúvel em uma solução, dada pela fração volumétrica dos asfaltenos na fase solvente (ϕ_2^s), é necessário o conhecimento prévio das seguintes variáveis:

- T ⇒ Temperatura da mistura
- δ_M ⇒ Parâmetro de solubilidade da mistura
- V_M ⇒ Volume molar da mistura
- δ_2 ⇒ Parâmetro de solubilidade dos asfaltenos
- PM_2 ⇒ Peso molecular dos asfaltenos
- V_2 ⇒ Volume molar dos asfaltenos

Conhecendo-se as variáveis listadas acima, pode-se então ter uma previsão sob a precipitação dos asfaltenos em óleos quando da depleção de um reservatório, na coluna de produção ou linhas de processo, ou quando se adicionar algum fluido no reservatório com o objetivo de se aumentar a recuperação do óleo existente.

A primeira meta a ser atingida nesta modelagem é, então, o conhecimento do valor dessas variáveis para sua aplicação na equação (5.1).

Determinação da Temperatura

Como os testes realizados utilizaram óleo de tanque, a temperatura de trabalho para a determinação das demais variáveis foi a temperatura ambiente.

Determinação do Parâmetro de Solubilidade da Mistura

Sabendo-se que o parâmetro de solubilidade é dado de forma genérica por:

$$\delta = \left(\frac{\Delta u^v}{V} \right)^{1/2} \quad (5.2)$$

onde:

Δu^v é a energia de vaporização isotérmica do estado de líquido saturado para o estado de gás ideal

V é o volume molar

Nota-se que para o cálculo do parâmetro de solubilidade da mistura exige-se o conhecimento prévio da energia de vaporização e do volume molar dessa mistura.

A energia de vaporização é calculada a partir das funções de partida da termodinâmica[43], utilizando, assim como para o cálculo do volume molar, uma equação de estado.

No **Apêndice C** são derivadas as expressões para a energia de vaporização utilizando-se as equações de estado de **Redlich-Kwong**, **Soave**, **Peng-Robinson** e **Benedict-Webb-Rubin**. Isto é feito porque deseja-se fazer uma comparação dentre as quatro utilizadas, que melhor calcula o parâmetro de solubilidade.

Como tanto no cálculo da energia de vaporização quanto no cálculo do volume se utiliza uma equação de estado, parece claro ser fundamental o conhecimento da composição da mistura estudada. Dessa forma, será utilizada a cromatografia gasosa para análise qualitativa e quantitativa do óleo a ser estudado.

Determinação do Volume Molar da Mistura

O volume molar da mistura será obtido utilizando uma equação de estado a partir dos dados fornecidos pela cromatografia a gás.

Determinação do Parâmetro de Solubilidade dos Asfaltenos

O parâmetro de solubilidade de um polímero, δ_p , não pode ser obtido através da medida de sua energia de vaporização uma vez que os polímeros se decompõem antes de se alcançar o estado de vaporização.

Uma forma alternativa de se determinar o parâmetro de solubilidade do polímero consiste em se usar um sistema ternário composto do polímero, um solvente para esse polímero e um não-solvente, sendo este um componente com peso molecular pequeno e que não solvata as moléculas do polímero.

O não-solvente deverá ter, aproximadamente, o mesmo tamanho molecular do solvente de forma que o número de coordenação de ambos pode ser tomado como idêntico.

Da teoria utilizada no modelo termodinâmico-molecular chegou-se à expressão para o parâmetro de interação de Flory-Huggins dada pela equação (5.3):

$$\chi_i = \frac{V_i}{R \cdot T} \cdot (\delta_i - \delta_j)^2 \quad (5.3)$$

Pode-se aplicar a equação (5.3) à uma mistura solvente/não-solvente mais polímero na seguinte forma:

$$\chi_M = \frac{V_M}{R.T} (\delta_M - \delta_P)^2 \quad (5.4)$$

onde:

$$V_M = x_S \cdot V_S + x_{NS} \cdot V_{NS}$$

e

$$\delta_M = \phi_S \cdot \delta_S + \phi_{NS} \cdot \delta_{NS}$$

sendo:

V o volume molar

δ o parâmetro de solubilidade

x a fração molar

ϕ a fração volumétrica

M refere-se à mistura solvente/não-solvente

S refere-se ao solvente

NS refere-se ao não-solvente

P refere-se ao polímero

Assumindo-se que no início da floculação do polímero o parâmetro de interação deva ser o mesmo independentemente do solvente escolhido[4], pode-se utilizar então dois não-solventes com parâmetros de solubilidade diferentes e conhecidos para se determinar o parâmetro de solubilidade do polímero.

Se a hipótese assumida acima for correta, deve-se obter então um único valor de δ_P para o polímero, independente da natureza do solvente e não-solvente. Como isto não é sempre verdade, faz-se um gráfico de δ_S , o parâmetro de solubilidade do solvente, versus δ_P , o parâmetro de solubilidade do polímero, obtido quando se utilizam diferentes solventes na titulação para um mesmo não-solvente. Usualmente, o desvio apresentado de um valor

constante para δ_p é pequeno e os pontos obtidos situam-se em uma linha reta.

Como nos casos dos óleos estudados o solvente corresponde ao óleo sem asfalto, não vai se modificar o tipo de solvente, mas somente os não-solventes a serem utilizados, de acordo com Bettelheim[4].

Dessa forma, utilizando, por exemplo, n-Heptano e Acetato de Etila como agentes floculantes (não-solventes), têm-se que, no início da floculação, a seguinte relação é válida:

$$\chi_{M_H} = \chi_{M_{AE}} \quad (5.5)$$

então:

$$\frac{V_{M_H}}{R.T} \cdot (\delta_{M_H} - \delta_p)^2 = \frac{V_{M_{AE}}}{R.T} \cdot (\delta_{M_{AE}} - \delta_p)^2 \quad (5.6)$$

Explicitando a equação (5.6) em função do parâmetro de solubilidade do polímero:

$$\delta_p = \frac{[\delta_{M_H} \cdot (V_{M_H})^{1/2} + \delta_{M_{AE}} \cdot (V_{M_{AE}})^{1/2}]}{[(V_{M_H})^{1/2} + (V_{M_{AE}})^{1/2}]} \quad (5.7)$$

Vale lembrar aqui que o polímero, no caso dos óleos estudados, refere-se aos asfaltenos.

De acordo com a equação (5.7) é possível então se calcular o parâmetro de solubilidade experimental dos asfaltenos bastando para isso o conhecimento dos parâmetros de solubilidade do n-Heptano e Acetato de Etila, além dos volumes molares do óleo sem asfalto, do n-Heptano e do Acetato de Etila, determinados no início da floculação dos asfaltenos. Vale ressaltar uma vez mais que assumiu-se, na derivação da equação (5.7), que

o parâmetro de interação é o mesmo independentemente do solvente escolhido.

O início da floculação dos asfaltenos será determinado experimentalmente utilizando-se quatro métodos, que são descritos resumidamente a seguir. O objetivo de se utilizar quatro métodos é o de se comparar os resultados experimentais obtidos por cada um deles.

1) Utilizando a norma ASTM D4740-87 - Teste do 'SPOT':

Utilizando-se diversas amostras de óleo diluídas a diferentes concentrações com o floculante, será observada a formação ou não de um círculo escuro devido aos asfaltenos ao se colocar uma gota da solução estudada em um papel de filtro especificado e com um procedimento experimental definido conforme a referida norma.

2) Utilizando a Microscopia Óptica:

As amostras de óleo diluídas a diferentes concentrações são deixadas em repouso por um período superior a 24h e após isso são analisadas no microscópio óptico para se observar o aparecimento de partículas de asfalto.

3) Utilizando a espectrofotometria[49]:

A amostra de óleo será continuamente diluída com o não-solvente. A mistura obtida é colocada sob fluxo através de um espectrofotômetro onde mede-se a intensidade da luz transmitida ou a intensidade da luz espalhada.

A partir da medida da transmitância ou absorbância é possível se medir o início da floculação dos asfaltenos.

4) Utilizando Medidas de Tensão Interfacial[29]:

Preparando-se diversas amostras de óleo diluídas a diferentes concentrações com o floculante, mede-se a tensão interfacial dessas diversas soluções contra a água. A determinação do início da floculação dos asfaltenos está associada à uma região de

instabilidade observada ao se plotar o gráfico de tensão interfacial versus % ponderal de n-Heptano na amostra de óleo. Esta instabilidade se deve à saída dos asfaltenos da interface óleo/água, manifestada por um aumento na tensão interfacial medida.

Determinação do Peso Molecular dos Asfaltenos

O peso molecular dos asfaltenos está incorporado à fração volumétrica desses componentes na fase solvente, dada na equação (5.1) por ϕ_2^s . Como a fórmula da fração volumétrica é dada por:

$$\phi_2^s = \frac{x_2 \cdot V_2}{V_M}$$

É necessário o conhecimento da fração molar para o cálculo de ϕ_2^s . Sendo a fração molar dos asfaltenos uma função do seu peso molecular, é evidente que essa propriedade deve ser determinada.

Para essa determinação será utilizada a osmometria de pressão de vapor onde através de medidas de diferença de potencial, devido à alterações na pressão de vapor do solvente e solução, pode-se correlacionar a razão diferença de potencial/concentração versus concentração de modo a se obter o peso molecular médio dos asfaltenos.

Determinação do Volume Molar dos Asfaltenos

O último parâmetro a ser determinado na equação (5.1) é o volume molar dos asfaltenos. Hirschberg et alli[18,19] citam que o volume molar desses componentes deve variar entre 1 e 10 m³/Kgmol conforme experimentos realizados. Para a determinação desse volume uma série de experimentos será realizada, utilizando a norma IP-143, de forma a se obter a

quantidade de asfalto precipitada quando se adiciona um volume conhecido de floculante.

Com esses resultados, pode-se através de um programa de regressão não-linear, ajustar os dados com o objetivo de se calcular o volume molar dos asfaltos.

Modelo Termodinâmico-Coloidal

Neste método a expressão derivada é dada por:

$$\frac{\Delta\mu_R}{R.T} = \ln\phi_R + 1 - \frac{V_R}{V_M} + \chi_R \quad (5.8)$$

$$\text{com } \chi_R = \frac{V_R}{R.T} \cdot (\delta_R - \delta_M)^2$$

Lembrando que esse modelo está baseado no potencial químico das resinas no início da floculação, chamado de ponto crítico, pode-se notar que é preciso se determinar qual o potencial químico das resinas neste ponto. Escrevendo a equação (5.8) para o ponto crítico, têm-se:

$$\left(\frac{\Delta\mu_R}{R.T}\right)_{\text{crit}} = \ln(\phi_R)_{\text{crit}} + 1 - \left(\frac{V_R}{V_M}\right)_{\text{crit}} + \chi_{R_{\text{crit}}} \quad (5.9)$$

Para determinar o potencial químico crítico, de acordo com a equação (5.9) é necessário se saber:

- T	⇒	Temperatura da mistura
- $(\phi_R)_{\text{Crit}}$	⇒	Fração volumétrica das resinas no início da flocação dos asfaltenos
- PM	⇒	Peso molecular das resinas
- $(V_M)_{\text{Crit}}$	⇒	Volume molar da mistura no início da flocação dos asfaltenos
- $(V_R)_{\text{Crit}}$	⇒	Volume molar das resinas no início da flocação dos asfaltenos
- $(\delta_M)_{\text{Crit}}$	⇒	Parâmetro de solubilidade da mistura no início da flocação dos asfaltenos
- δ_R	⇒	Parâmetro de solubilidade das resinas

Determinando-se as propriedades das resinas no ponto crítico pode-se calcular o potencial químico das mesmas nesse ponto e então compará-lo com o potencial químico em outro estado qualquer onde procura-se determinar a incidência da precipitação dos asfaltenos.

Determinação da Temperatura

Como o objetivo dos modelos apresentados engloba a previsão da flocação dos asfaltenos em condições de reservatório, Leontaritis[33] cita que a determinação do potencial químico no ponto crítico deve ser feita à temperatura de reservatório, utilizando óleo de tanque, para ser possível a comparação com os óleos de reservatório. Caso não seja possível a medição do início da flocação dos asfaltenos utilizando óleo de tanque à temperatura de reservatório, Leontaritis[33] recomenda a determinação do início da flocação em duas temperaturas diferentes para ser possível extrapolar o potencial químico nesse ponto para a temperatura de reservatório.

Neste trabalho, a determinação do início da flocação utilizará os dados obtidos para a aplicação do modelo termodinâmico-molecular, dessa forma a temperatura de trabalho

será a temperatura ambiente. Embora não permita a comparação com o óleo nas condições de reservatório, permitirá a comparação com esse óleo em condições de estocagem. Procedendo dessa maneira, pode-se então fazer uma avaliação do referido modelo.

Determinação da Fração Volumétrica das Resinas no Início da Floculação

Uma estimativa da fração volumétrica das resinas no ponto crítico pode ser dado utilizando um procedimento semelhante ao utilizado por Leontaritis[33].

Conforme a descrição do mecanismo feito no Capítulo III sobre o modelo, pode-se representar o processo de adsorção das resinas nas partículas de asfaltenos por uma reação como a mostrada pela equação (5.10):



No equilíbrio têm-se:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{x_{RA}}{x_A \cdot \phi_R} \quad (5.11)$$

onde:

k_1 é a constante de reação na ordem direta

k_{-1} é a constante de reação na ordem inversa

K é a constante de equilíbrio da reação

x_{RA} é a fração de lugares ocupados por resinas na superfície dos asfaltenos

x_A é a fração de vazio na superfície dos asfaltenos

ϕ_R é a fração volumétrica das resinas na fase solvente

A equação (5.11) pode ser escrita, sabendo-se que $x_{RA} = 1 - x_A$ por:

$$\phi_R = \frac{x_{RA}}{K \cdot (1 - x_{RA})} \quad (5.12)$$

ou ainda:

$$x_{RA} = \frac{K \cdot \phi_R}{(1 + K \cdot \phi_R)} \quad (5.13)$$

Sendo r definido como a razão em peso de resinas adsorvidas por peso de asfaltenos e sendo equivalente a $b \cdot x_{RA}$, então:

$$r = \frac{b \cdot K \cdot \phi_R}{(1 + K \cdot \phi_R)} \quad (5.14)$$

onde $b = r$ se $x_{RA} = 1$

Rearranjando a equação (5.14):

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{b} + \frac{1}{b \cdot K \cdot \phi_R} \quad (5.15)$$

O procedimento a ser seguido consiste então em se determinar o valor de K na equação (5.15) e traçar o gráfico de x_{RA} versus ϕ_R , que é a isoterma de Langmuir, utilizando a equação (5.13) para a determinação de $(\phi_R)_{crit}$ quando $x_{RA} \rightarrow 1$. Isto porque quando x_{RA} é

igual à unidade, fisicamente, significa dizer que existe uma camada única de resinas cobrindo toda a superfície dos asfaltenos, situação definida anteriormente como o início da floculação dos asfaltenos, também chamada de 'ponto crítico'.

Se valores experimentais de r e ϕ_R são disponíveis, pode-se traçar a curva de $1/r$ versus $1/\phi_R$ e utilizando a equação (5.15) determinar através do coeficiente angular $1/bK$ e através do coeficiente linear determinar o valor de $1/b$, podendo-se então conhecer o valor da constante de equilíbrio K .

Diante da falta de dados experimentais para a utilização do procedimento acima na determinação da constante de equilíbrio K , um procedimento alternativo será utilizado.

No ponto crítico têm-se que $r = b$. Como a análise dos asfaltenos dos óleos estudados mostraram que os mesmos são similares a outros de diferentes lugares, assumir-se-á para o valor de b o mesmo valor obtido por Leontaritis[33] ao traçar o gráfico de m versus %peso de asfalteno para um determinado óleo. O valor obtido foi $b = 2$, dessa forma a equação (5.15), fica:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2 \cdot K \cdot \phi_R} \quad (5.16)$$

Para determinar o valor da constante de equilíbrio K serão utilizados os resultados obtidos de dois experimentos.

No primeiro experimento será feito um fracionamento total do óleo utilizando a cromatografia líquida, método PLC-8 desenvolvido para a Petrobrás S/A, de modo a se ter a quantidade total de resinas inicialmente presente no óleo (Q_{Ri}). Embora, quimicamente falando, os asfaltenos obtidos por esse método sejam diferentes daqueles obtidos pelo IP-143, devendo por isso mascarar o resultado obtido para as resinas, será assumido que o valor obtido para as resinas por esse método é representativo da quantidade de resinas existentes no óleo.

No segundo experimento será feito um fracionamento simplificado, utilizando também a cromatografia líquida, dos maltenos obtidos após a separação dos asfaltenos no óleo.

Se obterá assim a quantidade de resinas que ficou em solução após a precipitação total dos asfaltenos (Q_{R0}).

De posse desses dois resultados é possível o conhecimento do valor da constante de equilíbrio K determinada a partir de uma situação definida do óleo.

$$r = \frac{\text{peso de resinas adsorvidas nos asfaltenos}}{\text{peso de asfaltenos}}$$

$$\text{ou ainda, } r = \frac{(Q_{Ri} - Q_{Rf})}{\text{peso de asfaltenos}}$$

A porcentagem em peso de asfalto na fase sólida será aquela correspondente à fração volumétrica de resinas na fase solvente quando da adição de 30 ml de solvente por grama de óleo. A fixação do valor de 30 ml de solvente por grama de óleo se deve ao fato de que na determinação da quantidade de resinas no óleo utilizou-se os maltenos obtidos pelo método IP-143, que estipula essa diluição para quantificar os asfaltenos.

Deverá ser determinado o peso molecular das resinas para a determinação da fração volumétrica desses componentes.

Definido o valor de K têm-se então, a fração volumétrica das resinas, no ponto crítico, para o óleo estudado.

Determinação do Peso Molecular das Resinas

O peso molecular das resinas será determinado da mesma forma que o peso molecular dos asfaltenos conforme descrito na apresentação das variáveis a serem determinadas no modelo termodinâmico-molecular, ou seja, utilizando a osmometria de pressão de vapor. Na falta de dado experimental pode-se assumir, para efeitos comparativos, que o peso molecular das resinas é aproximadamente igual ao peso molecular dos asfaltenos do

respectivo óleo.

Determinação do Volume Molar da Mistura no Início da Flocculação

Uma vez conhecida a distribuição dos componentes na mistura, através da cromatografia gasosa, pode-se, através de uma equação de estado, determinar o volume molar da mistura.

Como o volume molar da fase solvente V_S (fase óleo + não-solvente) precisa ser determinado para a sua utilização no cálculo do volume molar das resinas, utiliza-se aqui também uma equação de estado para cálculo do seu valor.

Determinação do Volume Molar das Resinas no Início da Flocculação

O volume molar das resinas será obtido a partir da seguinte relação:

$$V_M = \sum x_i \cdot V_i \quad \Leftrightarrow \quad V_M = x_S \cdot V_S + x_R \cdot V_R \quad (5.17)$$

onde:

V_M é o volume molar da mistura (óleo estudado + flocculante adicionado)

V_S é o volume molar da fase solvente (óleo + não-solvente)

V_R é o volume molar das resinas

x_S é a fração molar da fase solvente

x_R é a fração molar das resinas

Explicitando o valor de V_R na equação (5.17), têm-se:

$$V_R = \frac{V_M - x_S \cdot V_S}{x_R} \quad (5.18)$$

Na análise das variáveis da equação (5.18) que devem ser determinadas para se ter o valor de V_R , têm-se que o volume molar V_M e V_S serão obtidos de uma equação de estado conforme dito anteriormente. As frações molares das resinas e fase solvente podem ser determinadas uma vez que se conhece o peso molecular e a quantidade de componentes do óleo estudado. É óbvio então que o volume molar pode ser determinado sem maiores problemas.

Determinação Parâmetro de Solubilidade da Mistura no Início da Flocação

O parâmetro de solubilidade da mistura será facilmente calculado uma vez que se conhece a distribuição dos componentes do óleo. Conforme foi explicado na parte que trata da modelagem termodinâmica-molecular, pode-se calcular a energia de vaporização para a mistura a partir de uma equação de estado e extraindo-se a raiz quadrada da razão dada entre a energia de vaporização e o volume molar da mistura calculado anteriormente, acha-se o parâmetro de solubilidade da mistura.

Determinação do Parâmetro de Solubilidade das Resinas

Para cálculo do parâmetro de solubilidade das resinas se assumirá que a seguinte relação é válida:

$$\delta_M = \sum \phi_i \cdot \delta_i = \phi_S \cdot \delta_S + \phi_R \cdot \delta_R \quad (5.19)$$

onde:

δ_M é o parâmetro de solubilidade da mistura no início da floculação

δ_S é o parâmetro de solubilidade do solvente (óleo + não-solvente)

δ_R é o parâmetro de solubilidade das resinas

Explicitando o parâmetro de solubilidade das resinas na equação (5.19):

$$\delta_R = \frac{\delta_M - \phi_S \cdot \delta_S}{\phi_R} \quad (5.20)$$

Pode-se calcular δ_R uma vez que as demais variáveis são conhecidas, pois δ_M será calculado como mostrado em seção anterior e δ_S pode ser obtido, similarmente a δ_M , a partir de uma equação de estado como também foi demonstrado. As frações volumétricas são de fácil determinação uma vez que se conhece os volumes molares V_S , V_R e V_M , além das frações molares dos componentes em questão.

De posse de todos esses resultados pode-se então calcular o potencial químico das resinas, no ponto crítico, conforme a equação (5.9). Uma vez calculado esse potencial químico pode-se analisar o óleo estudado em outras condições e avaliar, através do potencial químico, se é possível a ocorrência da precipitação de asfalto.

Modelo da Agregação Fractal

No modelo desenvolvido utilizando a teoria da agregação fractal obtêm-se a seguinte expressão para relacionar a quantidade de asfaltos na solução com o tipo de

floculante utilizado:

$$\log m_T = \log \frac{K.F.\rho}{3-D} + D \cdot \frac{(3-D)}{3} \cdot \log L \quad (5.20)$$

Pode-se então determinar a quantidade de asfaltenos precipitados da solução após a adição de um mesmo volume de diferentes solventes de forma a ser possível a construção de um gráfico de $\log m_T$ versus $\log L$.

Se isto for feito para volumes variados de solvente, pode-se ter uma família de curvas onde pode-se determinar a intersecção dessas curvas com o eixo dos Y, representado por $\log m_T$, e então correlacionar essas intersecções com a razão volume de solvente por grama de óleo.

Se é assumido que a família de curvas, obtidas ao se plotar $\log m_T$ versus $\log L$, são paralelas então é possível se expressar a equação (5.20) na forma:

$$\log m_T = a \cdot \log L + \lambda \quad (5.21)$$

onde:

a é o coeficiente angular da família de retas

λ é o coeficiente linear de cada reta, dada em função do solvente adicionado ao óleo

A parte experimental a ser desenvolvida consiste então da determinação da quantidade de asfalteno que precipita de uma solução após a adição de volumes variados de diferentes solventes de forma a ser possível a determinação dos valores ou de uma expressão para a e λ na equação (5.21).

Os resultados obtidos na utilização dos modelos termodinâmico-coloidal e da agregação fractal estão apresentados no **Apêndice D**.

Avaliação dos Métodos Experimentais Utilizados

Cromatografia a Gás

A cromatografia a gás será utilizada para análise qualitativa e quantitativa do óleo a ser estudado.

Procura-se uma determinação do tipo abaixo:

CO₂, N₂, etc ...

C₁

C₂

.

.

.

C₂₀₊

onde na fração C₂₀₊ estão inclusos os asfaltenos e resinas.

Uma vez obtida a distribuição e quantificação, em massa, dos componentes de uma amostra, serão utilizadas as propriedades físicas generalizadas de cada fração (a partir da fração C₇ de modo a se ter a distribuição molar dos componentes do óleo. As propriedades físicas generalizadas são aquelas listadas por Whitson[59].

Uma das limitações do método utilizado neste trabalho está na resolução do aparelho, uma vez que o mesmo não consegue separar frações acima da fração C₁₉.

Conseguindo-se melhorar a resolução consegue-se, por conseguinte, uma melhor representação das propriedades do óleo estudado, levando à um aperfeiçoamento na

modelagem.

Teste do 'SPOT'

A grande vantagem de se utilizar este método para a determinação do início da floculação dos asfaltenos está na sua simplicidade e fácil execução, sendo necessário apenas papel de filtro, como especificado pela norma, além de uma estufa e amostras de óleo diluídas a diferentes concentrações com o floculante.

O teste do 'SPOT' está baseado no fato de que as partículas de asfaltenos floculados difundem-se mais vagarosamente do que o líquido ao seu redor quando a mistura é colocada em um papel de filtro. Quando os asfaltenos floculam, uma região escura é observada no papel de filtro.

Embora este método seja contestado quanto à sua validade, devido à dificuldade de se observar exatamente o início da aparição de um precipitado, ele pode ser utilizado como um método auxiliar na determinação da floculação dos asfaltenos.

Microscopia Óptica

A utilização de um microscópio óptico para a observação do início da floculação dos asfaltenos segue o mesmo procedimento que o teste do 'SPOT', com a diferença de que as soluções preparadas são colocadas em uma placa para observação no microscópio.

Espectrofotometria

A vantagem de se utilizar esse método em relação ao teste do SPOT e à microscopia óptica está na completa automação de todo o procedimento e conseqüentemente na economia de trabalho a ser realizado, além do tempo gasto nas experiências.

Testes realizados com óleos do Canadá[49] foram realizados em um tempo

relativamente curto (~ 30 min) em relação aos outros testes.

Algumas observações podem ser feitas em relação a esse método. A primeira delas é que, a depender da coloração do óleo, se faz necessário a diluição do mesmo com um solvente e sendo a quantidade de asfaltenos nesse óleo relativamente pequena, talvez não se consiga determinar o início da floculação por esse método. Uma outra questão a ser levada em consideração é o tempo de análise. Sabendo-se que a floculação dos asfaltenos é função do tempo, conforme observado experimentalmente, é fundamental um controle da vazão de solvente a ser adicionado ao óleo, pois uma adição muito rápida de solvente pode acarretar um valor maior de volume desse mesmo solvente necessário à floculação.

Tensão Interfacial

Esse método se caracteriza pela rapidez na sua execução e, a depender do aparelho utilizado, na completa automação das medidas efetuadas.

Semelhantemente ao teste do 'SPOT' e microscopia óptica, são preparadas diversas soluções do óleo com o floculante, onde são realizadas medidas de tensão interfacial entre a solução e a água.

Alguns cuidados a serem tomados referem-se à limpeza cuidadosa do anel ou placa, a depender do método utilizado na medição, que deve ser feita toda vez em que se for realizar uma medida e à presença de traços de contaminantes na fase orgânica, já que medidas de tensão interfacial são bastante influenciadas por esses componentes. Além disso, a qualidade da água deve ser especificada de modo a se evitar erro nas medições.

Uma observação a ser feita em relação à determinação do início da floculação dos asfaltenos por esse método é que, sendo essa determinação efetuada em relação à um comportamento esperado de uma curva às medidas efetuadas, elas não precisam ser absolutas, ou seja, podem ter um erro embutido nas mesmas, já que o importante é a determinação da oscilação observada na curva. Esse erro deve contudo estar presente em todas as análises efetuadas necessárias à construção da referida curva e deve se restringir a erros que não

influenciem a precipitação dos asfaltenos.

Osmometria de Pressão de Vapor

Dentre as mais diferentes técnicas para a determinação do peso molecular dos asfaltenos, a osmometria de pressão de vapor foi utilizada por ser a única disponível até o término das medidas experimentais.

Embora tenha restrições ao tipo de solvente utilizado, devido à associação dos asfaltenos, podendo levar a um peso molecular acima do correto, uma análise adequada dos valores obtidos é de grande importância para a utilização nos modelos.

Método IP-143

A utilização desse método tem como objetivo a determinação da quantidade de asfaltenos precipitada de uma solução quando da adição de determinado volume de solvente.

Cromatografia Líquida - Método PLC-08

O objetivo desse método é estimar a quantidade de resinas em determinado óleo. Embora estudos realizados[41] tenham mostrado que os asfaltenos obtidos pelo IP-143 seja quimicamente diferente dos asfaltenos obtidos pelo PLC-08, os dados obtidos podem ser utilizados, como uma medida qualitativa, no modelo termodinâmico-coloidal.

Cromatografia Líquida - Método S A R (Saturados, Aromáticos e Resinas)

Aqui, determina-se qual a quantidade de resinas restantes no óleo após a precipitação dos asfaltenos.

CAPÍTULO VI

MEDIDAS EXPERIMENTAIS

Conforme mostrado no Capítulo I, os testes iniciais, sobre a presença dos asfaltenos em óleos brasileiros e avaliações sobre a possível floculação dos asfaltenos, foram centrados nos campos de Camorim e Marlim. O primeiro devido à perda de produção relatada em decorrência, possivelmente, da precipitação de asfalto. O segundo, devido à sua importância no cenário brasileiro quanto à sua capacidade de óleo estocado e potencial de produção.

Dessa forma, a escolha de se trabalhar com óleos desses dois campos foi natural. Foram escolhidos dois poços para estudo, a saber:

▶ Campo de Camorim → óleo do poço CM-52

▶ Campo de Marlim → óleo do poço MRL-03

Neste capítulo é feita uma descrição dos procedimentos experimentais realizados e os resultados obtidos dos experimentos são apresentados de forma a possibilitar a modelagem do comportamento dos asfaltenos nos óleos.

Experimentos

Cromatografia a Gás

O objetivo desse método é o de se obter, conforme descrito anteriormente, a composição do óleo estudado para sua posterior utilização na modelagem.

A cromatografia gasosa consiste em se efetuar a separação dos componentes numa mistura, através da injeção de uma amostra em uma coluna cromatográfica, contendo uma fase estacionária, sendo essa amostra vaporizada de acordo com uma determinada taxa de aumento de temperatura e arrastada, com o auxílio de um gás (Hélio, Hidrogênio ou Argônio), através da fase estacionária. O grau de afinidade química entre a fração da amostra vaporizada e a fase estacionária determina o tempo de retenção dessa fração levando à sua separação. Através de um detector de ionização de chama ou condutividade térmica é possível se caracterizar essa fração e com o auxílio de um registrador torna-se possível quantificá-la.

Na determinação cromatográfica dos óleos estudados utilizou-se um cromatógrafo a gás com detector de ionização de chama de Hidrogênio, marca Perkin Elmer, modelo 990. A coluna cromatográfica, de 1m de comprimento por 1/8" de diâmetro interno, foi composta de 10% UCW 982 sobre chromosorb PAW 8-100 mesh.

A variação de temperatura do forno foi de -10 °C a 300 °C com uma taxa de aumento de 24 °C/min.

Por este experimento obteve-se a distribuição de componentes nos óleos e suas respectivas quantidades. Os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 6.1 e 6.2.

Tabela 6.1 - Distribuição Ponderal para o Óleo de MRL-03

Componente	% Massa
C3	1.109E-02
IC4	2.544E-02
IC5	0.124
NC5	0.213
C6	0.593
C7	1.488
NC7	0.229
C8	2.825
C9	2.653
C10	2.654
C11	1.594
C12	1.231
C13	1.636
C14	1.391
C15	1.750
C16	1.262
C17	1.053
C18	1.385
C19	0.831
C20+	77.0515

Tabela 6.2 - Distribuição Ponderal para o Óleo de CM-52

Componente	% Massa
NC4	5.679E-03
IC5	0.106
NC5	8.591E-02
C6	0.889
C7	1.657
NC7	1.383
C8	5.055
C9	3.285
C10	3.345
C11	1.997
C12	1.470
C13	1.864
C14	1.709
C15	2.124
C16	1.519
C17	1.727
C18	1.813
C19	1.997
C20+	67.9684

Destilação

O objetivo de se fazer uma destilação do óleo é o de se estimar o peso molecular e determinação da massa específica da fração pesada do óleo estudado, para ser possível se converter a porcentagem ponderal obtida da cromatografia gasosa em porcentagem molar e, ser possível também, a determinação das propriedades críticas da fração pesada, para sua utilização na equação de estado.

A determinação do peso molecular médio é feito através da medida da viscosidade do óleo a 310.93 K (37.38 °C) e 372 K (98.89 °C). Esta determinação só é aplicável a amostras com pesos moleculares situados na faixa de 250 a 700.

O aparelho utilizado nas medições foi um viscosímetro, marca ELCAR, modelo EL-BC/219/S/D e os resultados obtidos são apresentados para os dois óleos estudados:

MRL-03

TEMP: 313.15 K (40 °C)

TUBO: 6-1121

FATOR: 0.8774

VISC: 313.9 cSt (ou mm²/s)

TEMP: 323.15 K (50 °C)

TUBO: 5-K0192

FATOR: 0.2897

VISC: 165.2 cSt (ou mm²/s)

TEMP: 373.15 K (100 °C)

TUBO: 3-J271

FATOR: 0.0297

VISC: 21.78 cSt (ou mm²/s)

CM-52

TEMP: 313.15 K (40 °C)

TUBO: 4-J092

FATOR: 0.0822

VISC: 47.38 cSt (ou mm²/s)

TEMP: 323.15 K (50 °C)

TUBO: 4-J092

FATOR: 0.0822

VISC: 31.37 cSt (ou mm²/s)

TEMP: 373.15 K (100 °C)

TUBO: 2K0080

FATOR: 0.0092

VISC: 7.312 cSt (ou mm²/s)

Correlaciona-se a viscosidade do óleo a 310.93 K com uma função 'H' através de tabelas[55]. Essa função 'H' correlaciona a viscosidade cinemática do óleo com o seu peso molecular, sendo uma expressão em função da viscosidade cinemática. Com o valor de 'H' conhecido e a viscosidade a 372 K determinada, entra-se em um gráfico de 'H' versus peso molecular, relacionados através de linhas de viscosidade constante, determinando-se então o peso molecular correspondente àquela fração.

A determinação da massa específica da fração é feita com o auxílio de um densímetro.

Como a determinação do peso molecular médio e da densidade foram feitas para a fração C₁₀₊, de acordo com o apresentado nas Tabelas 6.3 e 6.4, deve-se calcular o peso molecular médio e a massa específica da fração C₇₊, que são os valores necessários à modelagem. Nas Tabelas 6.3 e 6.4 a fração C₁₀₊ corresponde ao resíduo do óleo após a

destilação do mesmo a 150 °C.

Tabela 6.3 - Resultados da destilação do óleo de MRL-03

	% Peso	% Vol.	Densidade
			20/4 °C
Carga	100.0	100.0	0.9343
PIE - 150 °C	3.9	4.8	0.7392
Res. 150 °C+	95.0	93.7	0.9477
Perdas	1.1	1.5	----

Peso Molecular Médio da fração C₁₀₊ (ASTM D-2502) : 596

Tabela 6.4 - Resultados da destilação do óleo de CM-52

	% Peso	% Vol.	Densidade
			20/4 °C
Carga	100.0	100.0	0.8824
PIE - 150 °C	10.8	13.1	0.7253
Res. 150 °C+	86.1	83.5	0.9087
Perdas	3.1	3.4	----

Peso Molecular Médio da fração C₁₀₊ (ASTM D-2502) : 472

Utilizando-se a conservação do número de moles para a fração C₇₊, têm-se:

$$n_{C7+} = n_{C7} + n_{C8} + \dots + n_{C10+} \quad (6.1)$$

ou em termos de massa:

$$\frac{m_{C7+}}{PM_{C7+}} = \frac{m_{C7}}{PM_{C7}} + \frac{m_{C8}}{PM_{C8}} + \dots + \frac{m_{C10+}}{PM_{C10+}} \quad (6.2)$$

onde:

m é a massa do componente especificado

PM é o peso molecular do componente especificado

Dividindo-se ambos os lados da equação (6.2) pela massa total m_T da amostra de óleo e trabalhando-se em porcentagem, chega-se a:

$$\frac{\% m_{C7+}}{PM_{C7+}} = \frac{\% m_{C7}}{PM_{C7}} + \frac{\% m_{C8}}{PM_{C8}} + \dots + \frac{\% m_{C10+}}{PM_{C10+}} \quad (6.3)$$

Levando à seguinte expressão:

$$\frac{\% m_{C7+}}{PM_{C7+}} = \sum_{i=C7}^{C10+} \frac{\% m_i}{PM_i} \quad (6.4)$$

Os pesos moleculares das frações de petróleo são obtidos de Katz e Firoozabadi[26]. Dessa forma é possível a obtenção do peso molecular da referida fração numa dada amostra de óleo.

Aplicando a equação (6.4) aos óleos de Marlim e Camorim obtêm-se, para os pesos moleculares da fração C_{7+} , os seguintes valores:

$$\triangleright \text{MRL-03} \quad \rightarrow \quad \text{PM}_{C_{7+}} = 449.53$$

$$\triangleright \text{CM-52} \quad \rightarrow \quad \text{PM}_{C_{7+}} = 339.31$$

Além dos pesos moleculares das frações C_{7+} dos óleos, foram determinados também os pesos moleculares dos óleos de MRL-03 e CM-52, utilizando-se a correlação (6.4), expandida para englobar toda a composição dos óleos. Os resultados obtidos foram:

$$\triangleright \text{MRL-03} \quad \rightarrow \quad \text{PM} = 429.55$$

$$\triangleright \text{CM-52} \quad \rightarrow \quad \text{PM} = 327.98$$

Com os dados do peso molecular da fração pesada é possível então se calcular a composição do óleo em porcentagem molar. Os resultados obtidos são:

Tabela 6.5 - Distribuição Molar para o Óleo de MRL-03

Componente	% Molar
C3	0.1289
IC4	0.1718
IC5	0.7302
NC5	1.2887
C6	3.0498
C7+	94.6306

Tabela 6.6 - Distribuição Molar para o Óleo de CM-52

Componente	% Molar
NC4	0.0328
IC5	0.4920
NC5	0.3936
C6	3.4765
C7+	95.6051

Na determinação da massa específica da fração C₇₊, a seguinte relação será utilizada[59]:

$$\rho_{C7+} = \frac{1}{x_{C7+} \cdot PM_{C7+}} \cdot \sum_{i=C7}^{C10+} x_i \cdot PM_i \cdot \rho_i \quad (6.5)$$

onde:

ρ é a massa específica

x_i é a fração molar do componente i

PM é o peso molecular

Utilizando-se a equação (6.5) para cálculo da massa específica da fração C₇₊, obtêm-se, para os óleos de Marlim e Camorim, os seguintes valores:

$$\triangleright \text{MRL-03} \quad \rightarrow \quad \rho_{C7+} = 933.8 \text{ Kg/m}^3 \text{ (0.9338 g/ml)}$$

$$\triangleright \text{CM-52} \quad \rightarrow \quad \rho_{C7+} = 860.7 \text{ Kg/m}^3 \text{ (0.8607 g/ml)}$$

Os pesos moleculares e massa específicas da fração C₆ necessários ao cálculo das

massas específicas da fração C_7 , dos óleos foram obtidos de Katz et alli[26].

Determinação do Início da Floculação dos Asfaltenos

Os experimentos efetuados para a determinação do início da floculação dos asfaltenos foram relacionados no capítulo anterior. A seguir, os três métodos utilizados para a determinação acima serão descritos e os resultados dos experimentos serão apresentados.

Teste do 'SPOT' - Norma ASTM D4740-87

Este teste consiste em se colocar uma gota de uma amostra de óleo pré-aquecida e homogeneizada em um papel cromatográfico ou papel equivalente. O papel é então colocado em uma estufa a 100°C onde, após 1 h, é removido e o 'SPOT' resultante formado é analisado quanto ao aparecimento de precipitado de acordo com a Tabela 6.7.

Tabela 6.7 - Descrição dos 'SPOTS' para Referência

Número da Referência	Características
1	'SPOT' homogêneo (sem formação de um anel interior).
2	Anel interno vagamente definido.
3	Anel interno bem definido, levemente mais escuro do que a parte anterior
4	Anel interno bem definido, mais espesso do que o anel obtido na Ref. 3 e mais escuro que a parte anterior.
5	Área sólida ou próxima da sólida no centro. A área central é muito mais escura que a parte anterior.

O procedimento acima é utilizado para identificar óleos que poderiam causar tamponamento de tubulações, formação de borras em tanques ou problemas de operações similares. Neste caso, o procedimento será utilizado para identificação do início da floculação dos asfaltenos. Na Figura 6.1 é apresentado um dos 'SPOTS' obtidos dos experimentos realizados para o óleo de CM-52.

Algumas observações devem ser feitas. A primeira delas é que sendo as amostras utilizadas fluidas e de fácil escoamento não foram pré-aquecidas, uma vez que o objetivo do pré-aquecimento é o de torná-las fluidas. A

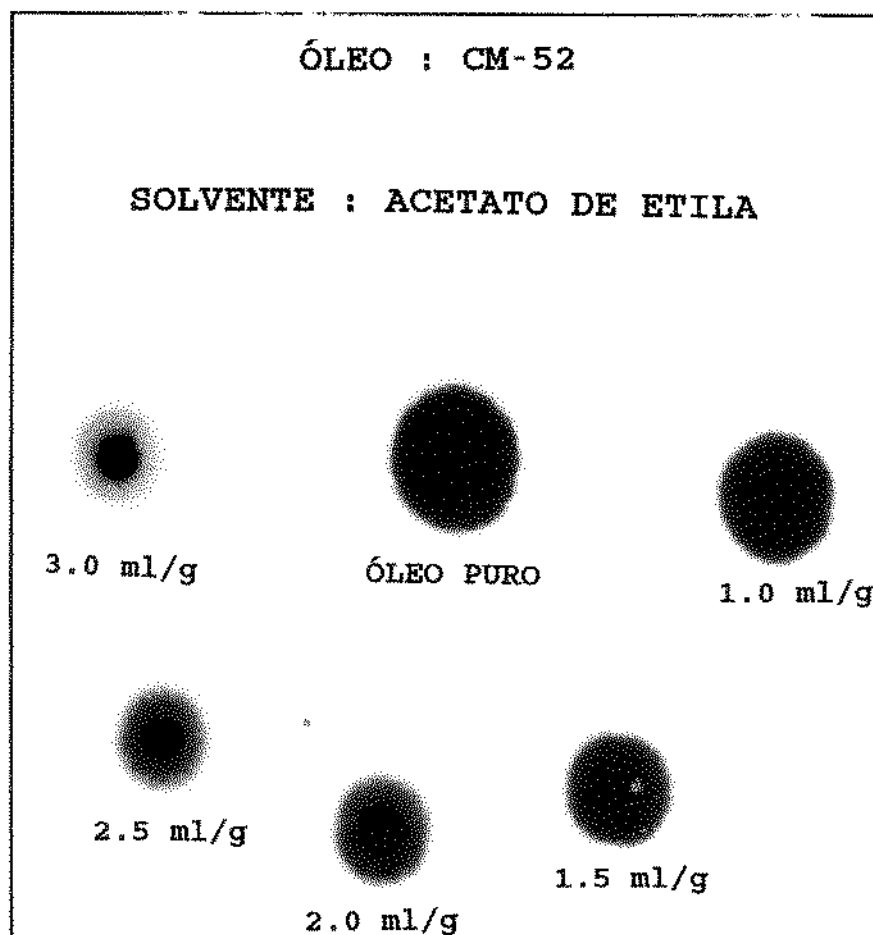


Figura 6.1 - 'Spot' obtido para o óleo de CM-52 utilizando Acetato de Etila como floculante.

segunda é que, embora os 'SPOTS' de referência tenham sido utilizados para comparação entre um 'SPOT' e outro, o que serviu para caracterizar o aparecimento de precipitado foi a observação visual do mesmo e não a classificação fornecida. Por fim, a terceira observação refere-se ao tipo de papel de filtro. Como o papel cromatográfico não estava facilmente disponível, foi utilizado papel de filtro Whatman n° 4, que mostrou ser satisfatório em testes

efetuados.

Em todos os casos, os testes foram realizados pelo menos duas vezes para dirimir qualquer dúvida quanto ao valor obtido. Tentou-se utilizar papel de filtro Whatman nº 42, mas os resultados obtidos não foram satisfatórios, já que os 'SPOTS' resultantes não apresentaram formação de anel mesmo a grandes dissoluções do óleo com o flocculante.

As Tabelas 6.8,6.9 e 6.10,6.11 apresentam, respectivamente, os testes efetuados com os óleos de Marlim e Camorim.

Tabela 6.8 - Teste do 'SPOT' para o óleo de MRL-03 utilizando n-Heptano como solvente

Amostra	Dissolução (ml/g)	Massa de óleo (g)	Volume de solvente (ml)	Nº da Referência		
				I	II	III
1	0.0	0.9981	--	1	1	1
2	2.0	1.0016	2.00	1	1	1
3	2.5	1.0034	2.51	1	1	--
4	2.6	1.0093	2.62	1	1	--
5	2.7	0.9972	2.69	1	1	--
6	2.8	1.0092	2.83	1	1	--
7	2.9	1.0210	2.99	1	1	--
8	3.0	0.8053	2.42	1	1	--
9	3.0	1.0145	3.04	2	2	2
10	4.0	1.0117	4.05	3	4	3
11	5.0	0.9937	4.97	5	5	5
12	6.0	0.9993	6.00	5	5	5

Tabela 6.9-Teste do 'SPOT' para o óleo de MRL-03 utilizando Acetato de Etila como solvente

Amostra	Dissolução (ml/g)	Massa de óleo (g)	Volume de solvente (ml)	N° da Referência		
				I	II	III
1	0.0	--*	--	1	1	1
2	1.2	0.9911	1.19	1	1	1
3	1.3	1.0020	1.30	1	1	1
4	1.4	1.0122	1.42	1	1	1
5	1.5	0.9974	1.50	1/2	1/2	1
6	1.5	1.0072	1.51	2	2	2
7	1.6	1.0000	1.60	2	2	2
8	1.7	1.0170	1.73	2	2	2
9	2.0	1.0116	2.02	1	2	2
10	2.5	1.0125	2.53	2	2	2
11	3.0	1.9916	5.98	2	2	2

* A massa da amostra não foi pesada

Tabela 6.10 - Teste do 'SPOT' para o óleo de CM-52 utilizando n-Heptano como solvente

Amostra	Dissolução (ml/g)	Massa de óleo (g)	Volume de solvente (ml)	Nº da Referência		
				I	II	III
1	0.0	1.0024	--	1	1	--
2	0.1	1.0071	0.10	1	1	--
3	0.2	0.9984	0.20	1	1	--
4	0.3	1.0062	0.30	1	1	--
5	0.5	1.0012	0.50	1	1	--
6	1.0	0.9984	1.00	1	1	--
7	1.0	0.9991	1.00	1	1	--
8	1.0	0.9993	1.00	1	1	1
9	1.5	0.9924	1.49	1	1	--
10	1.5	0.9958	1.49	1	1	--
11	1.5	1.0043	1.51	1	1	1
12	1.6	1.0039	1.61	1/2	1	--
13	1.8	1.0061	1.81	2	2	--
14	1.9	1.0073	1.91	2	1	--
15	2.0	0.9981	2.00	3	4	--
16	2.0	0.9971	1.99	2	1	--
17	2.0	1.0000	2.00	2	3	2
18	2.1	0.9916	2.08	3	4	2
19	2.2	0.9974	2.19	3	2	1
20	2.3	1.0045	2.31	3	4	3
21	2.4	0.9946	2.39	3	4	3
22	2.5	0.9943	2.49	5	5	--
23	2.5	1.0000	2.50	3	4	3
24	3.0	0.9990	3.00	5	5	--

Tabela 6.11 - Teste do 'SPOT' para o óleo de CM-52 utilizando Acetato de Etila como solvente

Amostra	Dissolução (ml/g)	Massa de óleo (g)	Volume de solvente (ml)	N° da Referência		
				I	II	III
1	0.0	--**	--	1	1	1
2	1.0	0.9991	1.00	1	1	--
3	1.5	0.9924	1.49	1	1	--
4	1.5	1.0001	1.50	1	1	1
5	1.6	1.0035	1.63	2	2	2
6	1.7	0.9930	1.69	2	2	2
7	1.8	1.0035	1.81	4	2	4
8	1.9	1.0088	1.92	2	2	5
9	2.0	0.9981	2.00	3	4	--
10	2.5	0.9943	2.49	5	5	--
11	3.0	0.9990	3.00	5	5	--

** A massa da amostra não foi pesada

A Tabela 6.12 apresenta os valores obtidos para o início da floculação dos asfaltenos utilizando-se o teste do 'SPOT', após a análise dos resultados obtidos.

Tabela 6.12 - Início da Floculação dos Asfaltenos pelo Teste do 'SPOT'

Óleo	Floculante	Início da Floculação (ml/g)
Camorim-52	n-Heptano	1.8
	Acetato de Etila	1.6
Marlim-03	n-Heptano	3.0
	Acetato de Etila	1.5

Microscopia Óptica

Será determinado o início da floculação dos asfaltenos utilizando-se um procedimento similar ao descrito por Hirschberg[18,19].

O teste é bastante simples e consiste na dissolução de diferentes amostras de um mesmo óleo a diferentes concentrações. As amostras, assim preparadas, são então colocadas em uma placa para observação visual em um microscópio óptico com aumento de 100X.

Embora o microscópio utilizado possibilitasse um aumento de 100X, o máximo aumento utilizado foi o de 20X, uma vez que essa magnitude de aumento (em alguns casos foi utilizado um aumento de 5X e 10X) possibilitou a visualização do aparecimento dos asfaltenos nos óleos estudados.

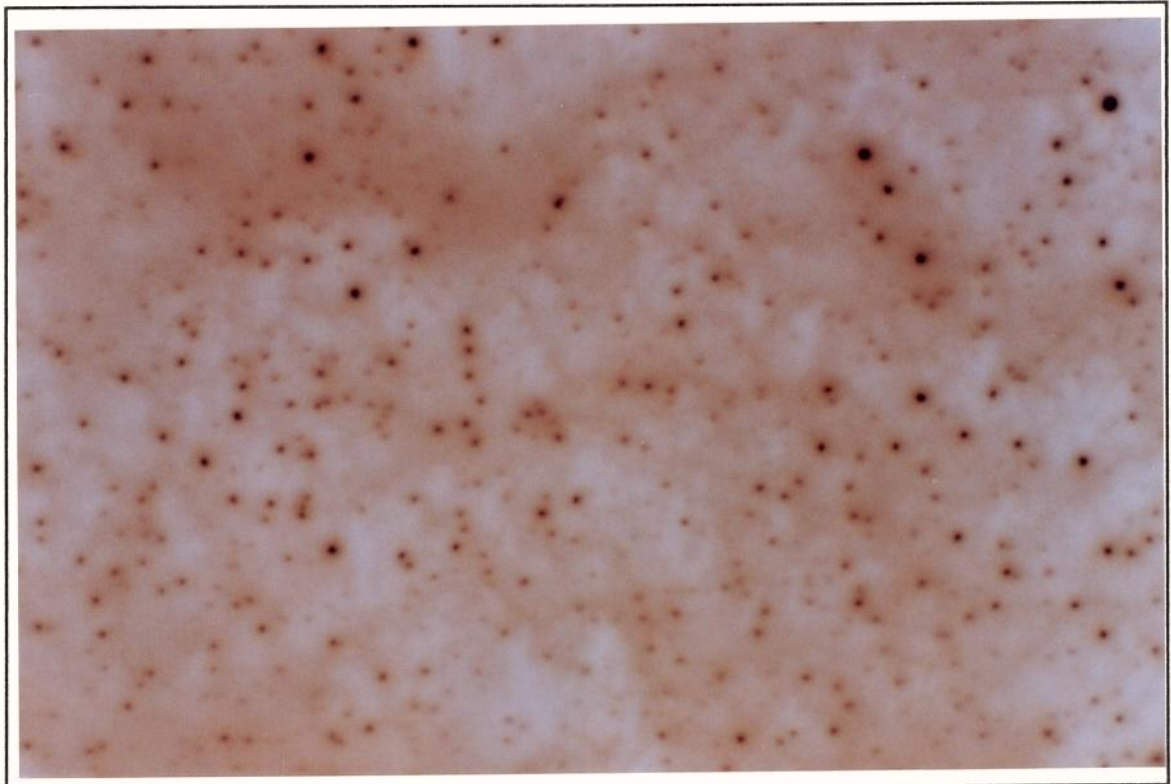


Figura 6.2 - Asfalteno do óleo de CM-52 obtido após adição de 5 ml de solvente / g de óleo. Aumento de 5X

Na Figura 6.2 pode-se observar a presença dos asfaltenos no óleo de CM-52 após

a adição de 5 ml/g de n-Heptano ao óleo. A fotografia, obtida através do microscópio, está aumentada de 5X. No **Apêndice E** são apresentadas as sequências de fotos tiradas dos óleos de MRL-03 e CM-52 a diferentes diluições utilizando o n-Heptano e Acetato de Etila como solventes.

Foram utilizados óleos de tanque para a realização desses testes, conforme dito anteriormente, sendo que esses óleos não passaram por nenhum processo de filtração, e foram utilizados da maneira como foram recebidos.

As Tabelas 6.13,6.14 e 6.15,6.16 apresentam, respectivamente, os testes efetuados com os óleos de Marlim e Camorim utilizando a microscopia óptica. Nessas tabelas é indicado o aparecimento das partículas de asfaltenos nos óleos estudados.

Tabela 6.13 - Asfaltenos no óleo de MRL-03 utilizando n- Heptano como solvente

Amostras	Dissolução (ml/g)	Massa de óleo (g)	Volume de solvente (ml)	Observação da presença de asfaltenos no óleo
1	0.0	--*	--	Não
2	2.7	1.0541	2.85	Não
3	2.8	1.0258	2.87	Não
4	2.9	1.0139	2.94	Sim
5	3.0	0.9996	3.00	Sim
6	6.0	0.9996	6.00	Sim

* A massa da amostra não foi pesada

Tabela 6.14 - Asfaltenos no óleo de MRL-03 utilizando Acetato de Etila como solvente

Amostras	Dissolução (ml/g)	Massa de óleo (g)	Volume de solvente (ml)	Observação da presença de asfaltenos no óleo
1	0.0	--**	--	Não
2	1.2	0.9911	1.19	Não
3	1.3	1.0020	1.30	Não
4	1.4	1.0122	1.42	Sim
5	1.5	0.9974	1.50	Sim
6	1.6	1.0000	1.60	Sim

** A massa da amostra não foi pesada

Tabela 6.15 - Asfaltenos no óleo de CM-52 utilizando n- Heptano como solvente

Amostras	Dissolução (ml/g)	Massa de óleo (g)	Volume de solvente (ml)	Observação da presença de asfaltenos no óleo
1	0.0	--*	--	Não
2	1.0	0.9994	1.00	Não
3	1.2	1.0083	1.21	Não
4	1.3	1.0086	1.31	Não
5	1.4	1.0022	1.40	Sim
6	1.4	1.0171	1.63	Sim
7	1.5	0.9914	1.49	Sim
9	3.0	1.0018	3.01	Sim
10	5.0	1.0003	5.00	Sim

* A massa da amostra não foi pesada

Tabela 6.16 - Asfaltenos no óleo de CM-52 utilizando Acetato de Etila como solvente

Amostras	Dissolução (ml/g)	Massa de óleo (g)	Volume de solvente (ml)	Observação da presença de asfaltenos no óleo
1	0.0	--**	--	Não
2	0.1	1.0015	0.10	Não
3	0.5	1.0021	0.50	Não
4	0.7	0.9936	0.70	Não
5	1.0	1.0388	1.04	Não
6	1.3	0.9966	1.29	Não
7	1.3	1.0000	1.31	Não
9	1.4	1.0014	1.40	Não
10	1.5	1.0510	1.58	Sim
11	1.6	1.0964	1.75	Sim
12	3.0	1.0051	3.02	Sim

** A massa da amostra não foi pesada

Analisando os dados anteriores pode-se ver que dissoluções dos óleos nas quais foi observada a presença de asfaltenos. Os valores obtidos são dados na Tabela 6.17.

Tabela 6.17 - Início da Floculação dos Asfaltenos Utilizando a Microscopia Óptica

Óleo	Floculante	Início da Floculação (ml/g)
Camorim-52	n-Heptano	1.4
	Acetato de Etila	1.5
Marlim-03	n-Heptano	2.9
	Acetato de Etila	1.4

Espectrofotometria

A determinação do início da floculação dos asfaltenos, através da espectrofotometria, consiste na titulação de uma amostra com determinado solvente, onde a absorbância ou transmitância da solução é monitorada continuamente.

Uma quantidade conhecida da amostra, pura ou numa solução com Tolueno (ou solvente equivalente), é colocada para fluir, utilizando uma bomba peristáltica (ou equipamento semelhante), através de um pequeno sistema de dutos, passando por um espectrofotômetro.

A aparelhagem inicial utilizada consistiu de um espectrofotômetro UV/VIS, fornecido pela Varian, modelo 634-S, uma bomba peristáltica, fornecida pela Micronal, uma bureta e um béquer, conforme mostrado na Figura 6.3.

Posteriormente, após testes preliminares, constatou-se que o material da tubulação da bomba peristáltica (TYGON) não era resistente ao Tolueno, solvente adicionado aos óleos necessário devido à coloração dos mesmos, sendo a mesma trocada então por um 'vaso coletor', que consiste em um béquer no qual se transporta um fluido de um local para outro através da força centrífuga criada com o auxílio da rotação do líquido contido no recipiente.

Medindo-se, por exemplo, a absorbância no aparelho têm-se, à medida em que o solvente é adicionado à solução, uma diminuição na absorbância devido à diluição da amostra, até o início da floculação. Nesse ponto é observado um aumento na absorbância (na verdade uma diminuição na transmitância) devido ao espalhamento da luz causado pelas partículas de asfaltenos presentes no meio. Um gráfico de absorbância versus volume de solvente, semelhante ao da Figura 6.4, deve indicar o início da floculação, que corresponde a um mínimo nessa curva.

Nas medições espectrofotométricas deve-se colocar na cubeta de referência uma solução padrão, que no caso deveria ser o óleo puro. Como os óleos estudados eram muito escuros, utilizou-se como branco na cubeta de referência Tolueno P.A. e não a amostra de óleo sem solvente, uma vez que não se conseguia leitura no equipamento mesmo a grandes

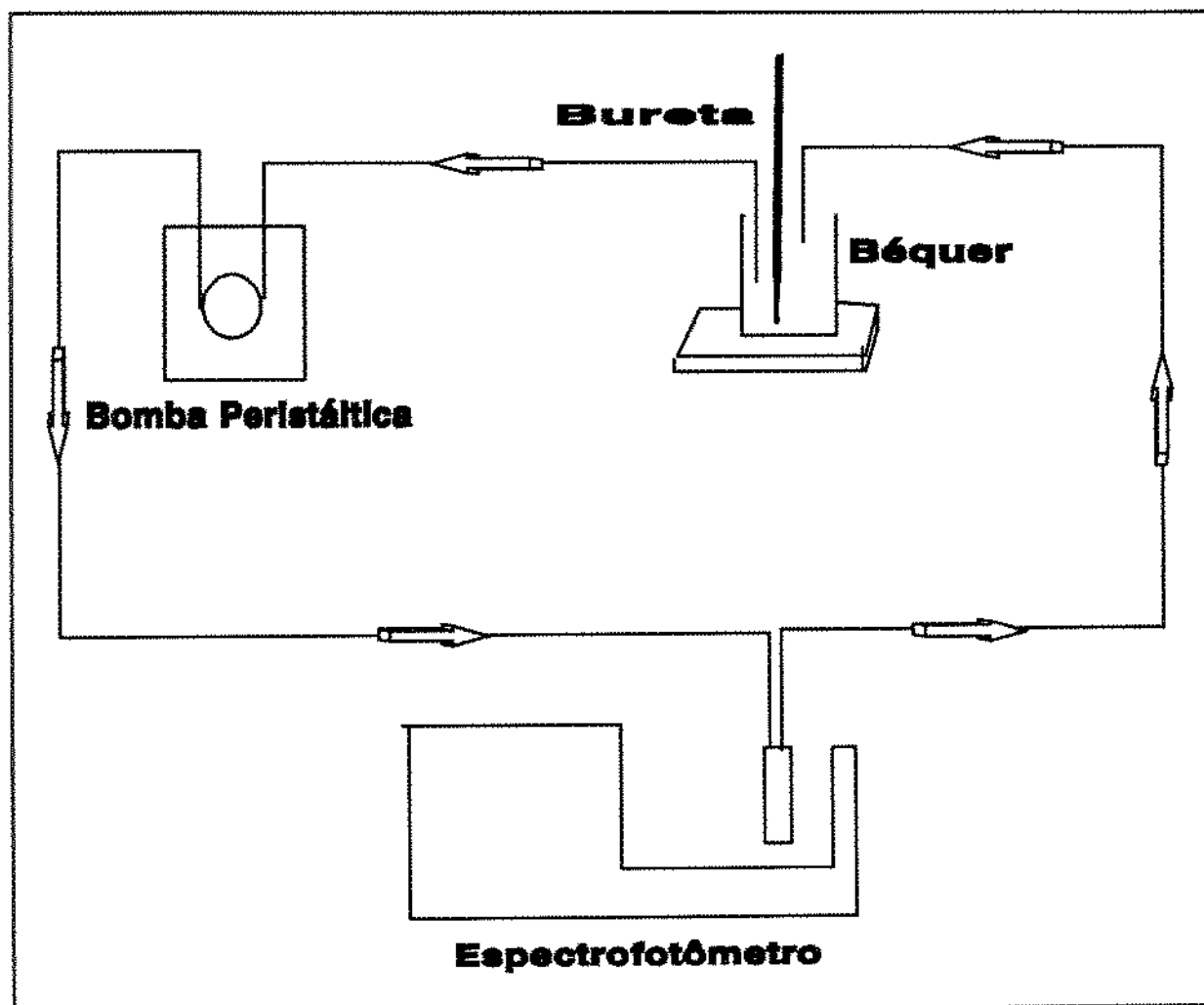


Figura 6.3 - Diagrama esquemático do sistema de determinação do início da floculação dos asfaltenos.

diluições desses óleos com Tolueno na cubeta de referência.

Um outro fator limitante causado pela coloração do óleo foi a necessidade de se pré-diluir os óleos estudados com Tolueno antes da adição de floculante para que o aparelho registrasse alguma leitura. A dissolução obtida, utilizando Tolueno P.A. na cubeta de referência, para um comprimento de onda de 890 nm[49] durante o experimento, foi de 35 ml de Tolueno por grama de óleo.

O primeiro teste efetuado visando a observação da variação da absorbância como descrito anteriormente, utilizou 5.4765 g de óleo do poço MRL-03 para um volume de 200 ml de Tolueno, obtendo-se assim uma diluição de 36.5 ml/g.

As leituras da absorbância, após adição de determinado volume de floculante, eram

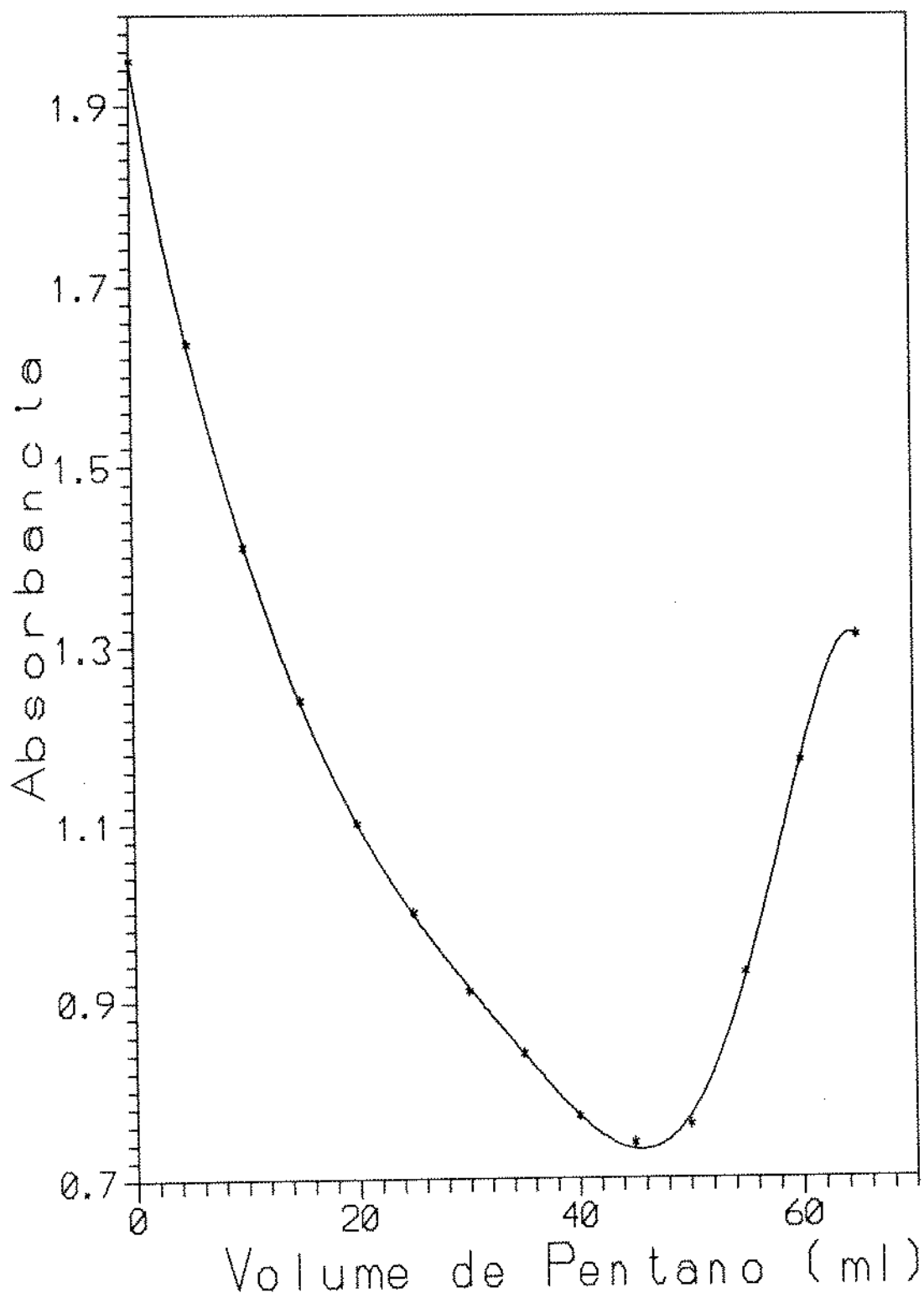


Figura 6.4 - Determinação do início da floculação dos asfaltenos. Obtido da ref. 49

efetuadas após estabilização do valor registrado no aparelho, o que ocorria após um tempo aproximado de 15 min. O teste foi interrompido quando o volume de n-Heptano adicionado atingiu o limite de volume do vaso coletor.

Na Figura 6.5 é apresentada a curva obtida do teste efetuado. Conforme pode ser observado não foi registrado aumento de absorbância. Ao final do teste observou-se partículas de asfaltenos em suspensão na solução, indicando que a floculação dos asfaltenos já havia ocorrido.

Teste adicionais foram efetuados, colocando-se diversas soluções do óleo previamente definidas em provetas, onde se substituiu parte do Tolueno adicionado ao óleo por n-Heptano. Variou-se a proporção n-Heptano/Tolueno de 0 a 100% sem contudo obter bons resultados. Estes testes mostraram no entanto que à medida em que a quantidade de Tolueno aumenta, os asfaltenos precipitados ficam mais dispersos, permanecendo mais tempo em suspensão, não depositando facilmente. Foi observado também que a quantidade de asfaltenos precipitado diminuía à medida em que se aumentava o volume de Tolueno adicionado ao óleo, o que era de se esperar. A quantidade observada de asfaltenos precipitados foi tomada a partir do fundo da proveta (observação visual).

Alguns fatores podem ser apontados como possíveis responsáveis pelo insucesso do método. Sendo o óleo muito mais escuro e a porcentagem em peso de asfaltenos, determinada pelo método IP-143, de 2.5%, talvez a diluição da amostra, necessária para leitura no aparelho, tenha sido suficiente para ocasionar uma diminuição significativa na absorbância lida, ou seja, a diluição do óleo suplantou o efeito causado pela precipitação dos asfaltenos.

Tensão Interfacial

Devido ao caráter polar dos asfaltenos, como consequência um atividade superficial marcante, similar à apresentada pelos surfactantes, é possível se determinar o início da floculação dos asfaltenos.

A região associada à floculação dos asfaltenos, observada ao se plotar um gráfico

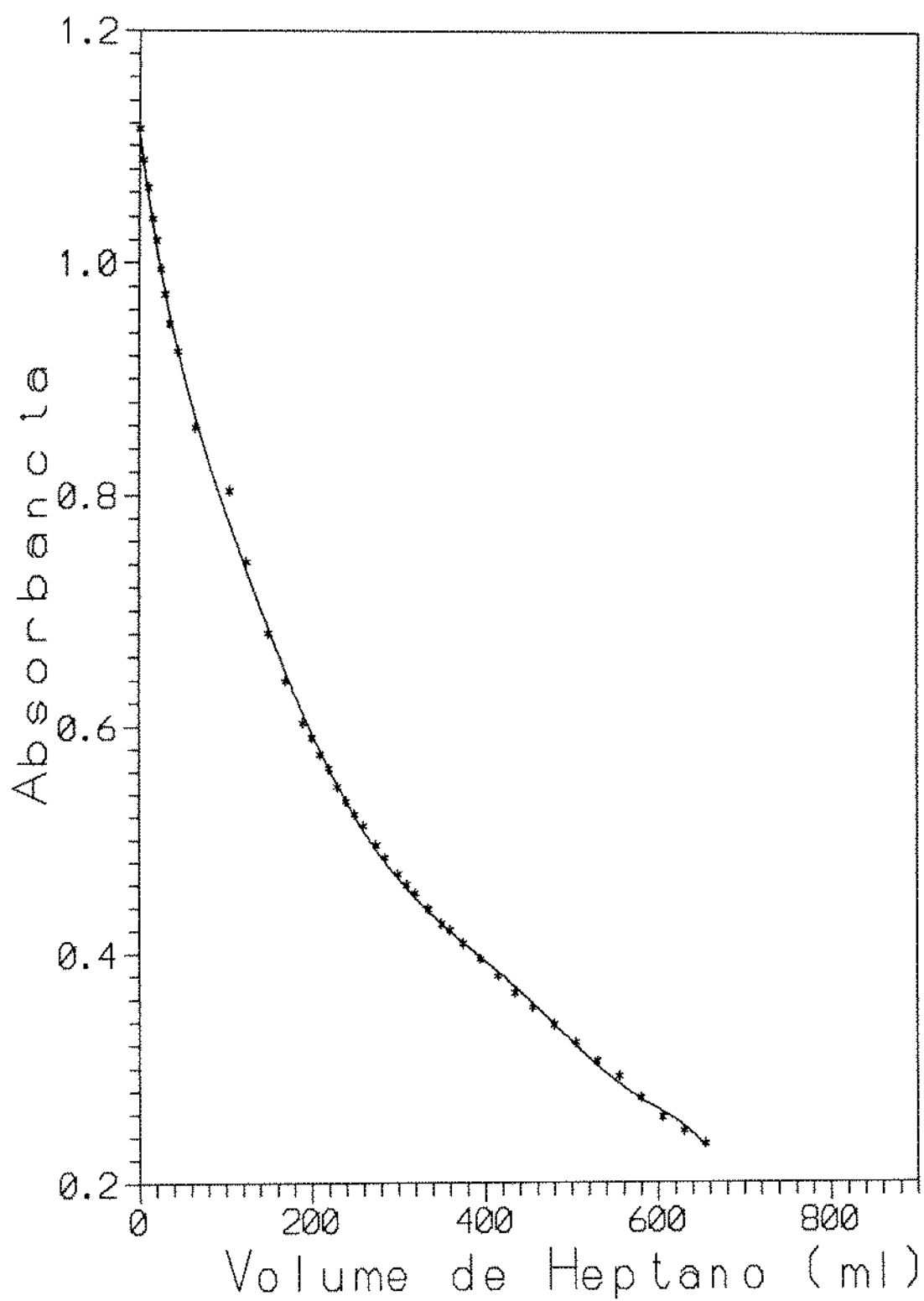


Figura 6.5 - Determinação experimental do início da floculação dos asfaltenos.

de tensão versus % ponderal de n-Heptano, refere-se à uma região de instabilidade nas medidas de tensão interfacial[29], conforme indicado na Figura 6.6, podendo ser então relacionada ao início da flocculação desses componentes. Na referida figura, o início da flocculação está assinalado pela linha tracejada vertical.

Para as medidas de tensão efetuadas neste trabalho foi utilizado um tensiômetro automatizado (Processor Tensiometer K.12, Vers. 3.1), fornecido pela Krüss, onde as medidas foram realizadas empregando-se o método do anel de Du Nouy. Todas as medidas foram efetuadas à uma temperatura em torno de 25 °C (23.6 a 26.7 °C) e os valores obtidos de tensão foram corrigidos de acordo com a equação proposta por Zuidema e Waters[60]. A velocidade do anel foi fixada em 4mm/min.

Medidas iniciais foram realizadas, utilizando-se água destilada e n-Heptano (fornecido pela ECIBRA Reagentes Anlíticos), com o objetivo de verificar se o aparelho estava fazendo uma leitura correta. Os dados obtidos são apresentados na Tabela 6.18.

Tabela 6.18 - Medidas de Tensão Interfacial n-Heptano/Água e Tensão Superficial a 25°C; 1 atm

Fluido	Valores Medidos		Literatura		Erro Relativo (%)	
	Tensão Superficial (mN/m)	Tensão Interfacial (mN/m)	Tensão Superficial [23] (mN/m)	Tensão Interfacial [3,13] (mN/m)		
Água destilada	74.22	--	71.97	--	3.0	--
n-Heptano	21.77	35.36	19.65	50.77	11.0	30.0

Como o erro relativo da tensão interfacial foi considerado grande e o valor obtido sendo menor que o da literatura, procurou-se detectar as causas dessa ocorrência e eliminá-las. Sabendo-se que a velocidade com que o anel é puxado para a interface pode ser determinante no valor obtido para a tensão interfacial, variou-se a velocidade de 100% (4mm/min) até 20% (0.8mm/s), mas os resultados obtidos não apresentaram oscilações significativas com relação

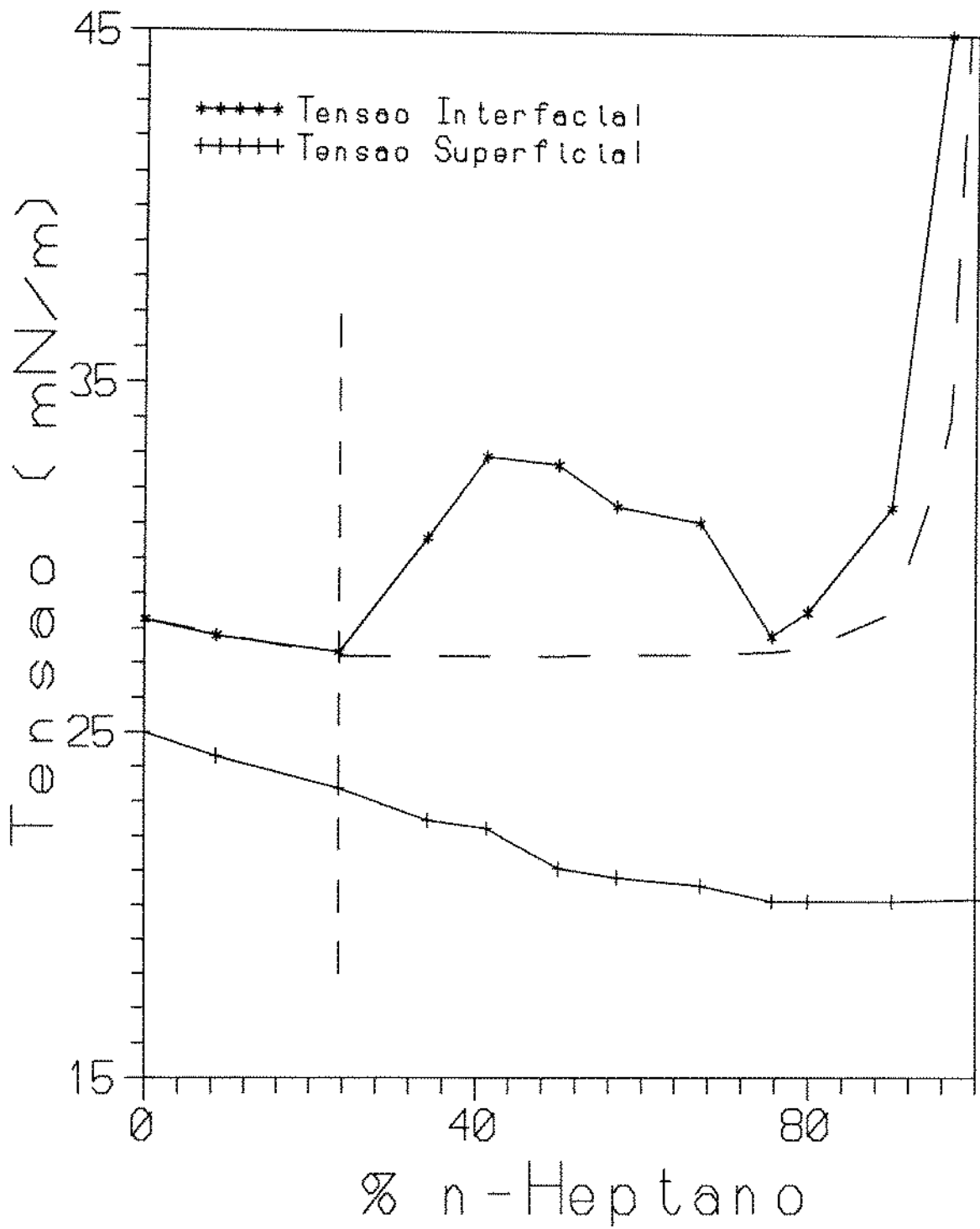


Figura 6.6 - Variação da Tensão Interfacial (contra água) e Superficial para um dado óleo. Obtida da ref. 29.

à essa variável.

A etapa seguinte foi a de se substituir a água destilada por água de torneira, para tentar detectar a influência da água nas medidas, uma vez que a qualidade da água influencia nas medidas de tensão. Os dados de tensão superficial não apresentaram variação significativa (74.75 mN/m - 25°C), o mesmo ocorrendo para a tensão interfacial quando se utilizou água de torneira/n-Heptano (36.83 mN/m -25°C).

Em vista desses resultados, substituiu-se a água destilada por água bi-destilada e deionizada, que embora não tenha apresentado resultados expressivos (tensão superficial de 78.93 mN/m - 25°C e tensão interfacial de 36.67 mN/m - 25°C), aumentando inclusive o erro relativo da medida de tensão interfacial, foi mantida até o final dos trabalhos, uma vez que a qualidade da água é importante[29].

Diante dos insucessos ocasionados pela mudança na qualidade da água, foi considerado que a variável responsável pelas baixas medidas de tensão interfacial era a qualidade (pureza) da fase orgânica. Ao se realizar um teste com n-Heptano P.A., fornecido pela RioLab, constatou-se que o problema era realmente ocasionado pela qualidade da fase orgânica, pois as medidas de tensão interfacial água/n-Heptano apresentaram valores de 44.78 mN/m a 23°C.

Em vista desse fato, substituiu-se o n-Heptano até então utilizado por outro fornecido pela Merck (n-Heptano, puríssimo), onde se determinou um valor de tensão interfacial água(bi-destilada e deionizada)/n-Heptano(puríssimo) de 59.23mN/m a 25 °C.

Como a determinação do início da floculação dos asfaltenos independe de valores absolutos de tensão interfacial mas somente de valores relativos, o valor obtido de 59.23 mN/m para a tensão entre a água/n-Heptano foi considerado satisfatório.

Esse valor, embora apresente um erro relativo ainda grande (17% a maior), é mais adequado às necessidades deste trabalho, já que permitirá uma melhor resolução do gráfico a ser obtido.

As medidas efetuadas com os óleos de MRL-03 e CM-52 são apresentadas nas Tabelas 6.19 e 6.20, utilizando-se, conforme dito anteriormente, água bi-destilada e deionizada

além do n-Heptano puríssimo fornecido pela Merck.

Tabela 6.19 - Medidas de Tensão Interfacial Água/Óleo de MRL-03 a diferentes dissoluções com as respectivas medidas de Tensão Superficial a 25 °C;1 atm

% Ponderal de n-Heptano na amostra de óleo	Massa de óleo (g)	Volume de n-Heptano (ml)	Tensão Superficial (mN/m)	Tensão Interfacial (mN/m)
0.0	25.0117	---	31.16	35.73
8.5	25.0193	2.50	29.94	---
15.7	19.9951	4.00	27.94	32.62
21.9	20.0012	6.02	26.40	32.16
31.8	19.9985	10.00	24.55	30.86
42.8	15.0053	12.00	23.21	29.41
48.3	13.0062	13.01	23.47	29.63
58.3	10.0014	15.00	22.89	28.94
65.1	8.0149	16.03	22.09	28.20
70.0	8.0114	20.03	22.20	27.92
71.6	8.0058	21.61	22.35	27.52
72.3	7.0104	19.63	22.20	27.82
73.0	6.9941	20.28	22.15	28.13
73.7	6.9989	21.00	22.14	28.31
74.9	6.0055	19.22	22.06	27.96
76.0	5.9960	20.39	22.03	27.40
77.1	6.0101	21.64	21.97	27.60
78.9	5.0110	20.04	21.91	27.75
100.0	---	---	20.55	59.23

Tabela 6.20 - Medidas de Tensão Interfacial Água/Óleo de CM-52 a diferentes dissoluções com as respectivas medidas de Tensão Superficial a 25 °C;1 atm

% Ponderal de n-Heptano na amostra de óleo	Massa de óleo (g)	Volume de n-Heptano (ml)	Tensão Superficial (mN/m)	Tensão Interfacial (mN/m)
0.0	25.0014	---	29.48	35.35
12.3	19.9992	4.00	26.92	33.66
14.5	20.0543	5.01	26.51	34.00
19.4	17.9961	6.30	25.78	32.85
25.3	16.0003	8.00	25.20	33.05
29.1	14.9940	9.00	24.79	32.64
35.6	15.0012	12.00	24.21	32.31
40.6	13.0088	13.01	23.57	28.66
45.0	12.0018	14.40	23.29	31.77
47.0	10.9982	14.30	23.04	31.65
48.9	9.9986	14.00	23.05	31.79
50.6	10.0160	15.02	22.82	31.88
52.2	10.0837	16.13	22.83	31.11
57.7	8.0129	16.03	22.42	31.14
63.0	8.0002	20.00	22.28	31.33
73.2	4.9998	20.00	21.89	---
77.3	3.9972	20.00	21.76	31.28
80.4	3.5006	21.00	21.62	31.47
100.0	---	---	20.55	59.23

Os gráficos obtidos ao se plotar as medidas de tensão versus % peso de n-Heptano são dados nas Figuras 6.7 e 6.8.

Conforme pode ser observado, a determinação do início da floculação nos dois gráficos, assinalada pelas retas verticais tracejadas, não é fácil de ser visualizado para os dois óleos estudados. Os valores obtidos referentes a esse início foram tomados das Tabelas 6.19 e 6.20. Nessas tabelas é fácil se notar que, de maneira geral, há um decréscimo da tensão interfacial, até o início da floculação dos asfaltenos, quando então pode-se observar um aumento no valor medido de tensão interfacial, seguido de um período oscilatório e após esse, um acréscimo no valor das medidas efetuadas.

Da análise dessas tabelas pode-se atribuir, para o óleo de MRL-03, um valor de 71.6 % em peso de n-Heptano para o início da floculação dos asfaltenos, valor esse correspondente a uma dissolução de 2.7 ml de n-Heptano por grama de óleo.

Já para o óleo de CM-52, o valor atribuído ao início da floculação dos asfaltenos é de 47.0 % em peso de n-Heptano, correspondente a uma dissolução de 1.3 ml de n-Heptano por grama de óleo.

Pode-se observar, através da análise da Tabela 6.12 e 6.17, que para ambos os óleos os valores determinados para o início da floculação, utilizando medidas de tensão interfacial, foram menores que os obtidos pelo teste do 'SPOT' ou microscopia óptica, indicando uma resolução melhor ao se utilizar aquele método como parâmetro de determinação do início da floculação.

A Tabela 6.21 reapresenta os valores obtidos acima para o início da floculação dos asfaltenos dos óleos de MRL-03 e CM-52, através das medidas de tensão interfacial, quando se utiliza n-Heptano como solvente.

Tabela 6.21 - Início da Floculação dos Asfaltenos Utilizando-se Medidas de Tensão Interfacial

Óleo	Floculante	Início da Floculação (ml/g)
Camorim-52	n-Heptano	1.3
Marlim-03		2.7

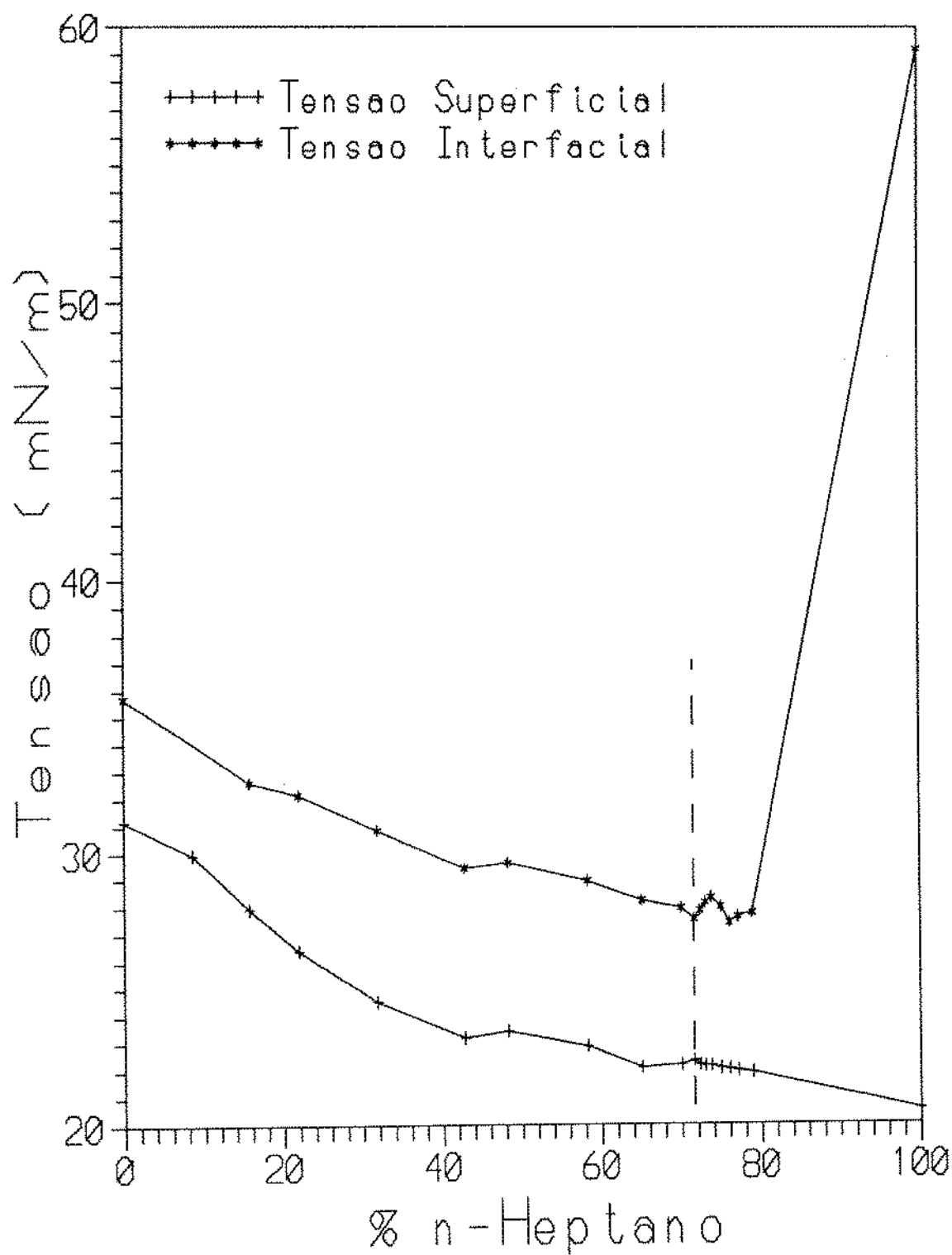


Figura 6.7 - Variação da Tensão Interfacial (contra água) e Superficial para o óleo de MRL-03 a diferentes dissoluções.

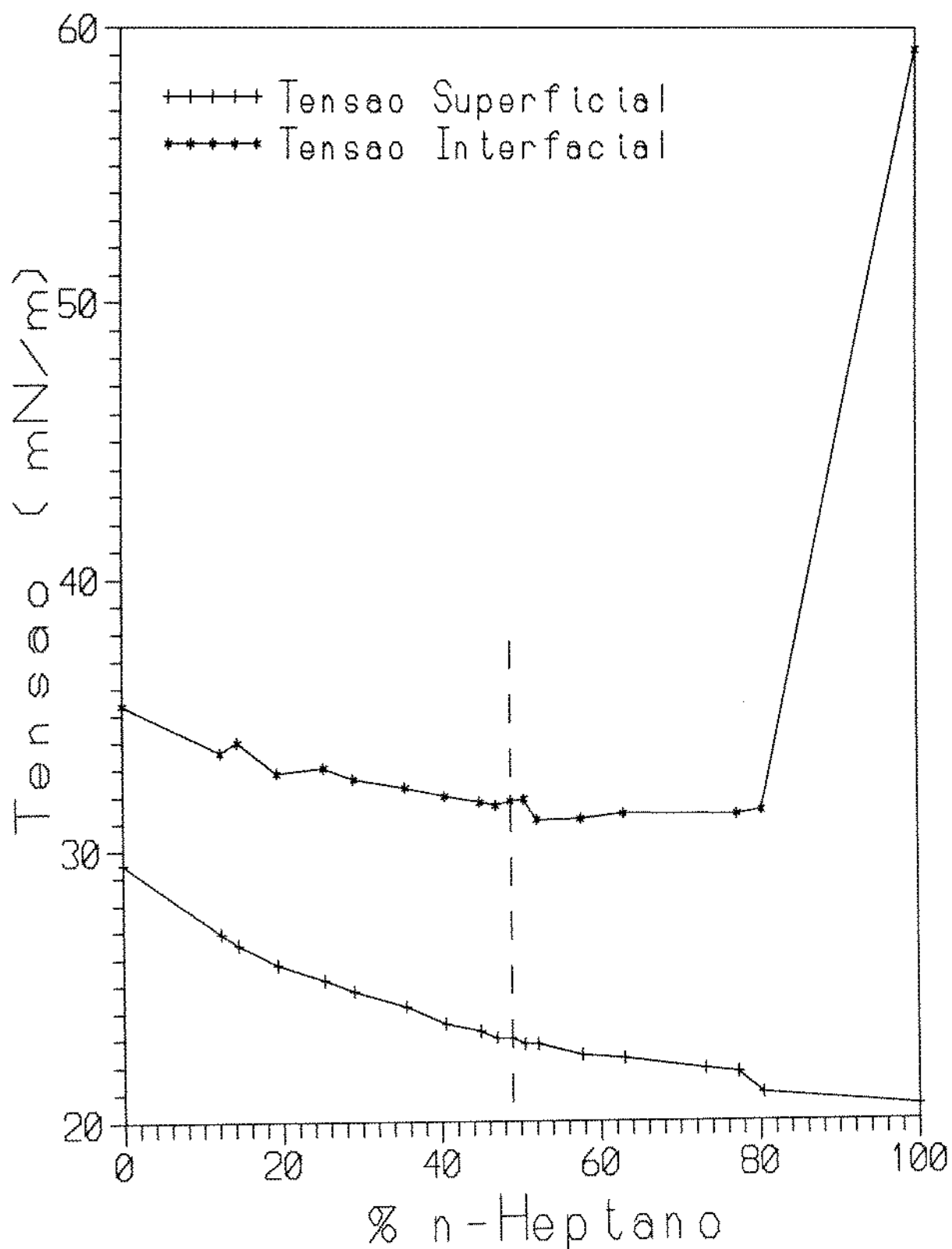


Figura 6.8 - Variação da Tensão Interfacial (contra água) e Superficial para o óleo de CM-52 a diferentes dissoluções.

Determinação Experimental do Parâmetro de Solubilidade dos Asfaltenos

Uma vez determinados o início de flocação dos asfaltenos, utilizando-se o n-Heptano e Acetato de Etila como floclantes, pode-se então estimar o parâmetro de solubilidade dos asfaltenos, de acordo com o descrito no capítulo V.

Uma estimativa do parâmetro de solubilidade dos asfaltenos é importante já que esse valor poderá ser usado como parâmetro de entrada para o ajuste do modelo termodinâmico-molecular.

Conforme apresentado na equação (5.7), o parâmetro de solubilidade de um polímero poderia ser estimado experimentalmente utilizando-se dois não-solventes ou floclantes para precipitar o polímero de uma solução desse mesmo polímero com um solvente.

Para essa estimativa é necessário o conhecimento do teor de asfalto no óleo, quando da adição de determinado floclante, como forma de se possibilitar o cálculo do volume molar e parâmetro de solubilidade do solvente (óleo sem asfalto).

Como o teor de asfalto no óleo de MRL-03 e CM-52, utilizando Acetato de Etila como floclante, não foi determinado experimentalmente, se assumirá aqui que as propriedades do solvente, isto é, óleo sem asfaltenos, serão aquelas determinadas para a mistura óleo + asfaltenos, ou seja, para o óleo puro. De maneira semelhante, será assumido que o parâmetro de solubilidade do óleo sem asfaltenos possui um parâmetro de solubilidade igual ao do óleo puro (óleo + asfaltenos). Aplicando-se a equação (5.7) aos óleos de MRL-03 e CM-52 obtêm-se os seguintes resultados para o parâmetro de solubilidade dos asfaltenos nesses óleos.

$$\delta_{P,MRL-03} = \delta_2 = 17.4 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_{P,CM-52} = \delta_2 = 17.5 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

Determinação do Teor de Asfaltenos no Óleo

Através do método IP-143/84[20] foi determinado a porcentagem em peso de asfaltenos no óleo quando da adição de um volume determinado de um solvente especificado. Utilizou-se como floculante nesta determinação, n-Heptano, puríssimo, fornecido pela Merck e na falta deste n-Heptano P.A., fornecido pela RioLab e n-Heptano P.A., fornecido pela ECIBRA Reagentes Analíticos; n-Pentano P.A., fornecido pela VETEC Química Fina e, por fim, n-Decano, reagente para uso geral, fornecido pela BDH Limited Poole England.

Os resultados obtidos para os óleos de MRL-03 e CM-52, empregando como floculante o n-Heptano, serão utilizados no ajuste da equação do modelo termodinâmico-molecular. Uma vez que apenas se determinou a quantidade de asfaltenos com n-Pentano, n-Heptano e n-Decano para o óleo de CM-52, apenas esse óleo será utilizado no modelo da teoria da agregação fractal.

O método consiste, resumidamente, em se adicionar n-Heptano numa razão de 30 ml por grama de óleo e então colocar essa solução em refluxo por 1h. Após esse período, a solução é posta sob abrigo da luz por 1.5h sendo, após esse tempo, filtrada com um papel de filtro especificado para a separação dos asfaltenos. Após a secagem do papel de filtro o mesmo é posto, num extrator Soxhlet, em refluxo com n-Heptano por um período mínimo de 1h ou até o n-Heptano se apresentar incolor, para retirar o restante de óleo que ficou aderido ao papel de filtro. Atingindo este estágio, faz-se a substituição do n-Heptano por Tolueno onde o objetivo aqui é dissolver o material que ficou retido anteriormente no papel de filtro. O papel de filtro é deixado no extrator Soxhlet com Tolueno em refluxo até que todo o asfalteno tenha sido dissolvido. É feito o refluxo por um período mínimo de 1h ou até que o Tolueno se apresente incolor no extrator Soxhlet. Após essa etapa é feita a evaporação do Tolueno e o resíduo restante é então quantificado em relação à massa inicial da amostra.

Para quantificar os asfaltenos nas amostras de óleo a diferentes dissoluções utilizou-se o mesmo método (IP-143), variando-se apenas a quantidade e o tipo de floculante a ser adicionado à amostra.

A dissolução do óleo de MRL-03 variou de um mínimo de 5ml de n-Heptano por grama de óleo até um máximo de 40 ml/g de óleo. Já a dissolução para o óleo de CM-52 variou de um mínimo de 2.5 ml/g até um máximo de 50 ml/g utilizando n-Pentano, n-Heptano e n-Decano como flocculantes, conforme pode ser observado nas Tabelas 6.22 e 6.24.

Os erlenmeyers inicialmente utilizados nessas determinações foram lavados com solução sulfocrômica. Após essa etapa, apenas quando foi considerado necessário a lavagem foi feita, ou seja, quando ocorria o aparecimento de pequenas manchas no fundo dos frascos.

Quando da remoção do Tolueno, para isolar os asfaltenos, utilizou-se um roto-evaporador com auxílio de vácuo como auxiliar de evaporação, exceto nas determinações do óleo de CM-52 utilizando-se n-Pentano e n-Decano, quando a evaporação foi feita em um banho-maria, devido à indisponibilidade de se utilizar um roto-evaporador.

Na etapa de secagem do material, os asfaltenos foram postos numa estufa a vácuo numa temperatura aproximada de 95°C por 30 min e finalmente, postos em dessecador por 1.5h, e não 0.5-1h como recomendado pela norma, uma vez que observou-se não haver estabilização na leitura da medida de massa dos asfaltenos antes de se alcançar esse tempo.

Embora o uso de dessecante não fosse recomendado, essa recomendação não foi sempre observada e pelos resultados obtidos parece que não houve interferência detectável desse fator na quantificação dos asfaltenos efetuada para os óleos estudados.

Os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 6.22, 6.23, 6.24 e 6.25.

Tabela 6.22 - Teor de Asfaltenos no óleo de MRL-03 utilizando n-Heptano como floculante

Dissolução do Óleo	Massa da Amostra (g)	Massa de Asfalteno (g)	Teor de Asfalteno (%)	Teor de Asfalteno Médio (%)
5 ml/g (1)	4.0488	0.0487	1.20	1.28
(2)	3.8080	0.0514	1.35	
10 ml/g (1)	3.0149	0.0585	1.94	1.95
(2)	3.0028	0.0588	1.96	
20 ml/g (1)	2.0218	0.0453	2.24	2.19
(2)	1.9987	0.0426	2.13	
30 ml/g (1)	2.1035	0.0520	2.47	2.44
(2)	2.0274	0.0472	2.33	
(3)	2.0248	0.0509	2.51	
40 ml/g (1)	2.0426	0.0507	2.48	2.56
(2)	2.0048	0.0540	2.69	
(3)	2.0144	0.0508	2.52	

Tabela 6.23 - Teor de Asfaltenos no óleo de CM-52 utilizando n-Decano como floculante

Dissolução do Óleo	Massa da Amostra (g)	Massa de Asfalteno (g)	Teor de Asfalteno (%)	Teor de Asfalteno Médio (%)
20 ml/g (1)	2.0061	0.0449	2.24	2.05
(2)	2.0082	0.0373	1.86	
30 ml/g (1)	2.0060	0.0342	1.70	2.00
(2)	2.0557	0.0470	2.29	
40 ml/g (1)	1.9990	0.0417	2.09	2.24
(2)	2.0057	0.0478	2.38	
50 ml/g (1)	1.0045	0.0229	2.28	2.31
(2)	1.0036	0.0234	2.33	

Tabela 6.24 - Teor de Asfaltenos no óleo de CM-52 utilizando n-Heptano como floculante

Dissolução do Óleo	Massa da Amostra (g)	Massa de Asfalteno (g)	Teor de Asfalteno (%)	Teor de Asfalteno Médio (%)
2.5 ml/g (1)	4.0852	0.0709	1.74	1.97
(2)	3.2465	0.0736	2.27	
(3)	2.4918	0.0475	1.91	
5 ml/g (1)	2.4354	0.0635	2.61	2.66
(2)	3.6339	0.0981	2.70	
10 ml/g (1)	2.4944	0.0752	3.01	2.99
(2)	3.0155	0.0897	2.97	
20 ml/g (1)	3.2464	0.1083	3.34	3.31
(2)	3.0079	0.0988	3.28	
30 ml/g (1)	3.3075	0.1086	3.28	3.33
(2)	3.0973	0.1045	3.37	
40 ml/g (1)	2.7620	0.0965	3.49	3.54
(2)	2.4328	0.0874	3.59	
50 ml/g (1)	1.0254	0.0354	3.45	3.52
(2)	1.2977	0.0465	3.58	

Tabela 6.25 - Teor de Asfaltenos no óleo de CM-52 utilizando n-Pentano como floculante

Dissolução do Óleo	Massa da Amostra (g)	Massa de Asfalteno (g)	Teor de Asfalteno (%)	Teor de Asfalteno Médio (%)
5 ml/g (1)	1.0066	0.0631	6.27	6.39
	(2) 1.0146	0.0661	6.51	
10 ml/g (1)	1.0089	0.0674	6.68	6.57
	(2) 1.0021	0.0647	6.46	
20 ml/g (1)	1.0113	0.0629	6.22	6.55
	(2) 1.0094	0.0638	6.32	
	(3) 0.9985	0.0695	6.96	
	(4) 1.0036	0.0673	6.71	
30 ml/g (1)	1.0001	0.0625	6.25	6.91
	(2) 0.9890	0.0688	6.96	
	(3) 1.0097	0.0760	7.53	
40 ml/g (1)	1.0058	0.0715	7.11	7.12
	(2) 0.9956	0.0710	7.13	
50 ml/g (1)	1.0040	0.0704	7.01	6.91
	(2) 1.0047	0.0684	6.81	

Determinação do Teor de Resinas no Óleo

Cromatografia Líquida - Método SAR (Saturados, Aromáticos e Resinas)

Após a separação dos asfaltenos dos seus respectivos óleos, utilizando-se para isso o método IP-143/84[20], os maltenos, compostos restantes no óleo após a separação desses asfaltenos, foram fracionados em classes de compostos, a saber: Saturados, Aromáticos e

Resinas, utilizando-se para isso a cromatografia líquida. Essa separação permitirá a quantificação das resinas que ficaram em solução após a precipitação dos asfaltenos.

A cromatografia líquida foi realizada com os maltenos obtidos dos óleos do campo MRL-03 e CM-52 quando da adição de 30 ml de n-Heptano por grama de óleo.

Para análise cromatográfica dos maltenos obtidos, utilizou-se uma coluna de 50 cm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno, onde o recheio da mesma é composto de 1/3 de Sílica e 2/3 de Alumina neutra, 70 a 230 MESH ASTM, ativadas a 180 °C por 16 horas. Além da coluna principal, utilizou-se uma pré-coluna com Alumina, de 4 cm de comprimento, para garantir que os polares (resinas), não saíam com os aromáticos.

O equipamento utilizado consistiu de uma bomba de injeção de fluido, fornecida pela Waters, modelo PREP 3000, com controlador automático de fluxo, um detector de índice de refração, fornecido pela Waters, um detector de UV, fornecido pela Varian e um registrador da ECB, modelo RB-102.

O início dos testes se dá com a preparação da amostra a ser injetada no aparelho.

Os maltenos são diluídos em Metanol e colocados para evaporar, em um roto-evaporador, sob pressão reduzida, de forma a se ter a liberação dos compostos mais leves do óleo. O passo seguinte consiste na diluição do liquor obtido, após a evaporação dos mais leves e Metanol, com Diclorometano e posto novamente para evaporar, com o objetivo de se retirar compostos mais pesados que os inicialmente evaporados na primeira etapa. Finalmente, o liquor obtido, após a evaporação de parte desse óleo com Diclorometano, é diluído uma vez mais, agora com n-Hexano, e posto novamente sob evaporação. O resíduo restante é a massa a ser utilizada nos testes. Essa sucessão de etapas realizadas no óleo é necessária para que se tenha uma massa constante a ser analisada e evitar que compostos mais leves que o n-Hexano sejam injetados no cromatógrafo prejudicando a análise a ser feita.

Será assumido que os compostos com átomos de carbono menor do que 7 e todo solvente existente foram retirados do óleo, restando apenas a fração C_{8+} .

A massa obtida anteriormente, é então diluída com n-Hexano de tal forma que se tenha uma concentração, para um volume de injeção de 1,2ml, que forneça 70 mg de massa

a ser analisada, para que se tenha uma curva de eluição bem definida.

A fase móvel inicial, responsável pela eluição dos saturados, é o n-Hexano, que é posto a fluir numa taxa de 0.5 ml/min. A eluição desses compostos é registrada através de um detector de índice de refração, que mede a diferença entre o solvente puro e a amostra injetada. Após um tempo definido e pré-estabelecido, necessário para a completa eluição dos saturados, a fase móvel inicial é substituída por outra fase móvel, agora o Diclorometano, fluindo numa taxa de 1ml/min, para permitir a eluição dos aromáticos, onde esses compostos são detectados através de um detector U.V., na faixa de 254-280 nm. Por fim, eluem os compostos polares, no caso as resinas, quando a fase móvel anterior é substituída por uma combinação de 20% em volume de Metanol em Tolueno.

Todas as classes de compostos são, no seu devido tempo, coletadas em um pequeno frasco tarado e levadas então a peso constante. Sendo a massa inicial injetada conhecida, pode-se então calcular a fração ponderal de cada classe na amostra.

A cromatografia líquida para os óleos de MRL-03 e CM-52 produziu os resultados que são apresentados nas Tabelas 6.26 e 6.27.

Tabela 6.26 - Fracionamento Simplificado dos Maltenos do Óleo de MRL-03 em Classes de Compostos por Cromatografia Líquida

Classe de Composto	Massa (mg)	Fração em Peso (%)
Saturados	19.9	25.9
Aromáticos	38.5	50.1
Resinas	9.4	12.2
Perdas	9.9	11.8
Total	77.7	100.0

Tabela 6.27 - Fracionamento Simplificado dos Maltenos do Óleo de CM-52 em Classes de Compostos por Cromatografia Líquida

Classe de Composto	Massa (mg)	Fração em Peso (%)
Saturados	34.3	46.5
Aromáticos	27.1	36.7
Resinas	5.6	7.6
Perdas	6.7	9.2
Total	73.7	100.0

Um fato importante a ser ressaltado é que sendo os saturados formados por compostos leves e voláteis é fácil supor que a maior contribuição nas perdas seja ocasionada por essa fração. Uma parte menor pode ainda ser atribuída aos compostos polares que ficaram retidos na coluna após a eluição da terceira fase móvel.

Cromatografia Líquida - Método PLC-08

Com o objetivo de se determinar a quantidade total de resinas, inicialmente presentes no óleo, será feito um fracionamento total desse óleo, utilizando-se a cromatografia líquida semi-preparativa, método PLC-08. A quantificação total das resinas nos óleos permitirá se avaliar o comportamento previsto para os asfaltenos através do emprego do modelo termodinâmico-coloidal.

O princípio do método é o mesmo que o do método anterior, sendo por isso descrito de maneira mais resumida.

Utiliza-se aqui a mesma coluna e pré-coluna citadas anteriormente, com a diferença de que elas são totalmente preenchidas com Sílica, ativada a 140 °C por 4h, e que a amostra a ser analisada é adsorvida pela Sílica na pré-coluna ao invés de ser injetada no cromatógrafo.

A adsorção do óleo pela Sílica é feita após a diluição do mesmo em TetraHidroFurano ou então n-Hexano, caso o óleo seja solúvel nesse meio.

Após a preparação da coluna e amostra, o passo seguinte consiste em se passar diferentes solventes através da coluna de forma a se obter a distribuição de classes de compostos, de maneira similar à técnica anterior.

Assim como na cromatografia líquida - Método S A R, a amostra que se quer analisar foi pesada e as frações obtidas são coletadas e também pesadas para quantificação dos componentes em relação a esse óleo.

Nas Tabelas 6.28 e 6.29 são apresentadas as etapas utilizadas na separação com os respectivas quantidades de cada fração do óleo.

Tabela 6.28 - Fracionamento Total do Óleo de MRL-03 por Cromatografia Líquida Semi-Preparativa

Etapa	Fase Móvel	Classe de Compostos	Massa (mg)	Fração em Peso (%)
F1	n-Hexano	Saturados	589.5	19.3
F2	n-Hexano	Mono-Aromáticos	165.8	5.4
F3	15% Tolueno em n-Hexano*	Di-Aromáticos	144.4	4.7
F4	42% Tolueno em n-Hexano	Tri-Aromáticos	390.6	12.8
F5	42% Tolueno em n-Hexano	Poli-Aromáticos	255.3	8.4
F6	30% Tolueno / 40% Acetona / 30% Diclorometano	Resinas	543.3	17.8
F7	20% Acetona em TetraHidroFurano	Asfaltenos	71.0	2.3
F8	Metanol	Asfaltóis	54.4	1.8
Perdas	---	---	832.9	27.5
Total	---	---	3047.2	100.0

* As proporções apresentadas na tabela são em volume

Tabela 6.29 - Fracionamento Total do Óleo de CM-52 por Cromatografia Líquida Semi-Preparativa

Etapa	Fase Móvel	Classe de Compostos	Massa (mg)	Fração em Peso (%)
F1	n-Hexano	Saturados	861.1	28.6
F2	n-Hexano	Mono-Aromáticos	185.5	6.2
F3	15% Tolueno em n-Hexano*	Di-Aromáticos	106.5	3.5
F4	42% Tolueno em n-Hexano	Tri-Aromáticos	254.6	8.5
F5	42% Tolueno em n-Hexano	Poli-Aromáticos	121.2	4.0
F6	30% Tolueno / 40% Acetona / 30% Diclorometano	Resinas	280.9	9.3
F7	20% Acetona em TetraHidroFurano	Asfaltenos	24.6	0.8
F8	Metanol	Asfaltóis	21.2	0.7
Perdas	---	---	1153.7	38.4
Total	---	---	3009.3	100.0

* As proporções apresentadas na tabela são em volume

Peso Molecular dos Asfaltenos e Resinas

Uma vez isolados os asfaltenos e resinas dos óleos estudados, foi feita a determinação do peso molecular desses componentes através da osmometria de pressão de vapor.

O princípio básico da osmometria de pressão de vapor estabelece que se uma gota de solução é exposta ao vapor de um solvente puro então sua pressão de vapor mais baixa

resultará na condensação do solvente da fase vapor; o calor de condensação liberado resultará num aumento da temperatura da gota da solução e o equilíbrio será alcançado quando o aumento de temperatura da gota da solução aumentar a pressão de vapor da mesma até que ela atinja uma pressão de vapor igual ao do solvente puro.

O aumento de temperatura pode ser medido se a gota da solução é posta em um termistor e uma gota do solvente puro é colocada em um termistor de referência, sendo ambos os termistores colocados em uma atmosfera saturada com o vapor do solvente puro e conectados como dois braços de um circuito do tipo ponte de Wheatstone.

A diferença de temperatura pode então ser medida como uma variação na resistência lida que ocorre quando uma gota de solvente puro no termistor de medida é substituída pela gota da solução[5,11].

Em soluções suficientemente diluídas, essa depressão na pressão de vapor é dependente apenas do número de moléculas de soluto na solução, mas não do seu tipo químico. Dessa forma, pode-se determinar o peso molecular médio do soluto estudado.

Em resumo, o método consiste em se preparar diversas amostras de asfaltenos ou resinas, a diferentes concentrações, e injetá-las no osmômetro. Através de medidas de diferença de potencial, devido às alterações na pressão de vapor do solvente e solução, pode-se correlacionar a razão diferença de potencial/concentração versus concentração, para através de correlações citadas na literatura[5,11], estimar o peso molecular médio dos asfaltenos, utilizando-se para isso um padrão para calibração do aparelho.

Na determinação do peso molecular dos asfaltenos e resinas, utilizou-se um osmômetro de pressão de vapor, modelo Wescan 233, com uma temperatura da câmara de 88°C e corrente nos termistores de 20 mA. A concentração da amostra foi situada entre 10^{-2} e 10^{-3} M, faixa de leitura do aparelho, utilizando-se como solvente o Tolueno P. A., fornecido pelo Grupo Química. Foi utilizado Benzila espectrofotométrica, 98% de pureza, fornecida pela CARLO ERBA, para a calibração do aparelho, obtendo-se uma constante de calibração de 2293 mV/l.mol.

Deve-se observar que o peso molecular dos asfaltenos obtidos por esse método é

dependente de fatores tais como o tipo de solvente e temperatura na qual a medida é efetuada.

Quando pesos moleculares de asfaltenos de diferentes óleos foram determinados pela osmometria de pressão de vapor em Nitrobenzeno valores consistentes foram obtidos[54]. Em solventes tais como Benzeno, Dibromometano e Piridina, os pesos moleculares obtidos para os mesmos asfaltenos foram da ordem de 3 vezes maiores do que com Nitrobenzeno. Essa ocorrência pode ser atribuída ao poder de dissociação maior do Nitrobenzeno em relação aos outros solventes, devendo resultar por isso em um peso molecular mais próximo do verdadeiro.

Na determinação do peso molecular dos asfaltenos dos óleos brasileiros tentou-se utilizar Nitrobenzeno como solvente, sem contudo obter-se resultados satisfatórios[56].

A prática usual utilizada nessas determinações, realizadas no CENPES-Petrobrás, é a de se fazer a injeção de 5 soluções de concentrações distintas por cada determinação. Isto só foi possível para os asfaltenos de CM-52, uma determinação para os asfaltenos de MRL-03 e na única determinação efetuada para a fração resina, obtida pela cromatografia líquida - método S A R, para o óleo de MRL-03, devido às baixas quantidades de amostra disponível.

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.30.

Tabela 6.30 - Determinação do Peso Molecular dos Asfaltenos e Resinas por VPO

Óleo	Componente	Peso Molecular Médio
Camorim-52	Asfalteno	7320
Marlim-03	Asfalteno	5800
	Resinas	920

A determinação do peso molecular das resinas do óleo de CM-52 não foi feita devido à falta de amostra necessária aos testes quando da execução dos mesmos.

Testes Adicionais

Estes testes tiveram como objetivo a identificação química dos asfaltenos e resinas dos óleos de Marlim-03 e Camorim-52 com a finalidade de compará-los entre si. São fornecidas também as composições dos fluidos de reservatório do poço de Marlim-03 e Marlim-06 com o intuito de utilizá-las nos cálculos do modelo termodinâmico-molecular.

Análise Elementar (CHN e Fluorescência de Raios-X)

Os dados referentes à análise elementar dos asfaltenos foram obtidos de testes anteriores já que não foram efetuadas medidas com os asfaltenos obtidos quando da realização dos experimentos. Utilizou-se para a análise elementar um analisador elementar da marca Perkin Elmer, modelo 240C, e na fluorescência de Raios-X um aparelho da marca Phillips, X-Ray Spectrometer, modelo PW 1480. Esses dados constam da Tabela 6.31.

Determinação de Parâmetros Estruturais Médios por RMN de ^1H e ^{13}C

Os dados de Ressonância Magnética Nuclear são apresentados na Tabela 6.32 para os asfaltenos e resinas dos óleos de Camorim e Marlim. Os parâmetros moleculares médios foram determinados a partir dos asfaltenos e resinas obtidos pelo método PLC-08.

Utilizou-se nessa determinação um equipamento fornecido pela Varian, FT-NMR, modelo VXR-300, com as seguintes características de teste:

Espectro de ^1H : Frequência: 300 MHz
 Pulso: 30°
 N° de pulsos: ~ 64
 Solução: 5% em CdCl_2

Espectro de ^{13}C : Frequência: 75 MHz
 Pulso: 90°
 Intervalo entre pulsos: 15,0 s
 Modo do desacoplador: "gated"
 Solução: 40% em CdCl_2 contendo Acetilacetato de Cromo (0.05 M)
 N_p de pulsos: 15000
 Tempo de Análise: ~ 60 h

Tabela 6.31 - Análise Elemental (CHN e Fluorescência de Raios-X)

Elementos (% Peso)	Amostras	
	Marlim-03*	Camorim-52**
C	85.7	85.0
H	8.0	6.8
N	1.5	0.6
S	6.5	---
V	0.04	---
Ni	0.1	---
Na	0.9	0.37
Cl	3.7	2.0
Si	0.07	0.44
Fe	0.06	---

* Dados obtidos da referência 41.

** Dados obtidos da referência 40.

Tabela 6.32 - Parâmetros Estruturais Médios dos Asfaltenos e Resinas

Parâmetros Estruturais Médios	Marlim-03		Camorim-52	
	Asfaltenos	Resinas	Asfaltenos	Resinas
% Carbonos Aromáticos Totais	32.716	34.434	53.096	38.494
% Carbonos Saturados	67.284	65.566	46.904	61.506
% Carbono Aromático, Alquila	9.546	7.775	14.829	13.941
% Carbono Aromático, Metila	0.000	4.044	0.000	0.000
% Carbono Aromático, H	17.129	24.561	23.023	22.032
% Carbono Aromático, J	26.675	36.380	37.853	35.973
% Carbono Aromático, B	6.041	0.000	15.243	2.521
% Hidrogênicos Aromáticos	10.239	14.835	15.672	13.641
% Hidrogênio Alfa	7.597	16.720	2.853	10.833
% Hidrogênio Saturado	89.761	85.165	84.328	86.359
% Alcanos Lineares	9.747	13.068	10.312	19.286
% Carbono Metílico Terminal	0.772	0.739	0.727	1.920
% Carbono Metílico em Ramificação	0.652	0.595	0.000	1.747
Tamanho Médio das Cadeias de Alcanos Lineares	25.236	35.362	28.387	20.087
Tamanho Médio dos Grupos Alquil. ligados a Anel Arom.	11.815	5.094	29.562	7.972
Relação Atômica C/H	0.598	0.604	0.681	0.619
f_b	0.327	0.344	0.531	0.385
f_c	0.185	0.000	0.287	0.066
f_p	0.815	0.939	0.713	0.934
$f_{a, H}$	0.524	0.713	0.434	0.572
$f_{a, alquila}$	0.292	0.226	0.279	0.362
$f_{a, metila}$	0.000	0.117	0.000	0.000

Nota .: Definições de alguns termos da Tabela 6.32

% Carbonos aromáticos totais : Porcentagem de Carbonos aromáticos totais (inclui Carbono olefínico)

% Carbonos saturados : Porcentagem de Carbonos saturados (alifáticos + naftênicos)

% Hidrogênio aromático : Porcentagem de Hidrogênios aromáticos (não inclui olefínicos)

% Hidrogênio saturado : Porcentagem de Hidrogênios saturados (alifáticos + naftênicos)

% Carbono aromático, H : Porcentagem de Carbonos aromáticos não substituídos, ou seja, ligados a átomos de Hidrogênios

% Carbono aromático, Metila : Porcentagem de Carbonos aromáticos substituídos por radical metila

% Carbono aromático, Alquila : Porcentagem de Carbonos aromáticos substituídos por radical alquila (exceto metila)

% Carbono aromático, B : Porcentagem de Carbonos aromáticos em junção de dois ou mais anéis aromáticos e entre anéis aromáticos e naftênicos

f_a : Fator de aromaticidade (indica o teor de aromáticos na amostra). É a razão entre Carbonos aromáticos e Carbonos totais

f_p : Fator de perifericidade (indica se os aromáticos presentes são mais periféricos, isto é, menos condensados). É a razão entre a soma de Carbonos aromáticos ligados a Hidrogênios e aromáticos substituídos por radical alquila e Carbonos aromáticos totais

f_c : Fator de compactação (indica o grau de condensação dos Carbonos aromáticos presentes). É a razão entre Carbonos aromáticos B e Carbonos aromáticos totais

$f_{a,H}$: Fator de aromaticidade. É a razão entre Carbonos aromáticos não substituídos e Carbonos totais

$f_{a, metila}$: Fator de aromaticidade. É a razão entre Carbonos aromáticos

substituídos por radicais metila e Carbonos totais

f_a , alquila : Fator de aromaticidade. É a razão entre Carbonos aromáticos substituídos por radicais alquila e Carbonos totais

Na Tabela 6.33 é apresentado um resumo da determinação dos parâmetros estruturais médios dos asfaltenos do campo de Marlim-03 obtidos pelo método IP-143 onde é feita também a comparação com os valores obtidos para os asfaltenos obtidos pelo método PLC-08.

Tabela 6.33 - Parâmetros Estruturais Médios dos Asfaltenos de Marlim-03

Parâmetros Estruturais Médios	Asfaltenos de Marlim-03	
	IP-143	PLC-08
% C aromático total	53.0	32.7
% C saturado	47.0	67.3
% H aromático	10.7	10.2
% H saturado	89.3	89.8
% C aromático-H	15.7	17.1
% C aromático-alq.+ met.	10.0	9.5
% C aromático-B	27.3	6.0
f_a	0.530	0.327
f_p	0.485	0.815
f_c	0.515	0.185

Tanto os dados obtidos da análise elementar quanto por RMN, indicaram que os asfaltenos obtidos não diferem substancialmente, nos elementos constituintes, daqueles obtidos em outras partes do mundo[1,35,53].

Na análise dos asfaltenos dos óleos de Marlim-03 e Camorim-52, observa-se algumas diferenças sensíveis na composição química desses componentes. A porcentagem de Carbonos aromáticos total no óleo de CM-52 é quase o dobro daquela apresentada para o óleo de MRL-03, sendo compensada no óleo de MRL-03 pela maior porcentagem de Carbonos saturados existentes. Talvez isso explique as diferenças apresentadas na floculação desses óleos com n-Heptano, já que tanto o fator de compactação, que indica o grau de condensação dos Carbonos aromáticos presentes, quanto o fator de perifericidade, que indica se os aromáticos presentes são mais periféricos, não apresentam variações bruscas para os dois óleos.

Observa-se também que as resinas dos dois óleos, obtidas pelo método PLC-08, não possuem diferenças marcantes entre si.

Da Tabela 6.33, observa-se o que se disse no Capítulo 5 sobre as diferenças existentes quando se obtêm os asfaltenos pelo método IP-143 e PLC-08. O teor de Carbonos aromáticos nos asfaltenos obtidos pelo método IP-143 é 60% maior que o obtido pelo método PLC-08, além do fato de que o teor de aromáticos e o fator de compactação serem bem maiores para os asfaltenos obtidos pelo método IP-143.

Composição dos Fluidos de Reservatório

Conforme dito anteriormente, as composições dos fluidos de reservatório dos poços de MRL-03 e MRL-06 são apresentadas visando sua posterior utilização nos cálculos a serem efetuados no modelo termodinâmico-molecular.

Na Tabela 6.34 é apresentada a composição do óleo de Marlim-03, obtida através da cromatografia gasosa, quando de uma amostragem realizada no poço 3-MRL-03-RJS, nas condições de temperatura de 70 °C e pressão de 278.9 Kg/cm² a -2588m[6].

Na Tabela 6.35 é apresentada a composição do óleo de Marlim-06, obtida através da cromatografia gasosa, quando de uma amostragem realizada no poço 7-MRL-06-RJS, nas condições de temperatura de 70 °C e pressão de 281.3 Kg/cm² a -2610m[7].

Tabela 6.34 - Composição do Fluido de Reservatório do MRL-03

Componente	% Molar
CO2	0.08
C1	54.79
C2	2.79
C3	1.47
IC4	0.41
NC4	0.99
IC5	0.44
NC5	0.63
C6	1.03
C7	2.02
C8	2.49
C9	2.23
C10	2.05
C11	1.23
C12+	27.35

 $PM_{C12+} : 573.$ $\rho_{C12+} : 0.953 \text{ g/cm}^3$

Tabela 6.35 - Composição do Fluido de Reservatório do MRL-06

Componente	% Molar
N2	0.05
CO2	0.08
C1	53.89
C2	2.76
C3	1.75
IC4	0.45
NC4	1.17
IC5	0.45
NC5	0.63
C6	0.88
C7	2.51
C8	2.66
C9	1.86
C10	1.14
C11	1.37
C12+	28.35

 $PM_{C_{12+}} : 558.$ $\rho_{C_{12+}} : 0.958 \text{ g/cm}^3$

CAPÍTULO VII

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

São apresentados neste capítulo os resultados obtidos através da utilização do modelo termodinâmico-molecular para os óleos de Marlim e Camorim. Esses resultados são analisados criticamente e comparados com dados experimentais obtidos. Além disso, é feito também a aplicação do modelo à dados da literatura [18,19,28], com o objetivo de se avaliar as limitações e vantagens desse modelo.

Após essa etapa é feita a aplicação dos valores obtidos do ajuste do modelo a situações de campo onde procura-se avaliar a ocorrência de precipitação de asfaltenos. Com relação ao campo de Camorim, a abordagem de campo ficou limitada devido à falta de dados disponíveis sobre o reservatório necessários à um estudo mais amplo que viesse a ratificar a utilidade do modelo na previsão da deposição dos asfaltenos.

Ao final do capítulo são discutidas também as possíveis aplicações do modelo termodinâmico-coloidal e da agregação fractal aos óleos estudados.

Inicialmente será feito um ajuste para um óleo de tanque utilizado por Hirschberg et alli[18,19], como forma de se pré-avaliar o modelo.

Ajuste para o Óleo de Tanque 1

Utilizando-se a equação (5.1) explicitada em termos de massa total de asfaltenos no óleo, obtêm-se como resultado final que quatro variáveis na referida equação devem ser

ajustadas (m_2 , PM_2 , V_2 e δ_2), lembrando que o subscrito 2 refere-se aos asfaltenos.

Uma vez que apenas para o n-Heptano se dispõe de 4 pontos experimentais para o óleo de tanque 1, será necessário, tanto para o n-Pentano quanto para o n-Decano se fixar a massa de asfalto no óleo de forma a ser possível se fazer a regressão para se obter as propriedades desses asfaltenos. A Tabela 7.1 apresenta os dados experimentais de deposição dos asfaltenos para o óleo de tanque 1.

Tabela 7.1 - Medidas Experimentais de Deposição de Asfalto do Óleo de Tanque 1[28]

Dissolução (ml/g)	n-Pentano	n-Heptano	n-Decano
	Teor de Asfalto Precipitado (%)		
1.40			I.F.
2.22	N.D.	I.F.	
5	-	1.53	1.34
10	3.61	1.82	1.45
20	3.79	1.89	1.50
50	3.87	1.87	-

N.D. - Início de floculação não determinado I.F. - Início de floculação dos asfaltenos

Uma outra possibilidade é a de se utilizar concomitantemente dados de dois entre os três solventes utilizados para se fazer a regressão[28]. Finalmente, poderia-se utilizar os dados obtidos para os três solventes para se fazer assim uma regressão onde os parâmetros obtidos fossem os mais genéricos possíveis.

Na Tabela 7.2 é apresentado o resultado obtido quando se utilizou n-Pentano, n-Heptano e n-Decano para ajuste dos dados experimentais. Para cada solvente fez-se uma regressão em cima dos dados relativos à esse mesmo solvente. Nesta Tabela é feito também uma comparação entre os resultados obtidos pelo presente modelo (Termodinâmico-molecular para polímero monodisperso) e o modelo desenvolvido por Kawanaka et alli[28]

(termodinâmico-molecular para polímero poldisperso).

Tabela 7.2 - Quantidade de Asfalto Precipitado - Experimental versus Calculado

Dissolução (ml/g)	n-Pentano			n-Heptano			n-Decano		
	Exp.	Calc.	P.D.	Exp.	Calc.	P.D.	Exp.	Calc.	P.D.
1.35									I.F.
1.40						I.F.	I.F.		
1.90	N.D.		I.F.						
2.22				I.F.					
2.34								I.F.	
2.85					I.F.				
4.52		I.F.							
5	--		3.31	1.53	1.53	1.52	1.34	1.34	1.30
10	3.61	3.61	3.67	1.82	1.83	2.28	1.45	1.45	1.53
20	3.79	3.79	3.75	1.89	1.88	2.43	1.50	1.46	1.45
50	3.87	3.82	3.73	1.87	1.87	2.29	--	--	1.13

N.D. - não determinado ; I.F. - início de floculação ; P.D. - modelo Poldisperso

Conforme pode ser observado na Tabela 7.2, o ajuste realizado utilizando os pontos experimentais é satisfatório, embora o início de floculação dos asfaltos, determinado quando se utilizou os dados obtidos da titulação com o n-Heptano e n-Decano, tenha sido maior que o experimental e o obtido pelo modelo poli-disperso. Uma discrepância maior, entre o valor calculado pelo presente modelo e o modelo poli-disperso para o início da floculação, ocorreu quando se utilizou o n-Pentano como floculante.

É importante ressaltar que no cálculo do modelo poli-disperso utilizou-se para o ajuste os dados de precipitação dos asfaltos obtidos com n-Pentano e n-Decano ao mesmo tempo. Uma vez obtidas as propriedades dos asfaltos através desse procedimento,

determinou-se a quantidade de precipitado quando se utilizou o n-Pentano, n-Heptano e n-Decano, separadamente, como flocculantes, a diferentes dissoluções.

A Figura 7.1 apresenta a quantidade de asfaltenos precipitado versus volume de solvente adicionado para o óleo de tanque 1, utilizando os solventes apresentados na Tabela 7.2., de acordo com o modelo estudado. Na referida figura, os pontos experimentais estão indicados por símbolos, de acordo com o flocculante utilizado. As linhas tracejadas e cheia representam a previsão de precipitação de asfaltenos, utilizando o modelo.

O resultado obtido quando se utiliza os dados de precipitação com n-Pentano e n-Decano ao mesmo tempo no ajuste é apresentado na Tabela 7.3. Utilizando-se os parâmetros dos asfaltenos obtidos do referido ajuste, algumas observações podem ser feitas.

Tabela 7.3 - Quantidade de Asfaltano Precipitado - Experimental versus Calculado

Dissolução (ml/g)	n-Pentano		n-Heptano		n-Decano	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
1.55		I.F.				
1.89				I.F.		
3.04						I.F.
5	--	3.75	1.53	3.30	1.34	1.31
10	3.61	3.78	1.82	3.57	1.45	1.81
20	3.79	3.79	1.89	3.61	1.50	1.50
50	3.87	3.79	1.87	3.55	--	--

Comparando-se os valores obtidos pelo modelo poli-disperso e o modelo mono-disperso, pode-se afirmar que os resultados apresentados tanto para quando se utilizou o n-Pentano como flocculante como para quando se utilizou o n-Decano como flocculante foram equivalentes entre si.

Conforme pode ser observado, houve uma sensível melhora na estimativa do início

Oleo de Tanque 1

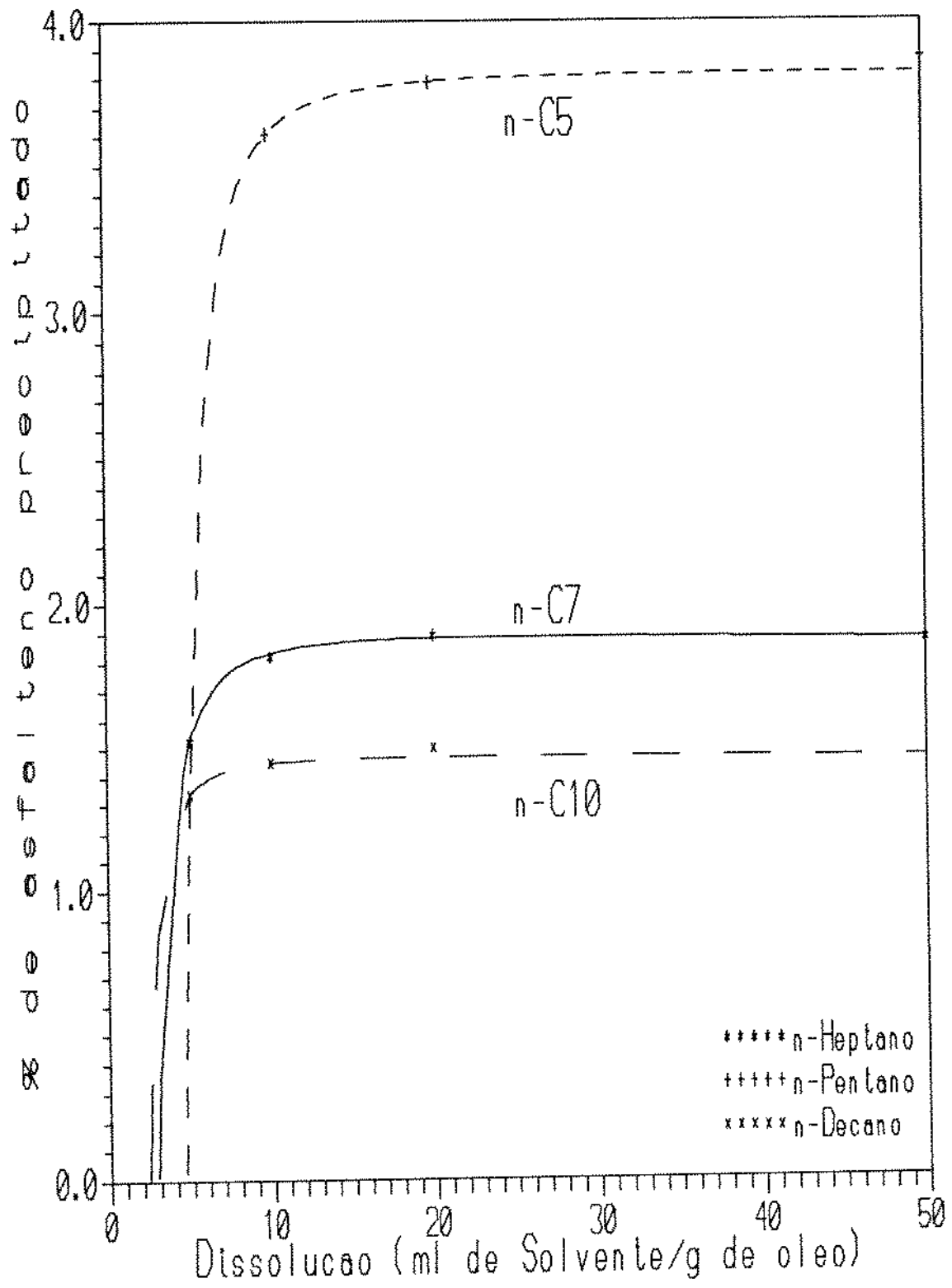


Figura 7.1

da floculação dos asfaltenos quando se utiliza o n-Pentano como floculante em relação ao valor obtido na Tabela 7.2 com o modelo poli-disperso (4.52 ml/g na Tabela 7.2 contra 1.55 na tabela em questão). Todavia, nota-se um maior desvio em relação ao valor experimental do início da floculação quando o titulante é o n-Decano (1.35 ml/g para 3.04 ml/g). Além disso, o cálculo da quantidade de precipitado quando se utiliza o n-Heptano como floculante está superestimado.

Uma possível explicação para essa diferença de resultados é que no modelo poli-disperso pode-se especificar diferentes frações do polímero, no caso os asfaltenos, de acordo com seus pesos moleculares, diferentemente do modelo mono-disperso, que considera os asfaltenos como um componente homogêneo do óleo.

No modelo poli-disperso, pode-se então prever o comportamento de tais compostos, assumindo que as propriedades de cada fração dependem de seus respectivos pesos moleculares. Como no modelo mono-disperso as propriedades obtidas são na verdade uma média global das diferentes frações assumidas pelo modelo poli-disperso, o erro acumulado cometido na determinação das propriedades de cada fração pelo modelo poli-disperso deve ser menor que o cometido no cálculo das propriedades do modelo mono-disperso, uma vez que as frações obtidas estariam mais próximas de serem homogêneas. Talvez isso explique essa diferença.

Quando tentou-se utilizar n-Pentano, n-Heptano e n-Decano ao mesmo tempo na regressão, os resultados obtidos deram um erro totalizado, isto é, a somatória do erro relativo determinado para cada ponto dividido pelo número de pontos, de 17% no melhor caso, contra um erro totalizado em torno de 0.5% nos outros casos, sendo dessa maneira desconsiderado o resultado obtido.

Tentou-se utilizar também as propriedades dos asfaltenos obtidas quando se fez a regressão utilizando dados de precipitação com apenas um solvente para prever o comportamento para os outros dois solventes restantes. Os resultados obtidos não foram bons.

Após essa etapa de teste do modelo, partiu-se para representar o comportamento dos asfaltenos nos óleos estudados iniciando-se esse tratamento com o óleo de CM-52.

Ajuste para o Óleo de Camorim-52

Neste caso o ajuste também foi feito utilizando-se os mesmos três solventes, que os utilizados no óleo de tanque 1, como agentes flocculantes: n-Pentano, n-Heptano e n-Decano.

Aqui também ajustou-se a massa total de asfaltenos no óleo m_2 , o peso molecular dos asfaltenos PM_2 , o seu volume molar V_2 e o parâmetro de solubilidade δ_2 .

Quando se fez a regressão utilizando n-Pentano com solvente, o melhor ajuste conseguido produziu os seguintes resultados:

$$m_2 = 6.91\text{g}$$

$$PM_2 = 2065$$

$$V_2 = 3.39 \text{ m}^3/\text{Kgmol}$$

$$\delta_2 = 19.90 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

Levando a um início de flocculação determinado através do modelo de 3.16 ml de n-Pentano/ grama de óleo. O resultado obtido da quantidade de precipitado a diferentes dissoluções do óleo com esse solvente é apresentado, como exemplo, na Tabela 7.4.

Tabela 7.4 - Teor de Asfalteno Precipitado a Diferentes Adições de n-Pentano

Dissolução (ml/g)	Teor de Precipitado (%)	Fração Volumétrica de Asfalteno na Fase Solvente
3.156	.00097	.02724
3.170	.18594	.02642
4.000	5.17310	.00567
5.000	6.38997	.00142
10.000	6.88416	.00004
20.000	6.90720	.00000
30.000	6.90932	.00000
40.000	6.90988	.00000
50.000	6.91004	.00000

Numa segunda etapa o ajuste foi feito utilizando o n-Heptano como flocculante, produzindo assim os seguintes resultados:

$$m_2 = 3.39\text{g}$$

$$PM_2 = 2057$$

$$V_2 = 1.99 \text{ m}^3/\text{Kgmol}$$

$$\delta_2 = 20.60 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$$

Por fim fez-se a regressão utilizando o n-Decano como agente flocculante levando aos seguintes resultados:

$$m_2 = 2.05\text{g}$$

$$PM_2 = 1734$$

$$V_2 = 3.68 \text{ m}^3/\text{Kgmol}$$

$$\delta_2 = 20.56 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$$

A comparação entre os valores obtidos de precipitado de asfalto em relação aos valores experimentais determinados são mostrados na Tabela 7.5.

Se na análise da Tabela 7.5 for levado em conta que os dados experimentais podem sofrer uma variação de 10% para mais ou para menos no seu valor, de acordo com a norma IP-143, observa-se que o ajuste efetuado foi satisfatório uma vez que os valores calculados situaram-se próximos dos valores experimentais. O erro relativo entre o início de flocculação experimental e o determinado pelo modelo situou-se em torno de 40% para o n-Heptano. Esse erro poderia ser diminuído caso se tivesse determinado a quantidade de precipitado a dissoluções menores do que aquelas efetuadas, onde teria-se então um melhoramento considerável nos dados fornecidos pelo modelo.

Tabela 7.5 - Asfalto Precipitado para o óleo de CM-52 - Experimental versus Calculado

Dissolução (ml/g)	n-Pentano		n-Heptano		n-Decano	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
1.16					N.D.	I.F.
1.30			I.F.			
1.84				I.F.		
3.16	N.D.	I.F.				
2.5	--	--	1.97	1.97	--	--
5	6.39	6.39	2.66	3.12	--	2.04
10	6.57	6.88	2.99	3.29	--	2.05
20	6.55	6.91	3.31	3.32	2.05	2.05
30	6.91	6.91	3.33	3.32	2.00	2.05
40	7.12	6.91	3.54	3.31	2.24	2.05
50	6.91	6.91	3.52	3.30	2.31	2.05

N.D. - Não determinado

I.F. - Início de floculação

Na Figura 7.2 é apresentado a quantidade de asfalto precipitado do óleo de CM-52 a diferentes dissoluções, utilizando os três flocculantes especificados na Tabela 7.5. Também aqui, as linhas representam a previsão do modelo e os pontos indicados, os dados experimentais.

Procurou-se ainda fazer um ajuste para o asfalto do óleo de CM-52 utilizando os dados de precipitação obtidos para o n-Heptano e n-Decano concomitantemente. Os resultados obtidos dessa previsão foram piores do que a regressão efetuada utilizando os dois solventes separadamente. O início da floculação do asfalto quando se utilizou n-Heptano e n-Decano foi determinado, respectivamente em 1.83 ml/g e em 2.51 ml/g. Embora para o n-Heptano o resultado obtido tenha sido praticamente o mesmo daquele obtido quando se fez a regressão com dados do n-Heptano somente, para o n-Decano o resultado foi sensivelmente

CAMORIM 52

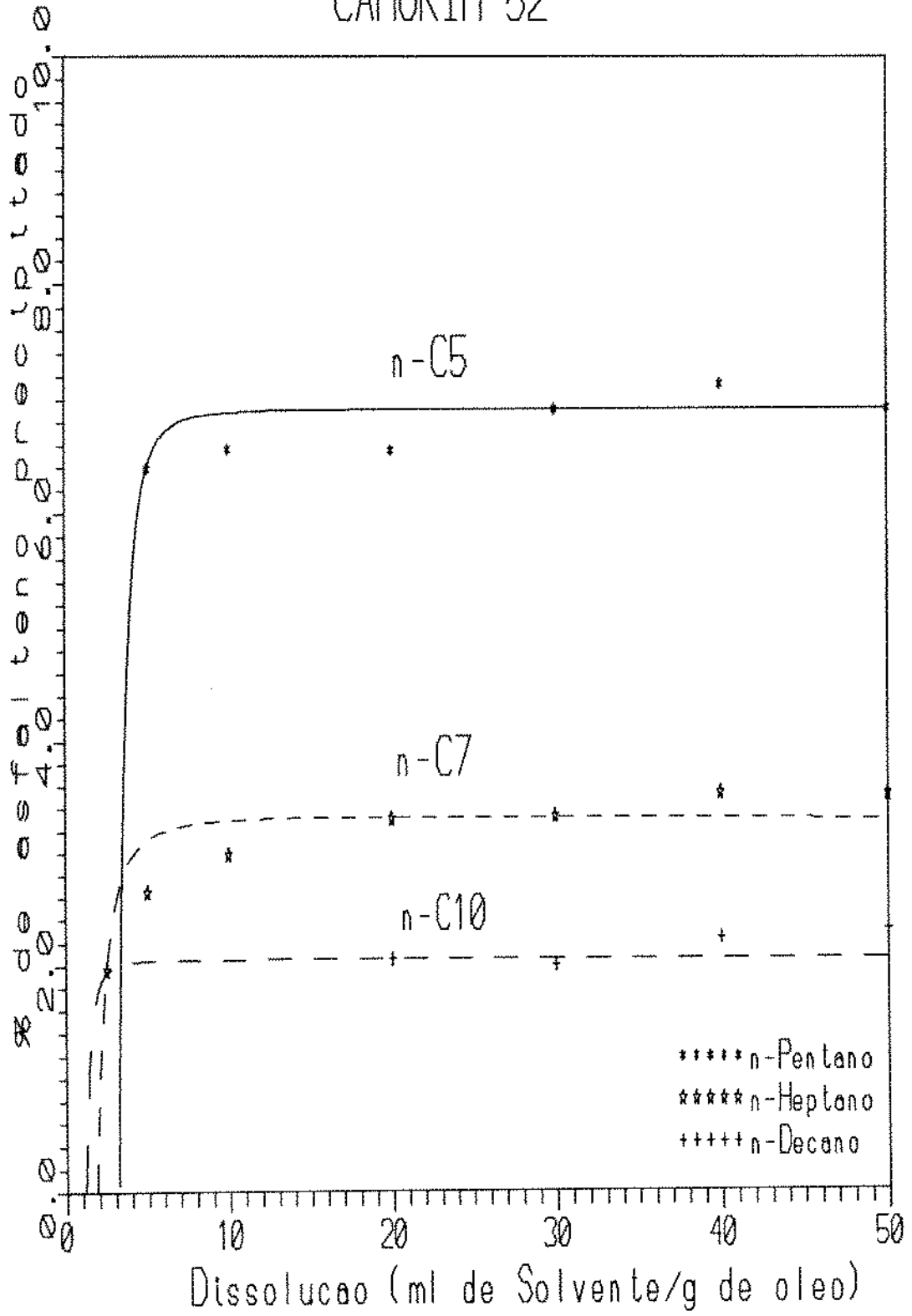


Figura 7.2

maior do que aquele obtido quando se fez a regressão utilizando somente os dados do n-Decano.

Tentou-se ainda fazer um ajuste utilizando como parâmetro de regressão os dados experimentais do n-Pentano em conjunto com os dados experimentais do n-Heptano, mas o erro totalizado, isto é, a somatória do erro relativo determinado para cada ponto dividido pelo número de pontos, foi de 26%, valor considerado alto em relação aos outros erros até então obtidos (2% - 6%), não sendo por isso considerado.

Quando tentou-se prever a floculação dos asfaltenos, utilizando-se os parâmetros de ajuste obtidos para um solvente, para os outros dois solventes não se obteve bons resultados. Comportamento semelhante ao observado para o óleo de tanque 1.

Por fim a tentativa de se ajustar as propriedades do asfalto utilizando-se dados de precipitação com n-Pentano, n-Heptano e n-Decano ao mesmo tempo deram também um erro totalizado alto, cerca de 23%, e uma vez mais não foram considerados.

Com relação ao ajuste efetuado com os três solventes separadamente pode-se dizer que qualquer um dos três conjuntos de dados obtidos para o asfalto poderiam ter sido utilizados na determinação do comportamento desse componente no óleo em condições de reservatório. A falta dessa abordagem nesta parte deve-se somente à ausência de dados sobre esse óleo nas referidas condições.

Ajuste para o óleo de MRL-03

Esta parte está mais completa uma vez que além da regressão efetuada para esse óleo utilizando n-Heptano como floculante, foi possível se fazer previsões sobre a precipitação de asfalto desse óleo em condições de reservatório e ao longo da coluna de produção. Além disso foi possível também se utilizar os dados obtidos para o MRL-03 para avaliar o comportamento do asfalto do óleo do poço de MRL-06.

Os resultados obtidos do ajuste para o MRL-03 são dados a seguir:

$$m_2 = 2.69\text{g}$$

$$PM_2 = 1000$$

$$V_2 = 1.54 \text{ m}^3/\text{Kgmol}$$

$$\delta_2 = 20.60 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

Comparando-se os dados experimentais com os calculados, conforme mostra a Tabela 7.6, observa-se uma concordância razoável entre eles.

Tabela 7.6 - Asfalto Precipitado para o óleo de MRL-03 - Experimental versus Calculado

Dissolução (ml/g)	n-Heptano	
	Experimental	Calculado
2.70	I.F.	
3.62		I.F.
5	1.28	1.28
10	1.95	2.11
20	2.19	2.24
30	2.44	2.22
40	2.56	2.16

I.F. - Início de floculação

O desvio maior observado encontra-se uma vez mais no início de floculação experimental versus o estimado, onde esse apresenta um valor maior do que o esperado. Mesmo assim é possível se ter uma indicação do comportamento dos asfaltenos nesse óleo, utilizando as propriedades dos referidos asfaltenos determinadas através da regressão efetuada com o n-Heptano como floculante.

A figura 7.3 apresenta a deposição de asfaltenos versus diferentes volumes de n-Heptano adicionado ao óleo de MRL-03.

MARLIM-03

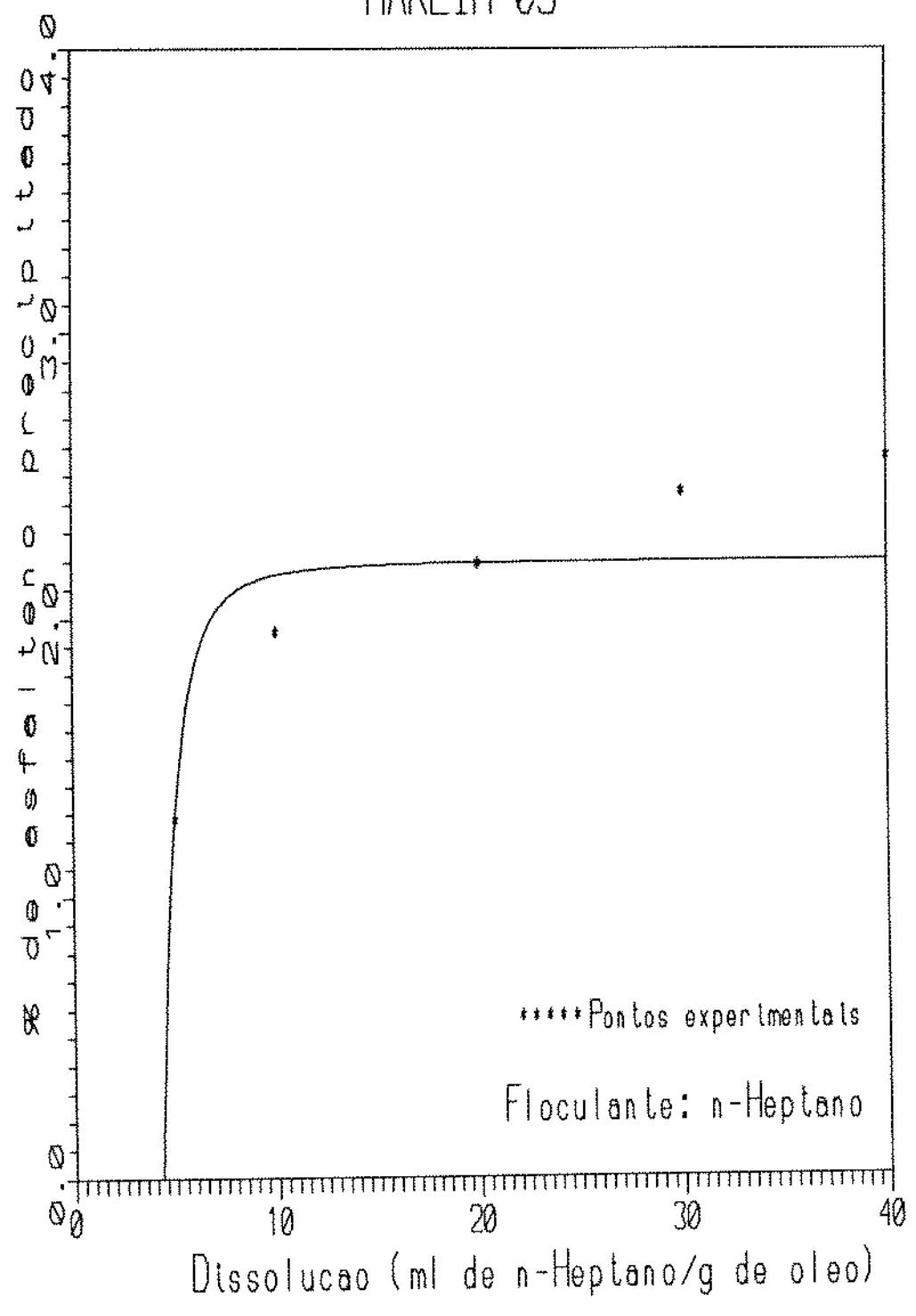


Figura 7.3

Uma vez determinadas as propriedades dos asfaltenos é possível se extrapolar das condições de tanque para condições de reservatório e produção com o objetivo de se prever a ocorrência ou não de precipitação dos asfaltenos.

MRL-03 - Condições de Reservatório

A análise do comportamento dos asfaltenos no óleo do poço de MRL-03 em condições de reservatório obedecerá às seguintes etapas:

- 1) Depleção natural do reservatório a partir das condições estabelecidas na análise PVT desse fluido[6].
- 2) Injeção de CO₂ no óleo de reservatório.
- 3) Injeção de Gás Natural (GN) no óleo de reservatório.
- 4) Injeção de Gás Liquefeito de Petróleo (GLP) no óleo de reservatório.

Depleção Natural

A composição do óleo nas condições de reservatório ($T = 343.15 \text{ K}$ e $P = 27.3 \text{ Mpa}$) foi dada no capítulo VI.

A depleção natural do reservatório consistiu em se variar a pressão de reservatório desde a última pressão medida (27.3 MPa)[57] até um limite extremo de 1. MPa, passando pelo ponto de bolha, determinado através de cálculo em 26.7 MPa (pressão de saturação na temperatura de 343.15 K (70 °C)).

Até à pressão de saturação o procedimento consistiu em se diminuir a pressão e em determinar através de programas desenvolvidos, o volume molar e parâmetro de solubilidade do óleo para verificar a ocorrência ou não de precipitado. A pressões abaixo da saturação o procedimento consistiu em se fazer um "FLASH" desse óleo para as condições desejadas e determinar também o volume molar e parâmetro de solubilidade.

Sabe-se que a incidência de precipitação de asfaltenos está intimamente relacionada

com o parâmetro de solubilidade tanto do óleo quanto desses asfaltenos. Quanto mais próximo for o parâmetro de solubilidade entre dois componentes mais solúveis serão entre si.

O parâmetro de solubilidade dos asfaltenos do MRL-03 foi determinado, através do ajuste efetuado, em um valor de $20.6 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$. Se assumirá para efeito de cálculo que o parâmetro de solubilidade dos asfaltenos é invariante com a temperatura. A depender da variação do parâmetro de solubilidade do óleo durante a depleção poderá se dar a ocorrência de precipitado ou não.

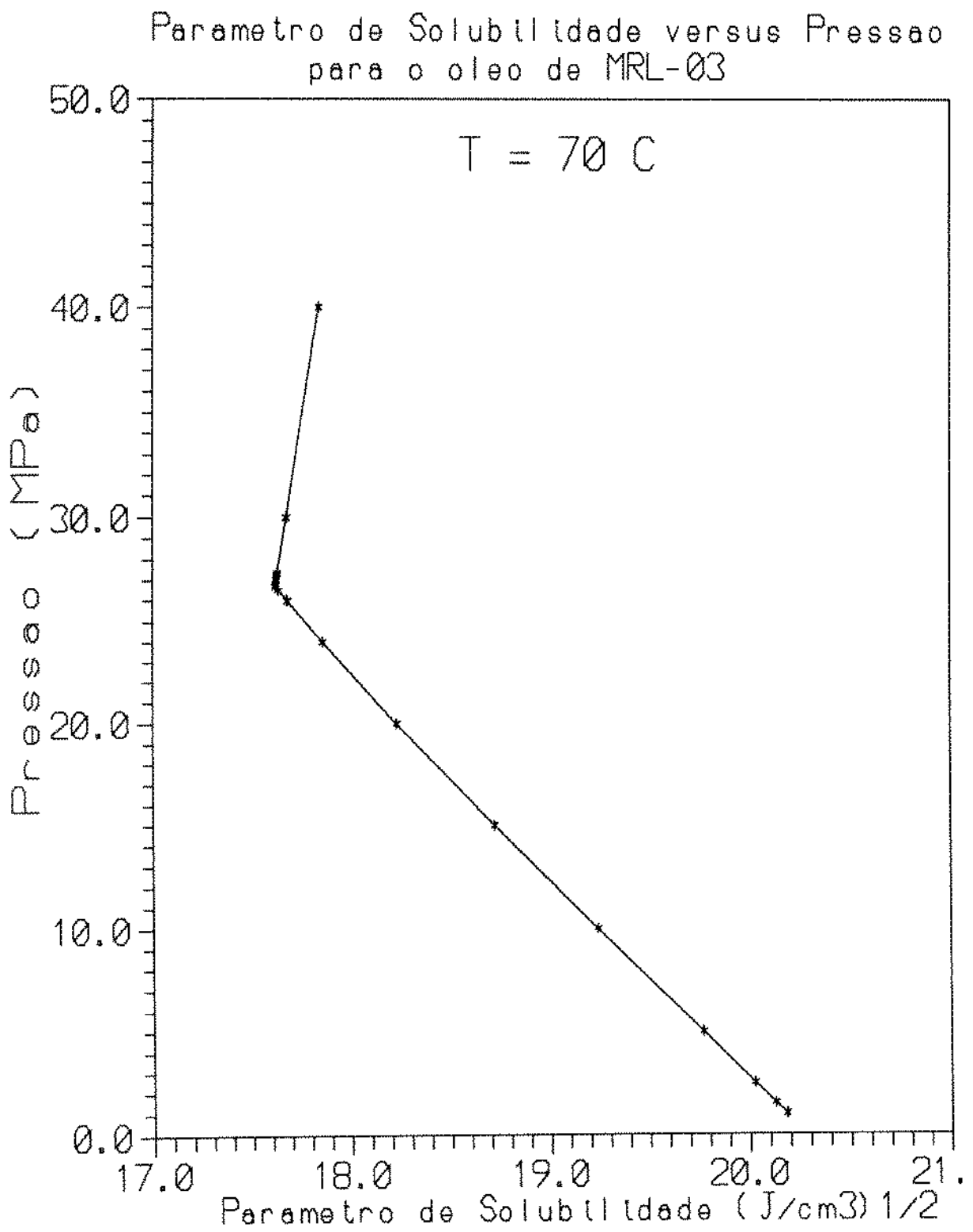
A Figura 7.4 apresenta a variação do parâmetro de solubilidade em função da pressão para o óleo de MRL-03.

De acordo com o modelo, durante todas as etapas de depleção natural em nenhum momento foi observado o aparecimento de precipitado indicando que a de precipitação de asfaltenos não acontece no reservatório. Como era de se esperar o ponto mais favorável à precipitação, conforme pode ser observado na Figura 7.4, foi atingido quando o óleo atingiu a pressão de saturação, indicado na referida Figura pelo ponto de menor parâmetro de solubilidade. Contudo, ainda neste caso, o aparecimento de precipitado não foi observado.

O teste seguinte consistiu na injeção de solventes no reservatório, de acordo com a Tabela 7.7, para verificar a possibilidade de precipitação de asfaltenos.

Tabela 7.7 - Composição dos Solventes Usados na Investigação

Componente	CO ₂	Gás Natural (GN)	Gás Liquefeito de Petróleo (GLP) [9,10]
CO ₂	100.00	--	--
C1	--	80.00	--
C2	--	10.00	0.46
C3	--	10.00	45.49
IC4	--	--	14.09
NC4	--	--	39.96
TOTAL	100.00	100.00	100.00

**Figura 7.4**

As simulações realizadas com o modelo para o reservatório foram feitas utilizando o óleo de MRL-03 contendo 20%; 40% e 70% em mol de solvente. Na temperatura de 343.15 K (70 °C) variou-se a pressão de 27.0 MPa (aproximadamente a pressão de reservatório) até 0.1 MPa (pressão atmosférica) da seguinte forma: P = 27.;25.;20.;15.;10.;5.;1.;0.5 e 0.1 MPa. Os resultados dos testes efetuados são descritos a seguir.

Injeção de CO₂

Durante os testes com injeção com CO₂ em nenhum momento, de acordo com o modelo termodinâmico-molecular apresentado, ocorre a precipitação de asfalto no reservatório. Foi observado que à medida em que a proporção de CO₂ no óleo aumenta, mais se torna difícil a ocorrência de precipitado, indicado pelo aumento do parâmetro de solubilidade da mistura ($18.2 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ para 20% em mol de CO₂ na pressão de 27.0 MPa contra $19.1 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ para 70% em mol de CO₂ na pressão também de 27.0 MPa), indicando uma maior tendência de solubilização dos asfaltenos nesse óleo.

Resultados semelhantes foram obtidos por Hirschberg et alli[18,19] durante a injeção de CO₂ no óleo de tanque 1. Eles citam que "In the case of CO₂ no precipitation was observed in tank oil without addition of decane, even for pressures up to 200 bar [20 MPa].", ou seja, no caso do CO₂ nenhuma precipitação foi observada no óleo de tanque sem adição de n-Decano, mesmo à pressão de 20 MPa".

Injeção de Gás Natural (GN)

De maneira semelhante ao ocorrido com a injeção de CO₂ não ocorre precipitação de asfalto mesmo à dissolução de 70% em mol do óleo com GN. Todavia o comportamento observado à medida em que se aumenta a quantidade de GN é o inverso daquele apresentado quando da injeção de CO₂. Para uma mesma condição de temperatura e pressão uma dissolução maior do óleo com GN é favorável à ocorrência de precipitado, uma vez que o parâmetro de

solubilidade do óleo diminui. Conforme foi dito, embora uma dissolução maior seja mais favorável ao aparecimento de precipitado, este fenômeno não foi detectado quer se tenha feito os testes a 20% em mol de GN, 40% em mol de GN ou 70% em mol de GN.

Hirschberg et alli[18,19] citam que "For pure methane, no precipitation was observed even after addition of some decane for pressures up to 200 bar [20 MPa]. This observation, which is in agreement with the results of Rihoreau, indicates that methane is stripping the crude rather than dissolving into it. Precipitation could be induced at moderately high pressures (40 bar [4 MPa]) by enriching the methane with propane (25 mol%).".

Como o gás natural utilizado consiste basicamente de Metano, observa-se que os resultados são coerentes. Talvez, com a utilização de um gás natural mais enriquecido com Propano, conforme citado por Hirschberg et alli[18,19], causasse a precipitação dos asfaltenos. Contudo, tais simulações não foram efetuadas, ficando aqui como sugestão para testes posteriores.

Injeção de Gás Liquefeito de Petróleo (GLP)

Neste caso, a depender da quantidade de solvente adicionado ao óleo do reservatório, pode ocorrer o aparecimento de precipitado, de acordo com o modelo estudado. A região onde ocorre a precipitação de asfaleno está indicada na Figura 7.5 pela região hachuriada.

Na Figura 7.6 é apresentada a proporção de asfaleno precipitado para uma dissolução de 70% em mol de GLP para o óleo de MRL-03. Conforme pode ser observado à medida em que a pressão decresce ocorre um aumento de precipitado, indicando possíveis problemas de precipitação na coluna de produção para esse fluido.

Na Figura 7.7 têm-se a variação do parâmetro de solubilidade do óleo em função da pressão para várias dissoluções desse óleo com GLP. É importante ressaltar aqui que nos testes efetuados, o aparecimento de precipitado se deu inicialmente na dissolução de 60% em mol de GLP e numa pressão intermediária entre 20 e 15 MPa. Na pressão de 15 MPa o teor

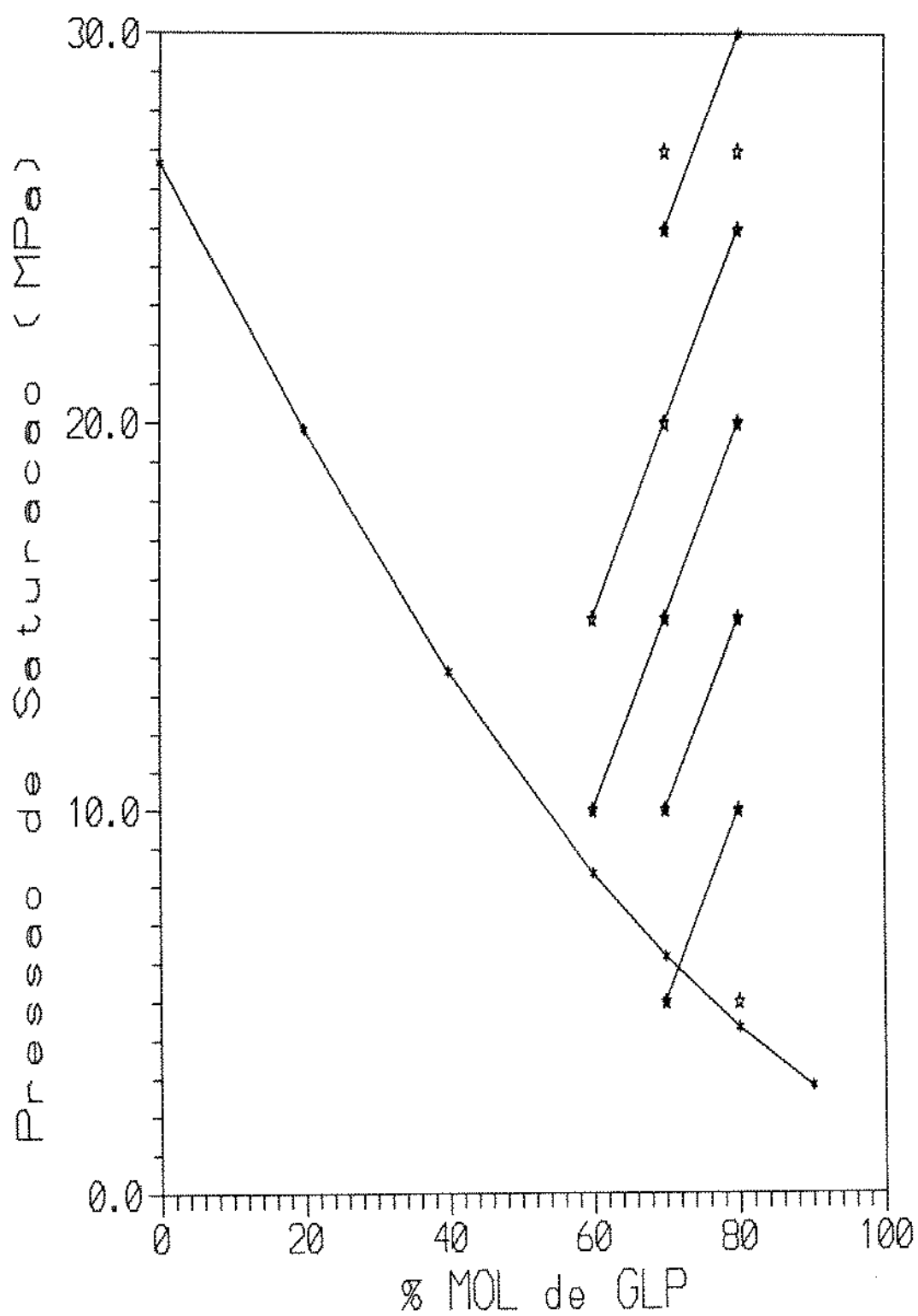


Figura 7.5 - Comportamento da Mistura Óleo do MRL-03 com GLP a 70 °C.

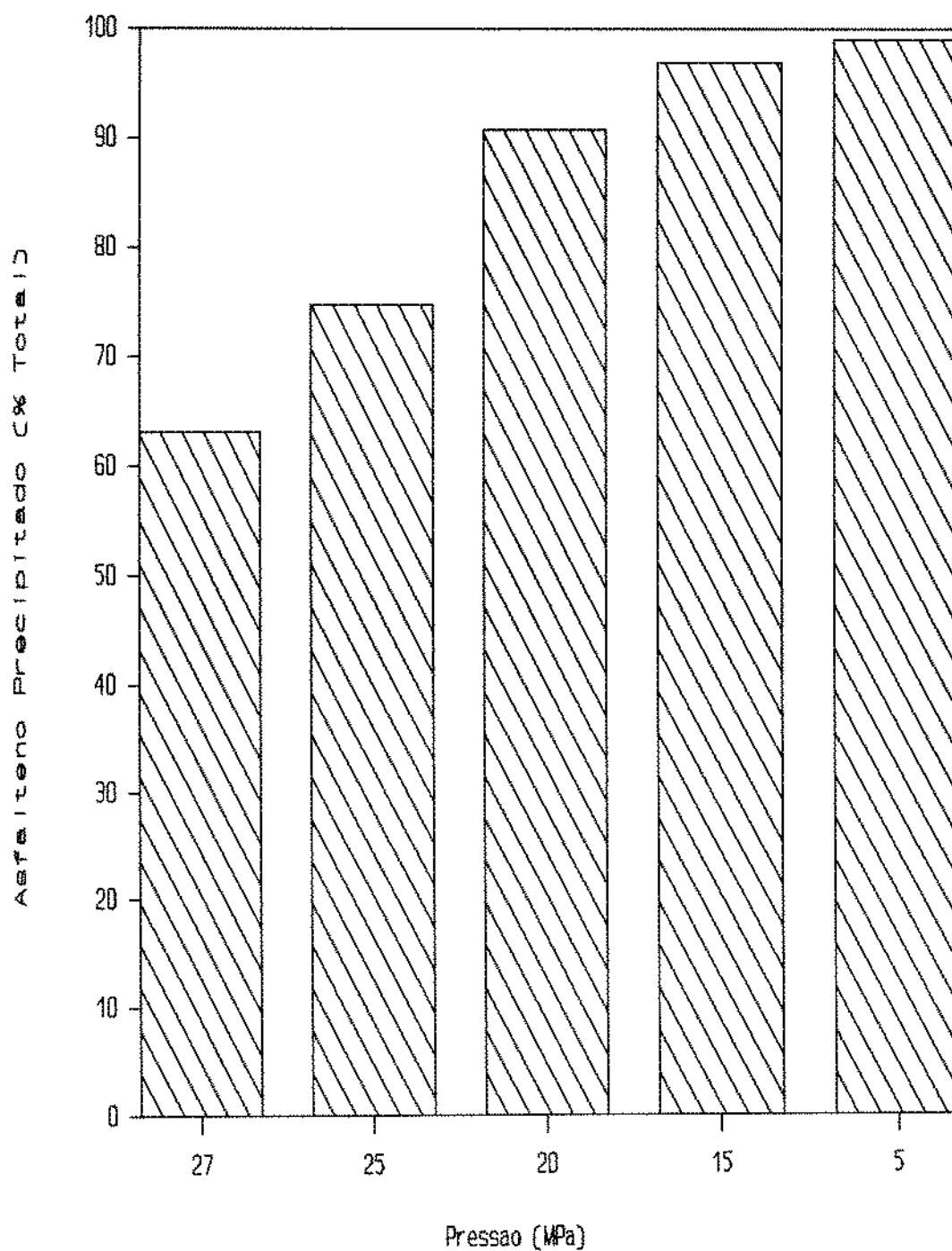


Figura 7.6 - Proporção de Asfalto Precipitado do MRL-03 com a Variação de Pressão a 70 °C e 70% em MOL de GLP.

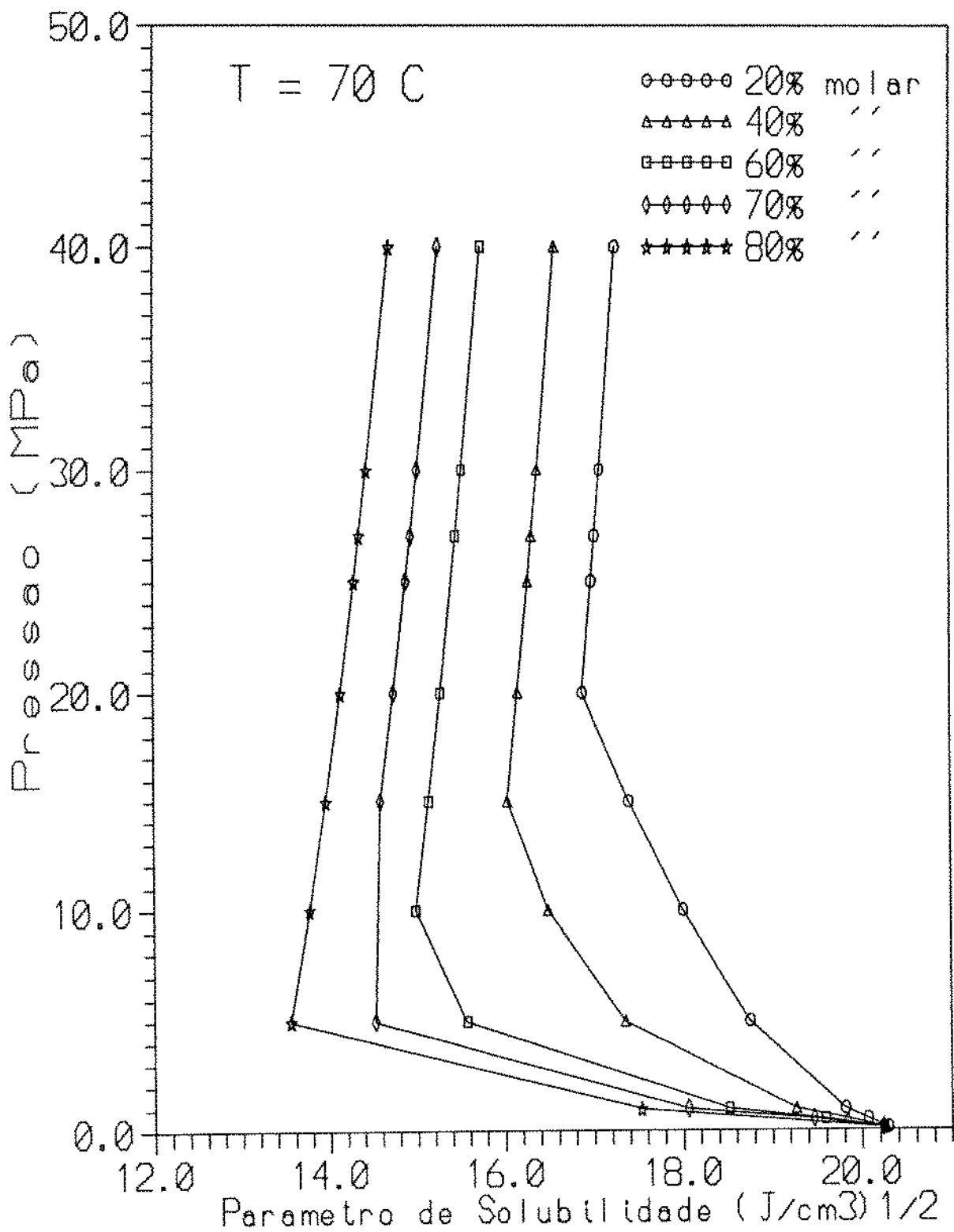


Figura 7.7 - Parâmetro de Solubilidade versus Pressão para o Óleo de MRL-03 a Diferentes Dissoluções com GLP.

de asfaltenos precipitado, determinado pelo modelo, foi de 1.47%.

À medida em que a dissolução do óleo aumenta, para uma mesma condição de temperatura e pressão, a quantidade de precipitado aumenta, conforme seria de se esperar. Para citar um exemplo prático, na dissolução de 70% em mol do óleo com GLP, o teor de precipitado, nas condições de 343.15 K e 27 Mpa, foi determinado, de acordo com o modelo, em 1.70%; enquanto que na dissolução de 80% em mol, para as mesmas condições, a teor de precipitado foi de 2.64%.

MRL-03 - Coluna de Produção

Óleo Puro

Na análise de precipitação de asfalto no MRL-03 ao longo da coluna de produção a bateria de testes consistiu em se variar a temperatura de 338.15 K (65 °C) até 293.15 K (20 °C). Para cada temperatura variou-se a pressão de 26.5 MPa até a pressão atmosférica (0.1 MPa). Uma vez mais, de acordo com o modelo, não foi observada a ocorrência de precipitado em qualquer das condições analisadas ao longo da coluna de produção, para o óleo puro de MRL-03.

Injeção de Solventes

Para a verificação do aparecimento de precipitado ao longo da coluna de produção, após a adição de solvente, optou-se pela utilização de apenas 2 dissoluções do óleo de MRL-03, respectivamente, 40% e 70% em mol. Após essa escolha optou-se também por trabalhar com apenas três temperaturas, selecionadas de tal forma que representassem posições diferentes ao longo da coluna de produção. Dessa maneira, escolheu-se 60 °C; 40 °C e 20°C. Como a pressão correspondente àquelas temperaturas não eram conhecidas variou-se a pressão, para cada temperatura, de 27 MPa até 0.1 MPa para ter certeza de que a pressão real na coluna

equivalente àquela temperatura estaria abrangida pela faixa de pressão escolhida.

O procedimento seguido pode ser descrito da seguinte forma:

- 1) Selecionou-se a dissolução do óleo, por exemplo, 40% em mol de solvente.
- 2) Para cada temperatura escolhida, por exemplo, 60 °C variou-se a pressão da seguinte maneira: P = 27.0; 20.0; 10.0 e 0.1 MPa.
- 3) A cada ponto analisado verificou-se a existência de duas fases. Caso as duas fases estivessem presentes, utilizava-se a composição do líquido em equilíbrio com o vapor para determinação das propriedades da fase líquida; caso contrário utilizava-se a mistura original (óleo + solvente) e determinava-se as propriedades da fase líquida.
- 4) Verificou-se o aparecimento de precipitado.

Injeção de CO₂

De maneira semelhante àquela observada no reservatório não se verifica a ocorrência de precipitado ao longo da coluna de produção quando da injeção de CO₂ no óleo de MRL-03. Tanto na dissolução de 40% em mol quanto em 70% molar, não se verificou, através do modelo, a precipitação de asfalteno. Observou-se, como seria de se esperar, que à medida em que a pressão diminuiu para uma determinada temperatura, o parâmetro de solubilidade do óleo aumenta, devido à perda de leves. Essa perda de leves ocasiona uma maior solubilização dos asfaltenos no óleo restante.

Injeção de Gás Natural (GN)

Neste caso a precipitação de asfalteno também não ocorre para as duas dissoluções analisadas, nas temperaturas de 60 °C; 40 °C e 20 °C e pressões de 27.0; 20.0; 10.0 e 0.1 MPa. Assim como no reservatório, para uma maior dissolução, maior é a tendência ao aparecimento de precipitado, nas mesmas condições de temperatura e pressão.

Injeção de Gás Liquefeito de Petróleo (GLP)

Para a mistura óleo mais 40% em mol de GLP fluindo ao longo da coluna de produção em nenhum dos casos analisados foi possível o aparecimento de precipitado.

Quando se utilizou 70% em mol de GLP a ocorrência de precipitado se deu em duas temperaturas diferentes, de acordo com o apresentado na Tabela 7.8.

Tabela 7.8 - Asfalto Precipitado ao Longo da Coluna de Produção para 70% em Mol de GLP no Óleo de MRL-03

Temperatura = 60 °C		
Pressão (MPa)	Teor de Precipitado (%)	Fração Volumétrica de Asfalto na Fase Solvente
27.0	N.O.	0.04221
20.0	1.78	0.01148
10.0	2.59	0.00126
0.1	N.O.	> 1.0
Temperatura = 40 °C		
27.0	N.O.	0.49911
20.0	N.O.	0.16148
10.0	0.75	0.02469
0.1	N.O.	> 1.0

N.O. - não observado.

É interessante notar na Tabela 7.8 que nem sempre uma fração volumétrica de asfalto na fase solvente entre 0 e 1 é indicativo do aparecimento de precipitado. Na verdade existe uma fração volumétrica de asfalto na fase solvente específica referente ao início de

floculação. Qualquer valor de fração volumétrica determinado que se encontra acima do valor no início de floculação não tem significado físico, pois não corresponde à quantidade máxima de asfalto dissolvida no óleo, indicando na verdade uma quantidade de asfalto maior do que a realmente existente nesse óleo.

Um exemplo dessa observação é dado para a temperatura de 40 °C na Tabela 7.8. Ali observa-se que a fração volumétrica de 0.02469 é próxima da fração volumétrica de asfalto na fase solvente no início da floculação, indicado pelo teor de precipitado. Qualquer valor acima daquele no início da floculação, como por exemplo 0.16148 para pressão 20.0 MPa, não tem significado algum.

Na análise da Tabela 7.8 para a temperatura de 60 °C determinou-se que o início de floculação dos asfaltos se dá na pressão de 25.75 MPa, dessa forma se na referida temperatura na coluna de produção a pressão se situar abaixo da determinada para o início de floculação, ocorrerá a precipitação de asfalto na coluna. De qualquer maneira parece claro que em algum lugar da coluna de produção ocorrerá o aparecimento de precipitado.

Tendo-se conseguido analisar o comportamento dos asfaltos do óleo de MRL-03 em condições de reservatório e na coluna de produção, utilizando o modelo proposto, a etapa seguinte consistiu na utilização das propriedades dos asfaltos do óleo de MRL-03 para tentar prever o comportamento dos asfaltos do óleo de MRL-06, tanto em condições de reservatório quanto na coluna de produção, de maneira semelhante àquela efetuada para o óleo de MRL-03.

MRL-06 - Análise de Precipitação

Resumidamente, a análise do comportamento dos asfaltos do óleo de MRL-06 obedecerá ao mesmo procedimento descrito para o MRL-03, ou seja, depleção natural do reservatório, produção do óleo ao longo da coluna de produção e injeção de solventes para verificar o aparecimento de precipitado tanto no reservatório quanto na coluna de produção.

A pressão de saturação do óleo de MRL-06, cuja composição foi dada no capítulo

VI, junto com a composição do MRL-03, foi determinada em 27.5 MPa, na temperatura de 343.15 K (70 °C).

De maneira semelhante ao realizado para o óleo de MRL-03 foi feito a diminuição da pressão do reservatório até a pressão de saturação para verificar o aparecimento de precipitado. Uma vez alcançada pressões menores do que a pressão de saturação, o procedimento consistiu em se fazer um "FLASH" do óleo de MRL-06 para as condições desejadas, verificando também a possibilidade do aparecimento de precipitado.

Em nenhum dos testes efetuados no reservatório determinou-se o aparecimento de precipitado. Nestes testes foi feita a variação da pressão de 27.6 MPa (pressão do reservatório) até a pressão de 1.0 MPa.

Um comportamento similar ao apresentado pelo óleo de MRL-03 foi também observado com simulações realizadas ao longo da coluna de produção para o óleo de MRL-06. Variou-se a temperatura de 338.15 K (65 °C) até a temperatura de 298.15 (25 °C) e a cada temperatura uma variação correspondente na pressão de 27.5 MPa até 10.0 MPa.

Em nenhuma das situações analisadas ocorreu o aparecimento de precipitado, de acordo com o modelo. Na verdade, à medida em que ocorria um decréscimo de temperatura para uma mesma pressão de teste, observou-se, assim como para o MRL-03, um aumento do parâmetro de solubilidade do óleo, indicando uma maior tendência à solubilização dos asfaltenos nesse óleo.

Fez-se também a injeção de solvente no óleo do MRL-06 com o objetivo de se analisar o comportamento dos asfaltenos nesse óleo quando a composição do mesmo era modificada pela adição de outros componentes. Os solventes utilizados, assim como sua composição, são aqueles apresentados na Tabela 7.7.

As simulações efetuadas foram rigorosamente as mesmas que as realizadas para o óleo de MRL-03, pois um dos objetivos desses testes era observar o comportamento do óleo de MRL-06 em relação ao comportamento apresentado pelo óleo de MRL-03.

Injeção de CO₂

Em nenhum dos testes efetuados com o óleo de MRL-06, utilizando CO₂, foi observado o aparecimento de precipitado, nas condições especificadas (as mesmas condições de teste do óleo de MRL-03). Tanto no reservatório quanto na coluna de produção, até uma dissolução máxima de 70% em mol de CO₂ no óleo, a precipitação de asfalteno não ocorreu, indicando que não necessariamente a injeção de CO₂ provoca a deposição de material orgânico.

Injeção de Gás Natural (GN)

Também neste caso, nem no reservatório nem na coluna de produção foi detectado, através do modelo, o aparecimento de precipitado. A mesma tendência de precipitação de asfalteno com o aumento da dissolução, mostrada pelo óleo de MRL-03, foi também observada nesse óleo.

Injeção de Gás Liquefeito de Petróleo (GLP)

Foi observado o aparecimento de precipitado no reservatório e o forte indicativo de precipitado em algum ponto ao longo da coluna de produção, de maneira bastante parecida com o observado com o óleo de MRL-03. Isto fica evidenciado ao se analisar a Tabela 7.9 e a Figura 7.8.

Uma vez mais o comportamento do óleo de MRL-06 é bastante semelhante ao óleo de MRL-03. Isso já era de se esperar, posto que as composições desses dois óleos são praticamente as mesmas, devendo por isso indicar um comportamento similar para ambos.

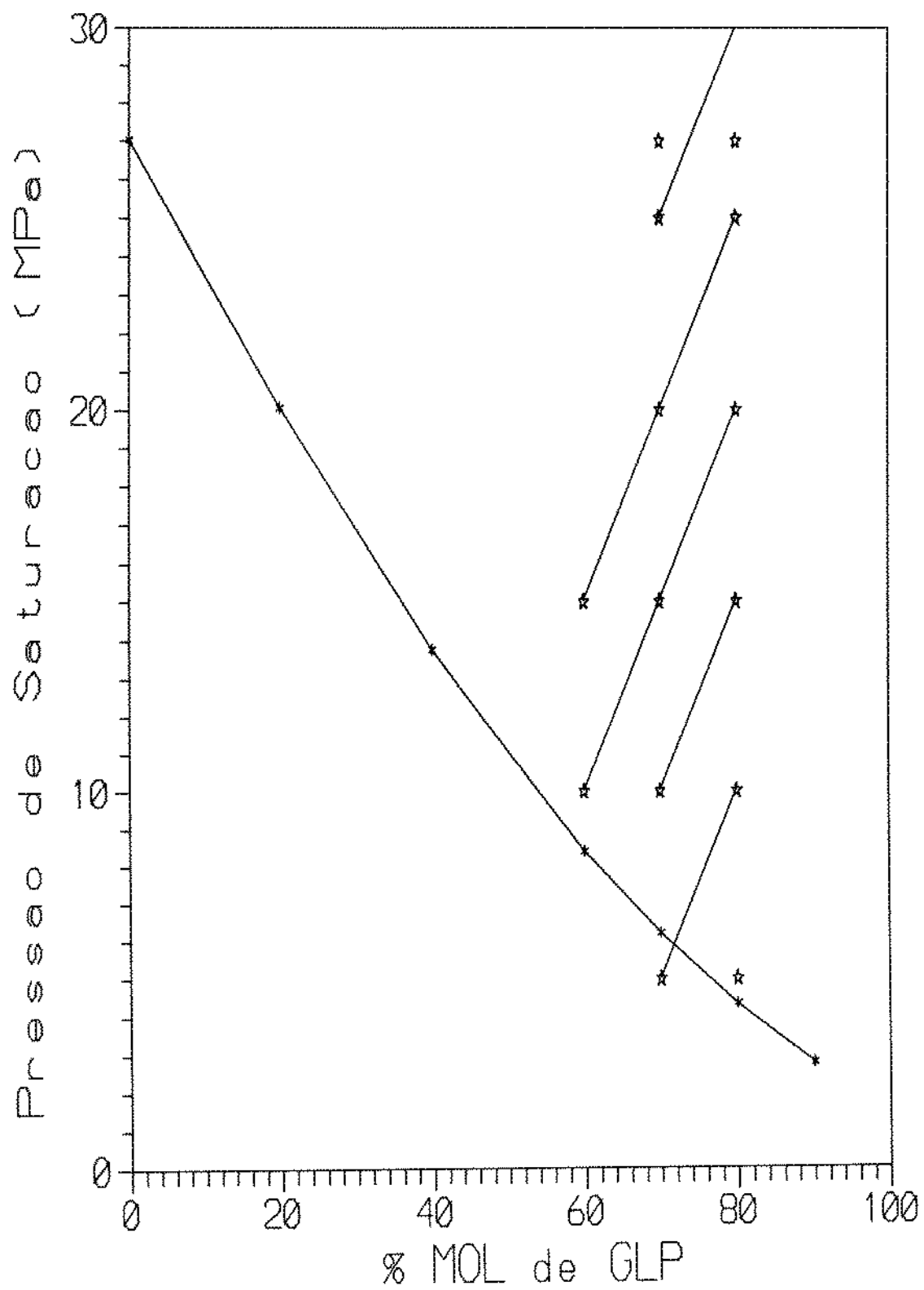


Figura 7.8 - Comportamento da Mistura Óleo de MRL-06 com GLP a 70 °C

Tabela 7.9 - Asfalto Precipitado ao Longo da Coluna de Produção para 70% em MOL de GLP no Óleo de MRL-06

Temperatura = 60 °C		
Pressão (MPa)	Teor de Precipitado (%)	Fração Volumétrica de Asfalto na Fase Solvente
27.0	N.O.	0.05335
20.0	1.53	0.01461
10.0	2.56	0.00162
0.1	N.O.	> 1.0
Temperatura = 40 °C		
27.0	N.O.	0.63386
20.0	N.O.	0.20649
10.0	0.19	0.03193
0.1	N.O.	> 1.0

N.O. - não observado

Previsão de Precipitação dos Asfaltenos do Óleo de MRL-03 Utilizando os Dados de Regressão Obtidos para o Óleo de CM-52

Numa etapa final, procurou-se utilizar os parâmetros determinados para os asfaltenos do óleo de CM-52, empregando-se o n-Heptano como floculante, com o objetivo de se tentar prever o comportamento dos asfaltenos do óleo de MRL-03.

Isto foi feito porque desejava-se saber se os parâmetros sobre os asfaltenos, necessários ao modelo, obtidos para um determinado campo, poderiam ser utilizados para previsão, ainda que razoável, da precipitação dos asfaltenos de um outro campo distinto do primeiro.

Uma vez que só foram realizados testes de precipitação para o óleo de MRL-03

utilizando n-Heptano como floculante, ficou-se limitado a se utilizar os parâmetros determinados para os asfaltenos do óleo de CM-52 quando se utilizou também o n-Heptano como floculante. Essa limitação decorre da observação, para o óleo de tanque 1, de que quando se utilizaram as propriedades dos asfaltenos obtidas quando se fez a regressão, utilizando dados de precipitação com apenas um solvente, a tentativa de se prever o comportamento dos asfaltenos ao se utilizar outros solventes, não deu bons resultados.

Tendo sido feito uma análise abrangente para o óleo de MRL-03, conforme descrito em seção anterior deste capítulo, limitou-se aqui a se avaliar algumas situações específicas, dentre aquelas simuladas, para se verificar o comportamento dos asfaltenos no óleo de MRL-03 quando se utiliza as propriedades dos asfaltenos do óleo de CM-52.

Inicialmente, determinou-se a quantidade de precipitado do óleo de tanque do MRL-03 quando da adição de volumes variados de n-Heptano a esse óleo. Determinou-se também qual o início de floculação dos asfaltenos desse óleo quando se utilizaram os parâmetros dos asfaltenos do óleo de CM-52. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 7.10.

Na Tabela 7.10 observa-se que quando se utilizaram os parâmetros obtidos do ajuste para o óleo de CM-52, com o n-Heptano como floculante, o erro relativo máximo, entre a quantidade de asfalto precipitado determinado experimentalmente e a quantidade calculada, foi de 64.8%, enquanto de no outro caso o erro relativo no pior caso foi de 15.6%.

Os resultados obtidos, quando se utilizaram os parâmetros determinados para o óleo de CM-52 para prever a quantidade de asfalto precipitado no MRL-03, foram sensivelmente piores do que quando se utilizaram os parâmetros determinados para o óleo de MRL-03. Enquanto no primeiro caso o erro totalizado foi de 24.3%, no segundo caso o erro totalizado foi de 7%, cerca de três vezes menor que o outro.

Todavia a previsão do início de floculação dos asfaltenos do óleo de MRL-03 utilizando-se os parâmetros determinados para o óleo de CM-52 foi muito melhor do que aquela quando se utilizaram os parâmetros do próprio óleo de MRL-03, conforme pode ser observado na Tabela 7.10. Enquanto o erro relativo nessa determinação utilizando-se os

parâmetros obtidos para o óleo de CM-52 foi de 10.4%, no outro caso foi de 34%, cerca de três vezes maior.

Tabela 7.10 - Asfalto Precipitado para o óleo de MRL-03 - Experimental versus Calculado

Dissolução (ml/g)	n-Heptano				
	Experimental	Calculado 1	Calculado 2	Erro Relativo 1 (%)	Erro Relativo 2 (%)
2.70	I.F.	--	--	--	--
2.98	--	--	I.F.	--	--
3.62	--	I.F.	--	--	--
5	1.28	1.28	2.11	0.0	64.8
10	1.95	2.11	2.54	8.2	30.3
20	2.19	2.24	2.60	2.3	18.7
30	2.44	2.22	2.60	9.0	6.6
40	2.56	2.16	2.59	15.6	1.2

Calculado 1 - quantidade de precipitado obtido quando se utilizaram os parâmetros dos asfaltos determinados para o óleo de MRL-03.

Calculado 2 - quantidade de precipitado obtido quando se utilizaram os parâmetros dos asfaltos determinados para o óleo de CM-52.

I.F. - início de floculação dos asfaltos

A análise seguinte consistiu na depleção natural do reservatório e verificação da ocorrência de precipitação ao longo da coluna de produção. Nos testes de depleção efetuados, variou-se a pressão de 27.3 MPa até a pressão de 1.0 MPa, na temperatura de reservatório. Já nos testes referentes à precipitação na coluna de produção, procurou-se verificar o aparecimento de precipitado em três temperaturas distintas: 333.15 K (60 °C), 313.15 K (40 °C) e 293.15 K (20 °C). Para cada temperatura, a pressão variou de 26.5 MPa até 0.1 MPa.

Um comportamento similar ao observado quando se fizeram as simulações,

utilizando-se os parâmetros determinados para o óleo de MRL-03, foi observado também neste caso, ou seja, de acordo com o modelo, não ocorre a precipitação de asfalto nas condições analisadas.

Como último teste comparativo optou-se pela análise do comportamento do óleo de MRL-03 quando da injeção de GLP no reservatório, na dissolução de 60% em mol, 70% em mol e 80% em mol na temperatura de 70 °C. Essa escolha deveu-se ao fato de que nas referidas dissoluções foi previsto, pelo modelo, o aparecimento de precipitado, quando se utilizaram os parâmetros dos asfaltos obtidos para o óleo de MRL-03.

Um comportamento semelhante àquele, quando se utilizaram os parâmetros dos asfaltos obtidos para o óleo de MRL-03, foi observado quando se utilizaram os parâmetros dos asfaltos para o óleo de CM-52. Nas três dissoluções do óleo de MRL-03 com GLP analisadas foi também previsto a ocorrência de precipitado. Além disso, à medida em que a dissolução do óleo vai aumentando, as quantidades de precipitado, utilizando-se os parâmetros dos dois óleos, tornam-se cada vez mais próximas. Contudo, algumas diferenças podem ser apontadas.

A Tabela 7.11 é bastante ilustrativa das diferenças observadas quando se utilizaram os parâmetros dos asfaltos do óleo de CM-52 e MRL-03.

Nesta Tabela observa-se que o teor de asfalto precipitado, determinado quando se utilizaram os parâmetros dos asfaltos obtidos através do ajuste dos dados de precipitação para o óleo de CM-52, foi sempre maior que no outro caso.

Uma outra observação a ser feita refere-se à dissolução do óleo de MRL-03 com 60% em mol de GLP na pressão de 20 MPa. Enquanto que, na coluna referente aos cálculos efetuados utilizando-se os parâmetros dos asfaltos obtidos do ajuste para o óleo de CM-52, na referida pressão, já se observava o aparecimento de precipitado, o mesmo não acontecia na coluna referente aos cálculos efetuados com os parâmetros dos asfaltos obtidos do ajuste dos dados do próprio óleo de MRL-03.

Diante do exposto, parece ser possível se utilizar parâmetros determinados para os asfaltos de um reservatório para prever a precipitação de asfaltos de outro reservatório.

Tabela 7.11 - Comportamento da Mistura Óleo de MRL-03 com GLP a 70 °C Utilizando-se Parâmetros para os Asfaltenos Obtidos do Ajuste para o Óleo de CM-52 e MRL-03

% Molar de GLP	Pressão (MPa)	P.A. CM-52	P.A. MRL-03
		Teor de Precipitado (%)	
60	27.0	N.O.	N.O.
	20.0	0.12	N.O.
	15.0	1.91	1.47
	10.0	2.48	2.25
	5.0	N.O.	N.O.
	1.0	N.O.	N.O.
	0.5	N.O.	N.O.
	0.1	N.O.	N.O.
70	27.0	2.10	1.70
	25.0	2.33	2.01
	20.0	2.59	2.44
	15.0	2.67	2.61
	10.0	N.D.	N.D.
	5.0	2.68	2.66
	1.0	N.O.	N.O.
	0.1	N.O.	N.O.
80	27.0	2.68	2.64
	25.0	2.68	2.66
	20.0	2.69	2.68
	15.0	2.69	2.69
	10.0	2.69	2.69
	5.0	2.69	2.69
	1.0	N.O.	N.O.
	0.5	N.D.	N.D.
	0.1	N.O.	N.O.

N.O. - não observado aparecimento de precipitado

N.D. - não determinado aparecimento de precipitado

P.A. CM-52 - parâmetros para os asfaltenos obtidos do ajuste para o óleo de CM-52.

P.A. MRL-03 - parâmetros para os asfaltenos obtidos do ajuste para o óleo MRL-03.

Contudo a ressalva a ser feita é que essa análise, a princípio, deva ser qualitativa e não quantitativa do comportamento dos asfaltenos desses óleos. Além disso, os dados obtidos sobre a previsão de precipitação devem ser analisados com parcimônia e deve-se ter cautela nas conclusões.

Aplicações do Modelo Termodinâmico-Coloidal e da Agregação Fractal

Embora não tenha sido um dos objetivos principais deste trabalho, procurou-se ao longo do mesmo, sempre que possível, fazer uma abordagem sobre os modelos termodinâmico-coloidal e da agregação fractal, com o intuito de se incentivar trabalhos posteriores nessa área. Tentou-se analisar, dentro das possibilidades existentes, os aspectos particulares a cada um e suas diferenças fundamentais.

Foram apresentadas as equações básicas dos dois modelos com o intuito de se poder utilizá-las na previsão de precipitação dos asfaltenos nos óleos estudados.

Como os dados experimentais obtidos estavam basicamente direcionados à determinação dos parâmetros necessários à utilização do modelo termodinâmico-molecular, a análise de precipitação, principalmente utilizando o modelo termodinâmico-coloidal, ficou sensivelmente prejudicada.

De qualquer forma, os dados disponíveis possibilitaram uma aplicação dos modelos, ainda que simplificada, ao óleo de CM-52.

Convém observar que para a análise do comportamento dos asfaltenos, utilizando o modelo termodinâmico-coloidal, o estudo ficou restrito as condições de óleo de tanque, já que não havia possibilidade de se extrapolar a análise para condição de reservatório, uma vez que não se dispunha de dados experimentais sobre o óleo, tal como pressão de saturação a várias temperaturas, necessárias à modelagem, e sobre as propriedades das resinas nessas condições.

As condições de análise efetuadas, bem como os resultados obtidos dessas aplicações, são apresentadas no **Apêndice D**.

CAPÍTULO VIII

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Aqui são apresentadas as conclusões obtidas sobre o trabalho desenvolvido. Sugestões para implementação do presente modelo e recomendações para trabalhos subsequentes nesta área são indicadas.

Conclusões

Do conhecimento que se tem, este é o primeiro estudo realizado sobre a previsão de precipitação de asfaltenos em óleos brasileiros. A análise efetuada foi direcionada ao estudo do efeito da mudança nas variáveis termodinâmicas, em testes de precipitação, sob condições estáticas.

As propriedades dos asfaltenos necessárias à utilização do presente modelo podem ser estimadas utilizando-se os testes de precipitação desses asfaltenos, com óleo de tanque, nas condições ambientes.

Os dados experimentais de precipitação dos asfaltenos foram satisfatoriamente correlacionados com os dados calculados pelo modelo, quer se tenha feito o ajuste de quatro variáveis (massa total de asfaltenos no óleo, peso molecular, volume molar e parâmetro de solubilidade dos asfaltenos), através da regressão efetuada, quer se tenha feito o ajuste fixando-se a massa total de asfaltenos presentes no óleo e ajustando-se as três variáveis restantes.

Existe a necessidade de se caracterizar melhor as frações pesadas de petróleo, de

forma a possibilitar uma modelagem mais satisfatória.

Na determinação do início da floculação dos asfaltenos, o teste do 'SPOT' mostrou-se ser simples e de fácil reprodução, sem contudo fornecer uma boa exatidão dos dados obtidos.

A microscopia óptica, como era de se esperar, forneceu resultados, sobre o início de floculação dos asfaltenos, melhores do que aqueles obtidos com o teste do 'SPOT'.

Não se obteve sucesso quando se utilizou a espectrofotometria, para determinação do início da floculação, para os óleos estudados.

A determinação do início da floculação dos asfaltenos, utilizando medidas de tensão interfacial, não foi de fácil visualização. Os valores obtidos, no entanto revelaram uma resolução melhor do que os demais testes equivalentes.

A estimativa inicial do parâmetro de solubilidade dos asfaltenos pode ser fornecida utilizando-se a teoria apresentada no capítulo V, através da equação (5.7).

A quantidade de resinas de um óleo pode ser determinada através do fracionamento simplificado dos maltenos (método SAR), obtidos após a precipitação dos asfaltenos desse óleo. A importância desse fato está na possibilidade em se estender a capacidade de previsão do modelo estudado, pela incorporação das resinas na modelagem efetuada.

O presente modelo não apresenta sensibilidade para ajuste do peso molecular dos asfaltenos no óleo. Basicamente, ocorre um balanceamento entre o valor obtido da massa total de asfaltenos e o seu peso molecular.

Os resultados obtidos pelo presente modelo e o modelo termodinâmico-molecular para polímeros poli-dispersos foram equivalentes entre si, para os casos analisados, com exceção da previsão da quantidade de precipitado quando se utiliza o n-Heptano como floculante, através do ajuste dos dados experimentais de precipitação do n-Pentano e n-Decano ao mesmo tempo. Aqui observa-se uma melhora sensível na precisão da quantidade de precipitado, através do modelo poli-disperso, em relação ao modelo mono-disperso.

De acordo com o modelo apresentado, não ocorre a precipitação de asfaltenos, no óleo de MRL-03, em condições de reservatório, na depleção natural, ou na coluna de produção,

em todas as condições investigadas.

A condição crítica para o aparecimento de precipitado foi determinada como sendo aquela na qual o óleo atinge a pressão de saturação.

Nas temperaturas, pressões e composições investigadas para o óleo de MRL-03, a injeção de CO₂ não causa a precipitação dos asfaltenos, nem no reservatório nem na coluna de produção. Na verdade, foi observado que um aumento na proporção de CO₂ em relação a esse óleo, ocasiona uma maior tendência de solubilização dos asfaltenos presentes, conforme observado no capítulo VII.

Até a dissolução analisada de 70% em mol de gás natural, com a composição especificada no capítulo anterior, do óleo de MRL-03, não ocorre a precipitação de asfaltenos, quer se investigue o reservatório ou a coluna de produção. O comportamento observado à medida em que se aumentou a quantidade de gás natural no óleo foi o inverso daquele apresentado pelo CO₂. À medida em que a dissolução aumenta, aumenta-se também a possibilidade de ocorrer a precipitação dos asfaltenos, indicado pela diminuição do parâmetro de solubilidade do óleo.

A injeção de GLP no reservatório pode induzir à precipitação de asfaltenos, a depender da quantidade de solvente adicionado. No testes efetuados, numa dissolução mínima de 60% molar, ocorreu a precipitação dos asfaltenos do óleo de MRL-03, de acordo com o modelo, no reservatório. A incidência de precipitação de asfaltenos ao longo da coluna de produção não foi descartada.

As simulações efetuadas com o óleo de MRL-06, indicam que uma vez determinadas as propriedades dos asfaltenos para um poço de determinado campo, essas propriedades podem ser utilizadas na análise de precipitação de asfaltenos em outros poços do mesmo campo. Testes adicionais são necessários à uma generalização.

Os resultados obtidos, através do modelo, quando se utilizaram as propriedades dos asfaltenos, obtidas para o campo de Camorim, para prever o comportamento dos asfaltenos do campo de Marlim, foram bastante interessantes. Eles indicam, pelo menos a princípio, que pode-se utilizar dados sobre os asfaltenos de um campo para análise de precipitação sobre um

outro campo. A ressalva a ser feita, é que essa análise deva ser qualitativa e não quantitativa do comportamento desses componentes no óleo. Mais experimentos, utilizando campos distintos, devem ser feitos com o objetivo de se generalizar, caso se confirme essa tendência, os resultados obtidos.

O modelo termodinâmico-molecular, utilizando a teoria das soluções poliméricas, para polímeros mono-dispersos, aqui empregado, foi capaz de prever o comportamento dos asfaltenos tanto do óleo de Camorim quanto do óleo de Marlim.

Previsões sobre o início de floculação dos asfaltenos e quantificação do precipitado formado foram obtidas quando se analisou o comportamento do óleo de Marlim no reservatório e coluna de produção, indicando a viabilidade de se utilizar o modelo para antever problemas de precipitação de asfaltenos nos diferentes campos de óleo existentes no Brasil, principalmente nos campos marítimos que estão em fase inicial de produção.

Os dados obtidos da análise elementar e da ressonância magnética nuclear revelaram que os asfaltenos obtidos para os óleos estudados não diferem substancialmente, nos elementos constituintes, daqueles obtidos em outras partes do mundo[1,35,53].

Os resultados obtidos dos testes efetuados para o óleo de tanque de CM-52, utilizando os modelos termodinâmico-coloidal e da agregação fractal, foram coerentes com testes realizados com outros óleos, de acordo com o citado na literatura[33,12,22].

Recomendações

Em consequência da deficiência do modelo em ajustar o peso molecular dos asfaltenos, deve-se fazer uma determinação experimental mais rigorosa desse peso molecular como forma de se evitar o ajuste desse parâmetro. A utilização da osmometria de pressão de vapor (VPO), utilizando solventes com poder de dissociação maiores que o do Tolueno, tal como Nitro-Benzeno, deve servir a esse propósito. Uma outra possibilidade estaria na determinação do peso molecular utilizando a cromatografia por exclusão de tamanho (GPC). Trabalhos publicados[33,54] mostram que os resultados obtidos por esse método também são

satisfatórios.

Recomenda-se a utilização do teste do 'SPOT' como forma de se obter informações preliminares sobre o início da floculação dos asfaltenos.

A influência da temperatura e pressão no comportamento do parâmetro de solubilidade dos asfaltenos deve ser estudada. A obtenção do parâmetro de solubilidade dos asfaltenos em função dessas duas variáveis deve levar a uma melhora dos resultados fornecidos pelo modelo termodinâmico-molecular.

Como no modelo apresentado existe a necessidade de se determinar as propriedades da fase líquida, tais como volume molar e parâmetro de solubilidade, em diferentes condições de temperatura, pressão e composição, deve-se fazer uma determinação mais precisa do comportamento volumétrico e do equilíbrio de fases dos óleos asfálticos estudados, como forma de se melhorar os resultados obtidos pelo referido modelo.

A determinação experimental do parâmetro de solubilidade dos asfaltenos pode ser implementada com a obtenção da composição dos maltenos, obtidos da precipitação dos asfaltenos do óleo estudado, após a adição de determinada quantidade de solvente. A utilização de dois n-alcenos para a determinação do início da floculação, a retirada desses componentes dos maltenos resultantes, obtidos após a precipitação dos asfaltenos, através de uma destilação e análise cromatográfica da parte restante, pode servir a tal propósito.

Embora os resultados obtidos não tenham sido excelentes, recomenda-se a utilização de medidas de tensão interfacial água-óleo, como forma mais precisa e rápida de determinação do início de floculação dos asfaltenos.

Testes adicionais utilizando o n-Pentano e n-Decano como floculantes devem ser implementados em decorrência da possibilidade de se obter melhores resultados do modelo ao se utilizar esses solventes.

Recomenda-se a execução de experimentos à dissoluções do óleo menores do que aquelas realizadas, como forma de otimizar os resultados do modelo.

Para previsão de precipitação de asfaltenos de óleos, em condição de reservatório, recomenda-se a determinação da quantidade total de asfaltenos nos referidos óleos como forma

de se otimizar o modelo.

Testes de precipitação à alta pressão devem ser levados a termo com o objetivo de se comparar os resultados experimentais obtidos e os resultados calculados pelo presente modelo, nessas condições, como forma de se validar experimentalmente a capacidade do modelo em prever o comportamento de fase dos asfaltenos em condições de reservatório.

O desenvolvimento de um modelo termodinâmico-molecular que leve em consideração o papel das resinas no óleo (modelo ternário = óleo + asfaltenos + resinas), deve ser considerado, uma vez que tal modelo deva fornecer resultados melhores que o modelo termodinâmico-molecular supondo o óleo como uma mistura de apenas dois componentes (óleo + asfaltenos). Isso porque as resinas, além de exercerem um papel fundamental na peptização dos asfaltenos, devem se depositar junto com esses componentes durante a precipitação.

A implementação do modelo termodinâmico-coloidal é de grande importância na determinação do início de floculação dos asfaltenos e quantidade de precipitado, pois tem uma abordagem física diferente. Além disso, possibilitará uma comparação com o modelo termodinâmico-molecular, podendo inclusive reforçar os diagnósticos obtidos sobre os óleos com esse modelo.

Deve ser verificada a possibilidade de se efetuar testes em condições de reservatório, como forma de se determinar os parâmetros necessários ao equacionamento do modelo da agregação fractal, já que a aplicação desse modelo é simples e funcional.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - Acevedo, S.; Méndez, B.; Rojas, A.; Layrisse, I. & Rivas H. - 'Asphaltenes and Resins from the Orinoco Basin', FUEL, Vol.64, pag.1741-1747, December, 1985.
- [2] - Asrilhant, B. - 'Desenvolvimento do Campo de Marlim: Um Desafio em Águas Profundas', V Seminário de Produção de Óleo, Petrobrás, Cabo-Frio - Rio de Janeiro, Abril de 1991.
- [3] - Aveyard, R. & Haydon, D.A. - 'Thermodynamic Properties of Aliphatic Hydrocarbon/Water Interfaces', Transaction of the Faraday Society, Vol.61, pag.2255-2261, 1965.
- [4] - Bettelheim, F. A. - Experimental Physical Chemistry, Saunders Golden Series, 1971.
- [5] - Billingham, N.C. - 'Colligative Methods II - Vapour Pressure and Related Methods', Molar Mass Measurements in Polymer Science, John Wiley and Sons Inc., New York.
- [6] - Branco, V.A.M. & Santos, R.W.F. - 'Análise PVT do Fluido do Poço 3-MRL-03-RJS (Intervalo 2687,5/2696,5 m)', Comunicação Técnica DIGER - 029/91, CENPES /SUPEP/ DIGER/SEAREV, Maio 91.
- [7] - Branco, V.A.M. & Santos, R.W.F. - 'Análise PVT do Fluido do Poço 7-MRL-06-RJS', Comunicação Técnica DIGER-101/90, CENPES/SUPEP/DIGER/SEAREV, Novembro 90.

- [8] - Brüning, I. M. R. A. - 'Caracterização dos Óleos de CM-82, CM-90D e CM-91, Provenientes do Campo de Camorim', Comunicação Técnica SEPROV-09/90, CENPES/DIPILOT/SEPROV, 1990.
- [9] - Burke, N.E.; Hobbs, R.E. & Kashou, S.F. - 'Measurement and Modeling of Asphaltene Precipitation', JPT, pag.1440-1446, November 1990.
- [10] - Burke, N.E.; Hobbs, R.E. & Kashou, S.F. - 'Measurement and Modeling of Asphaltene Precipitation', SPE 18273, pag.113-126, 1988.
- [11] - Collins, E.A. - 'Polymer Characterization Techniques - Molecular Weight and Its Distribution', Experiments in Polymer Science, John Wiley and Sons, New York, 1973.
- [12] - Crickmore, P. J. & Hruska C. - 'Fractal Geometry, the Korcak Law and Asphaltene Precipitation, FUEL, Vol.69, pag.1488-1489, November, 1989.
- [13] - Donahue, D.J. & Bartell, F.E. - 'The Boundary Tension at Water-Organic Liquid Interfaces', Journal of Physical Chemistry, Vol.56, pag.480-484, April, 1952.
- [14] - Escobedo, J. & Mansoori, G. A. - 'Heavy Organic Deposition and Plugging of Wells (Analysis of Mexico's Experience)', SPE 23696, pag.01-14, 1992.
- [15] - Flory, P. J. - Principles of Polymer Chemistry, Cornel University Press, 20 Ed., 1983.
- [16] - Fussel, L. T. - 'A Technique for Calculating Multiphase Equilibria', SPEJ, pag.203-210, August, 1979.
- [17] - Haskett, C. E. & Tartera, M. - 'A Practical Solution to The Problem of Asphaltene

Deposits - Hassi Messaoud Field, Algeria', JPT, pag.387-391, April, 1965.

[18] - Hirschberg, A., de Jong, L. N. J., Schipper, B. A. & Meijer, J. G. - 'Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation', SPE 11202, pag.01-12, 1982.

[19] - Hirschberg, A., de Jong, L. N. J., Schipper, B. A. & Meijer, J. G. - 'Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation', SPEJ, pag.283-293, June, 1984.

[20] - IP-143/84 - 'Asphaltenes Precipitation With Normal Heptane', IP Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products, Vol. 1, British Standard, 1989.

[21] - Jacobs, I. C. & Thorne, M. A. - 'Asphaltene Precipitation During Acid Stimulation Treatments', SPE 14823, pag.131-136, 1986.

[22] - Janardhan, A. S. & Mansoori, G. A. - 'Fractal Nature of Asphaltene Aggregation', Artigo não publicado.

[23] - Jasper, J.J. - 'The Surface Tension of Pure Liquid Compounds', Journal of Physical and Chemical Reference Data, Vol.1, no 4, pag. 841-1009, 1972.

[24] - Jeffries-Harris, M. J. & Coppel, C. P. - 'Solvent Stimulation in Low Gravity Oil Reservoirs', JPT, pag.167-175, Feb., 1969.

[25] - Katz, D. L. & Beu, K. E. - 'Nature of Asphaltic Substances', Industrial and Engineering Chemistry, pag.195-200, 1945.

[26] - Katz, D.L. & Firoozabadi, A. - 'Predicting Phase Behavior of Condensate/Crude Oil

Systems Using Methane Interaction Coefficients', Journal of Petroleum Technology, pag. 1649-1655, November, 1978.

[27] - Kawanaka, S., Park, S. J. & Mansoori, G. A. - 'Organic Deposition from Reservoir Fluids: A Thermodynamic Predictive Technique', SPE Reservoir Engineering, pag.185-192, May, 1991.

[28] - Kawanaka, S., Park, S. J. & Mansoori, G. A. - 'The Role of Asphaltene Deposition in EOR Gas Flooding : A Predictive Technique', SPE 17376, pag.617-627, 1988.

[29] - Kim, S.T.; Boudh-Hir, M.E. & Mansoori, G.A. - 'The Role of Asphaltene in Wettability Reversal', SPE 20700, pag.799-809, 1990.

[30] - Koots, J. A. & Speight, J. G. - 'Relation of Petroleum Resins to Asphaltenes', FUEL, Vol.54, pag.179-184, 1975.

[31] - Kurata, M. - Thermodynamics of Polymer Solutions, Harwood Academic Publishers, Vol.1.

[32] - Leontaritis, K. J. - 'Asphaltene Deposition : A Comprehensive Description of Problem Manifestations and Modeling Approaches', SPE 18892, pag.599-613, 1989.

[33] - Leontaritis, K. J. - 'Asphaltene Deposition : A thermodynamic-Colloidal Model', Ph. D. Thesis, University of Illinois at Chicago, Chicago-Illinois, 1988.

[34] - Lichaa, M. P. - 'Asphaltene Deposition Problem in Venezuela Crudes - Usage of Asphaltenes in Emulsion Stability', Oil Sands, pag.609-624, 1977.

- [35] - Long, R.B. - 'The Concept of Asphaltenes', Chemistry of Asphaltenes, The Advances in Chemistry Series, pag.17-27, 1981.
- [36] - Mansoori, G. A., Jiang, T. S. & Kawanaka, S. - 'Asphaltene Deposition and Its Role in Petroleum Production and Processing', The Arabian Journal for Science and Engineering, Vol.13, n 1, pag.17-34, 1988.
- [37] - Mansoori, G. A. & Leontaritis, K. J. - 'Asphaltene Deposition : A Survey of Field Experiences and Research Approaches', Journal of Engineering, Vol.1, pag.229-239, 1988.
- [38] - Martinez, A. V., Travalioni, A. M. L., Motta, E. P., Rosário, F. F., Brüning, I. M. R. A., Khalil, C. N. & Franco, Z. A. - 'Estudo Integrado do Campo de Camorim', Comunicação Técnica SECRES-013/89, CENPES/DIPILOT/SECRES, 1989.
- [39] - Martins, C.C.; Scarton, J.C.; Esteves, F.R.; Souza, J.M.; Rodrigues, S.M.; Coelho, D.F.S.; Varela, C.L.; Barros, A.Z.N.; Vieira, J.C.; Rangel, H.D. - 'Águas Profundas na Bacia de Campos: Evolução e Perspectivas Atuais da Exploração', I Seminário de Interpretação Exploratória, Departamento de Exploração, Petrobrás, pag.195-204, Rio de Janeiro, Maio de 1989.
- [40] - Menezes, S. M. C. & Borges, L. A. - 'Primeiro Relatório Parcial para Avaliação da Composição Química de Asfaltenos do Projeto "Verificação Experimental da Precipitação de Asfaltenos dos Óleos de Marlim', Comunicação Técnica, DIQUIM, n 005/91, 1991.
- [41] - Menezes, S. M. C., Rehim, H., Borges, L. A. & Ficara, M. L. G. - 'Avaliação Química dos Asfaltenos dos Campos de MRL-03 e MRL-06', Comunicação Técnica DIQUIM n 034/91, 1991.

- [42] - Meyer, K.H. & Lühdemann, R. - 'Über das Verhalten höher molekularer Verbindungen in Lösung. I. Dampfdruckerniedrigung und osmotischer Druck', *Helvetica Chimica Acta*, Vol.18, pag.307-332, 1935.
- [43] - Modell, M. & Reid, R. C. - *Thermodynamics and Its Applications*, 2 Ed., Prentice-Hall Internacional Series in Physical and Chemical Engineering Sciences, 1983.
- [44] - Moore, E. W., Crowe, C. W. & Hendrickson, A. R. - 'Formation, Effect and Prevention of Asphaltene Sludges During Stimulation Treatments', *JPT*, pag.1023-1028, Sept., 1965.
- [45] - Moschopedis, S. E., Parkash, S. & Speight, J. G. - 'Thermal Decomposition of Asphaltenes', *FUEL*, Vol.57, pag.431-434, 1978.
- [46] - Ortega, P., Almeida J., Betancourt, J. & Meneses, E. - 'Deposición de Asfaltenos Problemas e Soluciones', 2 Congreso Latino-Americano de Hidrocarburos, pag.01-16, Rio de Janeiro, 1988.
- [47] - Park, S. J. & Mansoori, G. A. - 'Aggregation and Deposition of Heavy Organics in Petroleum Crudes', *Energy Sources*, Vol.10, pag.109-125, 1988.
- [48] - Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. & Azevedo, E. G. - *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 2 Ed., Prentice-Hall Internacioanl Series in The Physical and Chemical Engineering Sciences, 1986.
- [49] - Reichert, C., Fuhr, B. J. & Klein, L. L. - 'Measurement of Asphaltene Flocculation in Bitumen Solutions', *Journal of Canadian Petroleum Technology*, pag.33-37, Sept.-Oct., 1986.
- [50] - Scott, R. L. & Magat, M. - 'The Thermodynamics of High-Polymer Solutions : I. The

Free Energy of Mixing of Solvents and Polymers of Heterogeneous Distribution', The Journal of Chemical Physics, Vol.13, n 5, pag.172-177, May, 1945.

[51] - Scott, R. L. & Magat, M. - 'The Thermodynamics of High-Polymer Solutions : II. The Solubility and Fractionation of a Polymer of Heterogeneous Distribution', The Journal of Chemical Physics, Vol.13, n 5, pag.178-187, May, 1945.

[52] - Sharma, M. M., Yen, T. F., Chilingarian, G. V. & Donaldson, E. C. - Some Chemical and Physical Problems in Enhanced Oil Recovery Operations', in Enhanced Oil Recovery 1 - Fundamentals and Analysis, Donaldson, E. C., Chilingarian, G. V., Yen, T. F., Developments in Petroleum Science, 17A, Elsevier, pag.223-249., 1985.

[53] - Speight, J. G. & Moschopedis, S. E. - 'On The Molecular Nature of Petroleum Asphaltenes', Chemistry of Asphaltenes, J. W. Bunger and N. C. Li (Editors), American Chemical Society, Washington D. C., pag.01-15, 1981.

[54] - Speight, J.G., Wernick, D.L., Gould, K.A.; Overfield, R.E.; Rao, B.M.L. & Savage, D.W. - 'Molecular Weight and Association of Asphaltenes: A Critical Review', Revue de L'Institut Français du Pétrole, Vol. 40, no 1, pag.51-61, Janvier/Février, 1985.

[55] - 'Standard Test Method for Estimation of Molecular Weight (Relative Molecular Mass) of Petroleum Oils from Viscosity Measurements', ASTM D2502-87, pag.206-209.

[56] - Teixeira, M.A.G.; Louro, E.M. & Silva, A.L.B.N. - 'Determinação de Peso Molecular de Asfalteno por Osmometria de Pressão de Vapor (VPO)', Comunicação Técnica DIQUIM, A ser publicado.

[57] - Tuttle, R. N. - 'High-Pour-Point and Asphaltic Crude Oils and Condensates, JPT,

pag.1192-1196, 1983.

[58] - Waxman, H. H., Deeds, C. T. & Closmann, P. J. - 'Thermal Alterations of Asphaltenes in Peace River Tars, SPE 9510, pag.01-20, 1980.

[59] - Whitson, C. H. - 'Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions', EUR 183, European Offshore Petroleum Conference & Exhibition, pag.369-389, 1980.

[60] - Zuidema, H.H. & Waters, G.W. - 'Ring Method for the Determination of Interfacial Tension', Industry and Engineering Chemistry, Analytical Edition, Vol.13, pag.312-313, May 15, 1941.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Considere a Figura A1 onde se assume que as moléculas de uma solução, composta de um solvente e um polímero, estão arranjadas regularmente em um conjunto de células no espaço conforme mostrado. Cada molécula de solvente ocupa uma célula e cada molécula de polímero ocupando uma série de q sucessivas células. Cada porção do polímero, chamada de segmento, ocupa, assim como o solvente, uma célula.

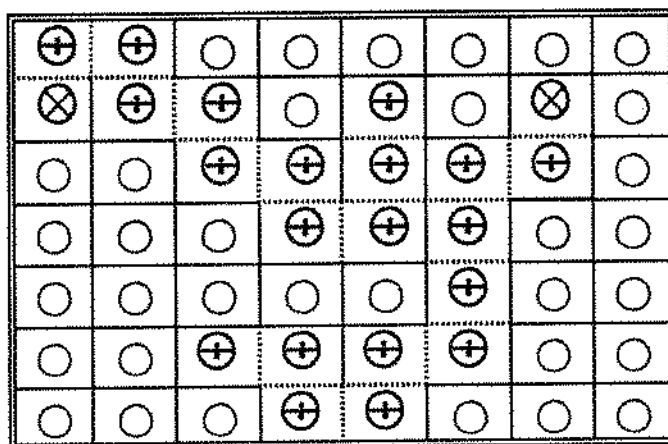


Figura A1

Na figura acima:

- ⊗ representa o início da cadeia polimérica
- ⊕ representa segmentos do polímero
- representa moléculas do solvente

Seja o número total de células dado por $N_o = N_1 + q.N_2$, onde N_1 é o número de moléculas do solvente e N_2 é o número de moléculas do polímero. Na Figura A1 $N_o = 56$, $N_1 = 34$, $N_2 = 2$ e $q = 11$.

Utilizando a termodinâmica estatística pode-se calcular o número de maneiras Ω nas quais o solvente e polímero podem ser arrumados.

Suponha que N_2 moléculas do polímero tenham sido inseridas em um conjunto de células de forma arbitrária. Após colocar-se o polímero existirão $N_o - q.N_2$ células vazias para se colocar o primeiro segmento da molécula $N_2 + 1$. Seja z o número de coordenação de uma célula ou número de células que são vizinhas à essa mesma célula.

O segundo segmento pode ser colocado em qualquer vizinhança z da célula ocupada pelo primeiro segmento de molécula $N_2 + 1$, exceto aquelas que já tenham sido ocupadas pelos segmentos dos N_2 polímeros colocados anteriormente no conjunto de células.

Seja f_{N_2} a expectativa de que uma dada célula adjacente a outra previamente vazia esteja ocupada. O número esperado de células disponíveis para o segundo segmento será $z.(1 - f_{N_2})$. Para o terceiro segmento o número de células disponíveis será de $(z - 1).(1 - f_{N_2})$, desde que uma das células adjacentes ao segundo segmento está ocupada pelo primeiro.

Para cada segmento subsequente o número esperado de alternativas possíveis será também $(z - 1).(1 - f_{N_2})$. Dessa forma o número esperado do conjunto de q células adjacentes disponíveis para a molécula $N_2 + 1$, será:

$$v_{N_2 + 1} = (N_o - q.N_2).z.(z - 1)^{q - 2}.(1 - f_{N_2})^{q - 1} \quad (\text{A.1})$$

Se cada uma das moléculas subsequentes a serem adicionadas ao conjunto de células forem diferentes em relação a qualquer outra, o número de maneiras na qual todas elas podem ser arranjadas será dada pelo produto v_{N_2} de cada molécula adicionada consecutivamente ao conjunto de células, isto é:

$$\prod_{i=1}^{n_2} v_i \quad (\text{A.2})$$

Como se quer calcular o arranjo de N_2 conjuntos de células em $N_2!$ diferentes formas, têm-se então que:

$$\prod_{i=1}^{n_2} v_i = \Omega \cdot N_2! \quad (\text{A.3})$$

então:

$$\Omega = \left(\frac{1}{N_2!} \right) \cdot \prod_{i=1}^{n_2} v_{N_2} \quad (\text{A.4})$$

A expectativa de que uma célula esteja ocupada por um segmento de molécula precedente será dada por:

$$(1 - f_{N_2}) = \frac{(N_o - q \cdot N_2)}{N_o} \quad (\text{A.5})$$

Fazendo as substituições apropriadas e com algumas aproximações, chega-se ao resultado de que o número total de maneiras de se arranjar N_2 moléculas idênticas de polímero em um conjunto de células será dado por:

$$\Omega = \left[\frac{N_o!}{(N_o - q \cdot N_2)! \cdot N_2!} \right] \cdot \left[\frac{(z - 1)}{N_o} \right]^{N_2 \cdot (q - 1)} \quad (\text{A.6})$$

Se cada molécula de solvente pode ocupar uma das células restantes, então Ω representa o número de configurações total para a solução.

Da definição da termodinâmica estatística, têm-se que:

$$S^C = \kappa \cdot \ln \Omega \quad (\text{A.7})$$

Substituindo Ω na expressão (A.7) e utilizando a aproximação de Stirling onde $\ln(N!) = N \cdot \ln(N) - N$, mostra-se que:

$$S^C = -\kappa \cdot \left(N_1 \cdot \ln \left[\frac{N_1}{(N_1 + q \cdot N_2)} \right] + N_2 \cdot \ln \left[\frac{N_2}{(N_1 + q \cdot N_2)} \right] - N_2 \cdot (q - 1) \cdot \ln \left[\frac{z - 1}{e} \right] \right) \quad (\text{A.8})$$

onde S^C é a entropia configuracional do sistema, englobando duas etapas: 1) desorientação das moléculas do polímero; 2) mistura do polímero desorientado com o solvente.

A entropia de desorientação é calculada fazendo-se N_1 igual a zero na equação acima. Então:

$$\Delta S_{des.} = \kappa \cdot N_2 \cdot \left\{ \ln q + (q - 1) \cdot \ln \left[\frac{(z - 1)}{e} \right] \right\} \quad (\text{A.9})$$

A entropia configuracional referente à mistura do solvente com o polímero pode ser obtida então subtraindo-se a equação (A.8) da equação (A.9). Fazendo-se as simplificações necessárias e após um rearranjo matemático, chega-se à expressão desejada para a entropia configuracional devido à mistura do polímero com o solvente:

$$\Delta S^C = -\kappa \cdot (N_1 \cdot \ln \Phi_1 + N_2 \cdot \ln \Phi_2) \quad (\text{A.10})$$

onde:

$$\Phi_1 = \frac{N_1}{(N_1 + q \cdot N_2)} \quad e \quad \Phi_2 = \frac{q \cdot N_2}{(N_1 + q \cdot N_2)}$$

APÊNDICE B

A equação (4.16) é escrita como:

$$\Delta G = \kappa.T.(\sum_i N_i \cdot \ln \Phi_i + \sum_{i \neq j} N_i \cdot \Phi_j \cdot \chi_{ij}) \quad (\text{B.1})$$

sendo:

$$\Phi_i = \frac{q_i \cdot N_i}{N} = \frac{q_i \cdot N_i}{\sum_i q_i \cdot N_i} \quad (\text{B.2})$$

onde:

N_i é o número de moléculas do componente i

Φ_i é a razão entre o número de células ocupadas pelo componente i e o número total de células

Multiplicando-se e dividindo-se o segundo lado da equação (B.1) pelo número de Avogadro, têm-se:

$$\Delta G = \kappa.T. \left[\sum_i N_i \cdot \ln \left(\Phi_i \cdot \frac{N_A}{N_A} \right) + \sum_{i \neq j} N_i \cdot \Phi_j \cdot \chi_{ij} \right] \cdot \frac{N_A}{N_A} \quad (\text{B.3})$$

Analisando cada termo da equação (B.3) separadamente, observa-se que:

1) κ é a constante de Boltzmann:

$$\kappa = 1.3804 \times 10^{-16} \text{ erg/K}$$

$$\kappa \times N_A = 1.3804 \times 10^{-16} \times 6.0248 \times 10^{23} \text{ moléculas/gmol}$$

$$\kappa \times N_A = 8.31696 \times 10^{-7} \text{ erg/gmol.K} \Leftrightarrow K \times N_A = 8.3144 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa/gmol.K}$$

Conforme pode ser observado:

$$\kappa \times N_A = R \Rightarrow \text{constante universal dos gases}$$

2) N_i é o número de moléculas do componente i:

Sabendo-se que 1 mol de qualquer componente tem 6.023×10^{23} moléculas, se estabelece a relação onde:

$$1 \text{ mol do componente i} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 6.0248 \times 10^{23} \text{ moléculas}$$

$$n_i \text{ moles do componente i} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad N_i \text{ moléculas}$$

então:

$$n_i = \frac{N_i}{6.0248 \times 10^{23} \text{ moléculas}} \Rightarrow n_i = \frac{N_i}{N_A}$$

3) Φ_i é a razão entre o número de células ocupadas pelo componente i e o número total de células:

$$\Phi_i = \frac{q_i \cdot N_i}{\sum q_i \cdot N_i}$$

Fazendo-se as multiplicações devidas, têm-se:

$$\Phi_i = \frac{q_i \cdot N_i}{\sum q_i \cdot N_i} \cdot \frac{\frac{1}{N_A}}{\frac{1}{N_A}} \Rightarrow \Phi_i = \phi_i = \frac{q_i \cdot n_i}{\sum q_i \cdot n_i}$$

expressão semelhante à equação (4.20).

Dessa forma a equação (B.1) pode agora ser escrita como:

$$\Delta G = R \cdot T \cdot \left(\sum_i n_i \cdot \ln \phi_i + \sum_{i < j} n_i \cdot \phi_j \cdot \chi_{ij} \right) \quad (\text{B.4})$$

APÊNDICE C

No cálculo do parâmetro de solubilidade de uma mistura ou substância pura, utilizando a definição de Hildebrand dada por:

$$\delta = \left(\frac{\Delta u^v}{V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{C.1})$$

pode-se ver que é necessário o conhecimento da energia de vaporização da mistura ou substância pura, além do volume molar, para ser possível se conhecer o valor do parâmetro de solubilidade.

Neste apêndice, serão apresentadas as expressões para cálculo da energia de vaporização utilizando as equações de estado de **Redlich-Kwong**, **Soave**, **Peng-Robinson** e **Benedict-Webb-Rubin**. Para o desenvolvimento das expressões da energia de vaporização serão utilizadas as funções de partida da termodinâmica.

Uma função de partida da termodinâmica é definida como a diferença entre a propriedade no estado real (especificado por T e V) e um estado de gás ideal à mesma temperatura e a um volume V^o que é determinado utilizando a pressão e temperatura reais na seguinte forma:

$$V^o = \frac{R \cdot T}{P} \quad (\text{C.2})$$

Sendo B uma propriedade termodinâmica qualquer tal como a entalpia, entropia, energia interna, etc., a função de partida dessa propriedade é dada por $B(V,T) - B^{\circ}(V^{\circ},T)$. Dessa forma:

$$\Delta U^{\circ} = U(V,T) - U^{\circ}(V^{\circ},T) \quad (C.3)$$

Das relações termodinâmicas, têm-se que:

$$\Delta U = \Delta A + T \cdot \Delta S \quad (C.4)$$

Substituindo ΔU na equação (C.4) pela expressão dada na equação (C.3), pode-se reescrever a equação (C.4) na seguinte forma:

$$U(V,T) - U^{\circ}(V^{\circ},T) = A(V,T) - A^{\circ}(V^{\circ},T) + T \cdot [S(V,T) - S^{\circ}(V^{\circ},T)] \quad (C.5)$$

Conforme mostrado na equação (C.5), com o conhecimento da função de partida aplicada à energia de Helmholtz e à entropia, é possível o cálculo de ΔU° . O objetivo é então encontrar expressões para representar $A - A^{\circ}$ e $S - S^{\circ}$ de maneira que a energia de vaporização, utilizada no cálculo do parâmetro de solubilidade, possa ser calculada.

Cálculo de $A(V,T) - A^{\circ}(V^{\circ},T)$

A energia de Helmholtz, na forma diferencial, é dada por:

$$dA = -S \cdot dT - P \cdot dV \quad (C.6)$$

Num processo isotérmico a equação (C.6) se reduz à forma:

$$dA = -P.dV \quad (C.7)$$

Integrando-se a equação (C.7) entre $A(V,T)$ e $A(\infty,T)$, têm-se:

$$A(V,T) - A(\infty,T) = - \int_{\infty}^V P.dV \quad (C.8)$$

Quando $V \rightarrow \infty$, é assumido um comportamento de gás ideal. Assumindo-se um comportamento de gás ideal de $V \rightarrow \infty$ até $V = V^0$, têm-se:

$$A(\infty,T) - A^0(V^0,T) = - \int_{V^0}^{\infty} P.dV \Big|_{\text{gas ideal}} \quad (C.9)$$

Somando-se as equações (C.8) e (C.9) e, também, somando-se e subtraindo-se da expressão obtida o termo:

$$\int_{\infty}^V \frac{R.T}{V} dV \quad (C.10)$$

obtêm-se a seguinte expressão:

$$\begin{aligned}
 A(V,T) - A^{\circ}(V^{\circ},T) = & - \int_{V^{\circ}}^{\infty} P \cdot dV \Big|_{\text{gas ideal}} - \int_{\infty}^V P \cdot dV \\
 & + \int_{\infty}^V \frac{R \cdot T}{V} \cdot dV - \int_{\infty}^V \frac{R \cdot T}{V} dV
 \end{aligned} \tag{C.11}$$

Mas para um gás ideal $P = R \cdot T / V$; dessa forma:

$$\begin{aligned}
 A(V,T) - A^{\circ}(V^{\circ},T) = & - \int_{V^{\circ}}^{\infty} \frac{R \cdot T}{V} dV - \int_{\infty}^V P \cdot dV \\
 & + \int_{\infty}^V \frac{R \cdot T}{V} dV - \int_{\infty}^V \frac{R \cdot T}{V} dV
 \end{aligned} \tag{C.12}$$

ou ainda;

$$A(V,T) - A^{\circ}(V^{\circ},T) = - \int_{\infty}^V P \cdot dV + \int_{\infty}^V \frac{R \cdot T}{V} \cdot dV - R \cdot T \int_{V^{\circ}}^V \frac{dV}{V} \tag{C.13}$$

Levando à seguinte expressão para a função de partida da energia de Helmholtz:

$$A(V,T) - A^{\circ}(V^{\circ},T) = - \int_{\infty}^V \left(P - \frac{R \cdot T}{V} \right) dV + R \cdot T \ln \frac{V^{\circ}}{V} \tag{C.14}$$

De acordo com a equação (C.14), substituindo-se a variável P pela equação de estado correspondente, chega-se ao cálculo da função de partida de energia de Helmholtz.

Cálculo de $S(V,T) - S^{\circ}(V^{\circ},T)$

Sabendo-se ainda da equação (C.6), que:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad (\text{C.15})$$

pode-se diferenciar a equação (C.14) com relação à temperatura mantendo o volume constante para saber qual a expressão correspondente à função de partida referente à entropia. Dessa forma:

$$S(V,T) - S^{\circ}(V^{\circ},T) = - \left[\frac{\partial (A - A^{\circ})}{\partial T} \right]_V \quad (\text{C.16})$$

Levando a:

$$S(V,T) - S^{\circ}(V^{\circ},T) = - \frac{\partial}{\partial T} \left\{ - \int_{\infty}^V \left(P - \frac{R \cdot T}{V} \right) dV + R \cdot T \ln \frac{V^{\circ}}{V} \right\}_V \quad (\text{C.17})$$

Chegando-se então à seguinte expressão:

$$S(V,T) - S^{\circ}(V^{\circ},T) = \frac{\partial}{\partial T} \int_{\infty}^V \left(P - \frac{R \cdot T}{V} \right) dV - R \cdot \ln \frac{V^{\circ}}{V} \quad (\text{C.18})$$

Expressão para a Energia de Vaporização

A partir da equação (C.5) pode-se ter então a expressão para o cálculo da energia de vaporização, que é dada na forma:

$$\Delta u^v = - \int_{\infty}^V \left(P - \frac{R \cdot T}{V} \right) dV + R \cdot T \ln \frac{V^o}{V} + \quad (C.19)$$

$$+ T \cdot \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \int_{\infty}^V \left(P - \frac{R \cdot T}{V} \right) dV - R \cdot \ln \frac{V^o}{V} \right\}$$

Cancelando-se os termos similares:

$$\Delta u^v = - \int_{\infty}^V \left(P - \frac{R \cdot T}{V} \right) dV + T \cdot \frac{\partial}{\partial T} \int_{\infty}^V \left(P - \frac{R \cdot T}{V} \right) dV \quad (C.20)$$

Com a utilização de uma equação de estado expressa em função da pressão é possível, através da equação (C.20), calcular a energia de vaporização isotérmica necessária para a determinação do parâmetro de solubilidade.

Uma vez deduzida a expressão da energia de vaporização, será apresentado então quais as expressões finais obtidas quando se utiliza respectivamente a equação de estado de Redlich-Kwong, Soave e Peng-Robinson no lugar da pressão, na expressão dada pela equação (C.20).

Expressão da Energia de Vaporização obtida a partir da Equação de Estado de Redlich-Kwong

A equação de Redlich-Kwong para uma mistura é dada por:

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b_m} - \frac{a_m}{V^2 + b_m \cdot V} \quad (C.21)$$

onde:

P é a pressão

R é a constante universal dos gases

T é a temperatura

V é o volume molar

a_m e b_m são parâmetros de ajuste na equação, dados por:

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot (1 - k_{ij}) \cdot (a_i a_j)^{\frac{1}{2}} \quad (C.22)$$

e

$$b_m = \sum_i x_i \cdot b_i$$

onde:

$$a = \frac{0,42748 \cdot R^2 \cdot T_c^{2,5}}{P_c \cdot T^{1/2}} \quad (C.23)$$

e

$$b = \frac{0,08664 \cdot R \cdot T_c}{P_c}$$

sendo:

a e b parâmetros de ajuste para um componente especificado

x é a fração molar do componente especificado

k_{ij} é o parâmetro de interação binário entre dois componentes

T_c é a temperatura crítica

P_c é a pressão crítica

Substituindo a expressão da pressão da equação de Redlich-Kwong na equação (C.20), têm-se:

$$\begin{aligned} \Delta u^v = & - \int_m^v \left(\frac{R.T}{V-b_m} - \frac{a_m}{V^2 + b_m.V} - \frac{R.T}{V} \right) dV + \\ & + T. \frac{\partial}{\partial T} \int_m^v \left(\frac{R.T}{V-b_m} - \frac{a_m}{V^2 + b_m.V} - \frac{R.T}{V} \right) dV \end{aligned} \quad (C.24)$$

Resolvendo-se a equação (C.24) e fazendo-se as simplificações necessárias, chega-se a:

$$\Delta u^v = - \frac{a_m}{b_m} \cdot \ln \left(1 + \frac{b_m}{V} \right) + \frac{T}{b_m} \cdot \ln \left(1 + \frac{b_m}{V} \right) \cdot \left(\frac{\partial a_m}{\partial T} \right)_v \quad (C.25)$$

Na equação (C.25) é necessário o conhecimento da derivada parcial da variável a_m para a obtenção da expressão final da energia de vaporização utilizando-se a equação de estado de Redlich-Kwong. Dessa forma, sabendo-se que a_m é dado pela expressão (C.22), têm-se que:

$$\left(\frac{\partial a_m}{\partial T} \right)_v = \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot (1 - k_{ij}) \cdot (a_i a_j)^{1/2} \right)_v \quad (C.26)$$

onde a_i e a_j são funções da temperatura. Logo:

$$\left(\frac{\partial a_m}{\partial T}\right)_V = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot (1 - k_{ij}) \cdot \left[\frac{\partial}{\partial T} (a_i a_j)^{1/2}\right]_V \quad (\text{C.27})$$

Procedendo-se a derivação do termo entre parênteses na equação (C.27), chega-se à seguinte expressão:

$$\left(\frac{\partial a_m}{\partial T}\right)_V = -\sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot (1 - k_{ij}) \cdot \frac{1}{2T} \cdot (a_i a_j)^{1/2} \quad (\text{C.28})$$

Que pode ser reescrita como:

$$\left(\frac{\partial a_m}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{2T} \cdot a_m \quad (\text{C.29})$$

Então a equação (C.25) pode, finalmente, ser escrita como:

$$\Delta u^V = -\frac{a_m}{b_m} \cdot \ln\left(1 + \frac{b_m}{V}\right) + \frac{T}{b_m} \cdot \ln\left(1 + \frac{b_m}{V}\right) \cdot \left(-\frac{a_m}{2T}\right) \quad (\text{C.30})$$

Agrupando-se os termos similares, chega-se a:

$$\Delta u^v = -\frac{3}{2} \cdot \frac{a_m}{b_m} \cdot \ln\left(1 + \frac{b_m}{V}\right) \quad (\text{C.31})$$

Em se tratando de componentes puros, têm-se no lugar de a_m e b_m as variáveis a e b dadas pela equação (C.23), e a expressão para a energia de vaporização é dada por:

$$\Delta u^v = -\frac{3}{2} \cdot \frac{a}{b} \cdot \ln\left(1 + \frac{b}{V}\right) \quad (\text{C.32})$$

Expressão da Energia de Vaporização obtida a partir da Equação de Estado de Soave

A equação de estado de Soave é na verdade um melhoramento na equação proposta por Redlich-Kwong. Soave considerou a equação de estado como proposta por Redlich-Kwong, mas modificou o parâmetro de ajuste a , que trata da atração entre as moléculas, da seguinte forma:

$$a = \frac{0,42748 \cdot R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \cdot [1 + K \cdot (1 - T_R^{1/2})]^2 \quad (\text{C.33})$$

onde:

$$K = 0,48 + 1,574 \omega - 0,176 \omega^2$$

sendo:

ω o fator acêntrico

T_R a temperatura reduzida, dada por T/T_c

* As outras variáveis são como definidas anteriormente

Pode-se ver claramente que sendo a equação de Soave dada na mesma forma que a equação de Redlich-Kwong, bastará calcular o termo $(\partial a_m / \partial T)_v$ na equação (C.26) e substituí-lo na referida equação para calcular a energia de vaporização pela equação de Soave. A expressão para o parâmetro de ajuste a_m é dado como na equação (C.22). Assim sendo:

$$\left(\frac{\partial a_m}{\partial T}\right)_v = \frac{\partial}{\partial T} \cdot \left\{ \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot (1 - k_{ij}) \cdot (a_i a_j)^{1/2} \right\} \quad (\text{C.34})$$

Derivando-se a expressão do lado direito da equação (C.34), têm-se:

$$\left(\frac{\partial a_m}{\partial T}\right)_v = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot (1 - k_{ij}) \cdot \left\{ \frac{1}{2 \cdot (a_i a_j)^{1/2}} \cdot \left[a_j \left(\frac{\partial a_i}{\partial T}\right)_v + a_i \left(\frac{\partial a_j}{\partial T}\right)_v \right] \right\} \quad (\text{C.35})$$

ou então:

$$\left(\frac{\partial a_m}{\partial T}\right)_v = - \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot (1 - k_{ij}) \cdot \left[\frac{(a_i a_j)^{1/2} \cdot K_i}{2 \cdot (\alpha_i T c_i T)^{1/2}} + \frac{(a_i a_j)^{1/2} \cdot K_j}{2 \cdot (\alpha_j T c_j T)^{1/2}} \right] \quad (\text{C.36})$$

onde:

$$\alpha = [1 + K \cdot (1 - T_R^{1/2})]^2$$

Escrevendo-se a expressão final para a derivada do parâmetro de ajuste a_m , têm-se:

$$\left(\frac{\partial a_m}{\partial T}\right)_V = -\sum_i \sum_j \frac{x_i \cdot x_j \cdot (1 - k_{ij}) \cdot (a_i a_j)^{1/2}}{2 \cdot T^{1/2}} \cdot \left[\frac{K_i}{(\alpha_i T c_i)^{1/2}} + \frac{K_j}{(\alpha_j T c_j)^{1/2}} \right] \quad (\text{C.37})$$

Substituindo-se agora a expressão da equação (C.37) na equação (C.25):

$$\Delta u^v = -\frac{a_m}{b_m} \ln\left(1 + \frac{b_m}{V}\right) + \frac{T}{b_m} \ln\left(1 + \frac{b_m}{V}\right) \cdot \left\{ -\sum_i \sum_j \frac{x_i \cdot x_j \cdot (1 - k_{ij}) \cdot (a_i a_j)^{1/2}}{2 \cdot T^{1/2}} \cdot \left[\frac{K_i}{(\alpha_i T c_i)^{1/2}} + \frac{K_j}{(\alpha_j T c_j)^{1/2}} \right] \right\} \quad (\text{C.38})$$

Após algum rearranjo, obtêm-se para a energia de vaporização, utilizando a equação de estado de Soave, a seguinte expressão:

$$\Delta u^v = -\frac{1}{b_m} \ln\left(1 + \frac{b_m}{V}\right) \cdot \left[a_m + \frac{T^{1/2}}{2} \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot a_{ij} \cdot \left(\frac{K_i}{(\alpha_i T c_i)^{1/2}} + \frac{K_j}{(\alpha_j T c_j)^{1/2}} \right) \right] \quad (\text{C.39})$$

onde:

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \cdot (a_i a_j)^{1/2}$$

Pode-se mostrar facilmente que a expressão da energia de vaporização, utilizando

a equação de Soave, para componentes puros é dada por:

$$\Delta u^v = -\frac{a}{b} \ln\left(1 + \frac{b}{V}\right) \cdot \left[1 + K \cdot \left(\frac{T}{\alpha T_c}\right)^{1/2}\right] \quad (\text{C.40})$$

Expressão da Energia de Vaporização obtida a partir da Equação de Estado de Peng-Robinson

A equação de estado de Peng-Robinson para misturas é dada por:

$$P = \frac{RT}{V - b_m} - \frac{a_m}{V^2 + 2b_m V - b_m^2} \quad (\text{C.41})$$

Substituindo a expressão (C.41) na equação (C.20):

$$\begin{aligned} \Delta u^v = & -\int_m^v \left(\frac{RT}{V - b_m} - \frac{RT}{V} - \frac{a_m}{V^2 + 2b_m V - b_m^2} \right) dV + \\ & + T \frac{\partial}{\partial T} \int_m^v \left(\frac{RT}{V - b_m} - \frac{RT}{V} - \frac{a_m}{V^2 + 2b_m V - b_m^2} \right) dV \end{aligned} \quad (\text{C.42})$$

Resolvendo-se as integrais e derivando-se o segundo membro do lado direito da equação (C.42) com relação a T, têm-se, após algumas simplificações, que:

$$\Delta u^v = \frac{a_m}{2\sqrt{2}b_m} \ln \frac{V + b_m(1 - \sqrt{2})}{V + b_m(1 + \sqrt{2})} - \frac{T}{2\sqrt{2}b_m} \cdot \ln \frac{V + b_m(1 - \sqrt{2})}{V + b_m(1 + \sqrt{2})} \cdot \left(\frac{\partial a_m}{\partial T} \right)_V \quad (\text{C.43})$$

Neste ponto é necessário se conhecer qual a expressão para a derivada do parâmetro a_m em relação à temperatura. Sabendo-se que :

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot a_{ij} \quad (\text{C.44})$$

$$\text{onde: } a_{ij} = (1 - k_{ij}) \cdot (a_i \cdot a_j)^{1/2}$$

Além disso, sabendo-se também que:

$$a_n = \gamma \cdot \alpha \quad (\text{C.45})$$

$$\text{onde: } \gamma = \frac{0,45724 \cdot R^2 \cdot T_c^2}{Pc} \quad e \quad \alpha = \left[1 + K(1 - T_R^{1/2}) \right]^2$$

sendo:

$$K = 0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2 \quad \text{para } \omega < 0.49$$

e

$$K = 0.379642 + 1.48503 \omega - 0.164423 \omega^2 + 0.016666 \omega^3 \quad \text{para } \omega \geq 0.49$$

Na equação (C.45) o subscrito n refere-se a um componente qualquer na mistura (pode referir-se tanto ao componente i quanto ao componente j).

Derivando-se a expressão para a_m da equação (C.44), chega-se a:

$$\left(\frac{\partial a_m}{\partial T}\right)_V = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot (1 - k_{ij}) \left[\frac{\partial}{\partial T} (a_i a_j)^{1/2} \right]_V \quad (C.46)$$

Fazendo-se as simplificações necessárias, têm-se:

$$\left(\frac{\partial a_m}{\partial T}\right)_V = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot (1 - k_{ij}) \cdot \left\{ \frac{1}{2 \cdot (a_i a_j)^{1/2}} \cdot \left[a_j \left(- \frac{a_i \cdot K_i}{(\alpha_i T c_i T)^{1/2}} \right) + \right. \right. \quad (C.47)$$

$$\left. \left. + a_i \left(- \frac{a_j \cdot K_j}{(\alpha_j T c_j T)^{1/2}} \right) \right] \right\}$$

Rearranjando-se a equação (C.47), obtêm-se:

$$\left(\frac{\partial a_m}{\partial T}\right)_V = - \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot (1 - k_{ij}) \cdot \frac{(a_i a_j)^{1/2}}{2 \cdot T^{1/2}} \left[\frac{K_i}{(\alpha_i T c_i)^{1/2}} + \frac{K_j}{(\alpha_j T c_j)^{1/2}} \right] \quad (C.48)$$

ou ainda:

$$\left(\frac{\partial a_m}{\partial T}\right)_V = -\sum_i \sum_j \frac{x_i \cdot x_j \cdot a_{ij}}{2T^{1/2}} \cdot \left[\frac{K_i}{(\alpha_i T c_i)^{1/2}} + \frac{K_j}{(\alpha_j T c_j)^{1/2}} \right] \quad (\text{C.49})$$

Substituindo-se a expressão obtida na equação (C.49) na equação (C.43), têm-se:

$$\Delta u^v = \frac{a_m}{2\sqrt{2}b_m} \cdot \ln \frac{V + b_m \cdot (1 - \sqrt{2})}{V + b_m \cdot (1 + \sqrt{2})} + \frac{T}{2\sqrt{2}b_m} \cdot \ln \frac{V + b_m \cdot (1 - \sqrt{2})}{V + b_m \cdot (1 + \sqrt{2})} \cdot \sum_i \sum_j \frac{x_i \cdot x_j \cdot a_{ij}}{2T^{1/2}} \left[\frac{K_i}{(\alpha_i T c_i)^{1/2}} + \frac{K_j}{(\alpha_j T c_j)^{1/2}} \right] \quad (\text{C.50})$$

Finalmente, agrupando-se os termos semelhantes, chega-se à expressão para a energia de vaporização, utilizando a equação de estado de Peng-Robinson, dada por:

$$\Delta u^v = \frac{1}{2\sqrt{2}b_m} \cdot \ln \frac{V + b_m \cdot (1 - \sqrt{2})}{V + b_m \cdot (1 + \sqrt{2})} \cdot \left\{ a_m + \frac{T^{1/2}}{2} \cdot \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot a_{ij} \cdot \left[\frac{k_i}{(\alpha_i T c_i)^{1/2}} + \frac{K_j}{(\alpha_j T c_j)^{1/2}} \right] \right\} \quad (\text{C.51})$$

Para componentes puros a equação (C.51) reduz-se à forma:

$$\Delta u^v = \frac{a}{2\sqrt{2}b} \cdot \ln \frac{V+b.(1-\sqrt{2})}{V+b.(1+\sqrt{2})} \cdot \left[1 + K. \left(\frac{T}{\alpha T_c} \right)^{1/2} \right] \quad (\text{C.52})$$

Expressão para a Energia de Vaporização obtida a partir da Equação de Estado de B-W-R

A equação de Benedict-Webb-Rubin escrita na forma reduzida para mistura é dada por:

$$Z = \left(\frac{P_R V_R}{T_R} \right) = 1 + \frac{B}{V_R} + \frac{C}{V_R^2} + \frac{D}{V_R^3} + \frac{c_4}{T_R^3 V_R^2} \cdot \left(\beta + \frac{\gamma}{V_R^2} \right) \exp\left(-\frac{\gamma}{V_R^2}\right) \quad (\text{C.53})$$

onde:

Z é o fator de compressibilidade

P_R é a pressão reduzida

T_R é a temperatura reduzida

V_R é o volume reduzido definido como $(P_c \cdot V)/(R \cdot T_c)$

c_4 , β e γ são constantes adimensionais da equação de estado

B , C e D são funções da temperatura reduzida dados por:

$$\begin{aligned} B &= b_1 - \frac{b_2}{T_R} - \frac{b_3}{T_R^2} - \frac{b_4}{T_R^3} \\ C &= c_1 - \frac{c_2}{T_R} + \frac{c_3}{T_R^3} \\ D &= d_1 + \frac{d_2}{T_R} \end{aligned} \quad (\text{C.54})$$

onde:

b_i , c_i e d_i são constantes adimensionais

Como a equação (C.53) está na forma reduzida, é mais conveniente para o cálculo da energia de vaporização, transformar a expressão da energia dada pela equação (C.20) numa expressão também sob a forma reduzida. Substituindo P por $P_R \times P_c$; T por $T_R \times T_c$; V por $(P_c \times V)/(R \times T_c)$ naquela equação e fazendo-se as transformações necessárias nos limites de integração, chega-se à seguinte expressão para a energia:

$$\Delta u^v = -RT_c \int_{\infty}^{V_R} \left(P_R - \frac{T_R}{V_R} \right) dV_R + T_R \frac{\partial}{\partial T_R} \int_{\infty}^{V_R} \left(P_R - \frac{T_R}{V_R} \right) dV_R \quad (C.55)$$

Substituindo a expressão da equação de estado explicitada em função de P_R na equação (C.55) e resolvendo-se a integral, chega-se:

$$\int_{\infty}^{V_R} \left(P_R - \frac{T_R}{V_R} \right) dV_R = T_R \left\{ -\frac{B}{V_R} - \frac{C}{2V_R^2} - \frac{D}{5V_R^5} + \frac{c_4}{2\gamma T_R^3} \left[-\beta - 1 + \right. \right. \\ \left. \left. + \left(\beta + 1 + \frac{\gamma}{V_R^2} \right) \exp\left(-\frac{\gamma}{V_R^2}\right) \right] \right\} \quad (C.56)$$

Aplicando o resultado da equação (C.56) na equação (C.55) para a energia, e derivando a expressão da integral em relação a T_R , obtêm-se, após algumas simplificações, a expressão dada pela equação (C.57):

$$\frac{\Delta u^v}{RT_c} = T_R \left\{ - \frac{b_2 + \frac{2b_3}{T_R} + \frac{3b_4}{T_R^2}}{V_R T_R} - \frac{c_2 - \frac{3c_3}{T_R^2}}{2T_R V_R^2} + \frac{d_2}{5T_R V_R^5} + 3E \right\} \quad (C.57)$$

$$\text{com } E = \frac{c_4}{2\gamma T_R^3} \left[\beta + 1 - \left(\beta + 1 + \frac{\gamma}{V_R^2} \right) \exp\left(- \frac{\gamma}{V_R^2} \right) \right]$$

Que é a fórmula para a energia de vaporização de determinado sistema sob estudo.

APÊNDICE D

Neste apêndice será feita uma aplicação simplificada do modelo termodinâmico-coloidal e modelo da agregação fractal.

Modelo Termodinâmico-Coloidal

Leontaritis[33] sugere um algoritmo que pode ser utilizado para determinar se uma mistura de hidrocarbonetos está acima, abaixo ou no início de floculação.

Para o óleo de CM-52 determinou-se o potencial químico crítico, conforme descrito no capítulo V.

Para os cálculos referentes às condições de reservatório, como por exemplo, o volume molar e parâmetro de solubilidade das resinas, seriam necessários mais dados experimentais relativos a esse óleo, uma vez que é preciso se conhecer as propriedades críticas e fator acêntrico das resinas, já que as mesmas são tratadas como um componente do óleo. Essas propriedades seriam obtidas através de uma regressão não-linear, de tal forma que se fizesse um ajuste de uma equação de estado, utilizando-se para isso pontos de bolha experimentais.

Conhecidas as propriedades críticas dos componentes do óleo, incluindo-se aí as resinas, faz-se então um 'FLASH' na temperatura de reservatório e pressão desejada, obtendo-se assim a distribuição dos componentes entre as fases, com seus respectivos volumes molares e parâmetros de solubilidade calculados.

Dessa forma é possível se fazer então o cálculo do potencial químico das resinas em um ponto qualquer, na temperatura de reservatório e diversas pressões escolhidas e

comparar esse potencial químico das resinas calculado com o potencial químico crítico para verificar a ocorrência ou não de precipitado.

Como as informações referentes a essa parte não estavam disponíveis, optou-se por se fazer uma avaliação do modelo utilizando-se apenas óleo de tanque e em três dissoluções distintas: óleo de tanque puro, óleo de tanque no início de floculação devido à adição de 1.3 ml de n-Heptano por grama de óleo e óleo de tanque a uma dissolução de 30 ml de n-Heptano por grama de óleo.

Cálculo do Potencial Químico no Ponto Crítico

A expressão para cálculo do potencial químico no ponto crítico é dada pela equação (5.9), no capítulo V. O procedimento a ser seguido aqui está descrito no referido capítulo.

Determinação de $(\phi_R)_{crit}$

$$\phi_R = \frac{x_{RA}}{K(1 - x_{RA})} \quad (D.1)$$

Quando $x_{RA} \rightarrow 1 \Rightarrow \phi \rightarrow (\phi_R)_{crit}$.

Na equação (D.1) é necessário o conhecimento da constante de equilíbrio K.

Utilizando a equação (5.16), têm-se:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2K\phi_R} \quad (D.2)$$

Sabendo-se que:

$$r = \frac{Q_{Ri} - Q_{Rs}}{\text{peso asfalteno}} \Rightarrow r = \frac{9.3 - 7.03}{3.33} = 0.682 \quad (\text{D.3})$$

onde:

Q_{Ri} - quantidade de resinas inicialmente presentes no óleo (cap. VI).

Q_{Rs} - quantidade de resinas restantes no óleo após a adição de 30 ml de n-Heptano por grama de óleo.

peso asfalteno - quantidade de asfalteno precipitado da solução após adição de 30 ml de n-Heptano por grama de óleo.

Neste ponto é preciso se determinar o ϕ_R correspondente àquele r na equação (D.2).

Sendo:

$$\phi_R = \frac{x_R V_R}{x_R V_R + x_S V_S} = \frac{(0.000165) \cdot (0.363995)}{0.151909} = 0.000395 \quad (\text{em } 30 \text{ ml/g}) \quad (\text{D.4})$$

onde:

x_R - fração molar de resinas no óleo com uma dissolução de 30 ml/g.

V_R - volume molar das resinas.

x_S - fração molar do solvente = $1 - x_R$.

V_S - volume molar do solvente.

Uma vez que a estrutura básica de uma 'molécula' de asfalteno tem um peso molecular da mesma ordem de magnitude que as resinas[18,19], na determinação de x_R assumiu-se que, o peso molecular das resinas do óleo de CM-52 era igual ao peso molecular do respectivo asfalteno desse óleo, devido à não disponibilidade do valor do peso molecular das resinas. Conhecendo-se a composição molar do óleo total, incluindo-se aqui o n-Heptano adicionado, e o volume molar de cada fração é possível se determinar o volume molar da

mistura (V_M), através da utilização de uma equação de estado.

Conhecendo-se também a quantidade de resinas no óleo e o seu peso molecular é possível se calcular o volume molar do solvente (V_S).

O volume molar das resinas foi determinado utilizando-se a equação (5.18). O resultado obtido foi de $0.363995 \text{ m}^3/\text{Kgmol}$.

A constante de equilíbrio pode ser então determinada através da utilização da equação (D.2). O valor obtido foi de $K = 1309$.

Substituindo-se esse resultado na equação (D.1) obtém-se para a fração volumétrica das resinas no ponto crítico o valor de 0.006875 , correspondente a um $x_{RA} = 0.9$. A escolha desse valor deveu-se ao fato de que para valores de x_{RA} maiores que 0.9 , obtinha-se uma quantidade de resinas no início da floculação maior do que no óleo original.

Foi assumido também para o parâmetro de solubilidade das resinas o mesmo valor que para o parâmetro de solubilidade dos asfaltenos do óleo de CM-52 ($20.6 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$, determinado através da utilização do modelo termodinâmico-molecular.) [18,19].

O valor do potencial químico das resinas no ponto crítico pode então ser determinado. O valor encontrado foi de:

$$\left(\frac{\Delta \mu}{RT}\right)_{crit} = -3.562 \quad (D.5)$$

O potencial químico calculado para o óleo puro e com uma dissolução de 30 ml de n-Heptano por grama de óleo é dado a seguir:

$$\left(\frac{\Delta \mu}{RT}\right)_{0.0 \text{ ml/g}} = -3.278 \quad (D.6)$$

$$\left(\frac{\Delta \mu}{RT}\right)_{30 \text{ ml/g}} = -5.066 \quad (\text{D.7})$$

Os resultados obtidos estão em acordo com os experimentos, ou seja, o valor de - 3.278 para o óleo puro, maior que o valor no início da floculação indica realmente que não ocorre a precipitação de orgânicos, enquanto que o potencial químico para a dissolução do óleo de 30 ml/g, menor do que no início da floculação é indicativo da precipitação de orgânicos.

Recomenda-se que seja feito o ajuste de uma equação de estado, conforme citado anteriormente, em função das propriedades das resinas, com o objetivo de se fazer uma avaliação muito mais abrangente do presente modelo.

Modelo da Agregação Fractal

Utilizando a equação (5.20) foi feito a aplicação do modelo da agregação fractal ao óleo de CM-52.

Os dados de precipitação, necessários ao modelo, utilizando diferentes flocculantes, são apresentados na Tabela D.1.

Tabela D.1 - Log da Massa Total de Asfaltenos em Solução na Fase Líquida em Função da Diluição do Óleo com Vários Solventes

Dissolução (ml/g)	40	30	20	10	5	2.5	
Solvente	Log L	Log Mt					
n-Pentano	0.15	--	1.181	1.614	1.502	1.722	--
n-Heptano	0.29	--	1.323	1.363	1.741	1.945	2.197
n-Decano	0.45	0.993	1.645	1.568	--	--	--

Na Tabela D.1, Mt refere-se à porcentagem em peso de asfaltenos que ficaram em solução após a adição de determinado volume de flocculante. Os valores listados de Log L foram obtidos de Janardhan et ali[22]. A quantidade máxima de asfaltenos precipitado do óleo de CM-52 para cada flocculante é a apresentada no capítulo VI, nas Tabelas 6.23; 6.24 e 6.25.

Utilizando-se os dados da Tabela D.1, pode-se fazer um gráfico de Log Mt versus Log L de modo a se obter os valores das constantes a e λ da equação (5.21) para cada dissolução efetuada para o óleo de CM-52.

A Figura D.1 apresenta as retas obtidas ao se fazer o gráfico de Log Mt versus Log L para diferentes dissoluções do óleo. Nessa figura pode-se notar que as retas obtidas são aproximadamente paralelas, com exceção da dissolução de 20 ml/g, que não seguiu a tendência das demais dissoluções, não sendo então representada no gráfico.

Os resultados obtidos estão em concordância com outros dados da literatura[12,22].

Da Figura D.1, pode-se ainda determinar o coeficiente linear das retas apresentadas, de forma a se poder construir uma outra curva. Essa curva seria representada pelo coeficiente linear das retas em função da dissolução utilizada para o óleo. Esse resultado é apresentado na Figura D.2.

A equação da reta obtida pode ser então utilizada na equação (5.21) no lugar de λ de modo a representar a família de linhas que podem ser utilizadas para calcular a quantidade de asfaltenos que ficaram em solução quando determinado solvente foi adicionado ao óleo. Em consequência, a quantidade de asfaltenos precipitado pode ser calculada pela diferença com a quantidade total de asfaltenos no óleo. O valor do coeficiente angular da equação (5.21) foi obtido através de média aritmética dos coeficientes angulares das retas da Figura D.1. A equação obtida é então dada por:

$$\log Mt = 1.626 \log L + \lambda$$

onde λ é dado na Figura D.2.

O início da flocculação dos asfaltenos desse óleo pode ser determinado tomando-se

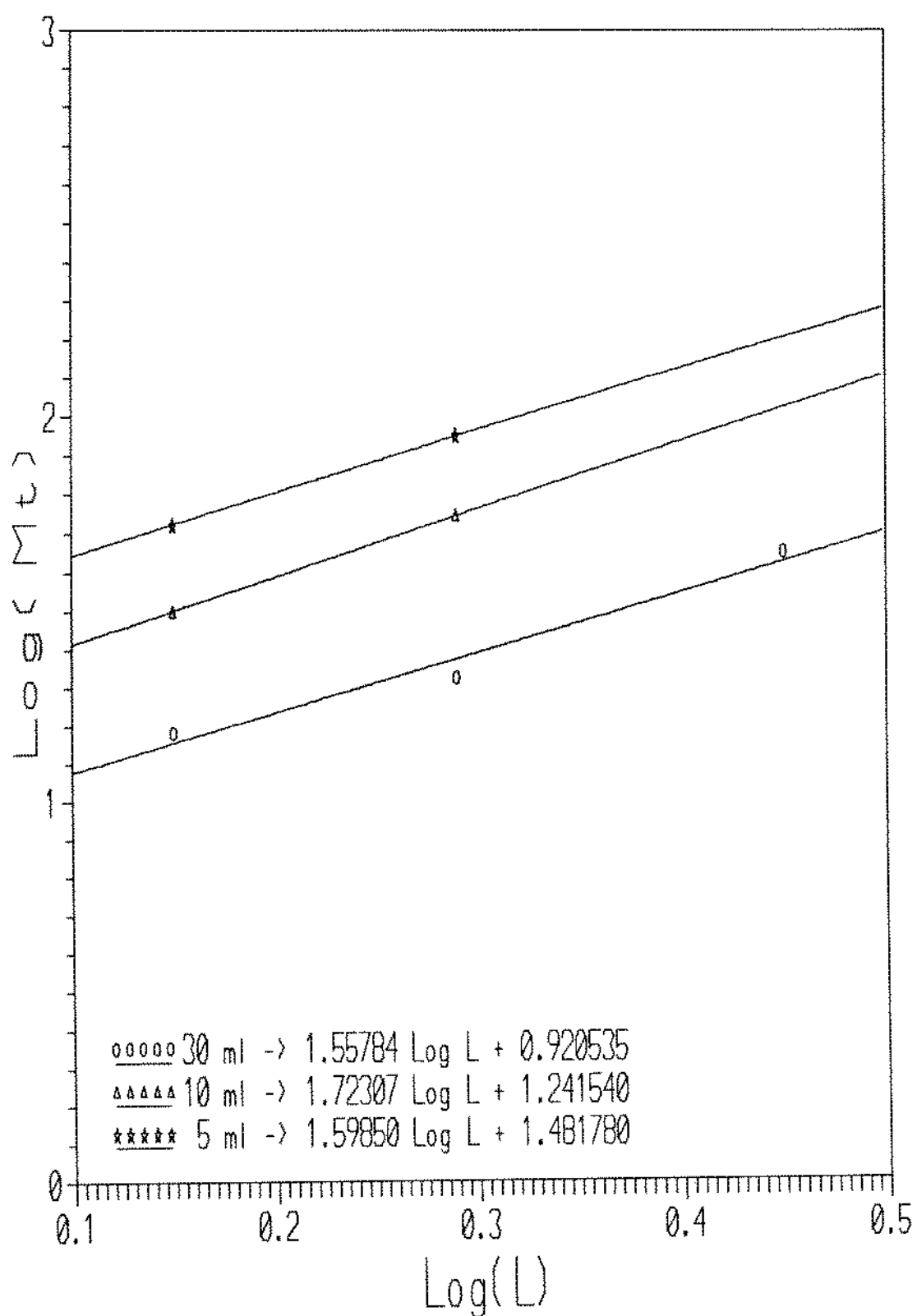


Figura D.1 - Log Mt versus Log L para diferentes dissoluções do óleo de CM-52.

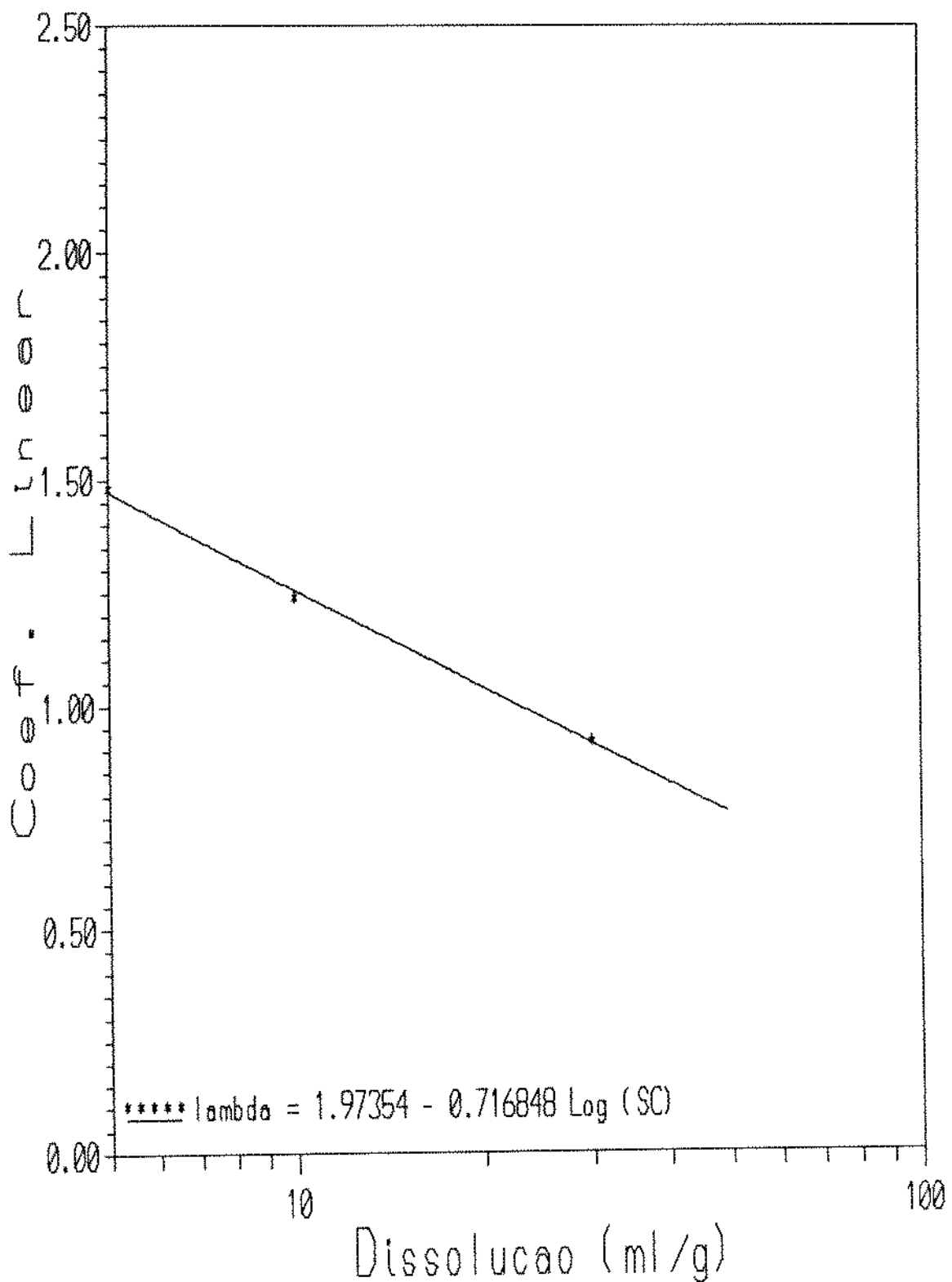


Figura D.2 - Coeficiente linear das retas em função da dissolução utilizada para o óleo de CM-52.

a quantidade de asfaltenos em solução como igual à quantidade máxima de asfaltenos no óleo.

É importante observar que os testes efetuados utilizaram óleo de tanque. Como a quantidade de asfaltenos precipitado de um óleo é função também de sua composição, além da temperatura e pressão, parece haver a necessidade de se fazer esses testes com fluidos de reservatório caso se deseje uma análise de precipitação em condições de reservatório.

Se correlações similares puderem ser determinadas para tais condições, têm-se à disposição um método simples de se avaliar a ocorrência ou não de asfaltenos precipitado de óleos em condições de produção.

A Tabela D.2 apresenta o teor de asfaltenos precipitados previsto pelo modelo da agregação fractal, para o óleo de tanque de CM-52, em relação à determinação experimental de tais quantidades.

Tabela D.2 - Teor de Asfaltano Precipitado Utilizando o modelo da Agregação Fractal - Experimental versus Calculado

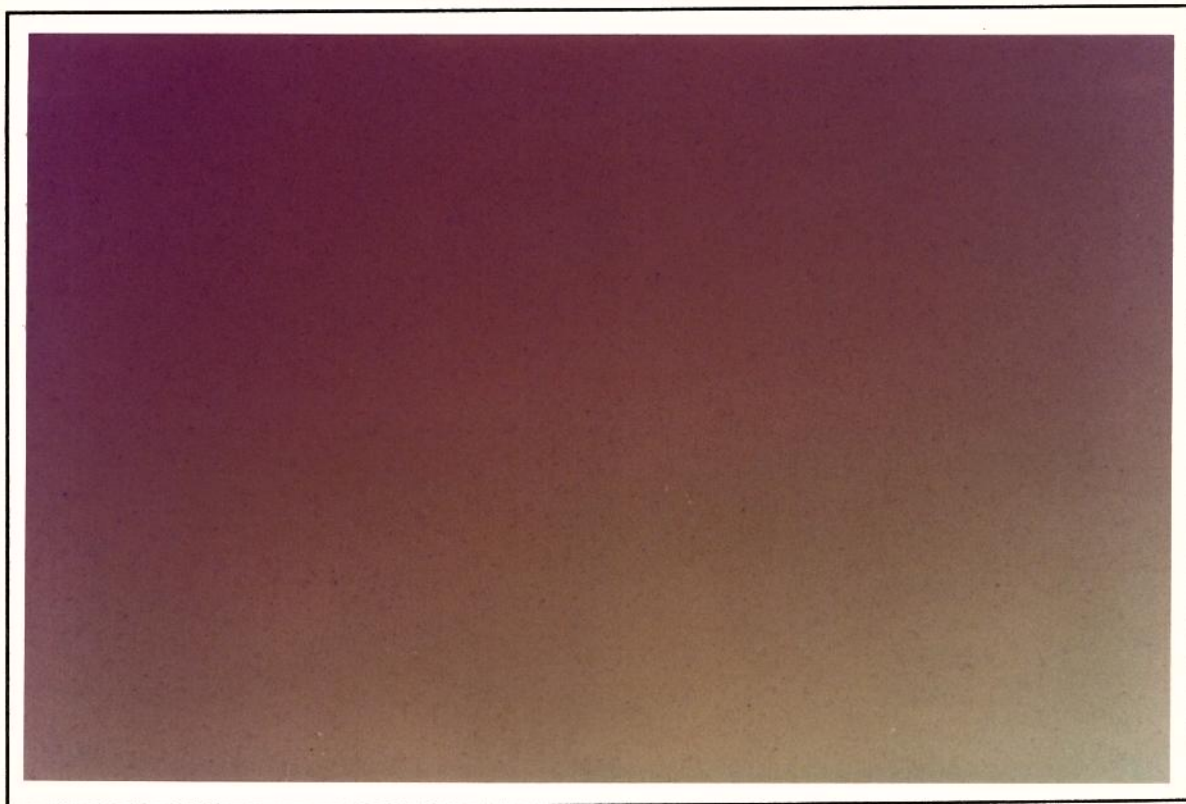
Dissolução do óleo de CM-52 (ml/g)	Solvente					
	n-Pentano		n-Heptano		n-Decano	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
2.5	--	6.26	1.97	2.09	--	--
5.0	6.39	6.60	2.66	2.66	--	0.71
10.0	6.57	6.80	2.99	3.00	--	1.34
20.0	6.55	6.93	3.31	3.21	2.05	1.72
30.0	6.91	6.98	3.33	3.30	2.00	1.88
40.0	7.12	7.00	3.54	3.34	2.24	1.95
50.0	6.91	7.02	3.52	3.37	2.31	2.00
Início da Floculação (ml/g)	--	0.1	1.3	0.7	--	3.00

APÊNDICE E

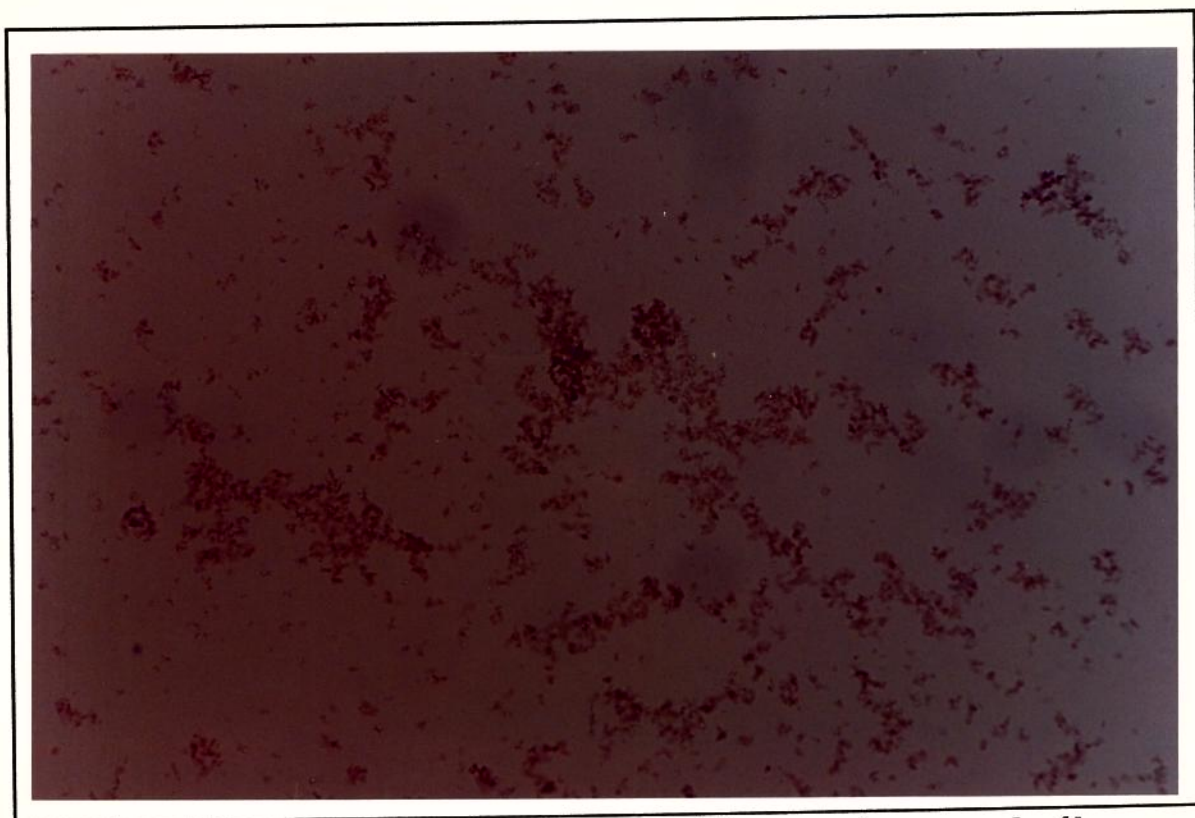
A seguir são apresentadas as sequências de fotos tiradas dos óleos de MRL-03 e CM-52 a diferentes diluições, utilizando n-Heptano e Acetato de Etila como solventes.



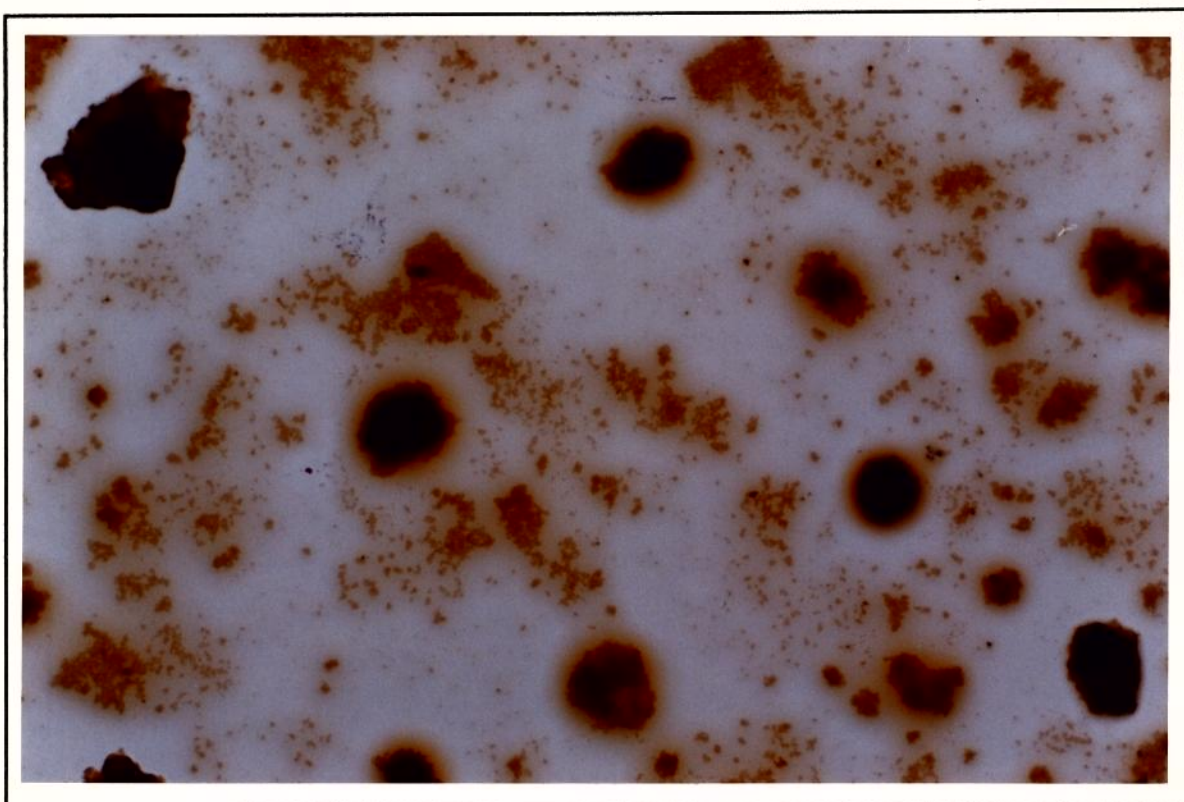
Figura E.1 - MRL-03 - óleo puro. Aumento de 5X.



**Figura E.2 - MRL-03 - 2.8 ml de n-Heptano / grama de óleo.
Aumento de 5X.**



**Figura E.3 - MRL-03 - 2.9 ml de n-Heptano / grama de óleo.
Aumento de 20 X.**



**Figura E.4 - MRL-03 - 6.0 ml de n-Heptano / grama de óleo.
Aumento de 5X.**



Figura E.5 - CM-52 - óleo puro. Aumento de 5X.



Figura E.6 - CM-52 - 1.3 ml de n-Heptano / grama de óleo. Aumento de 10 X.

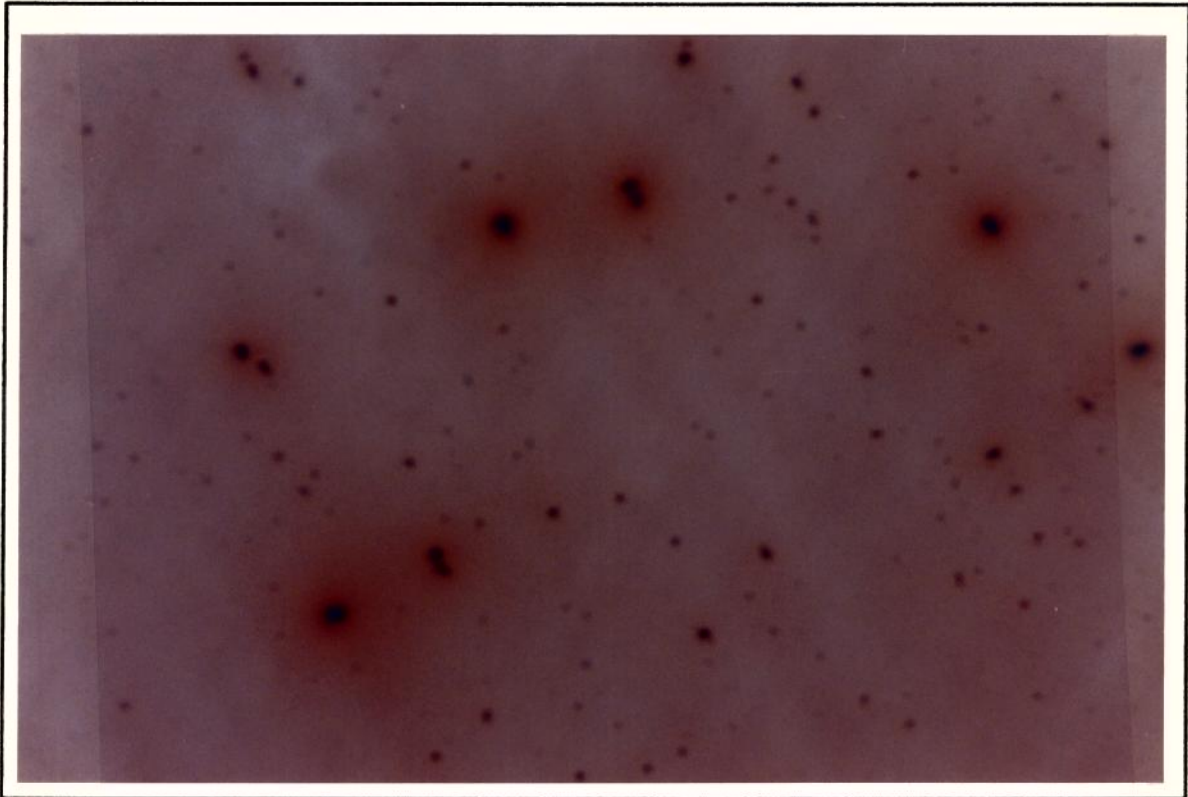


Figura E.7 - CM-52 - 1.4 ml de n-Heptano / grama de óleo. Aumento de 10 X.

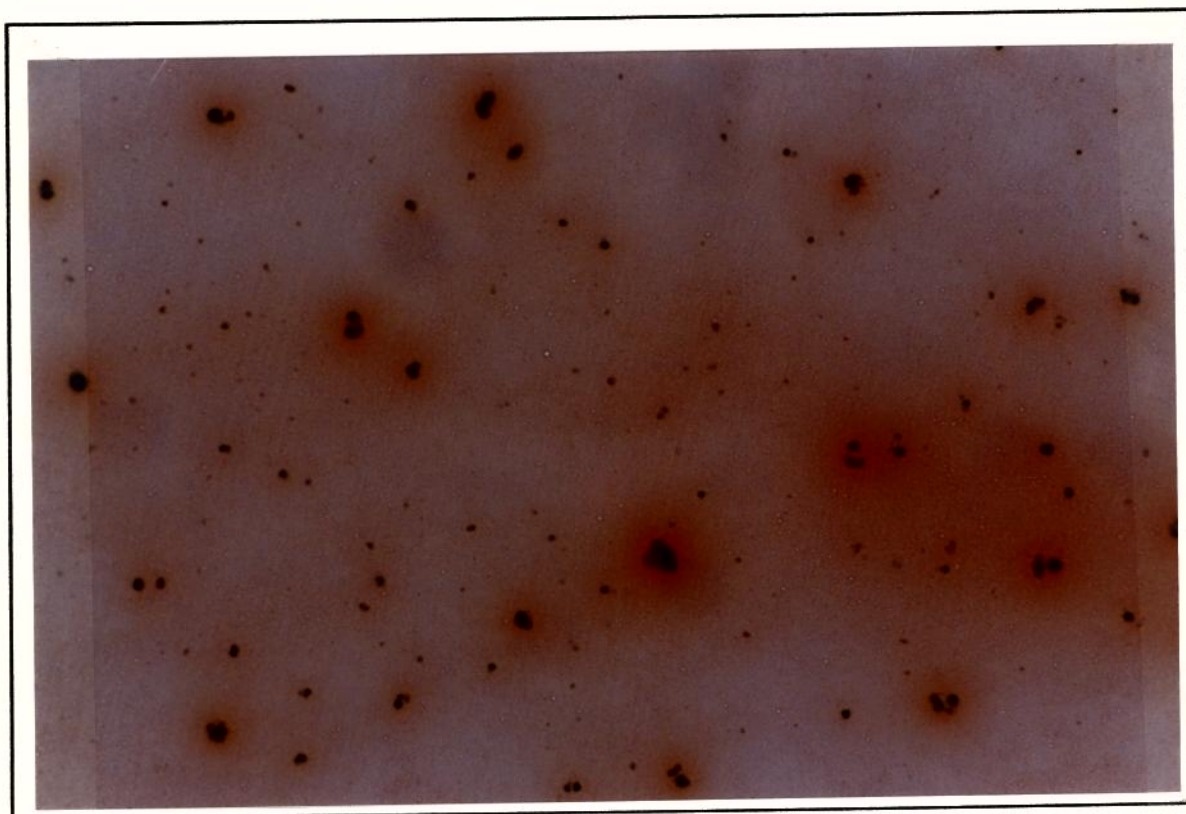
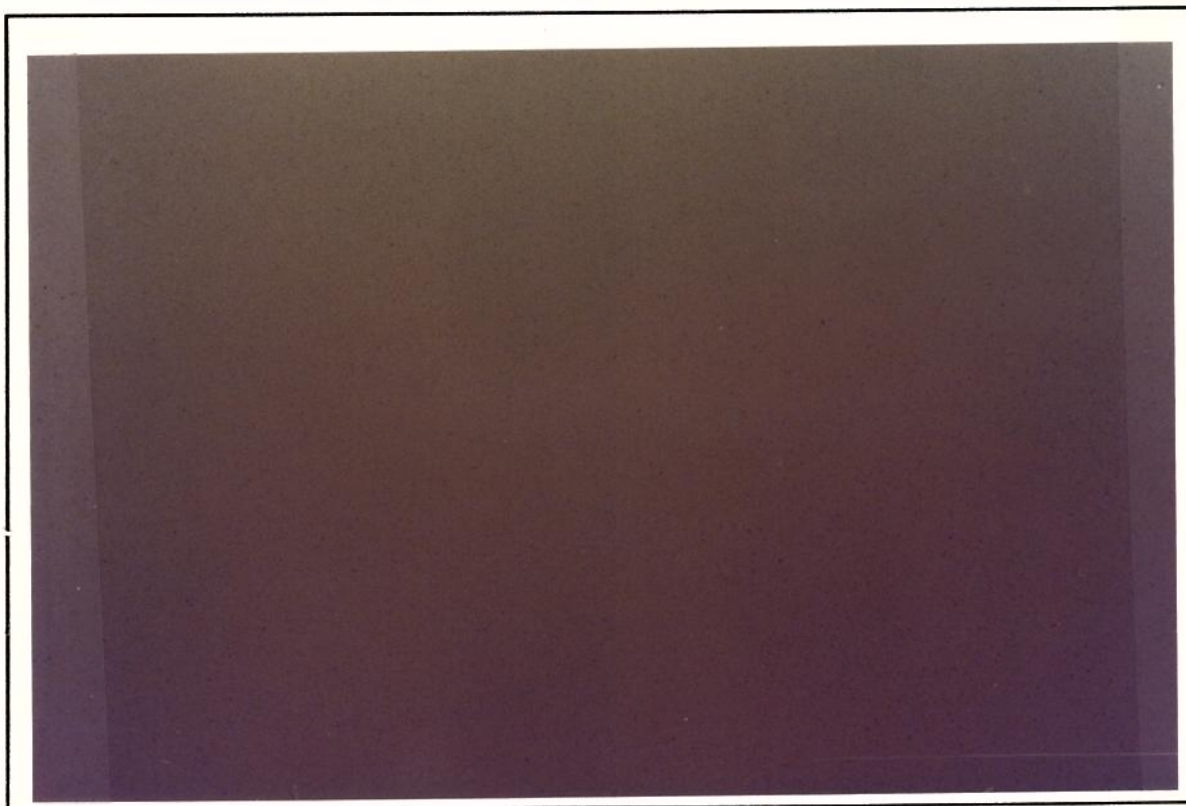
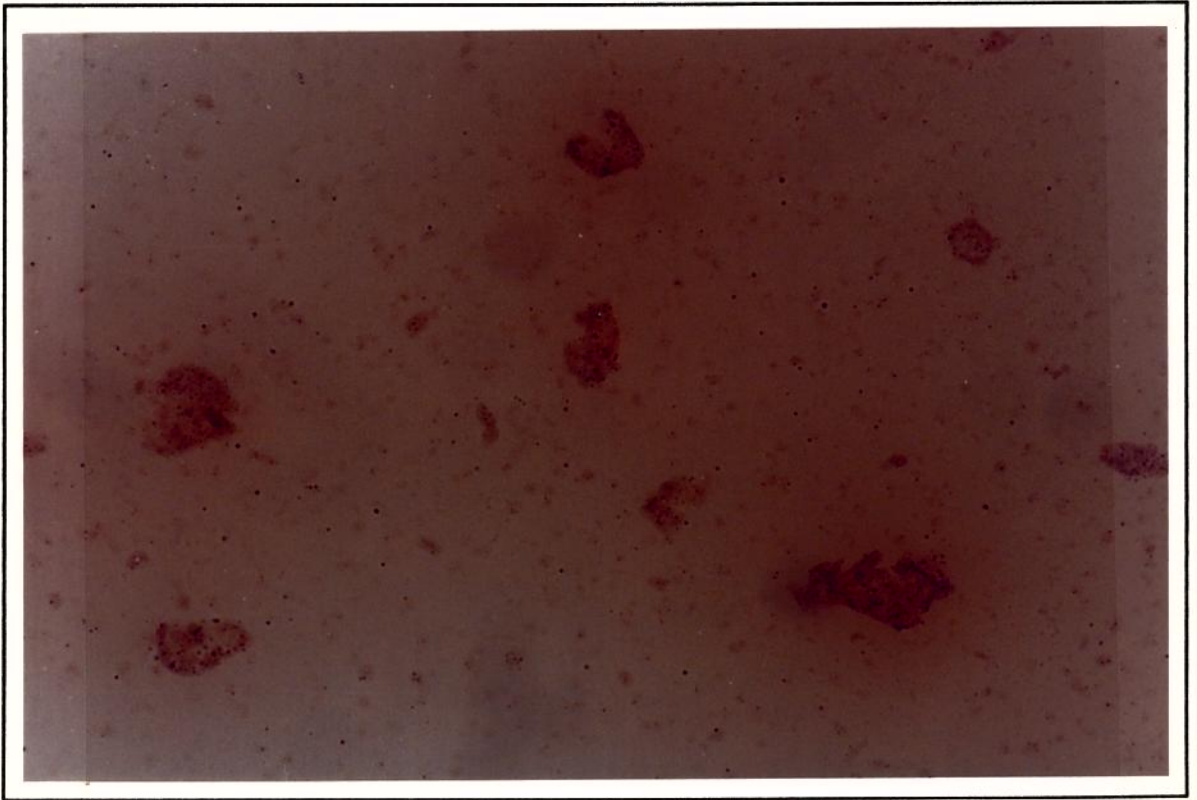


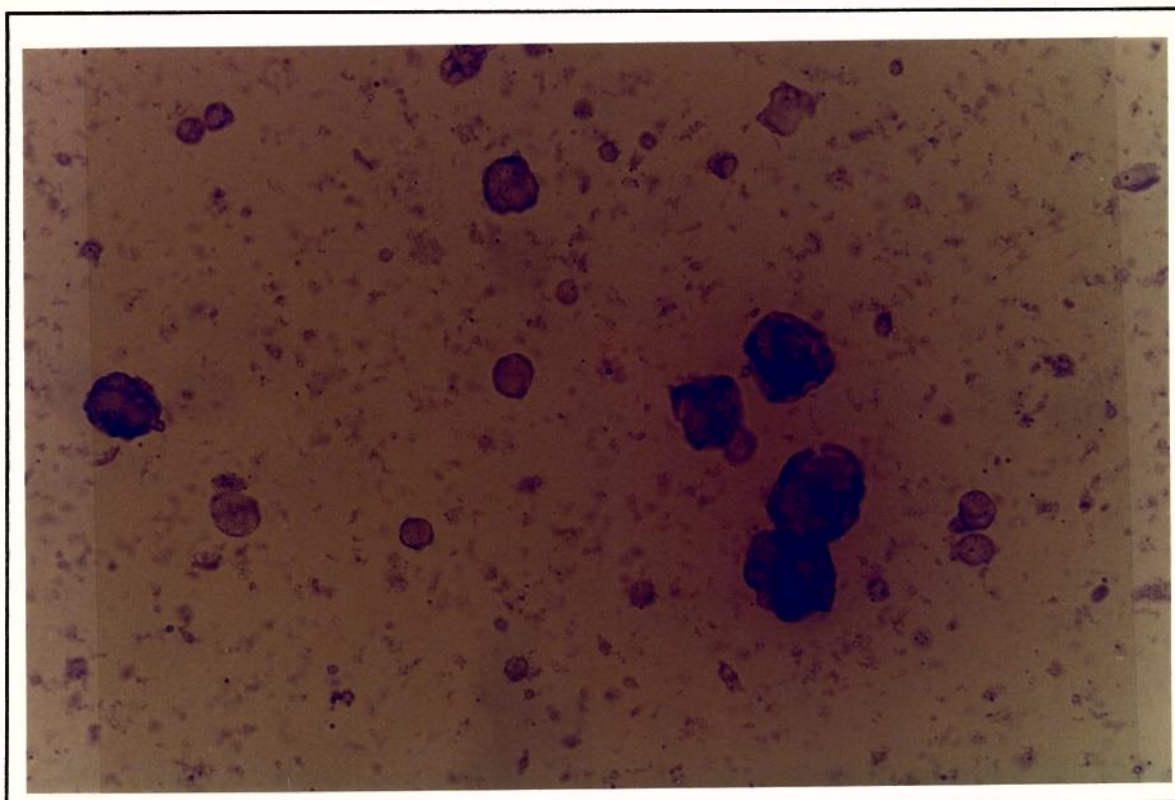
Figura E.8 - CM-52 - 5.0 ml de n-Heptano / grama de óleo. Aumento de 20 X.



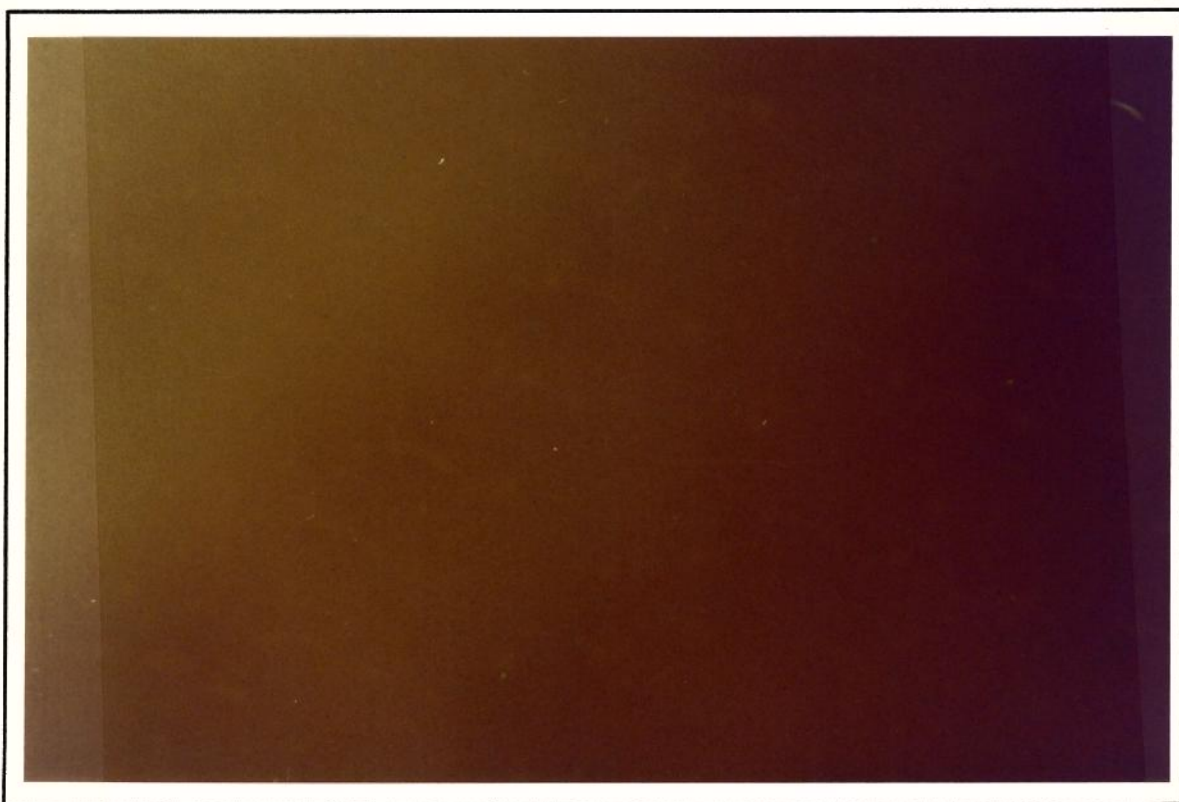
**Figura E.9 - MRL-03 - 1.4 ml de Acetato de Etila / grama de óleo.
Aumento de 5X.**



**Figura E.10 - MRL-03 - 1.5 ml de Acetato de Etila / grama de óleo.
Aumento de 20X.**



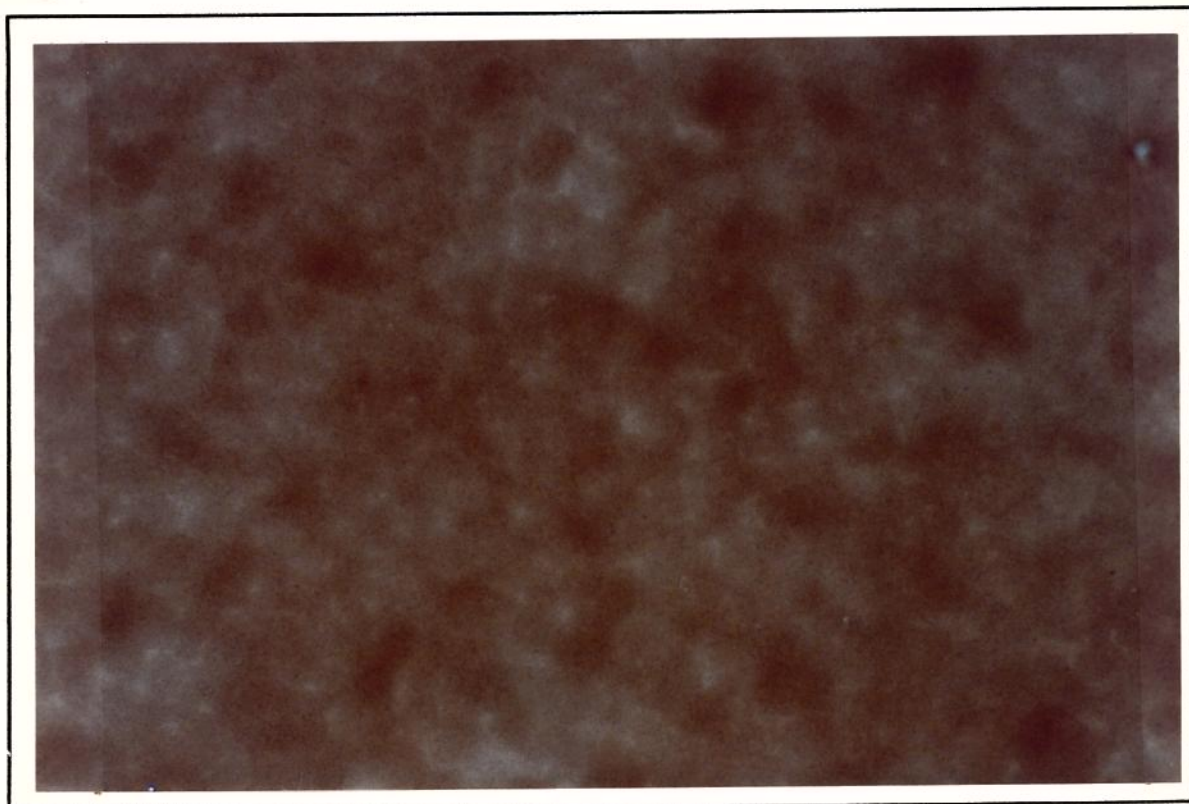
**Figura E.11 - MRL-03 - 1.6 ml de Acetato de Etila / grama de óleo.
Aumento de 20X.**



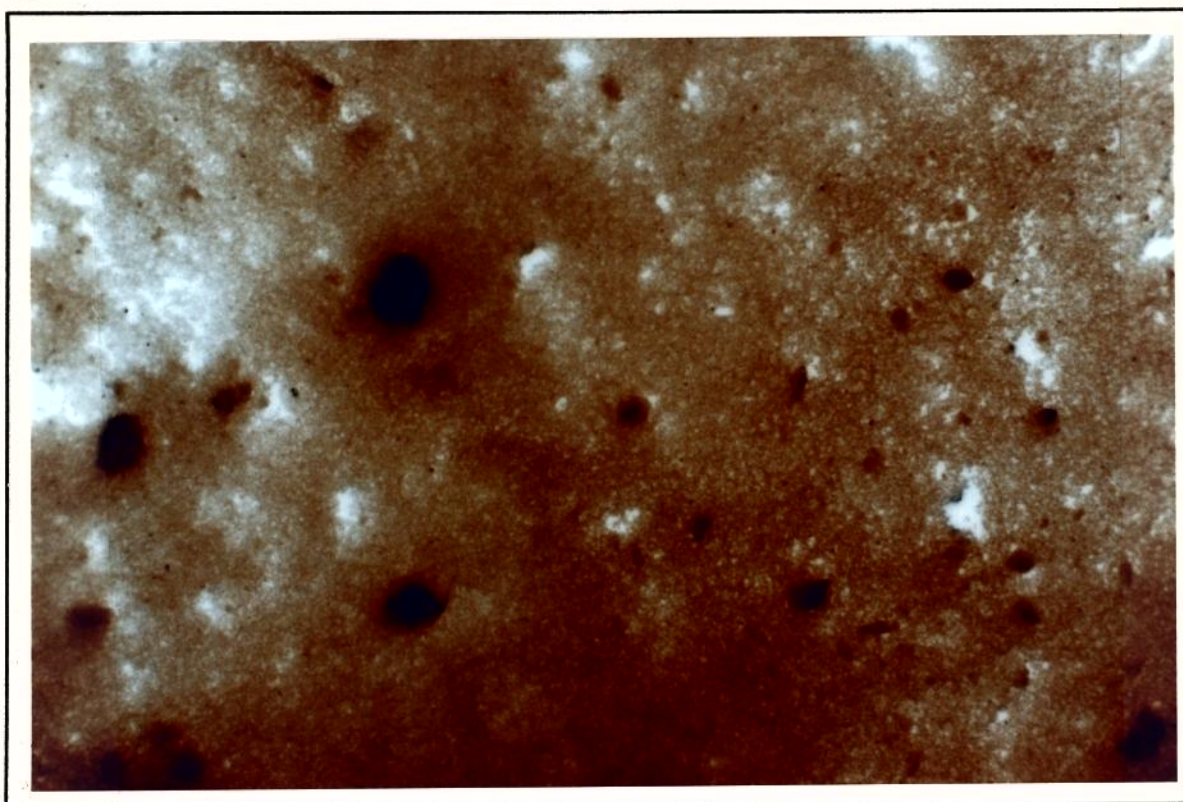
**Figura E.12 - CM-52 - 0.1 ml de Acetato de Etila / grama de óleo.
Aumento de 5X.**



**Figura E.13 - CM-52 - 1.0 ml de Acetato de Etila / grama de óleo.
Aumento de 5X.**



**Figura E.14 - CM-52 - 1.6 ml de Acetato de Etila / grama de óleo.
Aumento de 5X.**



**Figura E.15 - CM-52 - 3.0 ml de Acetato de Etila / grama de óleo.
Aumento de 5X.**