

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Lyzette Gonçalves Moraes de Moura

**AVALIAÇÃO DE MODELOS APLICADOS À PREDIÇÃO DA ESTABILIDADE E
COMPATIBILIDADE DE PETRÓLEOS**

São Luís

2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DE MODELOS APLICADOS À PREDIÇÃO DA ESTABILIDADE E
COMPATIBILIDADE DE PETRÓLEOS**

Lyzette Gonçalves Moraes de Moura
Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos da Silva Ramos
Co-orientador: Prof. Dr. Marlus Pinheiro Rolemberg

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Maranhão como parte
dos requisitos exigidos para a obtenção do título
de Mestre em Química.

São Luís
2007

Moura, Lyzette Gonçalves Moraes de.

Avaliação de modelos aplicados à predição da estabilidade e
compatibilidade de petróleos / Lyzette Gonçalves Moraes de Moura. –
2007.

102f.

Impresso por computador (fotocópia)

Orientador: Antonio Carlos da Silva Ramos

Co-orientador: Marlus Pinheiro Rolemberg

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química,
Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2007.

1. Asfaltenos. 2. Precipitação de asfaltenos. 3. Estabilidade de
asfaltenos. 4. Petróleo. I. Ramos, Antonio Carlos da Silva, orient. II.
Rolemberg, Marlus Pinheiro. III. Título.

CDU: 665.637.4

Dissertação de Mestrado defendida por Lyzette Gonçalves Moraes de Moura e aprovada em
18 de setembro de 2007 pela banca examinadora constituída pelos Doutores:

Prof. Dr. Antonio Carlos da Silva Ramos (Orientador - UFMA)

Prof. Dr. Marlus Pinheiro Rolemberg (Co-orientador - UFMA)

Prof. Dr. Watson Loh (UNICAMP)

Prof. Dr. Wendell Ferreira de La Salles (UFMA)

“...O mundo é para quem nasce para conquistá-lo, não para quem sonha que pode conquistá-lo, ainda que tenha razão...”

Álvaro de Campos [Fernando Pessoa]

RESUMO

Dentre os principais modelos desenvolvidos e aplicados à predição da estabilidade de petróleos puros e da compatibilidade entre petróleos/frações, neste trabalho avaliou-se o desempenho do Tolueno Equivalente (TE), do Parâmetro de Heithaus (Parâmetro P), do Modelo de Compatibilidade do Petróleo, do Índice de Instabilidade Coloidal (IIC) e do Índice de Correlação do Bureau of Mines - Tolueno Equivalente (BMCI-TE). Para a implementação dos mesmos, com exceção do IIC, é necessária a determinação do início de precipitação dos asfaltenos, obtido adicionando-se n-heptano ao petróleo puro até que ocorra a precipitação. Em parte dos petróleos avaliados não foi possível obter essa medida e, devido a isso, não se conseguiu analisar a eficiência dos modelos na predição da estabilidade/compatibilidade destas amostras. Os resultados do IIC são relativos ao total de amostras, mas os demais se referem apenas àquelas que apresentam precipitação na presença de n-heptano e às misturas entre elas. Na avaliação da estabilidade, o TE proporcionou somente uma classificação quanto à ordem de estabilidade; já com o Parâmetro P, obteve-se 89% de acerto na predição; com Modelo de Compatibilidade do Petróleo e com o BMCI-TE, o acerto foi de 95%, enquanto que com o IIC, foi de 3%. Em relação à compatibilidade das misturas, o TE, o Parâmetro P e o Modelo de Compatibilidade do Petróleo revelaram um percentual de acerto de 83% e no BMCI-TE o acerto foi de 50%. O IIC apresentou um acerto de 39% para as misturas binárias; e para as ternárias, que só puderam ser avaliadas segundo este parâmetro, o acerto foi de 80%. Excetuando-se o IIC, os parâmetros apresentam como principal limitação, a impossibilidade de aplicação a sistemas envolvendo amostras que não apresentam precipitação mediante o acréscimo de n-heptano; porém o IIC, que não possui esta restrição, revelou o pior desempenho. Os modelos clássicos de predição de estabilidade e compatibilidade de petróleos mostraram-se pouco eficientes na análise dos sistemas envolvendo os petróleos brasileiros considerados neste estudo, suscitando a necessidade de um estudo mais profundo para o aprimoramento dos modelos e índices existentes ou desenvolvimento de novos.

Palavras-chave: Asfaltenos, Início de precipitação, Estabilidade, Agregação.

ABSTRACT

In this work, among the main models developed and applied for pure crude oils stability prediction and for the compatibility between crude oils/fractions; the Toluene Equivalence (TE) performance, the Heithaus parameter (Parameter P) of the crude compatibility model, the Crude Compatibility Model, the Colloidal Instability Index (CII) and the one of the Bureau of Mines Correlation Index - Toluene Equivalence (BMCI-TE) were evaluated. For their implementation, except the CII, is necessary the determination of the asphaltenes' precipitation onset, obtained by adding n-heptane to the pure crude until the occurrence of precipitation. It was not possible to get that measurement in part of the estimated crude oils; due to that fact we were unable to analyze the model efficiency for these samples' stability/compatibility. The CII results refer to the total number of samples, but the rest refer only to those presenting precipitation when added with n-heptane end their mixtures. In the stability evaluation, the TE furnished only a stability order related classification, while with the P parameter it was attained 89% of prediction target hitting; with the Crude Compatibility Model together with the BMCI-TE, the prediction target hitting was 95%, whereas with the CII the prediction target hitting was 3%. With respect to mixture compatibility the TE, P parameter and the Crude Compatibility Model revealed 83% of the prediction target hitting, and in the BMCI-TE the prediction target hitting 50%. The CII presented 39% prediction target hitting for binary mixtures and for ternary mixtures, which could only be evaluated according to this parameter, the prediction target hitting was 80%. Except the CII, the parameters presented as main limitation the impossibility of its application to systems involving samples that do not precipitate when added with n-heptane; but the CII, which does not have this relation, revealed the worst performance. Classical models of stability and compatibility of crude oils proved to be little efficient for analyzing systems that include the Brazilian crude oils considered in this study. This strongly suggests the necessity of deeper studies to enhance the already existing models and indices or to develop new ones.

Key words: Asphaltenes, Precipitation Onset, Stability, Aggregation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Imagens digitalizadas dos petróleos puros, obtidos à temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$, com aumento de 200 vezes (P09, P12, P15, P18, P23, P27) e 400 vezes (P03, P14, P20, P28).....	17
Figura 2 – Imagens digitalizadas dos petróleos P16 e P22 puros e após a precipitação dos asfaltenos, em excesso de n-heptano, obtidas à temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$, com aumento de 200 vezes.....	20
Figura 3 – Petróleo P23 em tubo de ensaio após centrifugação por 1h, a 3200 rpm. Temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$	22
Figura 4 – Imagens digitalizadas dos petróleos P08, P09, P07, P23 e P20 puros antes e após centrifugação por 1h, a 3200 rpm. Aumento de 400 vezes e temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$	22
Figura 5 – Imagens digitalizadas das misturas binárias P14+P23 e P28+P12, com as percentagens em massa de cada amostra nos pontos correspondentes, na região de compatibilidade e na zona de incompatibilidade, respectivamente. Aumento de 400 vezes e temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$	28
Figura 6 – Compatibilidade da mistura dos petróleos P11 + P13 + P12 em diferentes proporções. Temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$	34
Figura 7 – Compatibilidade da mistura dos petróleos P22 + P21 + P20 em diferentes proporções. Temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$	34
Figura 8 – Compatibilidade da mistura dos petróleos P04 + P07 + P12 em diferentes proporções. Temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$	36
Figura 9 – Compatibilidade da mistura dos petróleos P05 + P07 + P12 em diferentes proporções. Temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$	36
Figura 10 – Compatibilidade da mistura dos petróleos P21 + P07 + P12 em diferentes proporções. Temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$	37
Figura 11 – Petróleos em função da ordem crescente dos teores de saturados (% m/m) e respectivos IP (mL g^{-1}).....	40
Figura 12 – Petróleos em função da ordem crescente dos teores de aromáticos (% m/m) e respectivos IP (mL g^{-1}).....	41
Figura 13 – Petróleos em função da ordem crescente dos teores de resinas (% m/m) e respectivos IP (mL g^{-1}).....	42

Figura 14 – Petróleos em função da ordem crescente dos teores de asfaltenos (% m/m) e respectivos IP (mL g ⁻¹).....	43
Figura 15 – Petróleos em função da ordem crescente de valores da relação Resinas/Asfaltenos e respectivos IP (mL g ⁻¹).....	44
Figura 16 – Petróleos em função da ordem crescente de valores da relação Saturados/Aromáticos e respectivos IP (mL g ⁻¹).....	45
Figura 17 – Tolueno Equivalente dos petróleos avaliados, apresentados em ordem crescente de estabilidade.....	48
Figura 18 – Tolueno Equivalente em função do Início de Precipitação, expresso em mililitros de heptano por grama de petróleo, à temperatura de 27 ± 1°C.....	49
Figura 19 – Razão de Floculação (fração volumétrica de tolueno em relação ao volume total de tolueno e heptano) em função da Concentração do Petróleo P27 (fração mássica de petróleo em relação ao volume total de tolueno e heptano). Temperatura de 27 ± 1°C.....	53
Figura 20 – Razão de Floculação (fração volumétrica de tolueno em relação ao volume total de tolueno e heptano) em função da Concentração do Petróleo P28 (fração mássica de petróleo em relação ao volume total de tolueno e heptano). Temperatura de 27 ± 1°C.....	54
Figura 21 – Índice de Instabilidade Coloidal (IIC) dos petróleos do “Grupo B” no Início de Precipitação (IP) em função dos petróleos.....	63
Figura 22 – Gráfico modelo das misturas ternárias previsto pelo Índice de Instabilidade Coloidal.....	64
Figura 23 – Percentual de tolueno no Líquido Teste em função do percentual volumétrico do petróleo em relação ao Líquido Teste para o petróleo P27.....	68
Figura 24 – Percentual de tolueno no Líquido Teste em função do percentual volumétrico do petróleo em relação ao Líquido Teste para o petróleo P28.....	69
Figura 25 – Razão S_{BN}/I_N em função do Início de Precipitação, expresso em mililitros de heptano por grama de petróleo, à temperatura de 27 ± 1°C.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades dos petróleos puros: peso específico a 20°C; percentuais em massa de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos; e percentual de parafinas, em relação à massa total da amostra.....	15
Tabela 2 – Início de Precipitação (IP) dos asfaltenos nos petróleos, expresso em mililitros de heptano por grama de petróleo. Temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$	25
Tabela 3 – Resultado experimental das análises de compatibilidade entre petróleos: sistemas binários compostos apenas por petróleos com Início de Precipitação (Grupo SB). Pet I: petróleo de maior peso específico no sistema; Pet II: petróleo de menor peso específico. Temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$	29
Tabela 4 – Resultado experimental das análises de compatibilidade entre petróleos: sistemas binários compostos por, pelo menos, um petróleo sem Início de Precipitação (Grupo SC). Pet I: petróleo de maior peso específico no sistema; Pet II: petróleo de menor peso específico. Temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$	30
Tabela 5 – Resultados experimentais de compatibilidade e incompatibilidade: quantidades de sistemas binários identificados e percentuais correspondentes, de acordo com os respectivos grupos de amostragem.	32
Tabela 6 – Resultado experimental qualitativo das análises de compatibilidade entre três petróleos. Temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$. Pet I: petróleo de maior peso específico no sistema; Pet II: petróleo de peso específico intermediário; Pet III: petróleo de menor peso específico no sistema.	33
Tabela 7 – Tolueno Equivalente dos petróleos do “Grupo B”. Temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$	47
Tabela 8 – Parâmetros propostos por Heithaus (C_{min} , FR_{max} , P_a , P_o e P) para os petróleos do “Grupo B” e estabilidade prevista pelo Parâmetro P	55
Tabela 9 – Índice de Instabilidade Coloidal (IIC) dos petróleos puros e predição de estabilidade de acordo com este parâmetro.....	57
Tabela 10 – Índices IIC-1 (Asfaltenos/(Aromáticos+Resinas)) e IIC-2 (Saturados/(Aromáticos+Resinas)) dos petróleos puros.	58
Tabela 11 – Propriedades dos petróleos do “Grupo B” no Início de Precipitação: percentuais em massa de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos.	60
Tabela 12 – Índice de Instabilidade Coloidal (IIC) dos petróleos do “Grupo B” no Início de Precipitação (IP) e predição da estabilidade de acordo com este parâmetro.	62

Tabela 13 – Parâmetros H_D , I_N , S_{BN} e a relação S_{BN}/I_N dos petróleos que possuem Início de Precipitação e predição da estabilidade segundo o Modelo de Compatibilidade do Petróleo.....	70
Tabela 14 – Índice de Correlação do Bureau of Mines - Tolueno Equivalente (BMCI-TE) dos petróleos do “Grupo B” (CENPES/PETROBRAS) e predição da estabilidade segundo este parâmetro.....	74
Tabela 15 – Predição do Índice de Correlação do Bureau of Mines - Tolueno Equivalente (BMCI-TE) quanto à compatibilidade dos sistemas binários do “Grupo SA”.....	75

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	OBJETIVOS.....	3
2	REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1	ASFALTENOS	3
2.2	ESTABILIDADE E COMPATIBILIDADE DOS PETRÓLEOS.....	4
2.3	MODELOS PARA PREDIÇÃO DA ESTABILIDADE E COMPATIBILIDADE DE PETRÓLEOS.....	6
2.3.1	<i>Tolueno equivalente (TE)</i>	6
2.3.2	<i>Índice de correlação do Bureau of Mines - tolueno equivalente (BMCI-TE)</i>	7
2.3.3	<i>Índice de Instabilidade Coloidal (IIC)</i>	8
2.3.4	<i>Parâmetro de Heithaus (Parâmetros P)</i>	9
2.3.5	<i>Modelo de Compatibilidade do Petróleo</i>	11
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	13
3.1	DETERMINAÇÃO DO INÍCIO DE PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS EMPREGANDO A MICROSCOPIA ÓPTICA	13
3.2	DETERMINAÇÃO DAS RAZÕES DE FLOCUAÇÃO	14
3.3	DETERMINAÇÃO DA COMPATIBILIDADE ENTRE PETRÓLEOS	14
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	14
4.1	DESCRÍÇÃO DOS PETRÓLEOS PUROS E CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ÓPTICA	15
4.2	INÍCIO DE PRECIPITAÇÃO (IP) DOS ASFALTENOS NOS PETRÓLEOS.....	19
4.3	ESTABILIDADE E COMPATIBILIDADE EXPERIMENTAL DOS PETRÓLEOS	27
4.4	AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DOS PETRÓLEOS EM RELAÇÃO AOS DADOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	38
4.5	MODELOS PARA PREDIÇÃO DA ESTABILIDADE E COMPATIBILIDADE DE PETRÓLEOS.....	46
4.5.1	<i>Tolueno Equivalente (TE)</i>	46
4.5.2	<i>Parâmetro P (Parâmetro de Heithaus)</i>	51
4.5.3	<i>Índice de Instabilidade Coloidal (IIC)</i>	56
4.5.4	<i>Modelo de Compatibilidade do Petróleo</i>	66

4.5.5 <i>Índice de Correlação do Bureau of Mines - tolueno equivalente (BMCI-TE).....</i>	73
5 CONCLUSÃO	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77
ANEXO I.....	83
ANEXO II	92
ANEXO III.....	94
ANEXO IV	98

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é um sistema polidisperso constituído, basicamente, por uma mistura complexa de parafinas (saturados), aromáticos, asfaltenos e resinas (VAFAIE-SEFTI e MOUSAVI-DEHGHANI, 2006; WIEHE e LIANG, 1996). Asfaltenos e resinas se distinguem entre os demais compostos por apresentarem tendência à auto-associação (ESPINAT *et al.*, 2004; EVDOKIMOV *et al.*, 2006; RAMOS, 2001; SPIECKER *et al.*, 2003), característica que torna essas frações pesadas particularmente importantes para a indústria, pois existem inúmeros problemas a elas associados e que podem ocorrer em várias etapas da produção, reduzindo a produtividade e aumentando os custos (WONG e YEN, 2000).

Asfaltenos são frações de petróleo de massa molar elevada, constituídas principalmente por anéis aromáticos policondensados e cadeias alifáticas laterais, além de alguns grupos funcionais ácidos e básicos que contêm heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre, e metais como vanádio e níquel, que podem estar presentes em pequenas quantidades (IDEM e IBRAHIM, 2002; VICENTE *et al.*, 2006). Estas frações encontram-se no petróleo normalmente associadas às resinas, compostos estruturalmente semelhantes, mas que apresentam menores massas molares, polaridades (DANIEL-DAVID *et al.*, 2005; RAMOS, 2001) e tendência à formação de agregados (WIEHE e LIANG, 1996).

Durante as diversas fases envolvidas na produção e processamento do petróleo, os asfaltenos podem tornar-se menos estáveis devido a alterações que ocorrem no equilíbrio de fases da mistura, decorrentes de variações de composição, temperatura e pressão, ocasionando problemas tais como formação e estabilização de espumas e emulsões, particularmente do tipo óleo em água (DICHARRY *et al.*, 2006); alterações na molhabilidade original da rocha reservatório (ALI e ALQAM, 2000); floculação (KRIZ e ANDERSEN, 2005; SZEWCZYK e BEHAR, 1999); e, principalmente, deposição, que consiste em uma precipitação seguida pela formação de partículas maiores que levam à sedimentação (ORTEGA-RODRIGUEZ *et al.*, 2006; RAMOS, 2001; SHEDID, 2004; WONG e YEN, 2000) e à formação de depósitos nos equipamentos e tubulações, além de alterar as características originais do petróleo, contribuindo para uma elevação da taxa de coque e resíduos ao final do processamento (BYAMBAJAV, 2003; RAMOS, 2001; WIEHE e KENNEDY, 2000 a).

Um dos obstáculos encontrados na resolução de problemas relacionados à deposição dos asfaltenos encontra-se na compreensão de como essas frações estão dispostas no petróleo, isto é, se estão presentes como moléculas, ou solvatados pelas resinas, ou como micelas

estabilizadas por outras macromoléculas, ou como partículas em suspensão ou mesmo se todas estas formas coexistem (EVDOKIMOV *et al.*, 2003; ÖSTLUND *et al.*, 2004 a).

Alguns estudos indicam que os asfaltenos estariam no petróleo parcialmente dissolvidos e parcialmente na forma de colóides e/ou micelas, associados entre si ou peptizados por resinas, dependendo da polaridade do meio e da relação entre estas frações e os outros compostos a uma determinada condição de pressão, temperatura e composição (DUDA e LIRA-GALEANA, 2006; HAMMAMI *et al.*, 2000; MOUSAVI-DEHGHANI *et al.*, 2004; WONG e YEN, 2000). Entretanto, ainda não existe um consenso a este respeito e, como a caracterização completa da natureza molecular e comportamento dessas frações permanece indeterminada, sua descrição ainda é feita segundo a solubilidade em n-alcanos (BRANCO *et al.*, 2001; DANIEL-DAVID *et al.*, 2005; MOHAMED *et al.*, 1999).

A dificuldade em estabelecer o estado dos asfaltenos no petróleo inviabiliza uma melhor compreensão do mecanismo de agregação dos asfaltenos, assim, os estudos relacionados a estes fenômenos concentram-se em dois objetivos principais (RAMOS, 2001; VAFAIE-SEFTI *et al.*, 2003). O primeiro refere-se às medidas remediativas, que consistem, basicamente, no acréscimo de aditivos, substâncias capazes de inibir a precipitação dos asfaltenos (ÖSTLUND *et al.*, 2004 b; SHEDID, 2004), enquanto o segundo é de caráter preventivo e está relacionado a aspectos experimentais e teóricos, envolvendo o desenvolvimento de modelos termodinâmicos e coloidais que possibilitem a identificação do início de precipitação e as condições em que ocorre; os modelos atuais, entretanto restringem-se aos petróleos avaliados originalmente, não apresentando bons resultados quando aplicados a outras amostras (PAPADIMITRIOU *et al.*, 2007; RAMOS, 2001).

No Brasil, descobertas recentes de petróleos essencialmente pesados tornaram relevante a adoção de estratégias de produção, dentre estas, a mistura com petróleos leves para viabilizar o escoamento e reduzir os custos operacionais. Entretanto, tais misturas podem conduzir à desestabilização e precipitação dos asfaltenos (ZILIO *et al.*, 2006).

De um modo geral, petróleos de diferentes origens podem ser misturados com diversas finalidades, por exemplo, quando existe uma quantidade muito grande de poços, relativamente à de refinarias, é comum a preparação de misturas para propiciar o processamento; também pode ser necessário aumentar o volume total de matéria-prima, quando se trabalha com poços de baixa produção; ou gerar uma carga com características que propiciem a obtenção de quantidades mais expressivas do produto final de interesse.

Pelo exposto, verifica-se que existe a necessidade de uma melhor compreensão do comportamento dos asfaltenos em petróleos puros e em misturas, bem como de modelos

capazes de predizer com maior confiabilidade quais misturas poderiam ser realizadas sem prejuízos para a estabilidade dos asfaltenos.

Nas seções apresentadas a seguir, serão expostos os objetivos deste trabalho e uma breve revisão da literatura relacionada ao tema. Após esta, serão descritos os procedimentos da etapa de obtenção de dados experimentais, seguidos da apresentação e discussão dos resultados. Finalmente, serão relatadas as conclusões alcançadas e as referências bibliográficas utilizadas no decurso de todas as etapas desta pesquisa.

1.1 Objetivos

Desenvolver um estudo que proporcione a obtenção de dados experimentais da precipitação de asfaltenos em petróleos de diferentes naturezas e de parâmetros relacionados à estabilidade dos asfaltenos e avaliar os modelos dirigidos à estabilidade e à compatibilidade de petróleos puros e de misturas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Asfaltenos

O método IP143/84 (1989), Instituto do Petróleo, Londres, no Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products (1989), define asfaltenos como sólidos amorfos, de coloração variando entre marrom escuro e preto, precipitados pela adição de excesso de n-heptano, e solúveis em tolueno ou em benzeno, à quente (COSTA, 2004; MOURA, 2005).

Essa definição pode ser considerada como um procedimento operacional que, na prática, é empregado com algumas variações para a separação de frações distintas de asfaltenos, tais como C5I (insolúveis em n-pentano) e C7I (insolúveis em n-heptano) (COSTA, 2004; RAMOS, 2001). Outros procedimentos envolvem o uso de diferentes floculantes, como n-nonano (ESCOBEDO e MANSOORI, 1995) n-hexano e n-decano (MOFIDI e EDALAT, 2006; PARRA-BARRAZA *et al.*, 2003), e solventes, como quinolina (WIEHE e LIANG, 1996), xileno (MOFIDI e EDALAT, 2006) e piridina (BOUHADDA *et al.*, 2007).

Assim como os demais componentes do petróleo, os asfaltenos representam uma classe de moléculas de grande diversidade, conduzindo a variações de parâmetros de solubilidade (SIROTA, 2005); estruturas moleculares (BOUHADDA, 2007); e massas molares, cujos

valores estimados estão entre 500 e 50 000 g mol⁻¹ (RAHMANI *et al.*, 2005). Verifica-se, também, que as características dessas frações dependem da natureza do petróleo e do agente floculante empregado nas análises (RAMOS, 2001).

Os asfaltenos contribuem significativamente para a elevada viscosidade e tendência à formação de coque em petróleos pesados e betumes. Em alguns sistemas de produção e processamento, tais como tratamento de petróleos pesados e parafínicos, esses compostos são precipitados deliberadamente e então removidos para a obtenção de produtos de menor viscosidade e mais fácil refino (AKBARZADEH *et al.*, 2004). Na maioria dos casos, porém, a precipitação é indesejada e resulta em grandes prejuízos para a indústria (RAMOS, 2001; WONG e YEN, 2000).

2.2 Estabilidade e Compatibilidade dos Petróleos

Existem diversas representações físicas da estrutura dos asfaltenos que procuram explicar como os mesmos são mantidos no petróleo em equilíbrio com os demais componentes do meio. Alguns autores, por exemplo, descrevem os asfaltenos como compostos insolúveis que são conservados em dispersão no meio devido à ação peptizante das resinas (SOUSA *et al.*, 2004; TOJIMA *et al.*, 1998); outros autores apresentam essas frações como macromoléculas dissolvidas no petróleo, como uma solução em equilíbrio termodinâmico (REDELIUS, 2000; SOUSA *et al.*, 2004). Alguns estudos consideram, ainda, a ocorrência simultânea de ambos os fenômenos (WONG e YEN, 2000).

De um modo genérico, entretanto, pode-se assumir que essas frações representam uma classe de compostos solúveis no petróleo, o qual constitui, em determinadas condições, uma solução estável (ASOMANING, 2003; VICENTE, *et al.*, 2006). Quando essas condições de estabilidade dos asfaltenos no petróleo sofrem alterações, o que se verifica, por exemplo, durante a extração, o transporte ou o processamento, a precipitação pode ocorrer. Se nessas circunstâncias determinado petróleo não apresenta tendência à formação de depósitos asfalténicos, o mesmo é classificado como *estável* (HOLMES e BULLIN, 1983); caso haja precipitação de asfaltenos, o petróleo é considerado *instável*. Algumas pesquisas também levam em conta a possibilidade de casos em que os asfaltenos estariam no limite do equilíbrio e a estabilidade do petróleo seria considerada dentro de uma região de incerteza (ASOMANING, 2003).

Na prática, a tendência à formação de depósitos asfalténicos apresentada por alguns petróleos é reconhecida, por exemplo, mediante a presença de incrustações nos equipamentos

e/ou obstrução de tubulações envolvidas nas diversas etapas da produção e processamento (AKBARZADEH *et al.*, 2004; BRANCO *et al.*, 2001). Não obstante, diversas pesquisas têm sido realizadas com o intuito de avaliar e quantificar essa tendência, considerando a estabilidade dos asfaltenos como uma função de diversos fatores, tais como, equilíbrio entre o poder peptizante do meio e a peptizabilidade destas frações (SCHERMER *et al.*, 2004; TOJIMA *et al.*, 1998); equilíbrio entre saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (ASOMANING, 2003); ou parâmetros de solubilidade das substâncias envolvidas (WIEHE e KENNEDY, 2000 a; WONG e YEN, 2000).

A estabilidade dos petróleos é, assim, função da estabilidade dos asfaltenos no meio e está relacionada com a variação de diversos fatores, que incluem composição, pressão, temperatura (HAMMAMI *et al.*, 2000) e efeitos eletrocinéticos (MANSOORI, 1997); varia de um petróleo para outro, mas nem todos são susceptíveis à deposição, e, aparentemente, o percentual de asfaltenos presentes no meio não representa, individualmente, um fator determinante da precipitação (ASOMANING, 2003). Todavia, alguns estudos indicam que o tipo e a quantidade de depósitos formados variam com a quantidade relativa de cada fração (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) no petróleo (MANSOORI, 1997; WONG e YEN, 2000). Östlund *et al.* (2004) estudaram asfaltenos obtidos a partir de diversas frações de um mesmo petróleo e observaram que os mesmos comportam-se diferentemente durante a precipitação; segundo estes autores, baixas aromaticidade e massa molar são características indispensáveis aos asfaltenos para a estabilidade do petróleo.

Nos últimos anos, diversos estudos têm mostrado que misturas de dois ou mais petróleos diferentes, ou suas frações, também podem resultar na precipitação (HONG e WATKINSON, 2004; IDEM e IBRAHIM, 2002; SCHERMER *et al.*, 2004; WIEHE e KENNEDY, 2000 a, b). Quando essa mistura é capaz de manter os asfaltenos em solução no meio, os petróleos são classificados como *compatíveis*; quando a precipitação ocorre, a mistura é denominada *incompatível* (HOLMES e BULLIN, 1983; SCHERMER *et al.*, 2004; ZILIO *et al.*, 2003). A compatibilidade sofre influência dos mesmos fatores referentes à estabilidade, entretanto, neste caso, a composição resultante parece ser o fator determinante (HOLMES e BULLIN, 1983). Alguns autores sugerem também que petróleos individualmente estáveis podem revelar-se incompatíveis quando misturados, existindo, no entanto, maior probabilidade de ocorrer precipitação quando se combinam petróleos de naturezas muito diversas (HOLMES e BULLIN, 1983; SCHERMER *et al.*, 2004).

2.3 Modelos para Predição da Estabilidade e Compatibilidade de Petróleos

Diversos modelos foram desenvolvidos e aplicados ao estudo da estabilidade de petróleos puros e da compatibilidade entre petróleos/frações e nesta seção serão apresentados alguns deles. “Tolueno Equivalente (TE)”, “Índice de Instabilidade Coloidal (IIC)”, “Parâmetro de Heithaus (ou Parâmetro P)” e “Índice de Correlação do Bureau of Mines - Tolueno Equivalente (BMCI-TE)” representam parâmetros inicialmente desenvolvidos para a predição da estabilidade de petróleos e posteriormente aplicados para a determinação de compatibilidade. Já o “Modelo de Compatibilidade do Petróleo”, como o próprio nome indica, foi desenvolvido para a previsão da compatibilidade, embora também possa ser aplicado à avaliação da estabilidade de petróleos puros.

2.3.1 *Tolueno equivalente (TE)*

O Tolueno Equivalente representa a capacidade de solubilização necessária para manter os asfaltenos em solução no petróleo e a determinação experimental é normalmente feita pela adição de uma série de misturas de heptano e tolueno ao petróleo, até que seja identificada aquela que não provoca a precipitação e contém a menor quantidade de tolueno. O TE é expresso como o percentual de tolueno em relação à mistura de tolueno e heptano (ANDERSON e REYNOLDS, 1989).

Este parâmetro está relacionado diretamente com um outro termo, a Razão de Floculação (FR, do original Flocculation Ratio), que é descrito como o conteúdo mínimo de solvente aromático que uma mistura de hidrocarbonetos aromáticos e parafínicos deveria possuir para diluir um petróleo sem causar a floculação dos asfaltenos (HEITHAUS, 1962).

A Razão de Floculação é determinada pela titulação de soluções de petróleo e tolueno, empregando-se n-heptano puro como titulante, até que seja identificado o início da precipitação dos asfaltenos. Para determinado petróleo, inúmeras Razões de Floculação podem ser identificadas, pois a quantidade de heptano exigida para a floculação varia em função da proporção entre petróleo e tolueno em cada mistura. Isso se deve ao fato de que os asfaltenos são completamente solúveis nesse aromático e, embora cada petróleo apresente uma composição específica, geralmente, quanto maior o teor de tolueno presente, mais estável é a mistura (ESPINAT *et al.*, 2004; EVDOKIMOV *et al.*, 2006). Por conseguinte, torna-se necessário uma quantidade mais elevada de floculante para romper essa barreira de estabilidade e provocar a precipitação dos asfaltenos.

Na prática, o TE representa apenas um ponto específico de Razão de Floculação entre os vários possíveis de se obter, e não há consenso sobre a metodologia para sua determinação. Alguns autores descrevem a obtenção do TE pela solubilização de 2 g de petróleo em uma série de misturas de 10 mL contendo heptano e tolueno em diferentes concentrações, com quantidades crescentes de tolueno, e identificação da proporção mínima de tolueno na qual os asfaltenos permanecem dissolvidos (WIEHE e KENNEDY, 2000 a). Em outros estudos, este parâmetro é determinado pela adição de n-heptano a uma solução de 2 g de óleo e 5 mL de tolueno até o início de precipitação dos asfaltenos (ZILIO *et al.*, 2006).

O Tolueno Equivalente pode ser determinado matematicamente através da Equação 1, em que V_S é o volume de solvente (tolueno) na mistura e V_T , o volume de titulante (heptano).

$$TE = \frac{V_S}{V_S + V_T} \times 100\% \quad \text{Equação 1}$$

O TE varia entre zero e cem e, quanto menor for seu valor, mais estável será considerado o petróleo (ZILIO *et al.*, 2006).

Apesar de sua aplicação prática restrita, a compreensão do que o TE representa é imprescindível para a interpretação de outros parâmetros que serão avaliados neste trabalho, como é o caso do BMCI-TE.

2.3.2 Índice de correlação do Bureau of Mines - tolueno equivalente (BMCI-TE)

O parâmetro BMCI-TE é constituído pelas variáveis BMCI e TE. O BMCI (do original Bureau of Mines Correlation Index) foi desenvolvido pelo Bureau of Mines em 1940 com o objetivo de representar uma estimativa do caráter aromático dos petróleos. Para tanto, desenvolveu-se uma escala, na qual parafinas normais, como o heptano, apresentam BMCI igual a zero, enquanto o benzeno possui BMCI igual a cem.

O TE, conforme descrito na seção 2.3.1, representa uma medida do grau de aromaticidade requerido para manter a fração asfalténica do petróleo em solução. Caso a disponibilidade de aromaticidade seja inferior à demanda, provavelmente haverá precipitação.

Por se tratar de um procedimento industrial de caráter confidencial, não foi possível obter maiores informações acerca da determinação deste parâmetro, que segue uma adaptação do procedimento desenvolvido pelo National Institute for Petroleum and Energy Research (ANDERSON e REYNOLDS, 1989) e é um dos métodos utilizados atualmente pela PETROBRAS para avaliar a compatibilidade entre petróleos (ZILIO *et al.*, 2006).

Sabe-se, contudo, que o BMCI é obtido através de cálculos envolvendo dados de peso específico e viscosidade do petróleo, enquanto o TE, neste caso, é obtido por meio da titulação com n-heptano de uma solução de 2 g de petróleo em 5 mL de tolueno. A detecção do início da precipitação dos asfaltenos normalmente é feita pelo teste da mancha, que consiste no gotejamento da solução avaliada em papel de filtro e na observação da formação de um anel de asfaltenos precipitados no interior da mancha da solução (ZILIO *et al.*, 2006).

Tanto em petróleos puros como em misturas, são definidas três faixas de provável precipitação de asfaltenos. Petróleos ou misturas com valores de BMCI-TE inferiores a 9 apresentam alta probabilidade de serem instáveis; valores superiores a 11 indicam baixa probabilidade. Valores na faixa de 9-11 representam sistemas que estão em condições limite e apresentam probabilidade equivalente de serem estáveis ou instáveis (ZILIO *et al.*, 2006).

Segundo Zílio *et al.* (2006), a principal desvantagem do emprego deste índice está na dificuldade de determinação do TE em petróleos que apresentam baixo teor de asfaltenos ou alto teor de parafinas, pois nestes casos a identificação visual do início da precipitação é comprometida.

2.3.3 Índice de Instabilidade Coloidal (IIC)

No parâmetro IIC, Índice de Instabilidade Coloidal, o petróleo é considerado uma solução coloidal constituída pelos pseudocomponentes saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. Este índice expressa a estabilidade dos asfaltenos em termos dessas frações e é definido como a razão mássica entre a soma de asfaltenos e seus floculantes (saturados) e a soma de seus agentes peptizantes (resinas e aromáticos) presentes em determinado petróleo (Equação 2). Ou seja, este índice representa a razão entre os componentes desfavoráveis à estabilidade dos asfaltenos no petróleo e os componentes favoráveis, cujas percentagens são obtidas por análises SARA, que fornecem a composição do petróleo em termos do percentual de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (ASOMANING, 2003).

$$IIC = (\%Asfaltenos + \%Saturados) / (\%Resinas + \%Aromáticos) \quad \text{Equação 2}$$

A estabilidade assim determinada é relativa e quanto menor for seu valor, maior a estabilidade dos asfaltenos no meio. De acordo com Asomaning (2003), evidências experimentais, baseadas em dados de diversos petróleos, mostraram que valores iguais ou superiores a 0,9 indicam que os asfaltenos são instáveis; valores iguais e/ou maiores que 0,7 e menores e/ou iguais a 0,9 representam incerteza quanto à estabilidade; e, finalmente, valores inferiores a 0,7 indicam que os asfaltenos estão estáveis no petróleo.

Ainda segundo Asomaning (2003), alguns trabalhos mostraram que variações deste índice, tais como a razão entre asfaltenos e seus agentes peptizantes (Asfaltenos/[Aromáticos+Resinas]) ou entre saturados e agentes peptizantes (Saturados/[Aromáticos+Resinas]), podem ser utilizadas com igual eficiência para correlacionar a estabilidade de asfaltenos em petróleos e suas misturas.

Embora este método tenha sido inicialmente desenvolvido para determinar a estabilidade de asfaltos (ASOMANING, 2003), sua aplicação pode ser estendida a soluções e misturas de petróleos nas etapas de produção e refino (ASOMANING, 2003; HONG e WATKINSON, 2004; SALEH *et al.*, 2005), uma vez que, devido à grande diferença de composição química, uma mistura entre petróleos pode interferir no equilíbrio que mantém os asfaltenos em suspensão, promovendo a precipitação (HONG e WATKINSON, 2004; IDEM e IBRAHIM, 2002).

2.3.4 Parâmetro de Heithaus (Parâmetros P)

Estudos de Van Kerkvoort *et al.* (1952) sobre a relação entre a Razão de Floculação e o grau de diluição de um derivado do petróleo forneceram subsídios para que Heithaus (1962) desenvolvesse um método para a previsão da estabilidade de petróleos pesados e asfaltos, através da determinação do índice P. Posteriormente, este parâmetro passou a ser utilizado também na avaliação da compatibilidade entre petróleos e/ou derivados (SCHERMER *et al.*, 2001; TOJIMA *et al.*, 1998).

Neste método, uma solução do petróleo, ou fração, em um solvente aromático, como tolueno ou α -metil-naftaleno, é titulada com uma parafina, como heptano ou iso-octano ou n-hexadecano, até que a precipitação ocorra (GAWEL *et al.*, 2005; HEITHAUS, 1962). Os parâmetros Razão de Floculação (FR) e Concentração do Petróleo (C) são então calculados através das Equações 3 e 4:

$$FR = \frac{V_s}{V_s + V_t} \quad \text{Equação 3}$$

$$C = \frac{W_A}{V_s + V_t} \quad \text{Equação 4}$$

Em que V_s é o volume do solvente, V_t é o volume do titulante e W_A é a massa de petróleo, ou derivado, na amostra (REDELIUS, 2000; SCHABRON *et al.*, 2001; TOJIMA *et al.*, 1998).

A titulação deve ser realizada, pelo menos, para quatro diferentes concentrações de petróleo. Os valores de FR e C assim obtidos são usados para a construção de um gráfico, cuja regressão linear fornece a intersecção com o eixo das ordenadas, denominado FR_{max} , e com o eixo das abscissas, C_{min} . O fator FR_{max} representa a proporção máxima entre solvente e titulante na qual todo o petróleo é solúvel, enquanto o fator C_{min} é a quantidade mínima de petróleo que deve estar presente em determinada concentração de titulante para que a solubilidade completa seja mantida (HEITHAUS, 1962; REDELIUS, 2000; SCHABRON *et al.*, 2001).

A partir destas medidas, três parâmetros característicos dos petróleos são determinados. O primeiro, designado como P_a , representa uma medida da peptizabilidade dos asfaltenos e é calculado através da Equação 5. Valores elevados de P_a indicam que os asfaltenos são mais facilmente peptizados neste meio.

$$P_a = 1 - FR_{max} \quad \text{Equação 5}$$

O segundo parâmetro, P_o , obtido de acordo com a Equação 6, representa o poder peptizante dos maltenos (demais frações do petróleo, sem os asfaltenos) e é definido como a proporção de aromáticos em uma mistura de aromáticos e não-aromáticos que possui um poder peptizante equivalente ao do meio em questão. Quanto maior o seu valor, maior o poder de solubilidade do meio.

$$P_o = FR_{max} \left[\frac{1}{C_{min}} + 1 \right] \quad \text{Equação 6}$$

Finalmente, o parâmetro P , ou *Parâmetro de Heithaus*, indica o estado global de peptização do sistema e representa sua estabilidade/compatibilidade. A relação entre os três parâmetros é normalmente expressa pela Equação 7 (HEITHAUS, 1962; REDELIUS, 2000; TOJIMA *et al.*, 1998).

$$P = \frac{P_o}{1 - P_a} \quad \text{Equação 7}$$

Quando o valor de P é menor que 1, o petróleo é definido como instável, ou de baixa estabilidade coloidal, e existe grande possibilidade da formação de precipitado (TOJIMA *et al.*, 1998); por outro lado, quanto maior for o estado de peptização, maior será o valor de P e mais estável/compatível será o sistema (HEITHAUS, 1962).

2.3.5 Modelo de Compatibilidade do Petróleo

Wiehe e Kennedy (2000 a) propuseram um Modelo de Compatibilidade, baseado no Modelo Físico do Petróleo apresentado por Pfeiffer e Saal (1940), no qual os asfaltenos são sólidos dispersos no petróleo pelas resinas e dissolvidos nos aromáticos, em oposição aos saturados. O método proposto destina-se à predição da estabilidade dos asfaltenos em misturas de petróleos e fundamenta-se na hipótese de que os asfaltenos precipitam no mesmo parâmetro de solubilidade de flocação, independentemente de o petróleo ser misturado a líquidos não polares ou a outros petróleos. Assim, por aproximação, considera-se que o parâmetro de solubilidade de uma mistura de líquidos é a média volumétrica dos parâmetros de solubilidade dos componentes puros (WIEHE e KENNEDY, 2000 a). O parâmetro de solubilidade é igual à raiz quadrada da densidade de energia coesiva, definido pela Equação 8,

$$\delta = \left(\frac{\Delta H - RT}{V_m} \right)^{1/2} \quad \text{Equação 8}$$

Em que ΔH é a variação de energia de vaporização do composto; R , a constante universal dos gases ideais; T , a temperatura; e V_m , o volume molar (BURKE, 1984).

Considerando-se que asfaltenos são definidos como solúveis em tolueno e insolúveis em heptano, foi desenvolvida uma escala reduzida de parâmetros de solubilidade em que tolueno e heptano representam os limites da região de interesse. A proposta de Wiehe e Kennedy (2000 a) consiste, portanto, na determinação de dois parâmetros dessa escala: o número de insolubilidade (I_N), que representa o grau de insolubilidade dos asfaltenos, e o número de solubilidade da mistura (S_{BN}), que indica a capacidade dos petróleos de solubilizar asfaltenos em soluções de petróleo, heptano e tolueno. Esses números são parâmetros de solubilidade reduzidos e podem ser expressos em função dos parâmetros de solubilidade da flocação, δ_f , do heptano, δ_H , e do tolueno, δ_T , segundo as Equações 9 e 10.

$$I_N = 100 \frac{(\delta_f - \delta_H)}{(\delta_T - \delta_H)} \quad \text{Equação 9}$$

$$S_{BN} = 100 \frac{(\delta_{oil} - \delta_H)}{(\delta_T - \delta_H)} \quad \text{Equação 10}$$

Para se obter esses parâmetros de solubilidade, adicionam-se ao petróleo soluções contendo heptano e tolueno em várias proporções e verifica-se a ocorrência de dissolução ou precipitação dos asfaltenos. Esse estudo requer um mínimo de duas análises, ou seja, a identificação de duas Razões de Floculação. Uma delas é o início de precipitação do petróleo

puro (IP), que representa a quantidade mínima de heptano necessária para que ocorra a precipitação em ausência de tolueno (ESCOBEDO e MANSOORI, 1995; MOUSAVI-DEHGHANI, *et al.*, 2004), normalmente expressa em mililitros de heptano por grama de petróleo. A segunda medida é, em geral, a do tolueno equivalente, TE (WIEHE e KENNEDY, 2000 b).

Neste modelo, a mistura de tolueno e heptano é denominada “líquido de teste” e a cada proporção em volume de petróleo, V_{oil} , para líquido de teste, V_{TL} , é determinado o volume percentual mínimo de tolueno no líquido de teste necessário para manter os asfaltenos em solução. O parâmetro de solubilidade da mistura de petróleo, tolueno e heptano neste ponto é o parâmetro de solubilidade da floculação, δ_f , determinado por uma regra de mistura volumétrica, conforme mostra a Equação 11 (WIEHE e KENNEDY, 2000 a).

$$\delta_f = \frac{V_r \delta_r + V_h \delta_h + V_{oil} \delta_{oil}}{V_r + V_h + V_{oil}} \quad \text{Equação 11}$$

Substituindo-se adequadamente os fatores da Equação 11 pelas Equações 9 e 10, e rearranjando-se os termos, pode-se dispensar o emprego direto dos parâmetros de solubilidade e chegar à Equação 12, que nada mais é que uma equação linear de primeira ordem, em que o coeficiente linear representa o número de insolubilidade (I_N):

$$\frac{100 V_r}{V_{TL}} = I_N + \frac{100 V_{oil}}{V_{TL}} \left[\frac{I_N - S_{BN}}{100} \right] \quad \text{Equação 12}$$

De acordo com este modelo, construindo-se um gráfico do volume percentual mínimo de tolueno no líquido de teste necessário para manter os asfaltenos em solução em função de cem vezes a proporção de petróleo para líquido de teste, os dados seguem uma tendência linear. Nesse gráfico, o intercepto da linha de regressão com o eixo das abscissas representa um termo definido por Wiehe e Kennedy (2000 a) como H_D , a diluição em heptano. De posse desses valores, o número de solubilidade da mistura (S_{BN}) pode então ser calculado através da Equação 13.

$$S_{BN} = I_N \left[1 + \frac{100}{H_D} \right] = I_N \left[1 + \frac{V_h}{V_{oil}} \right]_{V_r=0} \quad \text{Equação 13}$$

Considerando-se que, como descrito anteriormente, o parâmetro de solubilidade da mistura é obtido pela média volumétrica dos seus componentes, este parâmetro pode ser analogamente determinado para uma mistura de diferentes petróleos, como se pode verificar na Equação 14.

$$S_{BNmix} = \frac{V_1 S_{BN1} + V_2 S_{BN2} + V_3 S_{BN3} + \dots}{V_1 + V_2 + V_3 + \dots} \quad \text{Equação 14}$$

No caso da mistura de petróleos, a condição de compatibilidade é que o número de solubilidade da mistura entre eles seja maior que o número de insolubilidade de qualquer um dos componentes da mistura, ou seja: $S_{BNmix} > I_{Nmax}$ (WIEHE e KENNEDY, 2000 b).

O Modelo de Compatibilidade também é utilizado para a predição da estabilidade de petróleos puros, utilizando como critério a razão S_{BN}/I_N , de forma que, quanto maior for seu valor, mais estável será o petróleo (ZILIO *et al.*, 2003).

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Nesta etapa são descritas as metodologias empregadas nas determinações experimentais realizadas neste estudo. Inicialmente é apresentado o procedimento para identificação do início de precipitação dos petróleos puros, realizado através de microscopia óptica; tais dados são de grande relevância na tentativa de melhor descrever o comportamento das frações asfalténicas no petróleo e em presença de um floculante. Em seguida, é exposto sucintamente o método utilizado na obtenção de algumas Razões de Floculação das amostras, necessárias à aplicação de alguns dos modelos de estabilidade/compatibilidade em estudo. Finalmente, é relatado o procedimento experimental adotado para a avaliação da compatibilidade entre dois e três petróleos ou frações, dados que se inserem diretamente no objetivo principal deste trabalho.

3.1 Determinação do Início de Precipitação dos Asfaltenos Empregando a Microscopia Óptica

Adicionou-se sucessivamente volumes de 1,0 mL de n-heptano (Merck, 99% de pureza), com o auxílio de micropipeta (Digipet, 0,1-5 mL), a erlenmeyers contendo aproximadamente 1,0 g de cada petróleo, mantendo-se os sistemas sob agitação constante. Após, no mínimo, 3 min de cada adição, inspecionou-se as amostras no microscópio óptico (Motic BA300, Moticam 2000, 2.0 MPixel USB 2.0), até que se observasse a presença de material precipitado ou se atingisse um valor máximo de 60 mL de floculante. Determinado o intervalo em que ocorre a precipitação, realizaram-se novos experimentos para cada sistema com acréscimos de 1,0 mL do floculante até o último volume observado antes da precipitação e, a partir deste, reduziu-se o intervalo de adição a 0,1 mL até que se verificasse a precipitação. Para cada petróleo, realizaram-se os experimentos, no mínimo, em triplicata e

obtiveram-se os Inícios de Precipitação (IP) a partir das médias destes valores. Todos os experimentos foram executados à pressão e temperatura ambiente.

3.2 Determinação das Razões de Floculação

Prepararam-se misturas de cada petróleo com diferentes proporções, em massa, de tolueno (Merck, 99% de pureza) (0,45; 0,60; 0,68; 0,75; e 0,90) e mantiveram-se os sistemas sob agitação por 15-20 min. Feito isto, procedeu-se conforme descrito na seção 3.1.

3.3 Determinação da Compatibilidade entre Petróleos

Para a determinação da compatibilidade entre dois petróleos, pesou-se cerca de 1,0 g do petróleo mais viscoso de cada sistema e acrescentou-se o segundo petróleo em intervalos de 10% em massa, submetendo-se cada sistema a agitação, por um mínimo de 3 min, e observação ao microscópio óptico após cada adição. Repetiu-se o procedimento até que se observasse a precipitação ou até atingir-se 98% do segundo petróleo, reduzindo-se o intervalo de adição a 2% a partir de 90% deste. Identificada uma faixa em que ocorre a precipitação, repetiu-se o experimento com adições de 10% em massa até o último valor observado antes da precipitação e prosseguiu-se o acréscimo em intervalos de 2% em massa do segundo petróleo até que a mesma ocorresse.

Para a determinação da compatibilidade entre três petróleos, foram transferidos os dois petróleos mais viscosos de cada sistema para erlenmeyers em, pelo menos, três diferentes proporções em massa e procedeu-se à adição do terceiro petróleo conforme procedimento descrito para os sistemas binários.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta etapa são apresentados e explorados os resultados experimentais que possibilitam uma descrição dos petróleos trabalhados, dados estes que incluem a caracterização física e o Início de Precipitação das amostras e a compatibilidade entre petróleos. Em seguida são avaliadas algumas das possibilidades de correlação entre a estabilidade do petróleo e alguns parâmetros físico-químicos e, nas seções seguintes, as informações obtidas são aplicadas e interpretadas em relação aos modelos de estabilidade e compatibilidade em estudo.

4.1 Descrição dos Petróleos Puros e Caracterização por Microscopia Óptica

No desenvolvimento deste trabalho foram avaliadas vinte e oito amostras de petróleos provenientes de diferentes origens, denominadas como P01, P02, ..., P28, e quatro frações (nafta, querosene, óleo diesel e gasóleo) de um mesmo petróleo, designadas como P29, ..., P32 e que serão tratadas genericamente como petróleos. Essas amostras são oriundas de relevantes campos brasileiros já em exploração ou em vias de iniciar a produção e abrangem petróleos com características bastante variadas. Na Tabela 1 estão os dados fornecidos pelo CENPES/PETROBRAS: a análise SARA (percentagens em massa de Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos); o teor de parafinas, que, neste caso, representa a percentagem obtida a partir da massa total da amostra; e o peso específico.

Tabela 1 – Propriedades dos petróleos puros: peso específico a 20°C; percentuais em massa de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos; e percentual de parafinas, em relação à massa total da amostra.

Petróleo	Peso Específico 20°C	Saturados (% m/m)	Aromáticos (% m/m)	Resinas (% m/m)	Asfaltenos (% m/m)	Parafinas (% m/m)
P01	0,9387	48,20	35,20	16,00	0,60	3,92
P02	0,9506	44,80	31,30	21,60	2,30	3,16
P03	0,8986	55,30	26,40	16,50	1,80	2,23
P04	0,9740	35,70	24,60	32,40	7,30	1,60
P05	0,9331	41,30	32,90	22,90	2,90	1,50
P06	0,9017	57,20	26,90	12,86	3,14	4,16
P07	0,7822	84,30	11,00	4,70	0,50	3,10
P08	0,9016	57,80	21,60	20,20	0,40	11,50
P09	0,8708	67,70	18,10	12,80	1,44	14,00
P10	0,8560	58,50	29,20	10,60	1,70	2,91
P11	0,9328	44,20	28,80	18,31	8,79	1,80
P12	0,7967	88,30	7,10	4,50	0,50	5,16
P13	0,9001	45,20	28,10	23,10	3,50	3,68
P14	0,9759	36,80	30,00	27,00	6,20	3,68
P15	0,8267	87,90	5,80	6,20	0,03	5,86
P16	0,9453	45,10	35,00	18,20	1,70	0,57

Tabela 1 – (Continuação) Propriedades dos petróleos puros: peso específico a 20°C; percentuais em massa de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos; e percentual de parafinas, em relação à massa total da amostra.

Petróleo	Peso Específico 20°C	Saturados (% m/m)	Aromáticos (% m/m)	Resinas (% m/m)	Asfaltenos (% m/m)	Parafinas (% m/m)
P17	0,8223	75,40	17,70	6,90	0,06	3,90
P18	0,9174	54,20	25,60	19,60	0,60	2,26
P19	0,8108	79,60	12,80	7,09	0,51	10,50
P20	0,8237	80,80	12,40	6,80	0,31	4,08
P21	0,8996	48,30	31,00	18,79	1,91	2,50
P22	0,9889	39,50	27,50	21,89	11,11	1,20
P23	0,8247	87,00	7,60	5,40	0,16	9,30
P24	0,8855	71,30	18,30	10,40	0,50	3,39
P25	0,8168	80,20	12,10	7,70	0,07	3,69
P26	0,8802	75,50	13,70	10,80	0,50	1,70
P27	0,9690	47,80	27,90	23,30	1,00	0,99
P28	0,9459	39,60	31,50	20,75	8,15	2,30
P29	0,7206	95,17	4,83	0,00	0,00	57,89
P30	0,8106	83,20	16,80	0,00	0,00	15,30
P31	0,8513	70,40	29,60	0,00	0,00	0,00
P32	0,9379	42,60	47,50	6,70	3,20	0,00

Conforme exposto na Tabela 1, constam neste estudo petróleos com peso específico na faixa de 0,9889 (P22) a 0,7822 (P07). O teor de asfaltenos, por sua vez, apresenta uma variação ainda maior, com valores entre 11,11 (P22) e zero (P29, P30 e P31). Essa heterogeneidade nas propriedades é de suma importância para assegurar uma boa representatividade dos diversos tipos de petróleos e fornecer subsídios que corroborem a validade dos resultados apresentados neste trabalho.

Na Figura 1 estão presentes as imagens digitalizadas de algumas das amostras, obtidas após suave agitação dos frascos de armazenamento, necessária à homogeneização das mesmas. Embora constitua um fato que em nada compromete a caracterização dos petróleos, convém mencionar que as diferenças de coloração entre as imagens são decorrentes de vários fatores, que incluem aspectos próprios dos petróleos, como viscosidade, e condições externas,

como quantidade de amostra na lâmina e iluminação, cujo ajuste é feito manualmente. Observar-se-á, também, que algumas imagens foram obtidas com aumento de 200 vezes, o que ocorreu devido à indisponibilidade da lente com aumento de 400 vezes na ocasião das respectivas análises, entretanto, verificou-se que esta diferença de aumento não prejudica a avaliação visual das amostras.

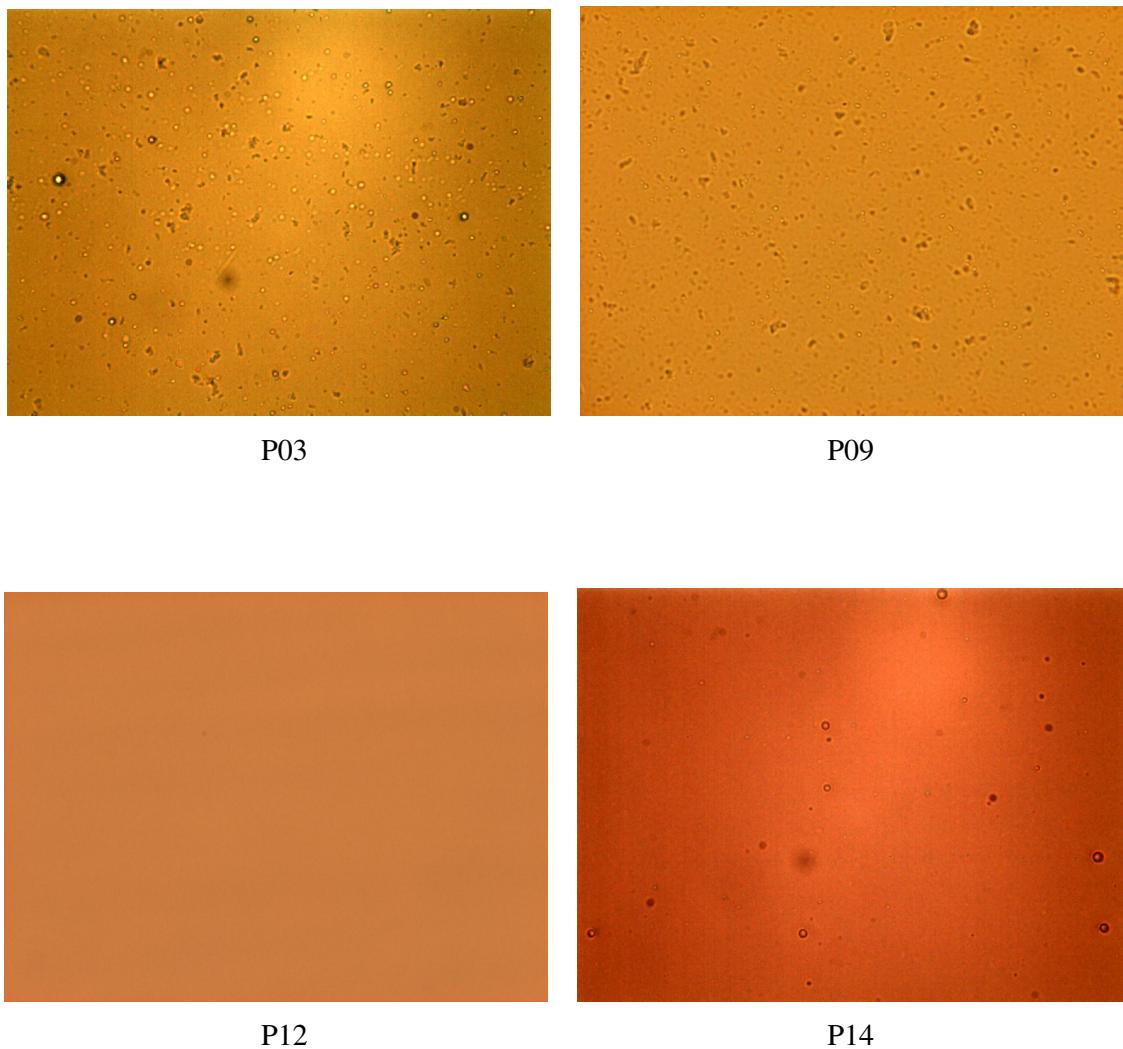


Figura 1 – Imagens digitalizadas dos petróleos puros, obtidos à temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$, com aumento de 200 vezes (P09, P12, P15, P18, P23, P27) e 400 vezes (P03, P14, P20, P28).

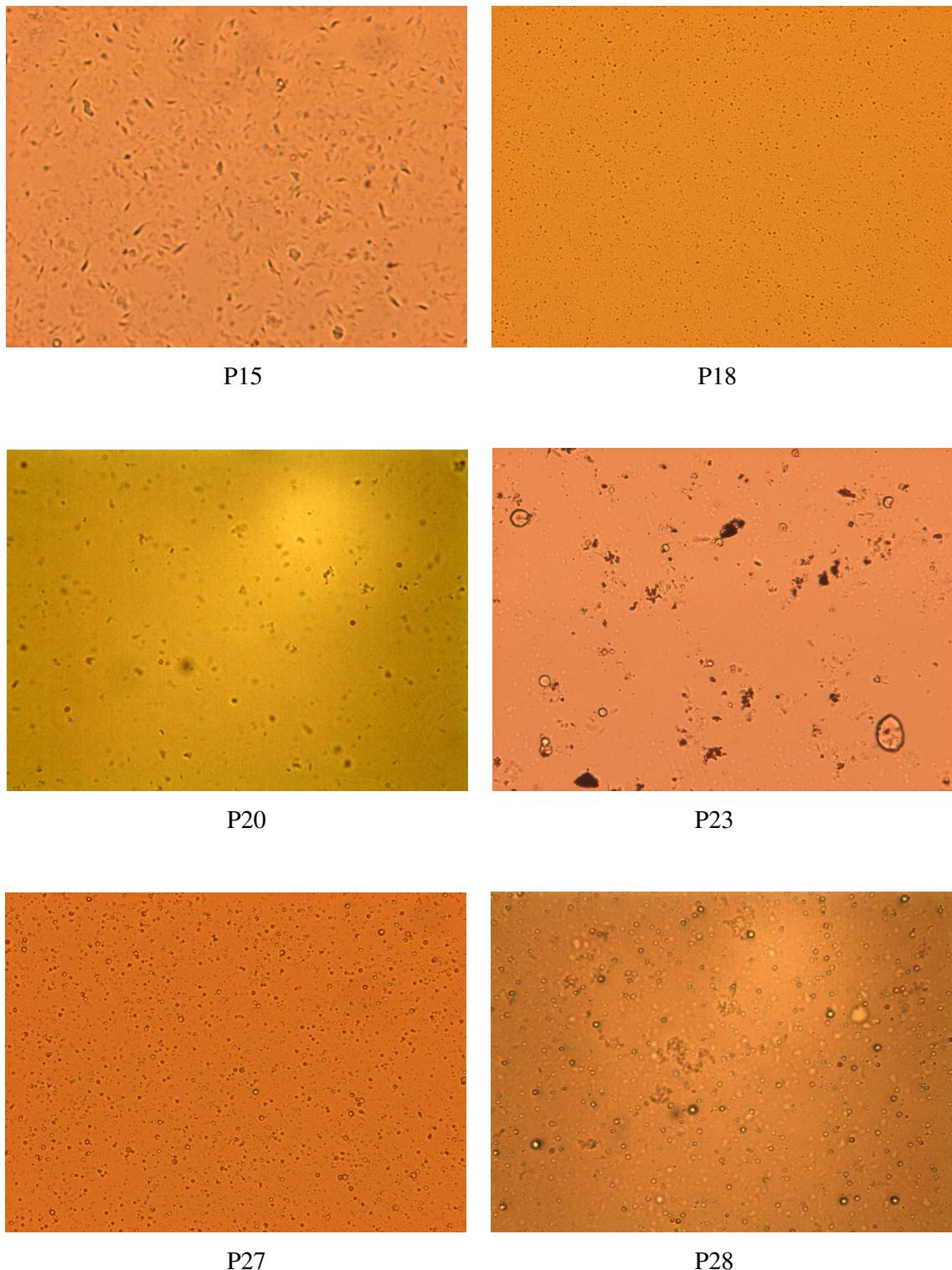


Figura 1 – (Continuação) Imagens digitalizadas dos petróleos puros, obtidos à temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$, com aumento de 200 vezes (P09, P12, P15, P18, P23, P27) e 400 vezes (P03, P14, P20, P28).

Observou-se a presença de partículas em suspensão e/ou emulsões, em maiores ou menores quantidades, na maioria dos petróleos, com exceção das amostras P12, P30 e P31. Tais partículas possuem natureza diversa e somente no P20 foi identificado o aspecto fractal que caracteriza os asfaltenos. Nos petróleos P01, P02, P03, P05, P06, P07, P10, P11, P13, P15, P17, P19, P21, P24, P25, P26, P29 e P32 encontravam-se apenas partículas diversas em suspensão. Nas amostras P04, P08, P09, P22, P23, P27 e P28, havia partículas e também parafinas, identificadas através de análise com luz polarizada; o P22 e o P27 continham também parafinas e espuma (emulsões de ar em óleo), enquanto o P14 apresentou apenas espuma; o P23 possui partículas variadas, parafinas, espuma e também emulsões água/óleo. No P16 e no P18 foram encontradas partículas suspensas e espuma.

Após estas primeiras verificações, foi iniciado o procedimento para a determinação do início de precipitação dos asfaltenos nos petróleos, análises que incluíram testes de centrifugação em algumas amostras.

4.2 Início de Precipitação (IP) dos Asfaltenos nos Petróleos

Neste tópico são apresentados os dados de início de precipitação dos petróleos em estudo, obtidos mediante microscopia óptica, uma das técnicas mais utilizadas com esse objetivo (GARRETO, 2005). De acordo com Garreto (2005), que realizou um estudo comparativo das técnicas de microscopia óptica, viscosimetria e espectrometria de impedância, a primeira é a mais adequada para a determinação do início de precipitação de petróleos, principalmente por possibilitar a confirmação da presença de partículas asfalténicas devido à observação de seu aspecto fractal e envolver um procedimento experimental mais simples e rápido.

O início de precipitação dos asfaltenos no petróleo expressa a menor quantidade de floculante, neste caso, o n-heptano, necessária à precipitação e consequente identificação visual destas frações (ESCOBEDO e MANSOORI, 1995), que são reconhecidas pelo seu aspecto fractal e ausência de birrefringência em presença de um polarizador (GARRETO, 2005; RAHMANI *et al.*, 2005; SIROTA, 2005). O crescimento dos agregados mediante adições de floculante também caracteriza estes compostos, embora possam apresentar perfis de agregação muito diferentes (HAMMAMI *et al.*, 2000; SPIECKER *et al.*, 2003), como se observa na Figura 2, em que são apresentadas, como exemplos, imagens digitalizadas de dois petróleos, o P16 e o P22, em duas condições: puro e após o Início de Precipitação, em excesso de heptano (aproximadamente 60% em massa, em relação à quantidade inicial de petróleo).

As imagens correspondentes a esses pontos e também ao Início de Precipitação, obtidas para todos os petróleos, incluindo as produzidas por Garreto (2005) para as amostras P01 a P10, encontram-se no Anexo I.

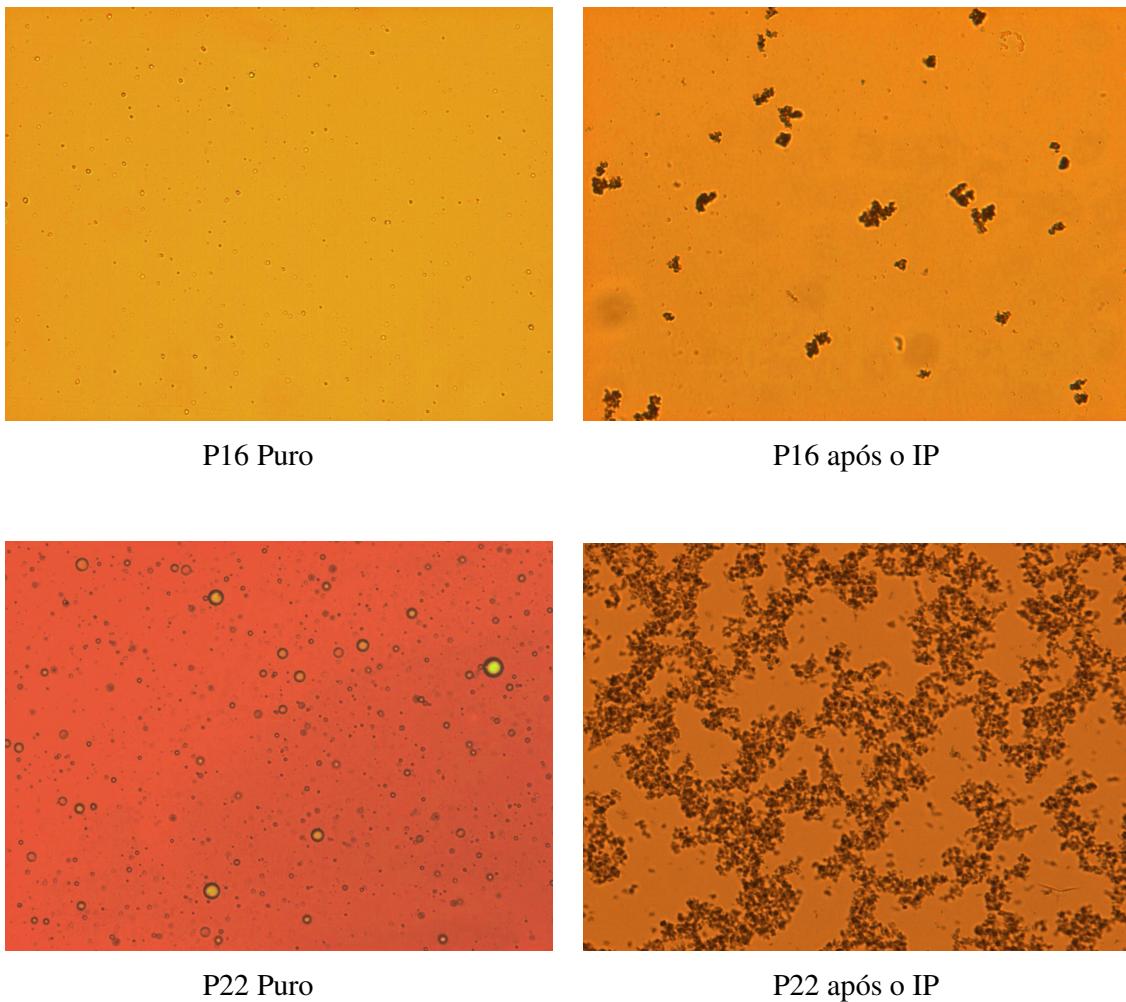


Figura 2 – Imagens digitalizadas dos petróleos P16 e P22 puros e após a precipitação dos asfaltenos, em excesso de n-heptano, obtidas à temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$, com aumento de 200 vezes.

Conforme mencionado anteriormente, uma das características comuns à maioria dos petróleos é a presença de partículas em suspensão, incluindo parafinas, e emulsões de ar ou água em óleo, entretanto, verificou-se que as primeiras adições de heptano, anteriores ao início de precipitação, ocasionam somente a diluição da amostra e a quebra das espumas. Não obstante, a ocorrência dos elementos em suspensão dificultou algumas análises, acarretando a necessidade de um maior número de repetições das determinações experimentais para a

confirmação dos resultados obtidos inicialmente, como foi o caso, entre outros, dos petróleos P08, P09 e, sobretudo, do P20. Este problema levou à consideração do emprego da centrifugação como uma etapa inicial para a análise desses petróleos, precedente à determinação do início de precipitação.

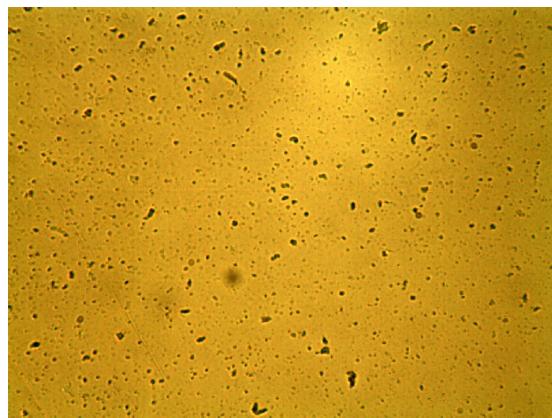
Para tal, convinha que a centrifugação se mostrasse eficiente na redução, ou eliminação, do material particulado em suspensão nas amostras e não interferisse no início de precipitação dos asfaltenos. Adotou-se, então, a estratégia de selecionar alguns petróleos com maior quantidade de partículas e submetê-los à centrifugação, para o que foram consideradas três situações, representando os principais casos encontrados. Para o primeiro, foram escolhidos o P08 e P09, petróleos dotados dos pesos específicos mais baixos dentre aqueles com muito material particulado e cujo IP foi obtido por Garreto (2005). O segundo caso representava as amostras com grande quantidade de partículas em suspensão, baixo peso específico e IP não determinado, como o P07, também avaliado por Garreto (2005), e ainda o P23, de composição parecida e que possivelmente apresentaria comportamento semelhante.

A terceira situação representava o caso particular do P20, petróleo de baixo peso específico e que apresentou asfaltenos precipitados *in situ*. Especificamente em relação a esta amostra, as verificações experimentais apontaram um aumento significativo dos agregados asfaltênicos mediante a adição de heptano, fato que suscitou a possibilidade de ainda existirem asfaltenos em solução e, consequentemente, um início de precipitação sujeito ao acréscimo de heptano. Assim, a fim de estabelecer uma metodologia para a avaliação não apenas deste, mas de qualquer petróleo que revele estas características, por exemplo, em estudos posteriores, definiram-se ainda dois objetivos principais, além de facilitar a observação experimental: identificar o início de precipitação dos asfaltenos que ainda se encontravam em solução e confirmar a natureza asfaltênicas das partículas em suspensão.

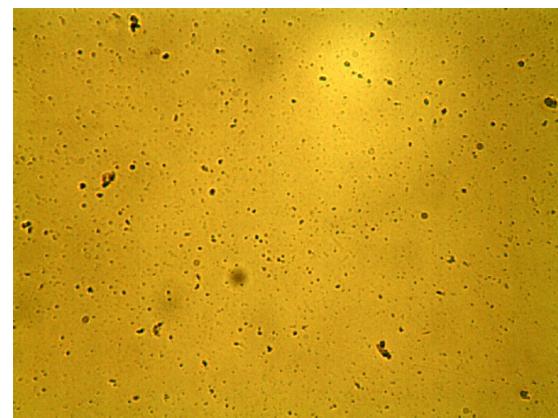
Assim, os petróleos selecionados foram submetidos à centrifugação, por 1h, a 3200 rpm (centrífuga BIO ENG, BE-6000). Feito isto, constatou-se que os petróleos P08 e P09 não revelaram quaisquer alterações em relação à visualização por microscopia óptica, tampouco houve deposição de material particulado (Figura 4). Nos demais petróleos, P07, P20 e P23, a separação de fases foi observada, sendo que no P23 observou-se inclusive a coalescência das emulsões água/óleo até à formação nítida de uma camada de água entre as fases sedimentadas, como se pode constatar na Figura 3. As verificações ao microscópio óptico confirmaram essas observações, como se pode avaliar na Figura 4. Após centrifugação e inspeção ao microscópio, estes petróleos foram submetidos normalmente ao procedimento adotado para a determinação do início de precipitação dos asfaltenos.



Figura 3 – Petróleo P23 em tubo de ensaio após centrifugação por 1h, a 3200 rpm. Temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$.



P08



P08 após Centrifugação

Figura 4 – Imagens digitalizadas dos petróleos P08, P09, P07, P23 e P20 puros antes e após centrifugação por 1h, a 3200 rpm. Aumento de 400 vezes e temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$.

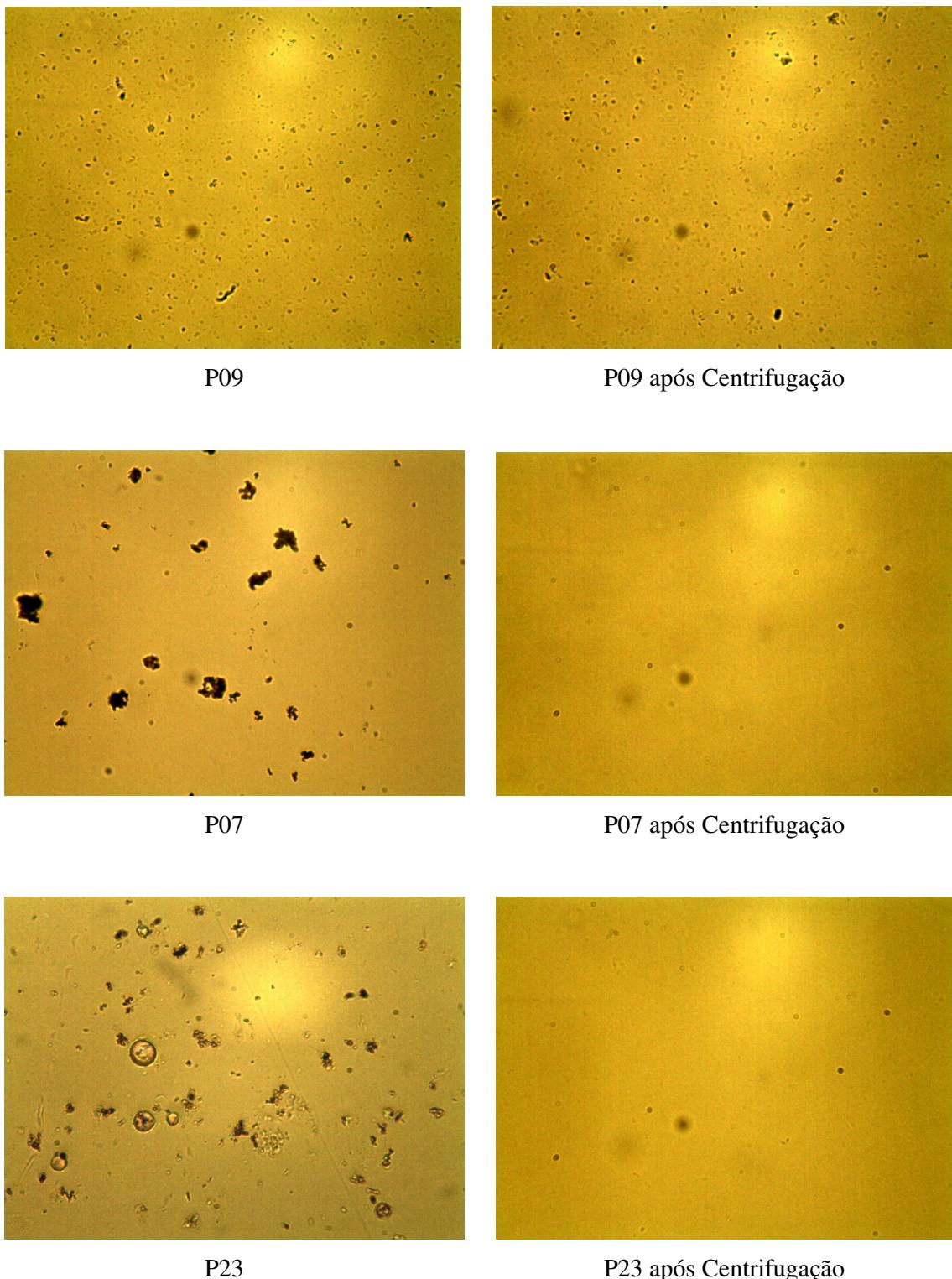


Figura 4 – (Continuação) Imagens digitalizadas dos petróleos P08, P09, P07, P23 e P20 puros antes e após centrifugação por 1h, a 3200 rpm. Aumento de 400 vezes e temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$.

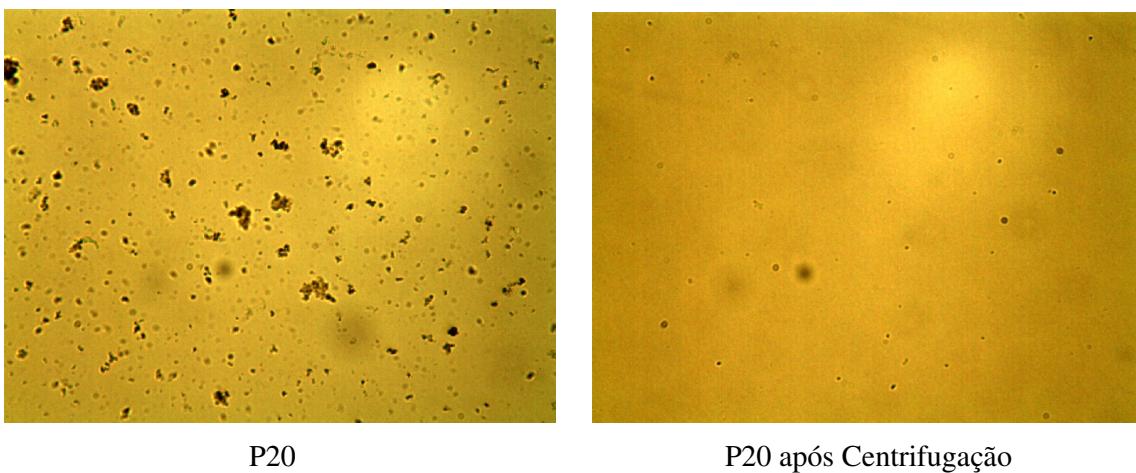


Figura 4 – (Continuação) Imagens digitalizadas dos petróleos P08, P09, P07, P23 e P20 puros antes e após centrifugação por 1h, a 3200 rpm. Aumento de 400 vezes e temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$.

Após a centrifugação, realizaram-se, ainda, experimentos com o material particulado produzido durante a centrifugação das amostras de P07, P20 e P23. Os mesmos foram recolhidos e distribuídos em erlenmeyers contendo tolueno em diversas proporções em massa (0,40; 0,65; 0,90 e 1,00), sendo então submetidos a agitação suave e constante por 8h e observação ao microscópio a cada 30 min. Os resultados destes testes mostraram que as soluções dos sedimentos oriundos das amostras P07 e P23 aparentemente não sofrem alterações em presença deste solvente aromático, independentemente do tempo de agitação, o que caracteriza a ausência de partículas asfaltênicas entre as mesmas. Já as soluções com o material proveniente do P20 mostraram bastante redução da quantidade de partículas, confirmando a presença de asfaltenos.

Deve-se ressaltar que os experimentos de centrifugação foram realizados com o intuito de estabelecer um procedimento que facilitasse as análises de microscopia, permitindo uma melhor visualização da precipitação asfaltênicas, e, apesar das observações feitas a este respeito, a natureza das partículas não asfaltênicas presentes nos petróleos não será avaliada neste estudo. Realizados os testes de centrifugação, os valores de Início de Precipitação foram então obtidos, conforme descrito na seção experimental (3.1), e encontram-se na Tabela 2. Os dados dos petróleos P01 a P10 foram determinados por Garreto (2005), através da mesma metodologia, com um desvio padrão de $0,3 \text{ mL g}^{-1}$, para todos os petróleos. Para as demais amostras, a partir do P11, o desvio padrão máximo foi de $0,1 \text{ mL g}^{-1}$.

Tabela 2 – Início de Precipitação (IP) dos asfaltenos nos petróleos, expresso em mililitros de heptano por grama de petróleo. Temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$.

Petróleo	IP (mL g ⁻¹)	Petróleo	IP (mL g ⁻¹)
P01	7,0	P11	1,0
P02	4,0	P13	2,0
P03	2,8	P14	3,1
P04	3,2	P16	3,1
P05	3,2	P18	4,5
P06	2,8	P20	0,9
P08	6,6	P21	2,0
P09	4,6	P22	2,7
P10	1,2	P27	4,4
-	-	P28	1,4

Conforme apresentado na Tabela 2, os valores de IP situaram-se entre 0,9 mL g⁻¹, para o P20, e 7,0 mL g⁻¹, para o P01. Como foi identificada a presença de asfaltenos precipitados no P20 ainda puro, o início de precipitação relatado, identificado após a centrifugação, refere-se àquele decorrente da adição de n-heptano e foi o valor adotado nas etapas posteriores deste trabalho. Por outro lado, para os petróleos P07, P12, P15, P17, P19, P23, P24, P25, P26, P29, P30, P31 e P32 não foi possível a determinação deste parâmetro, verificando-se apenas a diluição das amostras no decorrer do processo de adição de heptano. Embora este fato represente, sob alguns aspectos, uma limitação a esta pesquisa, optou-se por manter o uso da técnica de microscopia óptica nos experimentos subseqüentes por esta possibilitar a clara identificação da presença de asfaltenos quando os mesmos se encontram precipitados, o que é suficiente para os objetivos deste estudo.

Os petróleos P07, P08, P09, P20 e P23 foram submetidos ao procedimento de determinação de início de precipitação antes e após a centrifugação. O P08 e o P09 mantiveram seus valores de IP em 6,6 mL g⁻¹ e 4,6 mL g⁻¹, respectivamente, conforme determinados inicialmente. Para as amostras de P07 e P23 não foi possível determinar este índice, observando-se apenas a diluição das mesmas com as consecutivas adições de heptano, tanto antes quanto após a centrifugação; no P20, antes da centrifugação, houve apenas o crescimento das partículas asfalténicas já presentes, enquanto que depois foi possível identificar um início da precipitação. Devido à eficiência do procedimento em relação à

visualização dos petróleos P07, P20 e P23, optou-se por empregar apenas as amostras centrifugadas dos mesmos nos demais experimentos.

Os teores de asfaltenos, como apresentados na Tabela 1, situaram-se entre 0,03 (P15) e 11,11 (P22), mas em relação aos petróleos presentes na Tabela 2, o menor valor foi de 0,31, para o P20. Todos os petróleos em que a precipitação dos asfaltenos não foi identificada possuem baixo teor de asfaltenos, igual ou inferior a 0,50%, o que, em princípio, poderia levar, basicamente, a duas suposições: uma seria a de que esta quantidade não é suficiente para que ocorra uma precipitação observável; outra, de que toda esta carga já se encontra precipitada, formando agregados com as partículas de natureza não determinada observadas nas amostras. Entretanto, nesta etapa, não foram encontradas evidências que refutassem uma ou outra consideração e esta análise será retomada na seção 4.4. Observe-se, porém, que, na primeira consideração, seriam exceções os petróleos P01, P08 e P18 que também possuem baixo teor de asfaltenos, 0,60%, 0,40%, 0,60%, respectivamente, e apresentaram início de precipitação; enquanto que na segunda, o petróleo P12 seria a exceção, pois não foi identificado nenhum tipo de partícula suspensa.

Obviamente, ao se iniciar os experimentos, esperava-se que todas as amostras apresentassem precipitação mediante a adição de n-heptano, o que possibilitaria uma melhor análise dos fatores determinantes deste comportamento. Todavia, como em alguns petróleos não foi possível obter este parâmetro, a etapa de determinação do início de precipitação permitiu agrupar os petróleos em dois conjuntos de amostragem, constituindo, junto ao total de amostras, três universos. O conjunto de todos os petróleos será tratado como “Grupo A”, enquanto o segundo, formado pelos petróleos cujo início de precipitação foi possível determinar (Tabela 2), será designado doravante como “Grupo B”. O terceiro conjunto comprehende as amostras sem início de precipitação, e será denominado “Grupo C”. Essa classificação será importante para que se possa fazer referência aos petróleos de modo mais prático e será importante na avaliação dos modelos de estabilidade/compatibilidade, uma vez que alguns envolvem parâmetros diretamente relacionados ao início de precipitação.

Convém ressaltar que este estudo refere-se somente à fração asfalténica insolúvel neste alcano, pois, como descrito anteriormente, subfrações podem ser obtidas pelo emprego de outros alcanos como floculantes (COSTA, 2004; ESCOBEDO e MANSOORI, 1995).

4.3 Estabilidade e Compatibilidade Experimental dos Petróleos

Nesta seção serão apresentados os resultados experimentais concernentes à estabilidade dos petróleos puros e à compatibilidade entre os mesmos, avaliada em misturas binárias e em algumas misturas ternárias.

No desenvolvimento deste trabalho, a ausência de asfaltenos precipitados foi adotada como critério para considerar os petróleos puros como estáveis, enquanto a presença dessas partículas caracteriza um petróleo como instável. Esta classificação foi estabelecida a partir das características identificadas por microscopia óptica nas amostras puras e, assim, conforme foi bastante explorado na seção anterior, dentre as 32 amostras avaliadas, somente uma, o P20, apresentou asfaltenos precipitados mesmo em ausência de heptano, o que o classifica como instável. Deste modo, considerando-se o “Grupo A” (todas as amostras), o percentual de estabilidade foi de 97%, todavia, se for considerado apenas o “Grupo B” (amostras que possuem IP), esse percentual cai para 95%.

A avaliação da compatibilidade entre dois petróleos envolveu um procedimento mais elaborado, com a organização de sistemas que contemplassem a maior variedade possível de combinações binárias de composição, considerando-se os teores de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos de cada petróleo envolvido; estas misturas serão apresentadas futuramente. Os sistemas, e consequentemente os petróleos que os compõem, foram designados como compatíveis quando não foi observada a precipitação de asfaltenos na faixa de 10 a 98% em massa do segundo componente, de acordo com o procedimento exposto na seção 3.3; os intervalos de acréscimo do segundo petróleo foram estabelecidos de modo a minimizar tanto quanto possível os erros experimentais, pois, por exemplo, intervalos menores, sobretudo no início do processo, implicariam em massas muito pequenas e, consequentemente, maiores erros. Por outro lado, os sistemas em que a precipitação ocorreu foram considerados como incompatíveis, independentemente do percentual de cada componente neste ponto. Para a identificação dos sistemas, adotou-se uma representação em que o primeiro petróleo é o de maior peso específico e o segundo, o de menor, que é adicionado gradativamente ao primeiro.

Na Figura 5 pode-se observar imagens digitalizadas de dois sistemas binários com perfis distintos de precipitação e agregação asfalténica, em dois momentos: na região de compatibilidade e na área de incompatibilidade.

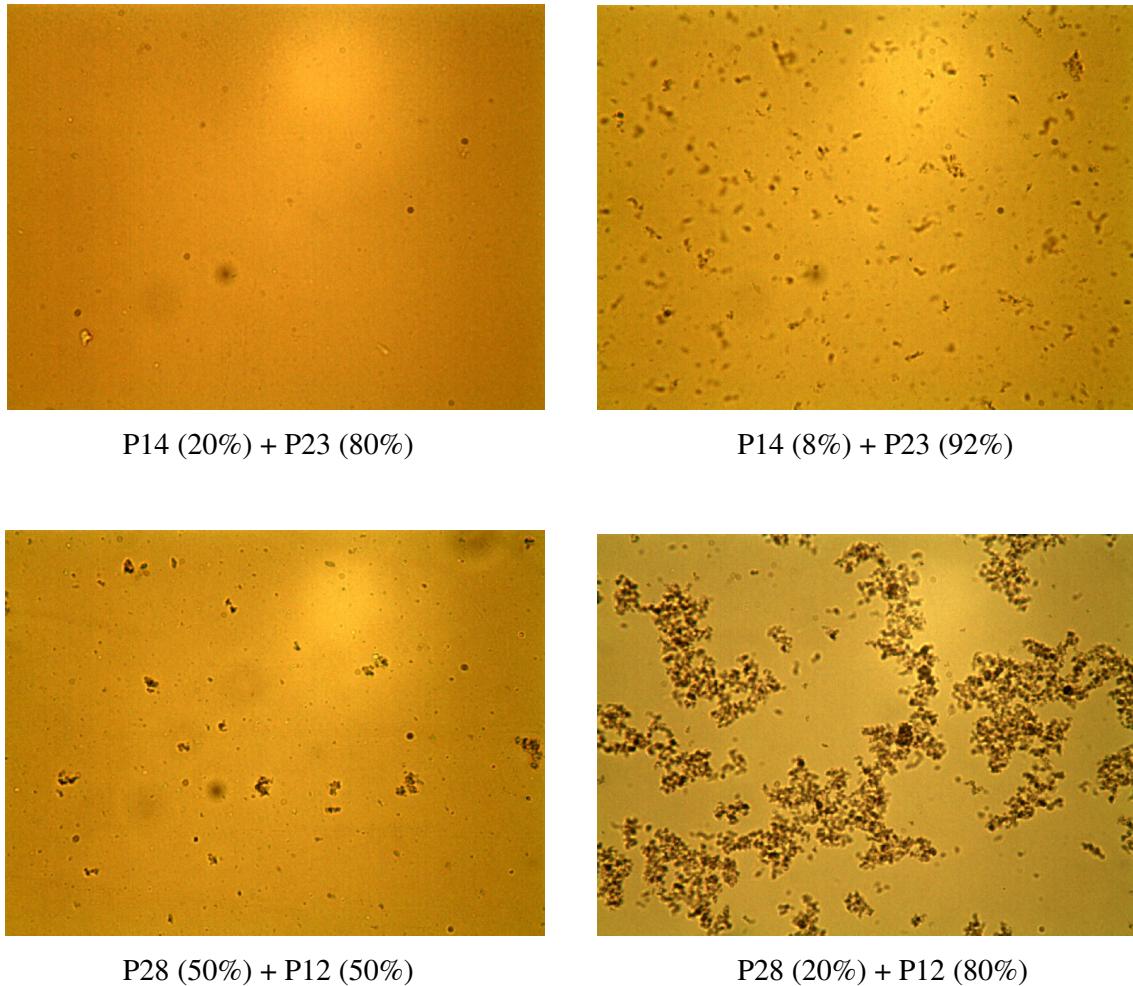


Figura 5 – Imagens digitalizadas das misturas binárias P14+P23 e P28+P12, com as percentagens em massa de cada amostra nos pontos correspondentes, na região de compatibilidade e na zona de incompatibilidade, respectivamente. Aumento de 400 vezes e temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$.

Analogamente ao estabelecido na avaliação da estabilidade dos petróleos, também em relação à compatibilidade foram considerados três universos. O primeiro é constituído pelos sistemas em que ambos os petróleos pertencem ao “Grupo B”, isto é, possuem Início de Precipitação, e foi denominado “Grupo SB”; o segundo conjunto compreende sistemas com, pelo menos, um petróleo do “Grupo C” (sem IP), e foi designado como “Grupo SC”. O conjunto englobando ambos os grupos é o “Grupo S”.

Tal distribuição em grupos será particularmente útil na avaliação dos modelos para a predição de estabilidade e compatibilidade de petróleos, embora a razão que a tornou necessária represente, por si só, um obstáculo ao aprofundamento deste trabalho,

considerando-se que aproximadamente 41% das amostras trabalhadas individualmente não apresentaram IP e, no entanto, fizeram parte de 82% dos binários avaliados.

Nas Tabelas 3 e 4 são apresentados separadamente os sistemas do “Grupo SB” e do “Grupo SC”, respectivamente, selecionados segundo o critério estabelecido e os resultados experimentais obtidos conforme procedimento descrito na seção 3.3. Tais dados são apenas qualitativos, mas uma tabela incluindo as percentagens do segundo petróleo que representam o início da região de incompatibilidade pode ser encontrada no Anexo II.

Convém observar que foram realizados testes comparativos com alguns sistemas binários contendo as amostras P07, P20 e P23, empregando-se as mesmas antes e após a centrifugação, e constatou-se que, aparentemente, o único efeito do processo é a facilitação da identificação do início da região de incompatibilidade por microscopia óptica, pois a variação dos limites de um caso para outro foi mínima; por outro lado, nas misturas compatíveis observou-se apenas a diluição dos mesmos quando se encontravam em menores quantidades. Assim, como exposto anteriormente, optou-se por empregar somente as amostras centrifugadas nos experimentos subseqüentes e os dados das Tabelas 3 e 4 em que estão presentes estes três petróleos referem-se aos mesmos após a centrifugação.

Tabela 3 – Resultado experimental das análises de compatibilidade entre petróleos: sistemas binários compostos apenas por petróleos com Início de Precipitação (Grupo SB). Pet I: petróleo de maior peso específico no sistema; Pet II: petróleo de menor peso específico. Temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$.

Binário		Resultado	Binário		Resultado
Pet I	Pet II	Experimental	Pet I	Pet II	Experimental
P01	P20	Compatível	P14	P10	Compatível
P02	P18	Compatível	P14	P16	Compatível
P03	P10	Compatível	P14	P20	Compatível
P04	P20	Compatível	P18	P20	Incompatível
P05	P09	Compatível	P21	P20	Incompatível
P05	P10	Compatível	P22	P09	Compatível
P11	P10	Compatível	P22	P10	Compatível
P11	P13	Compatível	P22	P20	Incompatível
P14	P09	Compatível	P22	P21	Compatível

Como se verifica na Tabela 3, os únicos sistemas incompatíveis contêm o P20, que é instável, como mencionado anteriormente. Os demais petróleos, assim como todo o Grupo B, possuem em comum teores de aromáticos relativamente altos, em torno de 50%, fato que, embora não seja determinante, parece estar associado à compatibilidade, considerando-se que estes compostos favorecem a estabilidade dos asfaltenos no meio.

Tabela 4 – Resultado experimental das análises de compatibilidade entre petróleos: sistemas binários compostos por, pelo menos, um petróleo sem Início de Precipitação (Grupo SC). Pet I: petróleo de maior peso específico no sistema; Pet II: petróleo de menor peso específico. Temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$.

Binário		Resultado Experimental	Binário		Resultado Experimental
Pet I	Pet II		Pet I	Pet II	
P01	P12	Compatível	P14	P12	Incompatível
P02	P07	Compatível	P14	P15	Compatível
P02	P12	Compatível	P14	P17	Compatível
P02	P17	Compatível	P14	P19	Compatível
P03	P07	Incompatível	P14	P23	Incompatível
P03	P12	Incompatível	P14	P24	Compatível
P04	P07	Incompatível	P14	P25	Compatível
P04	P12	Incompatível	P14	P26	Compatível
P04	P15	Compatível	P14	P29	Incompatível
P04	P19	Compatível	P14	P30	Compatível
P04	P23	Incompatível	P14	P31	Compatível
P04	P29	Incompatível	P16	P07	Incompatível
P04	P30	Compatível	P16	P12	Incompatível
P04	P31	Compatível	P16	P15	Compatível
P05	P07	Incompatível	P16	P30	Compatível
P05	P12	Incompatível	P18	P07	Compatível
P05	P19	Compatível	P18	P12	Compatível
P05	P23	Compatível	P18	P17	Compatível
P05	P24	Compatível	P21	P07	Incompatível
P05	P26	Compatível	P21	P12	Incompatível
P05	P29	Incompatível	P21	P17	Compatível
P05	P31	Compatível	P22	P07	Incompatível

Tabela 4 – (Continuação) Resultado experimental das análises de compatibilidade entre dois petróleos. Sistemas binários compostos por, pelo menos, um petróleo sem Início de Precipitação (Grupo SC). Pet I: petróleo de maior peso específico no sistema; Pet II: petróleo de menor peso específico. Temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$.

Binário		Resultado	Binário		Resultado
Pet I	Pet II	Experimental	Pet I	Pet II	Experimental
P06	P07	Incompatível	P22	P12	Incompatível
P06	P12	Incompatível	P22	P15	Incompatível
P06	P15	Compatível	P22	P17	Compatível
P06	P17	Compatível	P22	P19	Compatível
P06	P25	Compatível	P22	P24	Compatível
P07	P12	Compatível	P22	P25	Compatível
P09	P12	Compatível	P22	P26	Compatível
P09	P19	Compatível	P22	P29	Incompatível
P10	P12	Incompatível	P22	P30	Compatível
P11	P07	Incompatível	P22	P31	Compatível
P11	P12	Incompatível	P23	P10	Compatível
P11	P15	Incompatível	P24	P10	Compatível
P11	P25	Incompatível	P24	P25	Compatível
P11	P29	Incompatível	P26	P17	Compatível
P13	P07	Incompatível	P27	P07	Compatível
P13	P12	Incompatível	P27	P15	Compatível
P13	P15	Compatível	P28	P07	Incompatível
P13	P29	Incompatível	P28	P12	Incompatível
P14	P07	Incompatível	P28	P29	Incompatível

Com base nos dados da Tabela 4 poder-se-ia inferir que os petróleos que não apresentaram IP atuariam como floculantes, principalmente devido ao elevado teor de saturados, característica comum a todos os petróleos do “Grupo C”, ainda que também ao próprio P20; entretanto, observou-se compatibilidade em diversos sistemas contendo essas amostras, como, por exemplo, os binários “P13 + P15” e “P22 + P26”. Não obstante, assim como a compatibilidade pode estar relacionada com o teor de aromáticos, o percentual de saturados pode contribuir para a incompatibilidade, uma vez que tais compostos possuem caráter floculante em relação aos asfaltenos. Ainda nesse sentido, pode-se também constatar

que, neste caso, a maior incidência de incompatibilidade foi observada mediante a adição do P07 ou do P12 ou do P29, precisamente os petróleos de menores pesos específicos dentre todas as amostras e possuidores de alguns dos mais elevados teores de saturados.

Evidentemente, o número de sistemas compatíveis e incompatíveis é diferente em cada grupo e, consequentemente, os percentuais relativos sofrem variações de acordo com o universo em questão. Assim, temos que, no “Grupo S”, constituído por 100 misturas binárias, foram encontrados 62 sistemas compatíveis, o que representa um percentual de 62% e, consequentemente, um percentual de 38% de incompatibilidade. Estes resultados e aqueles relativos aos demais grupos encontram-se resumidos na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados experimentais de compatibilidade e incompatibilidade: quantidades de sistemas binários identificados e percentuais correspondentes, de acordo com os respectivos grupos de amostragem.

Grupo de Amostragem	Total de Sistemas	Sistemas Compatíveis		Sistemas Incompatíveis	
		Quantidade	Percentual	Quantidade	Percentual
Grupo S	100	62	62	38	38
Grupo SB	18	15	83	3	17
Grupo SC	82	44	54	38	46

A etapa seguinte consistiu na investigação de cinco misturas compostas por três petróleos, selecionadas de modo a conter os petróleos P07 e/ou P12 ou P20, a fim de que se pudesse melhor avaliar o comportamento de misturas binárias compatíveis e incompatíveis em presença de um terceiro componente conhecidamente incompatível com, pelo menos, um dos elementos da mistura inicial. Na representação adotada, os petróleos que compõem as misturas estão dispostos em ordem decrescente de peso específico.

Inicialmente foram preparadas misturas contendo os dois petróleos de maior peso específico em três pontos da região de compatibilidade (0,25; 0,50; e 0,75, nestes casos) e acrescentou-se gradativamente o terceiro petróleo, realizando-se inspeções ao microscópio após cada adição, até que se identificasse a precipitação dos asfaltenos ou a mistura contivesse 98% deste último. O comportamento apresentado pelos sistemas neste momento determinou as etapas subseqüentes do procedimento, que sofreu algumas variações de um ternário para outro, conforme será mais bem explicado na interpretação dos diagramas correspondentes.

Os sistemas ternários escolhidos e os resultados experimentais obtidos estão, qualitativamente, na Tabela 6. Neste caso, o critério para um sistema ser considerado incompatível foi a presença de partículas asfaltênicas em alguma composição em que estivessem presentes os três petróleos, independentemente da proporção.

Tabela 6 – Resultado experimental qualitativo das análises de compatibilidade entre três petróleos. Temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$. Pet I: petróleo de maior peso específico no sistema; Pet II: petróleo de peso específico intermediário; Pet III: petróleo de menor peso específico no sistema.

Ternários			Resultado
Pet I	Pet II	Pet III	experimental
P13	P11	P12	Incompatível
P22	P21	P20	Incompatível
P04	P07	P12	Incompatível
P05	P07	P12	Incompatível
P21	P07	P12	Compatível

Como se verifica na Tabela 6, apenas um dos sistemas avaliados, “P21 + P07 + P12”, não apresentou uma região de incompatibilidade, embora duas outras misturas incompatíveis, “P04 + P07 + P12” e “P05 + P07 + P12”, também contenham tanto o P07 quanto o P12.

Nas Figuras 6 a 10 serão apresentados os resultados quantitativos da compatibilidade nas misturas ternárias descritas na Tabela 6. Convém ressaltar que, nesta etapa, a análise da compatibilidade refere-se às misturas contendo as três amostras e, portanto, somente aos pontos internos do diagrama, uma vez que os pontos sobre os eixos correspondem às misturas binárias, discutidas anteriormente.

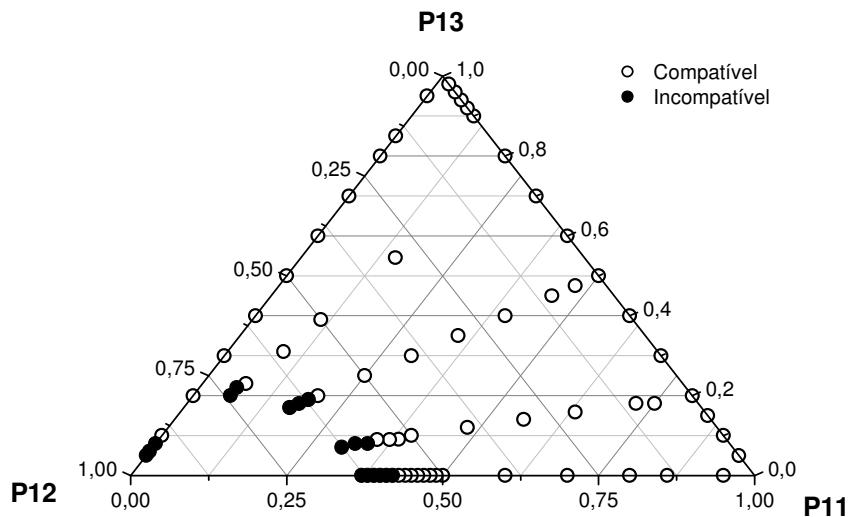


Figura 6 – Compatibilidade da mistura dos petróleos P11 + P13 + P12 em diferentes proporções. Temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$.

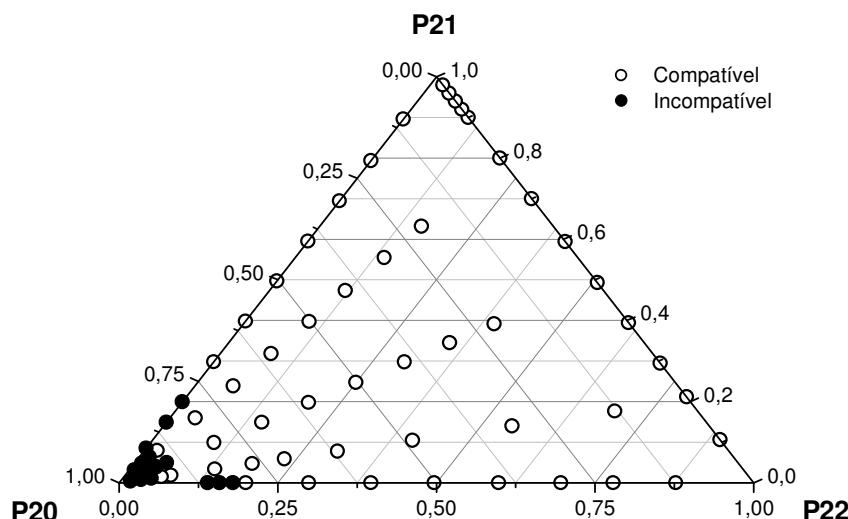


Figura 7 – Compatibilidade da mistura dos petróleos P22 + P21 + P20 em diferentes proporções. Temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$.

As Figuras 6 e 7 correspondem aos diagramas pertinentes aos ternários “P11 + P13 + P12” e “P22 + P21 + P20”, como se pode verificar. Nestes sistemas, as misturas binárias “P11 + P12”, “P13 + P12” e “P22 + P20”, “P21 + P20” são incompatíveis, enquanto as misturas “P11 + P13” e “P22 + P21” são compatíveis. Esta particularidade permitiu que se obtivessem, conforme o procedimento simples descrito anteriormente, regiões de incompatibilidade bem

definidas. Observou-se também que os petróleos P11, P13, P22 e P21 possuem, entre si, composição próxima, identificando-se maior divergência apenas em relação aos teores de asfaltenos e também ao peso específico; analogamente, as amostras P12 e P20 também possuem composição equivalente, mas, neste caso, a diferença mais significativa está nos teores de saturados e, mais uma vez, no peso específico.

Em ambos os sistemas, a incompatibilidade só foi identificada em elevados teores do último petróleo, o que permite supor que a adição do terceiro componente implicaria inicialmente apenas em uma diluição. Na Figura 6, verifica-se que a incompatibilidade situa-se em uma região intermediária entre os binários “P11 + P12” e “P13 + P12”, sugerindo a ocorrência de uma simples mistura, em que poderiam ser consideradas apenas as frações relativas para a determinação do limite de compatibilidade.

Na Figura 7, por outro lado, verifica-se uma região de incompatibilidade com limites inferiores aos das misturas binárias “P22 + P20” e “P21 + P20”, indicando que, neste caso, o binário “P22 + P21” aparentemente proporciona maior estabilidade inicial ao sistema, pois se faz necessário uma maior proporção relativa do terceiro petróleo para que a precipitação aconteça. Portanto, é muito provável que existam outros fenômenos envolvidos na precipitação dos asfaltenos de naturezas distintas além daqueles que regem uma mistura simples. De fato, alguns estudos (IDEM e IBRAHIM, 2002; MANSOORI, 1997) indicam que a precipitação não está relacionada unicamente com a solubilidade e pode estar associada ao surgimento de cargas superficiais (MANSOORI, 1997) ou a interações de transferência de carga entre os grupos funcionais que constituem essas frações (ácidos carboxílicos, carbonilas e fenóis, entre outros), como a formação de ligações de hidrogênio (SPECKER *et al.*, 2003) e forças de van der Waals (PRIYANTO *et al.*, 2001).

Nas Figuras 8 e 9 são apresentados os diagramas referentes aos ternários “P04 + P07 + P12” e “P05 + P07 + P12”. Diferentemente dos dois primeiros, neste caso, as misturas incompatíveis são os binários “P04 + P07”, “P04 + P12” e “P05 + P07”, “P05 + P12”, enquanto o binário “P07 + P12” é compatível. Esta característica levou à necessidade de variações no procedimento inicialmente proposto. Nestes sistemas, inicialmente foi preparado uma mistura contendo o primeiro e o segundo petróleo e outra contendo o primeiro e o terceiro petróleo, cada uma delas em duas concentrações diferentes, para cada sistema; em seguida, realizou-se a adição do terceiro componente, respectivamente, até que ocorresse a precipitação dos asfaltenos.

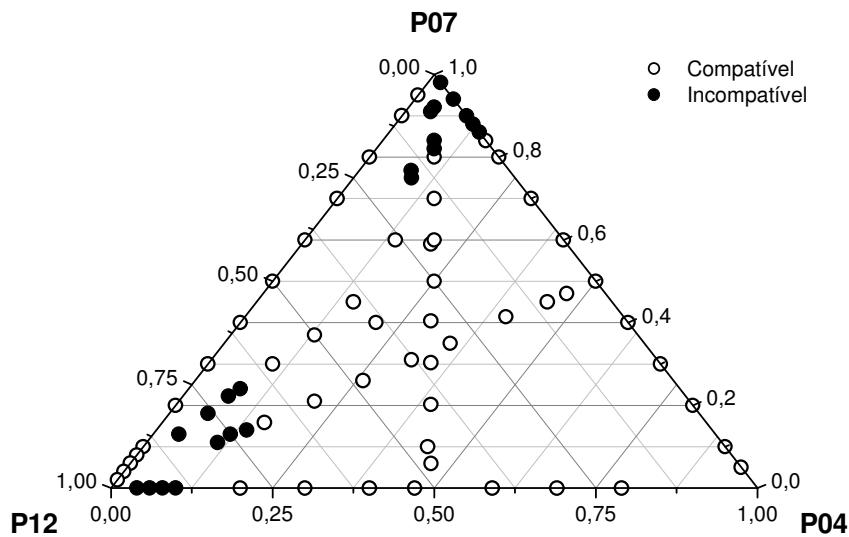


Figura 8 – Compatibilidade da mistura dos petróleos P04 + P07 + P12 em diferentes proporções. Temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$.

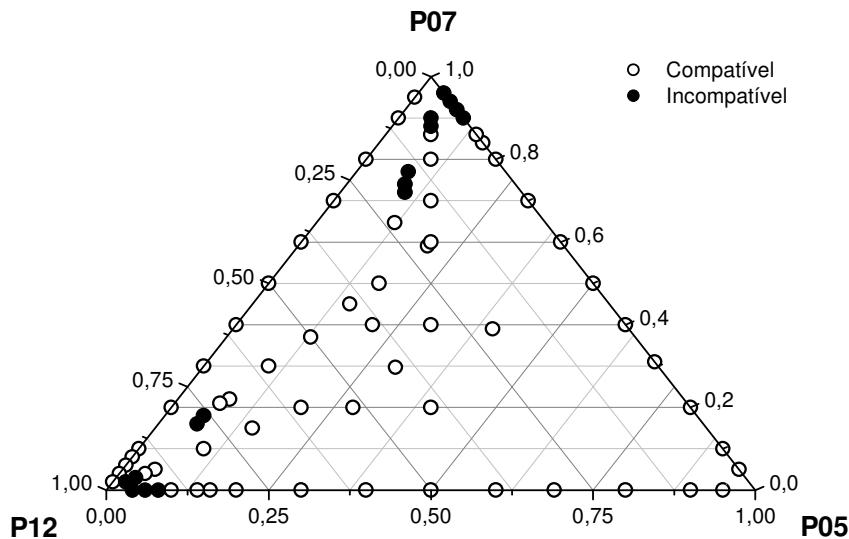


Figura 9 – Compatibilidade da mistura dos petróleos P05 + P07 + P12 em diferentes proporções. Temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$.

Nas Figuras 8 e 9 estão representados sistemas semelhantes entre si, mas com aspectos diversos daqueles exibidos nas Figuras 6 e 7. Aqui, a incompatibilidade corresponde a uma faixa que não converge bilateralmente para nenhum dos extremos do diagrama e compreende valores inferiores àqueles encontrados para os binários individualmente, embora também

ocorra apenas em presença de teores elevados do terceiro componente. As amostras P04 e P05 possuem composições bastante distintas, pois, por exemplo, enquanto os teores de asfaltenos são 7,3 e 2,9, respectivamente, os teores de saturados são 35,7 e 41,3. Tais características, no entanto, apenas reforçam a complexidade das relações de equilíbrio existentes entre as diferentes frações no petróleo, sobretudo considerando-se que ambos apresentam o mesmo valor de IP ($3,2 \text{ mL g}^{-1}$).

A Figura 10 contém o gráfico referente ao ternário “P21 + P07 + P12”, em que os binários são do mesmo tipo daqueles descritos para os sistemas apresentados nas Figuras 8 e 9, isto é, somente o binário “P07 + P12” é compatível.

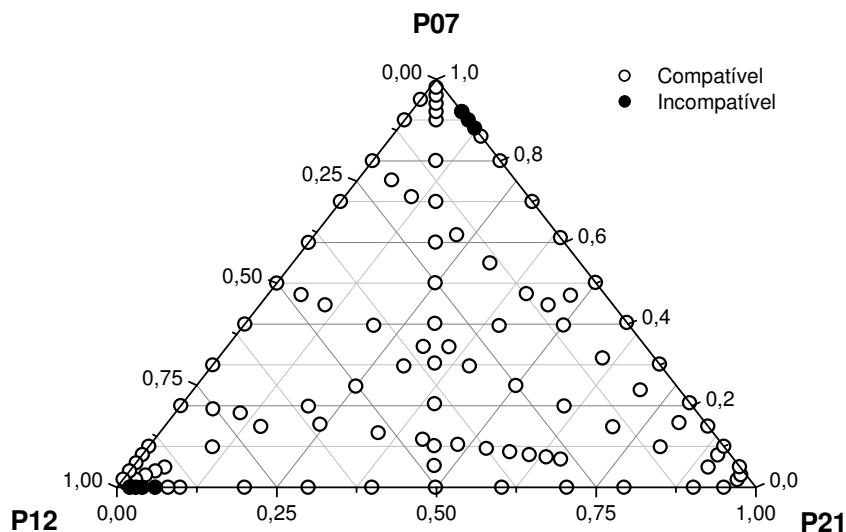


Figura 10 – Compatibilidade da mistura dos petróleos P21 + P07 + P12 em diferentes proporções. Temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$.

Como se pode observar pela Figura 10, diferentemente dos demais ternários, não foi identificado nenhuma região de incompatibilidade no sistema “P21 + P07 + P12”, nas concentrações avaliadas, considerando-se que os pontos de incompatibilidade presentes pertencem apenas aos binários “P21 + P07” e “P21 + P12”. A ausência de incompatibilidade nas regiões esperadas propiciou o mapeamento mais detalhado do diagrama, pois, além dos sistemas “P21 + P07” e “P21 + P12”, adotadas para a construção dos gráficos das Figuras 8 e 9, foram preparadas duas misturas em diferentes proporções do binário “P07 + P12”, às quais foi adicionado o P21.

Este sistema é composto por petróleos que possuem baixos teores de asfaltenos; o P07 e o P12 possuem baixos teores de resinas e aromáticos e elevados percentuais de saturados;

enquanto o P21 apresenta teores elevados de resinas e aromáticos e baixo teor de saturados. Tais características não representam fatores que possam individualmente favorecer a estabilidade dos asfaltenos na mistura, evitando a incompatibilidade; as condições determinantes desse comportamento, entretanto, ainda não são completamente conhecidas.

Como descrito anteriormente, cada fração do petróleo é constituída por uma mistura de compostos de diversas massas molares e aromaticidades, presentes em quantidades variadas (VAFAIE-SEFTI e MOUSAVI-DEHGHANI, 2006). Este fato atribui diferentes solubilidades aos asfaltenos e algumas pesquisas revelam que, quando estes possuem menor aromaticidade, maior percentual de hidrogênio e a fração como um todo apresenta composição mais variada, são menos susceptíveis à precipitação, conferindo maior estabilidade aos petróleos (GAWEL, *et al.*, 2005; TOJIMA *et al.*, 1998). Vale destacar que estas propriedades podem favorecer, mas não determinar a estabilidade ou a compatibilidade de petróleos.

Assim, a elaboração de misturas com características tão diversas pode contribuir para pesquisas relacionadas ao estudo da influência da variação de composição no comportamento do petróleo. Ademais, a diversidade dos sistemas em questão poderá fornecer elementos que permitam não apenas analisar alguns dos modelos da estabilidade dos asfaltenos em petróleos puros e em misturas, que é o foco principal deste trabalho, como também contribuir posteriormente para o desenvolvimento de outros mais eficientes.

Os dados experimentais dos petróleos puros e das misturas binárias e ternárias relatados nesta etapa foram empregados na análise de possíveis relações entre a estabilidade e a composição mássica dos petróleos puros e no estudo dos modelos de estabilidade e/ou compatibilidade de petróleos que serão discutidos nas próximas seções.

4.4 Avaliação da Estabilidade dos Petróleos em Relação aos Dados de Caracterização

Neste trabalho, conforme descrito na seção 2.2, a ausência de asfaltenos precipitados no petróleo puro foi adotada como condição de estabilidade; contudo, um grupo de petróleos estáveis pode apresentar uma ordem crescente de estabilidade, em função de propriedades relacionadas à solubilidade dos asfaltenos, como o início de precipitação.

Diversos estudos indicaram a possibilidade de existir uma correlação entre o início de precipitação dos asfaltenos nos petróleos e os percentuais de saturados, aromáticos, asfaltenos e resinas (MANSOORI, 1997), considerando-se que petróleos mais estáveis possuem maior capacidade de manter os asfaltenos no meio e, consequentemente, exibiriam valores de início de precipitação mais elevados; deste modo, esta característica poderia fornecer indícios sobre

a estabilidade do sistema, ainda que não represente um fator determinante da mesma (GAWEL *et al.*, 2005; IDEM e IBRAHIM, 2002).

Garreto (2005) estudou a relação de cada uma dessas frações, individualmente e em diversas combinações, com o início de precipitação, e observou que, de um modo geral, este depende de todos os compostos em conjunto, mas sofre maior influência dos teores de resinas e aromáticos (solubilizantes), do que do teor de saturados (floculantes). Östlund *et al.* (2004) avaliaram soluções de asfaltenos em solventes aromáticos e constataram que o conteúdo asfalténico é um dos fatores determinantes da precipitação e, segundo outros autores, seria esperado que maiores teores de asfaltenos (SOUSA *et al.*, 2004; SPIECKER *et al.*, 2003) e/ou saturados (IDEM e IBRAHIM, 2002) implicassem em menores valores de início de precipitação, em oposição aos trabalhos de Garreto (2005).

Com base na associação entre resinas e asfaltenos, largamente discutida na literatura (PAN e FIROOZABADI, 2000; SPIECKER *et al.*, 2003), alguns autores sugerem que o início de precipitação está mais relacionado com o conteúdo de resinas no petróleo, do que de asfaltenos (ESCOBEDO e MANSOORI, 1995; PAN e FIROOZABADI, 2000). Akbarzadeh *et al.* (2004) estudaram o efeito da razão resinas/asfaltenos (R/A) sobre o início de precipitação de asfaltenos em petróleos pesados e betumes e, de acordo com esses autores, a agregação dos asfaltenos em solução diminui com o aumento desta relação, o que implicaria em maior estabilidade. Garreto (2005), por sua vez, analisou também a razão saturados/aromáticos (S/Ar), que considera o equilíbrio entre maus e bons solventes de asfaltenos, respectivamente, e constatou que o início de precipitação aumenta com os valores desta relação, sugerindo que o balanço entre essas frações também influencia a precipitação.

Nesta pesquisa, inicialmente, optou-se por avaliar apenas as possíveis relações entre o início de precipitação e os teores de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos e a razão resinas/asfaltenos dos petróleos puros, que são aquelas mais comumente discutidas na literatura (AKBARZADEH *et al.*, 2004; GARRETO, 2005; IDEM e IBRAHIM, 2002; GARRETO, 2005), e, ainda, a razão saturados/aromáticos, investigada por Garreto (2005). Para tanto, construíram-se gráficos dos petróleos em função de cada um destes índices, organizados em ordem crescentes de valores, e IP correspondentes, como mostram as Figuras 11, 12, 13, 14, 15 e 16.

As relações (Resinas/Asfaltenos) e (Saturados/Aromáticos) foram obtidas a partir do quociente entre os teores de cada uma das frações correspondentes das amostras puras, conforme constam na Tabela 1. As amostras P29, P30 e P31 foram excluídas das Figuras 11-16 devido a praticamente não apresentarem resinas e, principalmente, asfaltenos, o que, em

todo caso, inviabiliza a precipitação. Na construção dos gráficos exibidos nas Figuras 14 e 15 foram desconsiderados os petróleos que apresentam teor de asfaltenos inferior a 0,60%, uma vez que tais valores se encontram muito próximos do limite de detecção da técnica utilizada na análise SARA (CENPES/PETROBRAS). Convém salientar, também, que, apesar de constar nas Figuras apresentadas nesta seção, o P20 não será considerado nas respectivas análises devido às particularidades identificadas experimentalmente e ao fato de que o início de precipitação relatado foi determinado após a centrifugação, pois tais circunstâncias poderiam comprometer a coerência das asserções referentes às demais amostras.

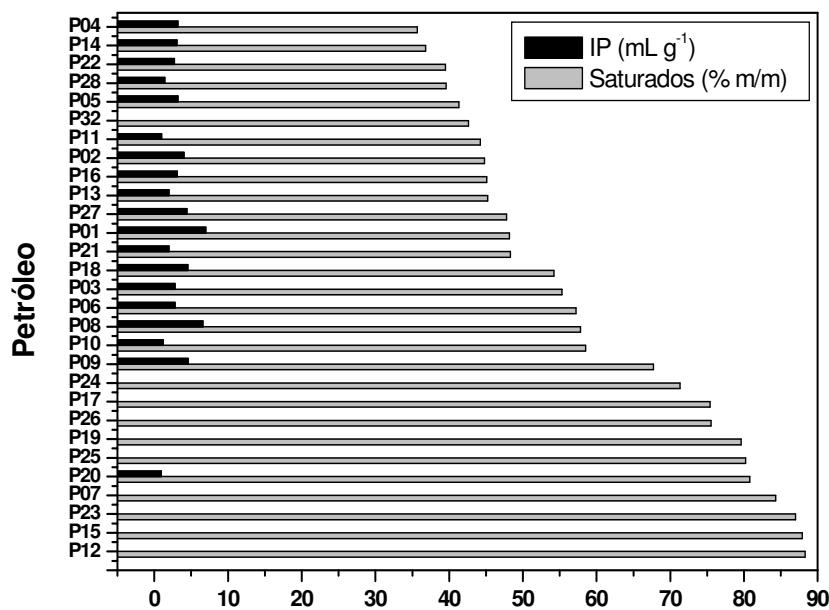


Figura 11 – Petróleos em função da ordem crescente dos teores de saturados (% m/m) e respectivos IP (mL g⁻¹).

Como se verifica na Figura 11, os teores de saturados encontram-se na faixa de 35,70 (P04) a 88,30 (P12). Seriam esperados valores de IP mais baixos em petróleos com elevados teores de saturados, pois isto os caracterizaria como solventes fracos para os asfaltenos e neste caso haveria menor demanda de floculante para que a precipitação ocorresse. Como se observa na Figura 11, entretanto, embora alguns petróleos com baixo teor de saturados possam apresentar IP elevado, como é o caso do P01, que possui 48,20% de saturados e o maior IP (7,0 mL g⁻¹), de um modo geral, os petróleos com maiores teores de saturados foram aqueles em que não foi possível determinar o IP (Grupo C), constituindo exceção apenas o P32, com 42,60%, enquanto todas as amostras do “Grupo B” apresentaram teor de saturados

inferior a 70%, mas sem que os inícios de precipitação revelassem qualquer convergência, o que indica que o teor de saturados não representa, exclusivamente, um fator que expresse uma tendência da precipitação dos asfaltenos nos petróleos.

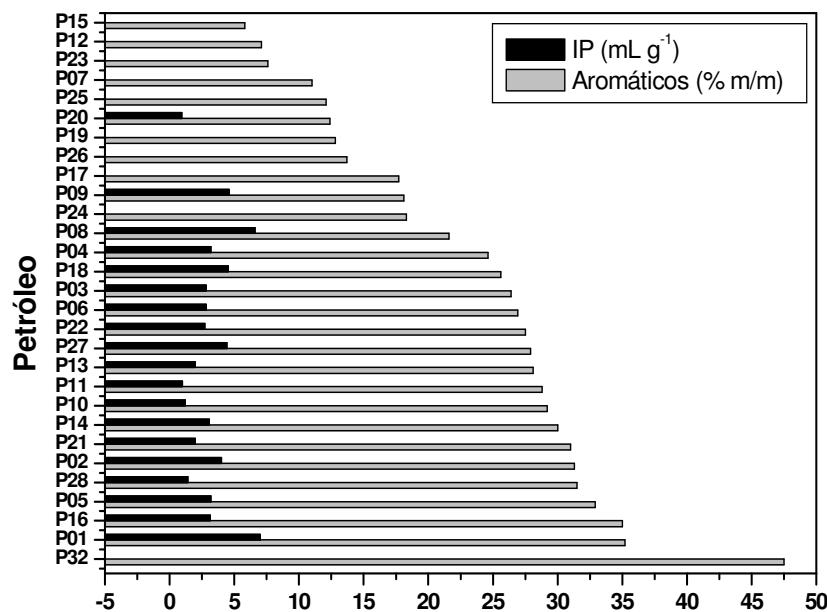


Figura 12 – Petróleos em função da ordem crescente dos teores de aromáticos (% m/m) e respectivos IP (mL g⁻¹).

Na Figura 12 observa-se que os percentuais de aromáticos ficaram entre 5,80 (P15) e 47,50 (P32); assim como se verificou em relação aos saturados, também é possível dividir as amostras em dois conjuntos, em que um deles constitui-se dos petróleos do “Grupo B”, que possuem IP, e estão na faixa de maiores teores de aromáticos, com uma variação de 21,60 (P08) a 35,20 (P01); e o segundo, com os menores percentuais, pertinentes às amostras do “Grupo C” (não possuem IP), excetuando-se o P32, em que este teor é baixo (47,50%).

Em oposição ao teor de saturados, um percentual elevado de aromáticos poderia conferir ao petróleo maior capacidade de manter os asfaltenos em solução, considerando-se sua maior solubilidade em função da aromaticidade do meio, o que implicaria em um valor de IP mais elevado. Na Figura 12, contudo, podem ser identificados petróleos com teor de aromáticos relativamente alto e baixo IP, como o P28 (31,50% e 1,4 mL g⁻¹, respectivamente) e o P11 (28,80% e 1,0 mL g⁻¹, respectivamente). Não obstante, parece haver, de fato, uma relação inversa entre o teor de saturados e o de aromáticos, ainda que, em relação ao início de

precipitação, não tenha sido possível estabelecer nenhuma correlação além do agrupamento das amostras.

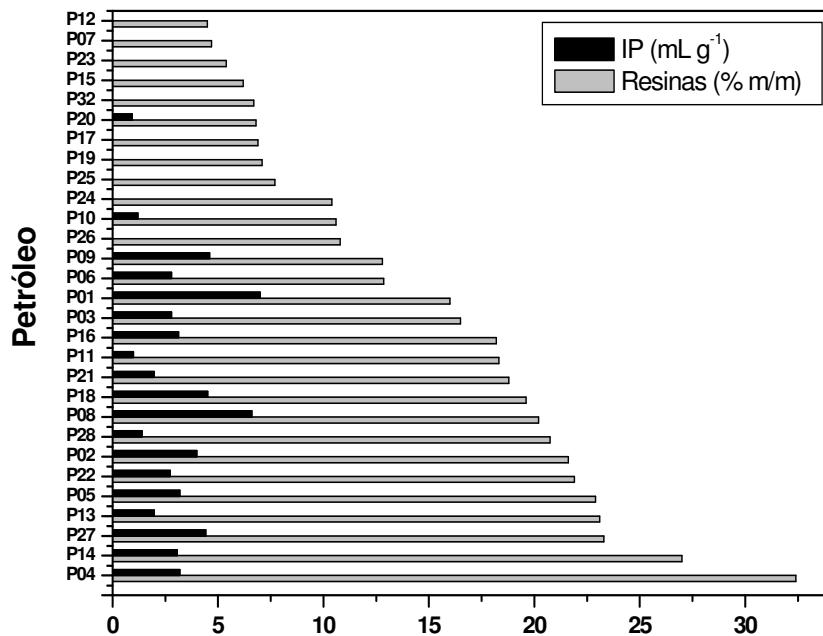


Figura 13 – Petróleos em função da ordem crescente dos teores de resinas (% m/m) e respectivos IP (mL g⁻¹).

Observa-se na Figura 13 que os teores de resinas estão na faixa de 4,50 (P12) a 32,40 (P04). Considerando-se que as resinas desempenham um importante papel na dispersão dos asfaltenos no petróleo, elevados teores dessas frações poderiam indicar a ocorrência de maiores IP. Contudo, não foram encontradas evidências desta tendência no conjunto de dados avaliado, do qual fazem parte, inclusive, amostras com elevado teor de resinas e baixo IP, como o P11 (18,31 e 1,0 mL g⁻¹, respectivamente) e o P28 (20,75 e 1,4 mL g⁻¹, respectivamente). Por outro lado, analogamente ao observado na Figura 12 para os aromáticos, há uma concentração dos petróleos sem Início de Precipitação na faixa de teores de resinas mais baixos, característica que indica a existência, efetivamente, de uma tendência equivalente entre estas frações, e que esta se relaciona inversamente com aquela apresentada pelos saturados.

Os petróleos do “Grupo C” (não possuem IP) exibem os menores pesos específicos (Tabela 1) e, como se verificou a partir das Figuras 11, 12 e 13, apresentam teores de saturados mais elevados, compostos que favorecem a precipitação, e baixos teores de

aromáticos e resinas, frações que favorecem a solubilização dos asfaltenos, ou seja, estes petróleos poderiam ser considerados altamente instáveis. Considerando-se que a precipitação não ocorre mediante o acréscimo de n-heptano e, como exposto na seção 4.2, os teores de asfaltenos são inferiores a 0,50%, pode-se inferir que estas amostras são tão instáveis que toda a precipitação possível acontece ainda em condições de poço ou na etapa de produção. Tal suposição é reforçada pelos trabalhos de Hammami *et al.* (2000), que descrevem problemas de precipitação em campos de produção de petróleos leves, que apresentam baixa densidade e conteúdo asfalténico inferior a 1%.

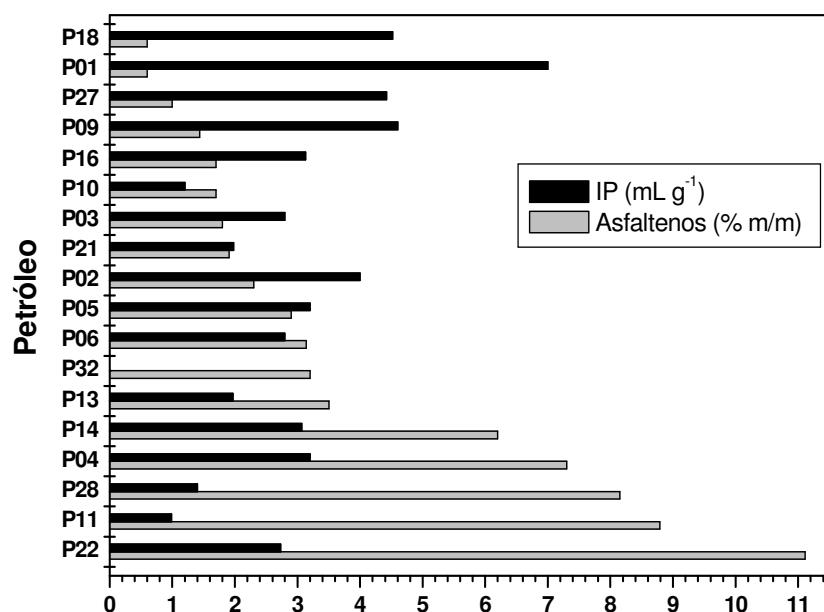


Figura 14 – Petróleos em função da ordem crescente dos teores de asfaltenos (% m/m) e respectivos IP (mL g⁻¹).

Na Figura 14 pode-se verificar que os teores de asfaltenos situam-se entre 0,60 (P01 e P18) e 11,11 (P22). Embora alguns dos maiores valores de IP tenham coincidido com os percentuais mais baixos, não é possível afirmar que exista uma tendência geral neste sentido, pois, por exemplo, o P14 possui IP muito próximo ao P16 (3,07 e 3,13 mL g⁻¹, respectivamente), mas teores de asfaltenos bastante diferentes (6,20 e 1,70); enquanto o P10 possui baixos teor e IP (1,70 % e 1,20 mL g⁻¹) e o P22, que apresenta o maior teor de asfaltenos, tem um dos maiores IP (2,7 mL g⁻¹).

Em relação às Figuras 13 e 14, observa-se também que as menores variações nos teores de resinas e asfaltenos permitem visualizar melhor a dispersão em relação ao IP, sobretudo

comparando-se os mesmos com as Figuras 11 e 12 (saturados e aromáticos, respectivamente). Isto apenas reforça que, assim como se verificou nos teores de saturados e aromáticos, estes índices não devem ser considerados individualmente na avaliação da relação entre o início de precipitação e a estabilidade dos petróleos.

Neste caso, entretanto, cabe ainda uma análise da relação entre resinas, asfaltenos e IP, uma vez que, como mencionado anteriormente, as resinas são consideradas como os principais responsáveis pela permanência dos asfaltenos em solução, devido à sua capacidade dispersante; analogamente, convém avaliar o comportamento do IP com respeito à razão Saturados/Aromáticos, que busca relacionar a fração de compostos desfavoráveis à solubilização dos asfaltenos e os que são favoráveis. Assim, na Figura 15 estão representados a razão Resinas/Asfaltenos e o IP das amostras, enquanto na Figura 16 são expostos a razão Saturados/Aromáticos e o IP, ambos em função dos petróleos.

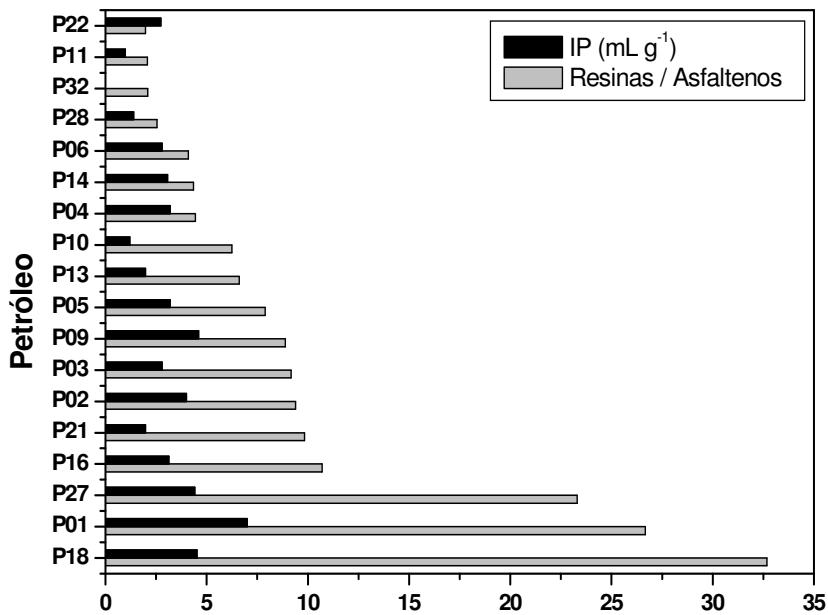


Figura 15 – Petróleos em função da ordem crescente de valores da relação Resinas/Asfaltenos e respectivos IP (mL g⁻¹).

Como se pode observar na Figura 15, assim como na Figura 14, foram considerados somente os petróleos com teor de asfaltenos igual ou maior que 0,60. Deste modo, os valores da relação R/A estão entre 1,97 (P22) e 32,67 (P18). Como exposto anteriormente, seria esperado que petróleos com maiores R/A possuíssem maiores IP, contudo aparentemente não existe uma tendência nesse sentido, e é possível identificar petróleos com baixo R/A e alto IP,

como o P09, com 8,89 e 4,6 mL g^{-1} , respectivamente; ou o inverso, como é o caso do P21, que apresenta R/A um pouco mais elevado (9,38), mas baixo IP (2,0 mL g^{-1}). Logo, para as amostras analisadas, esta relação não corresponde a um parâmetro adequado para a avaliação das condições que levam à precipitação dos asfaltenos.

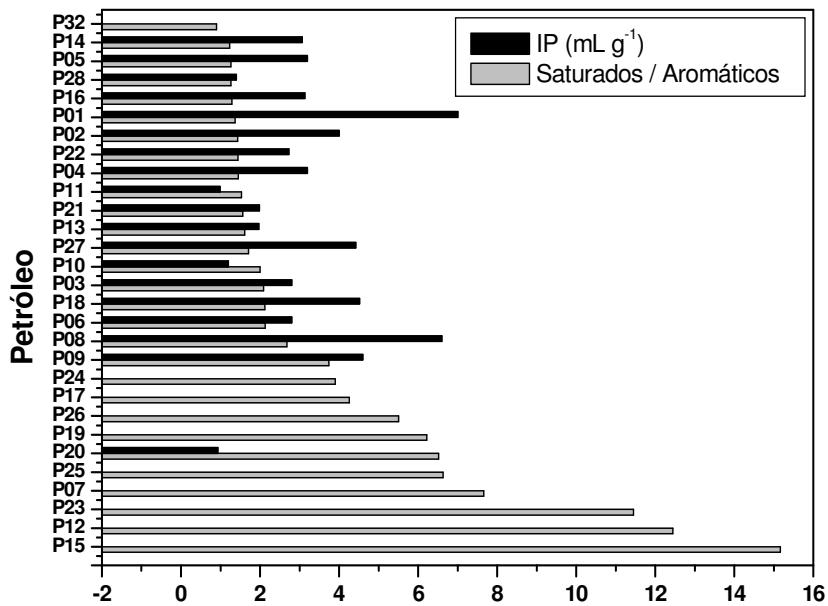


Figura 16 – Petróeos em função da ordem crescente de valores da relação Saturados/Aromáticos e respectivos IP (mL g^{-1}).

Observam-se na Figura 16 os IP, quando existentes, e os resultados obtidos pelo quociente entre os percentuais de saturados e aromáticos (S/Ar) para todos os petróeos, com exceção do P29, P30 e P31, que não possuem asfaltenos, como descrito anteriormente. Estes valores situaram-se entre 0,90 (P32) e 15,16 (P15), e é possível constatar que houve um comportamento semelhante ao da Figura 11, com uma concentração dos petróeos do “Grupo B” na região de valores mais baixos da razão Saturados/Aromáticos, dividindo as amostras em dois conjuntos, o primeiro com as amostras que produziram valores de S/Ar inferiores a 4 e possuem IP; e o segundo, constituído por aquelas cujo S/Ar é superior a 4 e não apresentam IP, com exceção do P32, que forneceu um valor inferior (0,90%), mas é um gasóleo. Entende-se, assim, que, com relação ao universo avaliado, petróeos com S/Ar de até 4, aproximadamente, são capazes de manter os asfaltenos em solução.

Não obstante, seria esperado que quanto mais elevado fosse o resultado desta relação, menor seria o início de precipitação, pois o peso maior seria dos saturados, fração

desfavorável à solubilidade dos asfaltenos no petróleo. No entanto, mesmo em uma faixa restrita, houve grande dispersão do IP, comportamento semelhante ao encontrado em relação apenas ao teor de saturados (Figura 11), o que poderia sugerir que, embora o papel dos saturados em relação à estabilidade dos asfaltenos ainda não esteja claro, aparentemente sua influência em relação a este fenômeno é mais relevante que a dos aromáticos.

De um modo geral, os resultados obtidos a partir da interpretação das Figuras 11, 12, 13, 14, 15 e 16 concordam com aqueles encontrados por Garreto (2005) e indicam que a precipitação dos asfaltenos não está relacionada com apenas uma das frações dos petróleos, mas com o conjunto formado, mesmo que algumas delas possam exercer maior influência em relação às demais. Maiores detalhes sobre as possíveis relações entre essas frações serão discutidos na seção 4.5.3, na avaliação do Índice de Instabilidade Coloidal.

4.5 Modelos para Predição da Estabilidade e Compatibilidade de Petróleos

Nesta seção serão avaliados alguns dos principais modelos dirigidos para a predição da estabilidade dos asfaltenos em petróleos puros e da compatibilidade entre petróleos/frações. A viabilidade de implementação e a eficiência dos modelos Tolueno Equivalente (TE), Índice de Instabilidade Coloidal (IIC), Parâmetro de Heithaus (Parâmetro P), Índice de Correlação do Bureau of Mines - Tolueno Equivalente (BMCI-TE) e Modelo de Compatibilidade do Petróleo serão analisadas através dos dados experimentais obtidos, conforme descritos nas seções precedentes.

4.5.1 Tolueno Equivalente (TE)

Como exposto anteriormente, os valores necessários à determinação do parâmetro TE podem ser obtidos, basicamente, através de dois procedimentos experimentais e neste trabalho optou-se por utilizar a metodologia descrita por Zilio *et al.* (2006), em que é feita a adição de n-heptano a uma solução de petróleo em tolueno (seção 3.2). O teor de tolueno na mistura inicial é de, aproximadamente, 68% em massa ($\rho_{Tolueno} = 0,867 \text{ kg m}^{-3}$); conforme também já foi mencionado, não foram obtidas informações sobre a escolha da concentração em nenhum dos métodos apresentados.

Não obstante, alguns estudos indicam que, em geral, os petróleos são completamente solúveis em misturas de heptano e tolueno contendo este último em concentrações superiores a 45% (v/v) e, consequentemente, quanto menor for sua concentração, menos solúvel será o

petróleo (SPIECKER, *et al.*, 2003). Logo, os procedimentos adotados provavelmente estão relacionados com esse comportamento.

Neste estudo, a avaliação deste índice, obviamente, foi possível somente para os petróleos do “Grupo B”, uma vez que envolvia a observação da precipitação de asfaltenos nas soluções dos petróleos; os valores assim obtidos foram aplicados na Equação 1 para o cálculo do TE de cada amostra e os resultados encontrados são apresentados na Tabela 7; cabe observar que, através desta equação, os valores zero e cem não são realmente possíveis e representam apenas limites para os quais este índice pode tender.

Experimentalmente, a determinação deste parâmetro foi menos exata em relação à identificação do início de precipitação nos petróleos puros e as medidas apresentaram desvio padrão máximo de 0,6 mL g⁻¹.

Tabela 7 – Tolueno Equivalente dos petróleos do “Grupo B”. Temperatura de 27 ± 1°C.

Petróleo	TE	Petróleo	TE
P01	7,2	P11	38,0
P02	11,9	P13	25,2
P03	18,2	P14	16,2
P04	17,2	P16	17,8
P05	17,9	P18	13,1
P06	17,2	P20	13,8
P08	7,5	P21	23,8
P09	10,0	P22	21,9
P10	17,9	P27	19,6
-	-	P28	34,7

Existem poucos relatos na literatura sobre o uso independente do TE como parâmetro de estabilidade e, como mencionado anteriormente, sua faixa de valores indica apenas que quanto mais próximo de 100 estiver o valor de TE, mais instável será o petróleo. Portanto, pode ser interpretado mais adequadamente se avaliado como um índice de estabilidade relativa, pois permite classificar um petróleo como mais estável/instável em relação a outro(s).

Conforme exposto na Tabela 7, neste caso, os valores oscilaram entre 7,2, para o P01, e 38,0, para o P11, e, portanto, a ordem crescente de estabilidade seria: P11 < P28 < P13 < P21

$< P22 < P27 < P03 < P10 = P05 < P16 < P06 = P04 < P14 < P20 < P18 < P02 < P09 < P08 < P01$, como pode ser mais bem observado na Figura 17.

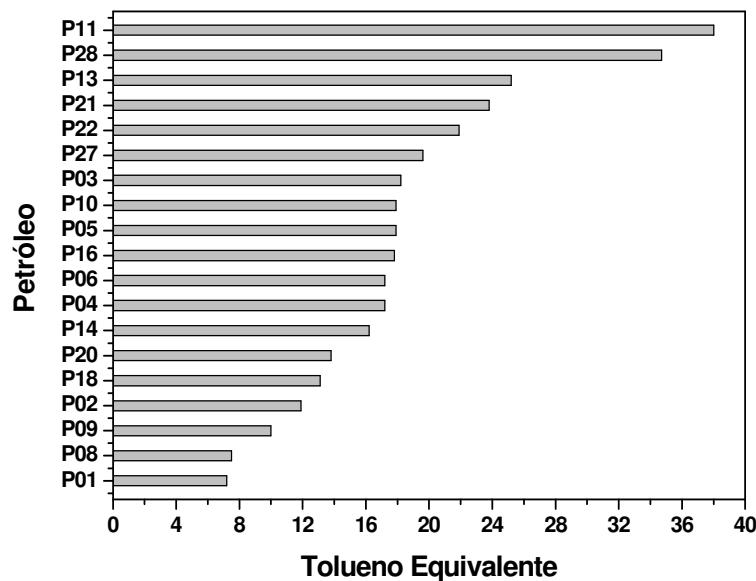


Figura 17 – Tolueno Equivalente dos petróleos avaliados, apresentados em ordem crescente de estabilidade.

Analizando-se a Figura 17, verifica-se que o P20 apresenta um dos menores valores de TE, entretanto, neste caso específico, seria esperado um valor elevado, pois, além da instabilidade observada experimentalmente, este petróleo possui o maior teor de saturados do “Grupo B” (petróleos com IP), o que levaria à suposição de que a demanda de aromáticos para a estabilidade seria muito superior. Considerando-se, porém, o resultado obtido, pode-se inferir que o solvente adicionado foi mais eficiente na estabilização dos asfaltenos na amostra, do que o floculante o foi no desequilíbrio do sistema. Em relação aos demais petróleos, no entanto, os valores experimentais aparentemente corroboram a predição do parâmetro.

Comparando-se os valores de IP (Tabela 2) com estes resultados, constata-se que é possível estabelecer uma relação inversa entre estes parâmetros. Esta característica seria esperada, uma vez que valores elevados de início de precipitação são indicativos de estabilidade no petróleo e, conseqüentemente, de uma menor demanda de tolueno para manter os asfaltenos em solução quando em presença de um floculante. Na Figura 18 é apresentado um gráfico do TE em função do IP que possibilita a melhor visualização deste comportamento.

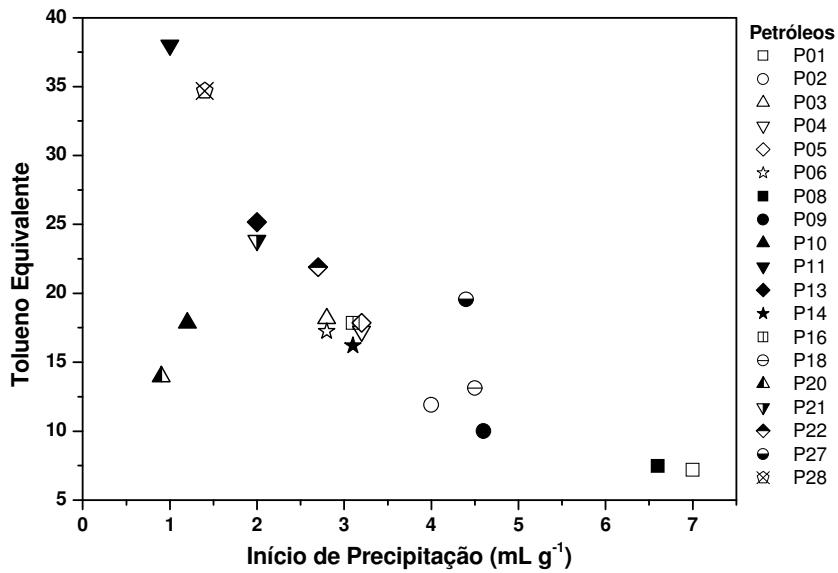


Figura 18 – Tolueno Equivalente em função do Início de Precipitação, expresso em mililitros de heptano por grama de petróleo, à temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$.

Como se pode observar na Figura 18, a curva apresenta uma tendência decrescente, não linear, em que os maiores desvios estão nos pontos concernentes aos petróleos P10, P20 e P27. Como as amostras avaliadas possuem características bastante diversas, não foi possível estabelecer nenhuma correlação entre o TE e as demais propriedades disponíveis. Experimentalmente, no entanto, verificou-se que a adição do aromático deslocou o início de precipitação para valores maiores, indicando que compostos desta natureza contribuem, de fato, para a estabilidade dos asfaltenos no petróleo, conquanto as relações específicas ainda não sejam conhecidas.

Além da escassez de informações sobre a origem deste índice e seus valores limites, também não foram encontradas na literatura pesquisas referentes à aplicação do parâmetro TE na predição da compatibilidade em misturas de petróleos. Apesar disso, esta análise foi realizada neste trabalho, empregando-se, para tanto, uma regra simples de mistura, conforme mostrado na Equação 15.

$$TE_{mix} = TE_{petl} \phi_{petl} + TE_{petll} \phi_{petll} \quad \text{Equação 15}$$

Como se pode observar, esta regra de mistura considera a fração volumétrica de cada componente do sistema para o cálculo do parâmetro em questão e foi adotada por ser normalmente empregada no estudo de misturas de petróleos (WIEHE e KENNEDY, 2000 a).

Convém ressaltar, contudo, que a aplicação do TE foi possível, somente, aos sistemas pertinentes ao “Grupo SB”, exibidos na Tabela 3, em que ambos os componentes apresentaram início de precipitação. Esta condição representa uma séria limitação do índice à predição da estabilidade e da compatibilidade e, neste trabalho, inviabilizou uma avaliação mais minuciosa dos petróleos de diferentes naturezas.

O cálculo do TE destes binários resultou, obviamente, em valores inferiores a 38; diferentemente do procedimento adotado em relação às amostras puras, neste caso não é viável a classificação quanto a uma ordem de estabilidade, pois são possíveis inúmeros TE para um mesmo sistema. De maneira geral, entretanto, o TE máximo calculado para as misturas do “Grupo SB” (Tabela 1) oscilou entre 16 e 24, valores relativamente baixos que levaram à identificação de todos estes sistemas como compatíveis. Esta classificação representou um acerto de 83% na predição, consideração esta que não tem sentido prático, pois equivale apenas ao percentual correspondente ao total de sistemas compatíveis no conjunto suscetível a esta análise.

Como apenas uma das misturas ternárias é composta somente por petróleos do “Grupo B”, optou-se por não avaliar este sistema segundo este parâmetro, uma vez que o resultado não seria suficiente para fundamentar uma discussão.

A necessidade de que a amostra possua IP constitui apenas uma das diversas restrições à aplicação do TE. Outra que pode ser citada é o fato de que a adição de compostos bem caracterizados, como tolueno e heptano, ao petróleo, pode deslocar o equilíbrio tanto para a instabilidade quanto para a estabilidade, dependendo da maior ou menor proporção e afinidade entre os mesmos e as frações naturais. Isto porque, como mencionado anteriormente, cada uma destas frações corresponde a uma mistura de elementos de tamanho e aromaticidade variados, e alguns estudos indicaram que as mesmas podem apresentar comportamentos diferentes dependendo do caráter da solução (ANGLE *et al.*, 2006; LUO e GU, 2007; MOUSAVI-DEHGHANI *et al.*, 2004), pois, por exemplo, um petróleo cuja fração de saturados é formada por compostos de massa molar muito elevada não terá, necessariamente, seu caráter parafínico aumentado pela adição de heptano, ou reduzido pela presença de tolueno, compostos de baixa massa molar.

Particularmente em relação aos asfaltenos, alguns autores afirmam ainda que o tipo e a quantidade de depósitos formados dependem da proporção relativa de cada família de

compostos no meio (MANSOORI, 1997; SOUSA *et al.*, 2004). Deste modo, um parâmetro que se baseia em alterações da composição do petróleo parece não ser o mais indicado para prever seu comportamento quando livre destas alterações, tanto em relação à estabilidade, quanto à compatibilidade.

Também consiste em um aspecto negativo o fato de que este índice representa, aparentemente, um valor escolhido de forma arbitrária dentre os inúmeros possíveis de serem determinados, expressos genericamente como Razões de Floculação, e não foram encontrados trabalhos na literatura que o confirmassem e justificassem como mais apropriado; algumas pesquisas, inclusive, descrevem metodologias bastante diversas para sua determinação (WIEHE e KENNEDY, 2000 a; ZILIO *et al.*, 2006).

Além disso, como relatado anteriormente, nem sempre as características das amostras permitem a obtenção deste índice e, quando o fazem, existem grandes dificuldades de caráter experimental. É necessário, por exemplo, um trabalho minucioso no preparo das soluções de petróleo em tolueno, cujas concentrações são expressas em massa, para que se possa assegurar um mínimo de repetibilidade às análises, o que pode demandar bastante tempo (cerca de 8h para uma única amostra). Por outro lado, as grandes quantidades de tolueno e heptano de qualidade superior empregadas podem tornar as análises dispendiosas. Obviamente, estas considerações não são empecivas em termos científicos, entretanto, existe grande interesse da indústria nesta área e seria pouco atrativa a implantação deste parâmetro como um índice da estabilidade dos asfaltenos nos petróleos e misturas, considerando-se estes resultados.

Em suma, este índice apresenta muitas restrições, de caráter teórico e prático, e pelo exposto, o parâmetro TE não consiste em um método eficaz para a avaliação da estabilidade/compatibilidade de petróleos.

4.5.2 Parâmetro P (Parâmetro de Heithaus)

Como descrito na seção 2.3.4, os parâmetros propostos por Heithaus (1962), P_a , P_o e P , são obtidos através da determinação do início da precipitação dos asfaltenos em, pelo menos, quatro soluções de petróleo em tolueno, em diferentes concentrações, pela adição de heptano. Os pontos assim definidos são aplicados às Equações 3 e 4 para o cálculo de dois índices, que são então empregados na construção de um gráfico.

Nessa representação, o eixo das abscissas corresponde ao primeiro índice, C , que é a concentração mássica de petróleo em relação ao volume total de tolueno somada ao de heptano naquele ponto. Convém observar que, em seus estudos, Heithaus (1962) considerou o

volume de petróleo para a determinação de C , mas, posteriormente, diversas pesquisas adotaram a massa da amostra nesse cálculo (PAULI, 1996; SCHABRON *et al.*, 2001; TOJIMA *et al.*, 1998); neste trabalho, optou-se também pelo emprego da quantidade de petróleo em massa por julgar-se que tal procedimento forneceria valores mais exatos. O eixo das ordenadas, por sua vez, representa o segundo índice, a Razão de Floculação (FR), que nada mais é que a fração volumétrica de tolueno, também relativa ao conteúdo de tolueno e heptano no ponto correspondente.

Essas coordenadas devem corresponder a uma função polinomial de primeira ordem e a regressão linear fornece as intersecções com o eixo das ordenadas, FR_{max} , e com o eixo das abscissas, C_{min} . Esses pontos não devem ser interpretados apenas graficamente, pois o primeiro representaria uma mistura de tolueno e heptano, e o outro, uma mistura de petróleo e heptano, que seria o próprio IP. Na prática, entretanto, FR_{max} é o valor para o qual a Razão de Floculação tende em concentrações muito baixas de petróleo e equivale, neste caso, ao valor máximo que a fração de tolueno pode atingir antes do início da precipitação dos asfaltenos provocada pela adição de heptano a uma determinada solução. Por outro lado, o C_{min} é a fração mínima que o petróleo, de uma solução concentrada, alcança antes que o heptano acrescentado ocasiona a precipitação dos asfaltenos.

Neste estudo, foram gerados diagramas deste tipo para todos os petróleos do “Grupo B”. Os dados pertinentes às amostras de P01 a P10 foram cedidos por Garreto (2005); para as demais, foram obtidos quatro pontos além do TE, que, conforme foi discutido anteriormente, representa uma Razão de Floculação específica e seu valor pode ser utilizado nestes cálculos sem restrições. A Figura 19 exibe o diagrama produzido para o P27, com a equação e o fator de correlação correspondentes, obtidos por regressão linear.

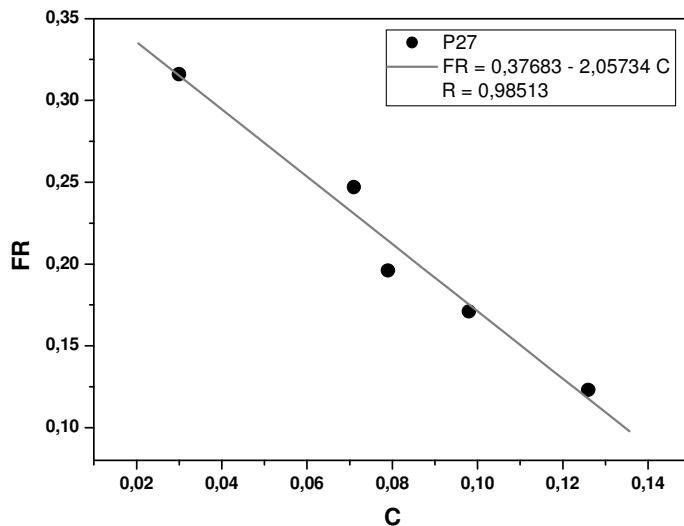


Figura 19 – Razão de Flocação (fração volumétrica de tolueno em relação ao volume total de tolueno e heptano) em função da Concentração do Petróleo P27 (fração mássica de petróleo em relação ao volume total de tolueno e heptano). Temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$.

Como se pode observar na Figura 19, quanto maior for a concentração do petróleo (menor diluição), menos tolueno se torna necessário para manter os asfaltenos em solução e, consequentemente, menor é a Razão de Flocação. Por outro lado, uma menor quantidade de heptano deverá ser adicionada à solução para que ocorra a precipitação e, assim, seria esperado que as amostras que possuem menores valores de IP exibissem menores C_{min} . De fato, alguns petróleos, como o P01 e o P09, possuem esta característica, entretanto, não foi possível estabelecer tal correlação, pois a maioria das amostras apresentou comportamento diverso, como o próprio P27, que tem um dos menores valores de C_{min} , mas um dos maiores de IP. Além disso, o petróleo P28, cujo gráfico é apresentado na Figura 20, apresentou comportamento atípico, produzindo uma função crescente.

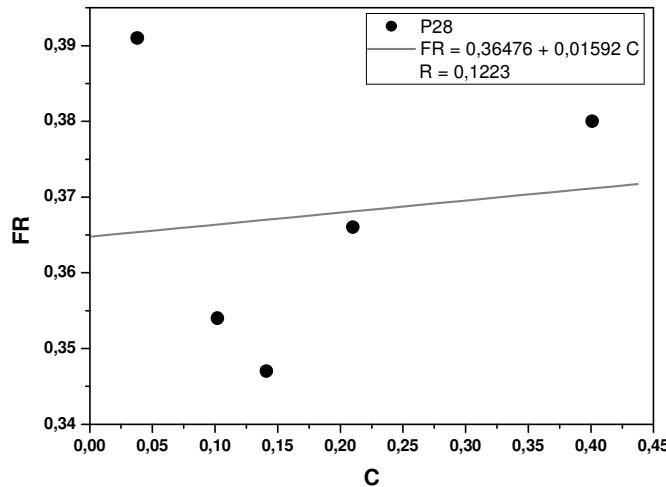


Figura 20 – Razão de Floculação (fração volumétrica de tolueno em relação ao volume total de tolueno e heptano) em função da Concentração do Petróleo P28 (fração mássica de petróleo em relação ao volume total de tolueno e heptano). Temperatura de $27 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

Em relação a este parâmetro, a Figura 20 permitiria inferir que à medida que aumenta a concentração de P28, cresce a demanda de tolueno para que a estabilidade dos asfaltenos em solução seja mantida, isto é, neste caso, o próprio petróleo atuaria como floculante, portanto o C_{min} negativo indicaria que os asfaltenos já se encontram precipitados, antes da adição de heptano. Este comportamento não foi identificado no P28 e não foi observada nenhuma particularidade que o distinguisse das demais amostras e pudesse fornecer indícios que justificassem a tendência desta curva. Por outro lado, este petróleo apresenta grande quantidade de partículas suspensas (Figura 1), particularmente parafinas, o que pode ter comprometido a identificação do início da precipitação e, neste caso, o comportamento expresso no diagrama estaria mais relacionado com erros experimentais do que com características intrínsecas da amostra. Todavia, considerando-se que cada análise foi realizada em triplicata e há grande dispersão dos pontos gerados, nada impede que este petróleo simplesmente apresente um comportamento anômalo em função da concentração de tolueno.

Todos os gráficos das amostras do “Grupo B” (possuem IP) produzidos para a obtenção dos índices propostos por Heithaus podem ser encontrados no Anexo III. Os valores de C_{min} e FR_{max} determinados graficamente foram empregados diretamente no cálculo dos parâmetros P_a , P_o e P , efetuado através das Equações 5, 6 e 7, conforme descritas na seção 2.3.4. Todos os valores são apresentados na Tabela 8, juntamente com a predição quanto à estabilidade.

Tabela 8 – Parâmetros propostos por Heithaus (C_{min} , FR_{max} , P_a , P_o e P) para os petróleos do “Grupo B” e estabilidade prevista pelo *Parâmetro P*.

Petróleo	C_{min}	FR_{max}	P_a	P_o	P	Predição
P01	0,17	0,11	0,89	0,76	6,88	Estável
P02	0,29	0,17	0,83	0,76	4,45	Estável
P03	0,48	0,20	0,80	0,62	3,08	Estável
P04	0,26	0,26	0,74	1,26	4,85	Estável
P05	0,31	0,26	0,74	1,10	4,23	Estável
P06	0,32	0,26	0,74	1,07	4,13	Estável
P08	0,25	0,10	0,90	0,50	5,00	Estável
P09	5,25	0,10	0,90	0,12	1,19	Estável
P10	2,10	0,25	0,75	0,37	1,48	Estável
P11	0,76	0,43	0,57	1,00	2,32	Estável
P13	0,06	0,03	0,97	0,53	17,67	Estável
P14	0,27	0,23	0,77	1,08	4,70	Estável
P16	0,38	0,22	0,78	0,80	3,63	Estável
P18	0,17	0,24	0,76	1,65	6,88	Estável
P20	0,17	0,24	0,76	1,65	6,88	Estável
P21	0,54	0,26	0,74	0,74	2,85	Estável
P22	0,34	0,29	0,71	1,14	3,94	Estável
P27	0,18	0,38	0,62	2,49	6,56	Estável
P28	-22,91	0,36	0,64	0,34	0,96	Instável

Como se verifica na Tabela 8, somente o petróleo P28 seria instável ($P < 1$), e, conforme exposto anteriormente, esta amostra forneceu uma reta ligeiramente crescente; o P20 apresentou um dos maiores valores de P (6,8), o que o caracterizaria como um dos mais estáveis, conquanto seja instável, de acordo com o critério adotado neste estudo (seção 2.2). Assim, o percentual de acerto na predição da estabilidade dos petróleos puros foi de 89% para este parâmetro.

Como descrito na seção 2.3.4, este parâmetro foi proposto inicialmente apenas para a avaliação da estabilidade de derivados do petróleo, contudo pesquisas posteriores estenderam-no não apenas para petróleos, como também para misturas (SCHERMER *et al.*, 2001; TOJIMA *et al.*, 1998). Neste trabalho, a análise dos sistemas binários foi executada de acordo com o mesmo procedimento utilizado na avaliação do Tolueno Equivalente, isto é, pelo uso

de uma regra simples de mistura (WIEHE e KENNEDY, 2000 a), como mostra a Equação 15. Deve-se observar que, também neste caso, a avaliação deste parâmetro foi possível apenas em relação às misturas do “Grupo SB” (Tabela 3), das quais participam somente componentes com início de precipitação.

$$P_{mix} = P_{PetI} \phi_{PetI} + P_{PetII} \phi_{PetII} \quad \text{Equação 16}$$

De acordo com os valores assim obtidos, constatou-se que, segundo o Parâmetro P, todos os sistemas do “Grupo SB” são compatíveis. Esses resultados são idênticos àqueles provenientes da análise do TE, e, consequentemente, a concordância com os dados experimentais é igualmente de 83%. Também neste caso, e pelos mesmos motivos, decidiu-se não avaliar o único sistema ternário constituído por amostras do “Grupo B”.

Verifica-se, deste modo, que o Parâmetro de Heithaus depende basicamente dos mesmos dados levantados nas determinações de TE, que também pode ser incluído neste índice, e, obviamente, possui as mesmas restrições. Ademais, ainda que faça uso de mais informações na sua análise, os resultados obtidos não apresentaram maior concordância com as observações experimentais. A previsão deste parâmetro concernente aos binários, assim como já relatado para o TE, forneceu o mesmo resultado para todos os sistemas (compatível) e o baixo erro percentual foi somente uma consequência direta da menor quantidade de misturas incompatíveis. Portanto, este índice também não constitui uma ferramenta adequada para a previsão da estabilidade de petróleos puros e tampouco da compatibilidade de misturas.

4.5.3 Índice de Instabilidade Coloidal (IIC)

Conforme exposto na seção 2.3.3, no Índice de Instabilidade Coloidal (IIC), o petróleo é avaliado como uma dispersão coloidal de asfaltenos em aromáticos, resinas e saturados, cujos percentuais em massa são determinados por análises SARA, que fornecem a composição do petróleo em termos de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (ASOMANING, 2003). A estabilidade é considerada como uma função de uma relação específica entre essas frações, definida inicialmente pela Equação 2, e, dependendo do valor obtido, a amostra é classificada como estável ($IIC < 0,7$), incerta ($0,7 \leq IIC < 0,9$) ou instável ($IIC \geq 0,9$).

Nesta etapa, o Índice de Instabilidade Coloidal foi calculado para todos os petróleos puros, a partir dos dados apresentados na Tabela 1, independentemente de possuírem ou não início de precipitação, com exceção das amostras P29, P30 e P31, que, por não conterem

asfaltenos, não poderiam ser considerados instáveis neste estudo. Os valores obtidos e a previsão decorrente são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 – Índice de Instabilidade Coloidal (IIC) dos petróleos puros e predição de estabilidade de acordo com este parâmetro.

Petróleo	<i>IIC</i>	Predição	Petróleo	<i>IIC</i>	Predição
P01	1,0	Instável	P16	0,9	Inceto
P02	0,9	Inceto	P17	3,1	Instável
P03	1,3	Instável	P18	1,2	Instável
P04	0,8	Inceto	P19	4,0	Instável
P05	0,8	Inceto	P20	4,2	Instável
P06	1,5	Instável	P21	1,0	Instável
P07	5,4	Instável	P22	1,0	Instável
P08	1,4	Instável	P23	6,7	Instável
P09	2,2	Instável	P24	2,5	Instável
P10	1,5	Instável	P25	4,1	Instável
P11	1,1	Instável	P26	3,1	Instável
P12	7,7	Instável	P27	1,0	Instável
P13	1,0	Instável	P28	0,9	Instável
P14	0,8	Inceto	P32	0,8	Inceto
P15	7,3	Instável	-	-	-

Como é possível constatar pela Tabela 9, de acordo com a predição deste parâmetro, a maioria das amostras avaliadas seria instável, constituindo exceção os petróleos P02, P04, P05, P14, P16 e P32, classificados como incertos, isto é, de média probabilidade à estabilidade/instabilidade. Evidentemente, tais resultados não concordam com os dados experimentais, que apontaram instabilidade somente no P20, apesar de possuir composição percentual mássica equivalente a outras amostras, sobretudo àquelas que não apresentam início de precipitação, como o P07 e o P26.

Os petróleos considerados de média tendência à precipitação, excluindo-se o P32, que não apresentou IP, possuem início de precipitação entre 3 e 4, que representam, com efeito, valores intermediários no conjunto observado, que varia entre $0,9 \text{ mL g}^{-1}$ (P20) e $7,0 \text{ mL g}^{-1}$ (P01) (Tabela 2). Este fato, porém, aparentemente não possui relação com a previsão do modelo, uma vez que os demais petróleos foram classificados como instáveis,

indistintamente. Assim, caso a predição deste índice estivesse em concordância com os resultados obtidos, o IP não poderia ser utilizado como indício da estabilidade.

Devido à impossibilidade experimental de definir um petróleo como incerto em relação à estabilidade, as amostras assim qualificadas foram consideradas instáveis, observando-se que, se este índice fosse o método adotado na prática para a predição de estabilidade, os petróleos definidos como incertos seriam tratados com os mesmos cuidados e restrições daqueles classificados como instáveis. Deste modo, o percentual de acerto do parâmetro IIC foi de apenas 3%.

De acordo com Asomaning (2003) alguns estudos revelaram a possibilidade do emprego de pelo menos duas variações da Equação 2, que possivelmente poderiam ser utilizadas com a mesma eficácia na avaliação da estabilidade dos asfaltenos em petróleos e/ou misturas. A primeira possibilidade procura correlacionar somente o teor de asfaltenos com seus agentes peptizantes, através da razão *Asfaltenos/(Aromáticos+Resinas)*; a segunda variação não considera o teor de asfaltenos na amostra e consiste em uma relação entre saturados e os agentes peptizantes, na forma *Saturados/(Aromáticos+Resinas)*. Por razões meramente didáticas, serão adotadas as nomenclaturas IIC-1 e IIC-2, respectivamente, para representar esses novos índices.

Para avaliar a equivalência entre as três formas de expressar o IIC, ambas as variações da Equação 2 foram aplicadas no estudo da estabilidade dos petróleos puros e os resultados podem ser encontrados na Tabela 10; obviamente, também neste caso foram omitidas as amostras que não possuem asfaltenos (P29, P30, P31). Considerando-se que não foram apresentados novos limites para estas variações na classificação das amostras como estáveis, incertas ou instáveis, optou-se por apenas comparar esses resultados com o próprio IIC (Tabela 9), a fim de avaliar a possibilidade de estabelecer uma correlação entre os mesmos.

Tabela 10 – Índices IIC-1 (*Asfaltenos/(Aromáticos+Resinas)*) e IIC-2 (*Saturados/(Aromáticos+Resinas)*) dos petróleos puros.

Petróleo	IIC-1	IIC-2	Petróleo	IIC-1	IIC-2
P01	0,0	0,9	P16	0,0	0,8
P02	0,0	0,8	P17	0,0	3,1
P03	0,0	1,3	P18	0,0	1,2
P04	0,1	0,6	P19	0,0	4,0
P05	0,1	0,7	P20	0,0	4,2
P06	0,1	1,4	P21	0,0	1,0

Tabela 10 – (Continuação) Índices IIC-1 (Asfaltenos/(Aromáticos+Resinas)) e IIC-2 (Saturados/(Aromáticos+Resinas)) dos petróleos puros.

Petróleo	IIC-1	IIC-2	Petróleo	IIC-1	IIC-2
P07	0,0	5,4	P22	0,2	0,8
P08	0,0	1,4	P23	0,0	6,7
P09	0,0	2,2	P24	0,0	2,5
P10	0,0	1,5	P25	0,0	4,1
P11	0,2	0,9	P26	0,0	3,1
P12	0,0	7,6	P27	0,0	0,9
P13	0,1	0,9	P28	0,2	0,8
P14	0,1	0,6	P32	0,1	0,8
P15	0,0	7,3	-	-	-

Analisando-se as Tabelas 9 e 10, pode-se observar, inicialmente, que o índice IIC e suas variações IIC-1 e IIC-2 não são, de modo algum, eqüipolentes. De acordo com o IIC-1, todas as amostras seriam estáveis, o que é resultado somente do pouco peso que os baixos teores de asfaltenos possuem na equação, porém, como exposto na seção 4.4, este teor aparentemente não possui relação direta com a estabilidade do petróleo.

O IIC-2 apresentou maior proximidade com o IIC, todavia, opostamente ao IIC-1, este parâmetro gerou valores situados, em sua maioria, na zona de instabilidade devido aos elevados teores de saturados, característica que também não está claramente associada à estabilidade dos petróleos. Em relação aos resultados experimentais, não foi observada nenhuma relação com o IIC-1; quanto ao IIC-2, os valores mais elevados poderiam sugerir um deslocamento dos limites de classificação, pois, para o P20 (instável), obteve-se 4,2, entretanto, todos aqueles que geraram valores maiores, como o P12 e o P15, sequer apresentaram IP, e assim, também neste caso não foi possível estabelecer uma correlação.

Verifica-se, portanto, que o IIC-1 e o IIC-2 não equivalem entre si, tampouco ao IIC, e também não possuem características que permitam qualificar um ou outro como mais eficiente. Logo, nos estudos subseqüentes adotou-se o uso apenas do IIC, isto é, o índice na sua forma original (Equação 2).

Além da análise das variações da equação representativa do IIC, um outro procedimento adotado neste trabalho em relação a este parâmetro foi considerar o heptano utilizado para a determinação do início de precipitação como uma fração de saturados e somar a quantidade adicionada do mesmo ao teor de saturados naturalmente presente no petróleo, neste ponto

específico correspondente para cada amostra. Buscava-se, deste modo, ter uma representação mais fiel dos petróleos nas condições de instabilidade e poder avaliar melhor o desempenho deste índice.

Assim, foram encontrados novos percentuais de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, calculados a partir dos valores originais exibidos na Tabela 1. Deve-se observar que a aplicação desta metodologia só foi possível aos petróleos que possuem IP (Grupo B) e esses novos teores são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Propriedades dos petróleos do “Grupo B” no Início de Precipitação: percentuais em massa de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos.

Petróleo	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos
	(% m/m)	(% m/m)	(% m/m)	(% m/m)
P01	91,04	6,09	2,77	0,11
P02	85,21	8,39	5,79	0,72
P03	84,65	9,06	5,67	0,73
P04	79,82	7,72	10,17	2,87
P05	81,57	10,33	7,19	1,12
P06	85,30	9,24	4,42	1,26
P08	92,34	3,92	3,67	0,08
P09	92,20	4,37	3,09	0,38
P10	77,19	16,05	5,83	1,21
P11	66,71	17,18	10,92	7,86
P13	76,62	11,99	9,85	1,95
P14	79,60	9,68	8,71	2,51
P16	82,50	11,16	5,80	0,66
P18	88,79	6,27	4,80	0,17
P20	88,26	7,58	4,16	0,21
P21	78,02	13,18	7,99	1,04
P22	78,88	9,60	7,64	4,92
P27	87,01	6,94	5,80	0,29
P28	69,12	16,10	10,61	6,03

A correção dos percentuais em massa dos componentes das amostras para o início de precipitação, obviamente, proporcionou valores maiores para os teores de saturados e menores para os demais. Neste ponto, apresentaram-se duas possibilidades de critério a ser adotado para a classificação das amostras no IP quanto à estabilidade. A primeira seria considerar que o aumento do IIC provoca um deslocamento correspondente dos limites de estabilidade, que também deveriam ser corrigidos. A outra possibilidade seria avaliar os petróleos nessas circunstâncias como um grupo de amostras independente daquele que lhe deu origem; neste caso, as faixas adotadas seriam as mesmas propostas originalmente e a classificação seria feita normalmente. Em todo caso, a composição dos petróleos no IP permitiria avaliar se os limites adotados satisfazem a condição de separação das amostras entre populações estáveis e instáveis.

No entanto, a primeira opção implicaria, por exemplo, em identificar uma correlação entre os valores de IIC em ambas as condições, e então estabelecer um padrão para a definição de novos limites, o que exigiria um estudo específico e mais detalhado deste modelo, possivelmente envolvendo um maior número de amostras com Início de Precipitação. E ainda caberia, neste caso, a avaliação do deslocamento do índice em função não apenas do acréscimo de heptano, como saturado, mas também do tolueno, como aromático, no caso da determinação das Razões de Floculação.

Este tipo de análise, contudo, não convém aos objetivos deste trabalho, que consiste basicamente da análise qualitativa da eficiência dos índices e modelos voltados para a predição da estabilidade de petróleos e misturas. Deste modo, optou-se por adotar o segundo critério para a classificação dos petróleos no Início de Precipitação. Assim, os valores de IIC correspondentes foram obtidos através da Equação 2 e são apresentados na Tabela 12, juntamente com a predição de estabilidade segundo este parâmetro e o critério escolhido.

Tabela 12 – Índice de Instabilidade Coloidal (IIC) dos petróleos do “Grupo B” no Início de Precipitação (IP) e predição da estabilidade de acordo com este parâmetro.

Petróleo	<i>IIC no IP</i>	Predição	Petróleo	<i>IIC no IP</i>	Predição
P01	10,3	Instável	P11	2,7	Instável
P02	6,1	Instável	P13	3,6	Instável
P03	5,8	Instável	P14	4,5	Instável
P04	4,6	Instável	P16	4,9	Instável
P05	4,7	Instável	P18	8,0	Instável
P06	6,3	Instável	P20	7,5	Instável
P08	12,2	Instável	P21	3,7	Instável
P09	12,4	Instável	P22	4,9	Instável
P10	3,6	Instável	P27	6,9	Instável
-	-	Instável	P28	2,8	Instável

Verificou-se na Tabela 11, que a inserção do heptano levou a um aumento no teor de saturados dos petróleos e, uma vez que este percentual integra o numerador da Equação 2, houve uma elevação dos valores de IIC calculados para os petróleos no ponto de início de precipitação, como se pode observar na Tabela 12. Nestas circunstâncias, todas as amostras apresentaram $IIC \geq 0,9$ e foram identificadas como instáveis, o que, obviamente, concorda com os dados experimentais e o percentual de acerto seria de 100%. Neste caso, porém, a eficiência da predição é aparente e não advém de um melhor desempenho do modelo, pois o que se verifica é apenas a projeção dos valores de IIC em direção à faixa de instabilidade.

Por outro lado, poder-se-ia considerar que os limites originais deste índice estão subestimados e avaliar a possibilidade de uma reformulação nos mesmos, a partir dos valores determinados no início de precipitação, uma vez que, nesta condição o menor valor encontrado foi 2,7 (P11), o triplo do limite de estabilidade empregado atualmente. A Figura 21, que contém o gráfico do IIC dos petróleos no IP em função dos petróleos, permite a melhor visualização da variação entre o limite de estabilidade proposto e os valores obtidos nas condições do Início de Precipitação.

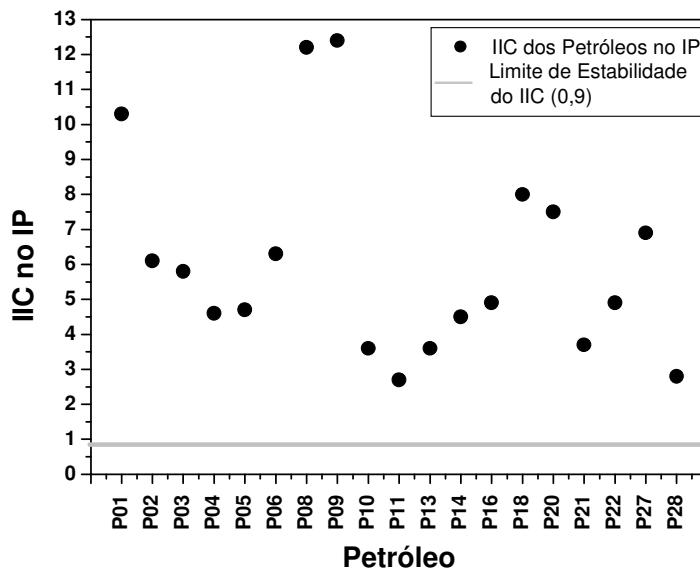


Figura 21 – Índice de Instabilidade Coloidal (IIC) dos petróleos do “Grupo B” no Início de Precipitação (IP) em função dos petróleos.

Com base nestas observações, no fato de que somente algumas amostras apresentam IP e que não foram realizados experimentos com misturas em que os componentes estivessem no início de precipitação, ou além deste ponto, as análises seguintes, relacionadas às misturas, foram desenvolvidas unicamente em função da composição original dos petróleos. Assim, analogamente ao procedimento adotado para com o TE e o Parâmetro P, o IIC também foi aplicado para predizer o comportamento das misturas de petróleos através de uma regra simples, como exposto na Equação 17. Diferentemente dos primeiros, entretanto, neste caso foi possível avaliar todos os sistemas, binários e ternários, testados experimentalmente, uma vez que o modelo exige apenas a composição mássica das amostras envolvidas.

$$IIC_{mix} = IIC_{Petl} \phi_{Petl} + IIC_{Petll} \phi_{Petll} + \dots \quad \text{Equação 17}$$

No caso das misturas, os limites foram mantidos, mas adotados os termos compatível/incompatível em vez de estável/instável. Também aqui os pontos de incerteza foram considerados como incompatíveis e a presença de pelo menos um ponto de incompatibilidade, independentemente da proporção dos componentes, foi suficiente para o sistema ser classificado como incompatível.

Deste modo, segundo o Índice de Instabilidade Coloidal, para todas as misturas binárias (Tabelas 3 e 4), a predição foi de incompatibilidade, o que representa 39% de acerto. Este

resultado foi qualitativamente oposto àqueles obtidos com o TE e o Parâmetro de Heithaus, mas também neste caso o percentual de acertos apenas traduz a quantidade de sistemas experimentalmente incompatíveis e evidencia a precariedade do modelo.

Considerando-se que o índice se revelou ineficiente na predição da estabilidade dos petróleos e na compatibilidade das misturas binárias, obviamente não forneceria melhores resultados para sistemas mais complexos, como é o caso das misturas ternárias, entretanto, uma vez que se dispunha destes dados experimentais, optou-se por também avaliá-los.

Assim, na análise dos sistemas ternários, foram calculados valores de IIC em várias proporções, selecionadas de modo a proporcionar um mapeamento completo de cada uma das cinco misturas, ($P_{11} + P_{13} + P_{12}$); ($P_{22} + P_{21} + P_{20}$); ($P_{04} + P_{07} + P_{12}$); ($P_{05} + P_{07} + P_{12}$); e ($P_{21} + P_{07} + P_{12}$). A partir da classificação dos pontos assim obtidos, verificou-se que, de acordo com este índice, todos os sistemas seriam incompatíveis em todas as proporções avaliadas; deste modo, os cinco diagramas gerados revelaram-se idênticos entre si e um gráfico genérico é exibido na Figura 22.

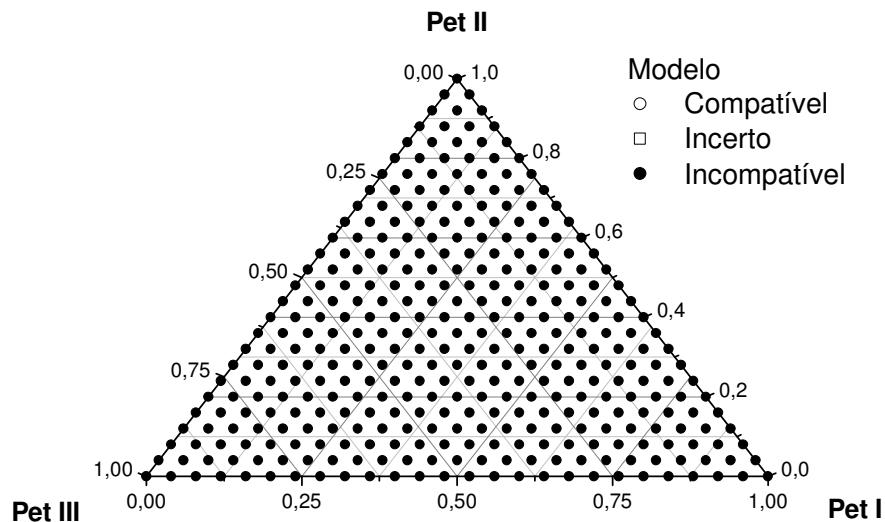


Figura 22 – Gráfico modelo das misturas ternárias previsto pelo Índice de Instabilidade Coloidal.

Considerando-se que somente o sistema $P_{21} + P_{07} + P_{12}$ foi experimentalmente compatível, qualitativamente, a predição apresentou um percentual de acerto de 80%. Por outro lado, se fosse realizada uma análise quantitativa, comparando-se as Figuras 6-9 com a Figura 22, poder-se-ia verificar que o modelo não se revelou eficaz em delinear as regiões de incompatibilidade dos diagramas.

Como mencionado anteriormente, as predições obtidas através do TE e do Parâmetro P, de um lado, e do IIC, do outro, revelaram-se qualitativamente opostas e, consequentemente, os primeiros apresentaram maior percentual de acerto, em função do maior percentual de petróleos estáveis e sistemas compatíveis. Em relação a esses índices, o IIC possui a vantagem de poder ser determinado para qualquer petróleo do qual o resultado da análise SARA seja conhecido, sem que a determinação do Início de Precipitação seja um fator limitante, mas também não se revelou um parâmetro conveniente para a predição da estabilidade de petróleos.

Em princípio, seria até plausível esperar que o IIC apresentasse maior concordância com os resultados experimentais, pois procura relacionar as principais classes de compostos naturalmente presentes no petróleo, colocando em questão apenas sua composição, independentemente da adição de outras substâncias, para realizar a predição. Por outro lado, pode estar justamente neste ponto uma de suas possíveis falhas, pois tal abordagem não leva em consideração a heterogeneidade de cada uma dessas frações, em que estão presentes compostos de variados tamanhos e aromaticidades, entre outros (MANSOORI, 1997; MOURA, 2005).

Estudos precedentes apresentados neste trabalho revelaram que os teores de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos podem ser associados à estabilidade e à compatibilidade de petróleos, concordando com algumas pesquisas anteriores (ASOMANING, 2003; GARRETO, 2005). Por outro lado, os resultados encontrados aqui contestam aqueles avaliados na literatura e que apontaram o IIC e/ou variações como bons indicativos da estabilidade dos asfaltenos nos petróleos (ASOMANING, 2003; SALEH *et al.*, 2005). Neste trabalho concluiu-se que tais relações são arbitrárias e não refletem o balanço mais adequado dessas propriedades, pois procuram descrever o comportamento dos petróleos em função de uma relação simples de quatro fatores, ao passo que o equilíbrio envolvido pode ser muito mais complexo.

De maneira geral, não apenas o modelo inicialmente proposto, como também as variações apresentadas (IIC-1, IIC-2 e soma do heptano com o teor de saturados) não se revelaram eficientes na predição e, caso fossem considerados os critérios propostos pelo índice, forneceriam praticamente a mesma classificação para os vários grupos de amostragem, apesar da diversidade das amostras e sistemas. A abertura de cada um dos fatores em parâmetros que representassem melhor cada fração, levando em consideração, por exemplo, propriedades como massa molar ou aromaticidade, poderia proporcionar melhores resultados; também seria válido considerar a possibilidade de um rearranjo da equação inicialmente

proposta, inclusive com a substituição da adição pelo produto, ponderando-se mais adequadamente as frações que contribuem para a estabilidade e aquelas que a desfavorecem.

4.5.4 *Modelo de Compatibilidade do Petróleo*

Proposto por Wiehe e Kennedy (2000 a), o Modelo de Compatibilidade do Petróleo, conforme descrito na seção 2.3.5, parte de dois princípios: que os asfaltenos precipitam no mesmo parâmetro de solubilidade de flocação, independentemente do meio e que, para uma mistura de líquidos, o parâmetro de solubilidade é a média volumétrica dos parâmetros de solubilidade dos componentes puros. Neste modelo, são determinados os índices I_N (número de insolubilidade) e S_{BN} (número de solubilidade da mistura) e, se o número de solubilidade da mistura dos petróleos for maior que o número de insolubilidade de qualquer um dos componentes, a mistura é considerada compatível ($S_{BNmix} > I_{Nmax}$); caso contrário, a mistura será incompatível ($S_{BNmix} < I_{Nmax}$) (WIEHE e KENNEDY, 2000 b).

O Modelo de Compatibilidade do Petróleo foi desenvolvido, obviamente, para a predição da compatibilidade de petróleos, no entanto, também é empregado para a avaliação da estabilidade de petróleos puros e frações. O petróleo será considerado estável se apresentar a razão $S_{BN}/I_N > 1$, de modo tal que, quanto maior for seu valor, mais estável será o petróleo (ZILIO *et al.*, 2003). Neste caso, a classificação adquire caráter relativo, pois permite, assim como o TE, estabelecer a ordem de estabilidade de uma série de amostras.

Assim como o Parâmetro P, este modelo envolve a determinação de Razões de Flocação, mas neste caso duas medidas para cada petróleo são consideradas suficientes, sendo que uma delas pode ser o próprio TE, e a outra, o início de precipitação do petróleo puro (WIEHE e KENNEDY, 2000 a, b). Wiehe e Kennedy (2000 a) descreveram o procedimento usual de determinação do TE, isto é, a solubilização de 2 g de petróleo em uma série de misturas de 10 mL contendo heptano e tolueno em diferentes concentrações, com quantidades crescentes de tolueno, e identificação da proporção mínima de tolueno na qual os asfaltenos permanecem dissolvidos. Neste trabalho, no entanto, como exposto na seção 4.5.1, optou-se pela adição de n-heptano a soluções de petróleo em tolueno até à precipitação (ZILIO *et al.*, 2006), mas, independentemente do método utilizado nesta etapa, de acordo com este modelo, a mistura de tolueno e heptano no ponto de início da precipitação é denominada Líquido de Teste.

Obtidos estes dados, são construídos gráficos em que o eixo das ordenadas representa o percentual de tolueno no Líquido de Teste e o eixo das abscissas, o percentual de petróleo em

relação ao Líquido de Teste, multiplicado por cem, em cada ponto, como mostram, respectivamente, as Equações 18 e 19, nas quais V_s é o volume de tolueno (solvente), V_T é o volume de heptano (titulante) e V_{oil} , o volume de petróleo.

$$Y = 100 \left(\frac{V_s}{V_s + V_T} \right) \quad \text{Equação 18}$$

$$X = 100 \left(\frac{V_{oil}}{V_s + V_T} \right) \quad \text{Equação 19}$$

Pode-se observar que, analogamente ao modelo inicial proposto por Heithaus (1962), nestes cálculos são usados apenas volumes e as coordenadas devem corresponder a uma equação da reta. A regressão linear fornece as intersecções com o eixo das ordenadas, que é o próprio I_N e possui o mesmo significado físico do FR_{max} , qual seja a maior percentagem que o tolueno alcança antes do início da precipitação dos asfaltenos decorrente da adição de heptano a determinada solução. A intersecção com o eixo das abscissas, por sua vez, foi nomeado por Wiehe e Kennedy (2000 a) como H_D , a diluição por heptano; também neste caso, a interpretação é a mesma concernente ao índice C_{min} , descrito por Heithaus (1962), e que corresponde ao percentual mínimo de petróleo na diluição antes que o heptano adicionado provoque a precipitação dos asfaltenos; numericamente, pode ser considerado como uma outra forma de expressar o IP. De posse desses valores, o número de solubilidade da mistura (S_{BN}) é então calculado por meio da Equação 13.

Neste trabalho, foram produzidos gráficos desta natureza para todos os petróleos do “Grupo B”. Conquanto os cálculos pertinentes tenham sido efetuados de acordo com a descrição do modelo, os dados foram os mesmos empregados na construção das curvas do Parâmetro P, mas neste caso o IP também foi utilizado, conforme sugerido por Wiehe e Kennedy (2000 a, b). A Figura 23 contém o diagrama produzido para o P27, com a equação e o fator de correlação correspondentes.

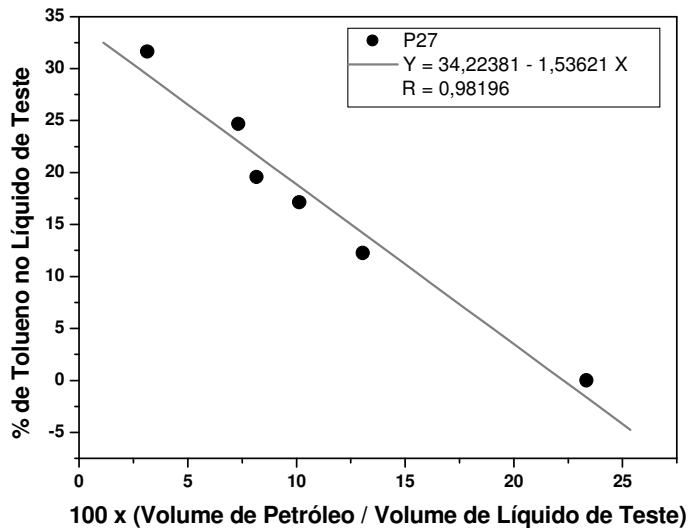


Figura 23 – Percentual de tolueno no Líquido Teste em função do percentual volumétrico do petróleo em relação ao Líquido Teste para o petróleo P27.

Verifica-se na Figura 23 que à medida que a concentração de petróleo aumenta, uma menor quantidade de tolueno é suficiente para manter os asfaltenos em solução. Diferentemente do observado na análise do Parâmetro P, todos os petróleos apresentaram, graficamente, o comportamento esperado e, de um modo geral, foram obtidos melhores coeficientes de correlação em comparação ao Parâmetro de Heithaus. Isto porque, neste caso, o IP é um ponto do eixo das abscissas e confere à curva uma tendência necessariamente decrescente, como se pode constatar na Figura 24, que contém o gráfico do P28, que no Parâmetro P revelou-se crescente. Também neste modelo foi possível a análise apenas dos petróleos que possuem Início de Precipitação (Grupo B) e todas as curvas geradas para a obtenção dos índices deste modelo podem ser encontradas no Anexo IV.

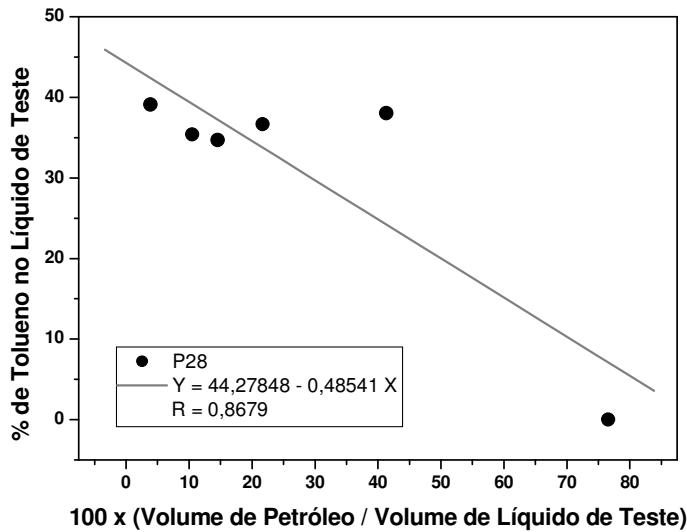


Figura 24 – Percentual de tolueno no Líquido Teste em função do percentual volumétrico do petróleo em relação ao Líquido Teste para o petróleo P28.

Comparando-se as Figuras 23 e 24 com as Figuras 19 e 20, pode-se constatar que o Parâmetro P e o Modelo de Compatibilidade do Petróleo proporcionam gráficos semelhantes; embora não existam restrições quanto ao emprego do IP no primeiro, já que este é uma Razão de Floculação em que o volume de tolueno é igual a zero, neste trabalho optou-se por seguir, tanto quanto possível, a descrição dos trabalhos originais ou, pelo menos, a forma mais usual dos parâmetros e Heithaus (1962) empregou apenas soluções de petróleo em tolueno em suas análises, assim como trabalhos posteriores que empregaram este índice (PAULI, 1996; SCHABRON *et al.*, 2001; TOJIMA *et al.*, 1998). Como se pode verificar nos Anexos III e IV, se o IP também constasse nos gráficos do Parâmetro P, ambos os conjuntos seriam equivalentes, diferindo minimamente em função do emprego da massa ou do volume do petróleo nos cálculos, e quanto à ordem de grandeza, devido à multiplicação dos termos por cem, neste último.

Os valores de I_N e H_D determinados a partir dos gráficos produzidos nesta etapa (Anexo IV) foram empregados diretamente no cálculo do parâmetro S_{BN} (Equação 13), conforme descritas na seção 2.3.5. Os valores são apresentados na Tabela 13, juntamente com a predição de estabilidade de acordo com este modelo.

Tabela 13 – Parâmetros H_D , I_N , S_{BN} e a relação S_{BN}/I_N dos petróleos que possuem Início de Precipitação e predição da estabilidade segundo o Modelo de Compatibilidade do Petróleo.

Petróleo	H_D	I_N	S_{BN}	S_{BN}/I_N	Predição
P01	15,97	11,09	80,53	7,26	Estável
P02	25,94	18,21	88,41	4,86	Estável
P03	38,38	21,86	78,82	3,61	Estável
P04	29,77	24,54	106,97	4,36	Estável
P05	35,47	24,94	95,25	3,82	Estável
P06	39,11	24,75	88,03	3,56	Estável
P08	18,79	11,05	69,86	6,32	Estável
P09	23,85	12,66	65,74	5,19	Estável
P10	107,71	26,78	51,64	1,93	Estável
P11	106,79	40,88	79,16	1,94	Estável
P13	57,08	28,31	77,91	2,75	Estável
P14	32,42	21,66	88,47	4,08	Estável
P16	34,39	23,02	89,96	3,91	Estável
P18	23,05	22,15	118,25	5,34	Estável
P20	126,35	16,49	29,54	1,79	Estável
P21	56,42	26,92	74,63	2,77	Estável
P22	36,64	28,14	104,94	3,73	Estável
P27	34,22	22,28	87,39	3,92	Estável
P28	91,22	44,28	92,82	2,10	Estável

Pode-se observar na Tabela 13 que os valores de I_N situaram-se na faixa de 11,06 (P08) a 43,24 (P28), enquanto o S_{BN} apresentou maior dispersão, variando de 24,16 (P20) a 191,54 (P27). Considerando-se que soluções com maior concentração de petróleo apresentam menor demanda de tolueno para manter os asfaltenos em solução, mais heptano deverá ser adicionado à solução para ocasionar a precipitação; assim, seria esperado que as amostras que possuem maiores valores de IP exibissem menores I_N , e, consequentemente, menores S_{BN} , entretanto não foi observada nenhuma relação entre o IP e esses índices individualmente.

Como descrito anteriormente, a condição de estabilidade para os petróleos puros é $S_{BN} > I_N$, portanto, segundo este modelo, todos os petróleos do Grupo B são estáveis, predição que representa um percentual de 95% de acerto. No entanto, assim como o TE, este modelo

permite estabelecer a ordem de estabilidade da série, definida a partir da relação S_{BN}/I_N de modo tal que quanto maior é o valor obtido, mais estável é o petróleo. Na Figura 25 consta o gráfico contendo os IP dos petróleos em função da razão S_{BN}/I_N .

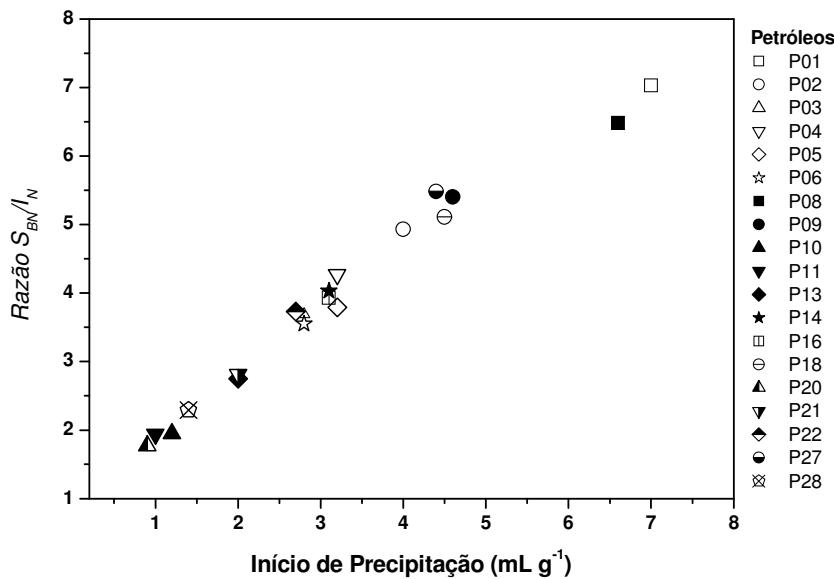


Figura 25 – Razão S_{BN}/I_N em função do Início de Precipitação, expresso em mililitros de heptano por grama de petróleo, à temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$.

Como é possível averiguar na Figura 25, o IP apresenta uma clara tendência ao crescimento com o aumento do valor da relação S_{BN}/I_N ; este desempenho seria esperado, pois maiores valores desta razão indicam que a capacidade que as soluções de petróleo, heptano e tolueno possuem para solubilizar os asfaltenos é maior que a insolubilidade destes, enquanto que maiores IP representam menor insolubilidade e, portanto, sugerem maior estabilidade. Este comportamento aponta também que o IP pode ser utilizado como um indicativo de estabilidade na avaliação de petróleos puros; entretanto, em relação às misturas, Garreto (2005) mostrou que este parâmetro não obedece a uma regra simples de mistura, isto é, pode não estar entre o maior e o menor valor de IP dos componentes do sistema.

Comparando-se estes resultados com aqueles obtidos para o TE, verifica-se que, embora não haja exatidão, existe certa semelhança em relação à ordem de estabilidade apresentada por estes modelos, o que faz sentido, pois os parâmetros I_N e S_{BN} são determinados através de Razões de Floculação que podem incluir, como foi o caso, o próprio TE. Logo, esta

observação apenas evidencia a proximidade entre modelos que envolvem análises de mesma natureza e não implica na confiabilidade das previsões.

Em relação às misturas binárias, conforme exposto na seção 2.3.5, para que os petróleos sejam considerados compatíveis, o S_{BN} médio deve ser superior ao maior valor de I_N presente (WIEHE e KENNEDY, 2000 a, b). Os valores de S_{BNmix} foram obtidos a partir da média volumétrica dos seus componentes, de modo equivalente ao aplicado aos índices TE, Parâmetro P e IIC, e em concordância com a proposta de Wiehe e Kennedy (2000 a), como se constata pela Equação 14.

Obviamente, também neste caso só foi possível a avaliação dos sistemas do “Grupo SB”, o que, como no TE e no Parâmetro P, representa uma limitação e inviabilizou a análise das misturas ternárias. Assim, a comparação entre os valores correspondentes levou à classificação de todos os sistemas binários deste grupo como compatíveis; este fato seria esperado, devido, sobretudo, às semelhanças deste modelo com o TE e o Parâmetro P. Estes resultados, entretanto, representam um acerto de 83% na previsão, também neste caso expressando apenas o percentual de sistemas compatíveis.

Como se pode constatar, o Modelo de Compatibilidade do Petróleo possui grande semelhança com o Parâmetro de Heithaus, ainda que o segundo não descreva seus índices em função de parâmetros de solubilidade e relate-os apenas às características dos próprios asfaltenos e dos petróleos (ou frações). Assim, o número de insolubilidade (I_N) pode ser interpretado como um parâmetro equivalente ao P_a , que representa a peptizabilidade dos asfaltenos no petróleo, enquanto o número de solubilidade da mistura (S_{BN}) é análogo ao P_o , o poder peptizante do meio.

Com efeito, o modelo proposto Wiehe e Kennedy (2000 a) difere-se apenas por não propor valor(es) numérico(s) para seus parâmetros a serem empregados como critério para a classificação da estabilidade/compatibilidade; no caso da proposta de Heithaus (1962) a existência de um terceiro índice, o próprio Parâmetro P, tem basicamente a função de estabelecer uma relação entre os dois primeiros índices (P_a e P_o) a fim de definir um valor como condição para a classificação. Como foi exposto no decurso desta seção, os cálculos envolvidos e a interpretação física proporcionada são praticamente os mesmos em ambos os modelos e, por conseguinte, os resultados obtidos e as dificuldades de caráter experimental, como a necessidade de que a amostra possua Início de Precipitação, por exemplo, são similares. Aparentemente, existe apenas um conflito conceitual entre os parâmetros I_N e S_{BN} do Modelo de Compatibilidade do Petróleo e os índices P_a e P_o , do Parâmetro P, pois, enquanto o primeiro se baseia em teorias envolvendo a solubilidade dos asfaltenos no meio, o

segundo considera o fenômeno da peptização dessas frações pelos demais componentes do petróleo, ou mistura.

Pelo exposto, verifica-se que o Modelo de Compatibilidade do Petróleo, tal como é descrito e aplicado atualmente não consiste em um método adequado para a previsão da estabilidade, tampouco da compatibilidade, para a qual foi desenvolvido. Ainda são necessários estudos que permitam a melhor descrição das frações pesadas do petróleo, como a identificação do parâmetro de solubilidade dos asfaltenos, e que poderiam ser incorporados a este modelo para o estabelecimento de outros índices que viabilizassem uma melhor compreensão do fenômeno da estabilidade/compatibilidade. Além disso, mesmo que os universos avaliados não sejam compostos por grande número de amostras, existe grande variedade nas propriedades das mesmas, tais como viscosidade e composição, e um modelo eficaz deve ser apto à previsão do comportamento de petróleos e misturas com as mais diversas características.

4.5.5 Índice de Correlação do Bureau of Mines - tolueno equivalente (BMCI-TE)

O parâmetro BMCI-TE, conforme apresentado na seção 2.3.2, é um dos métodos utilizados atualmente pela PETROBRAS para avaliar a compatibilidade entre petróleos. Este parâmetro é formado pelos índices BMCI, que representa a aromaticidade do petróleo e é obtido a partir do peso específico e da viscosidade do petróleo, e o TE, obtido, neste caso, pelo mesmo método empregado neste trabalho, ou seja, pela adição de heptano a uma solução de petróleo e tolueno; a identificação do início de precipitação dos asfaltenos, no entanto, normalmente é feita pelo teste da mancha.

Geralmente utilizado para a predição da compatibilidade, este parâmetro também pode ser aplicado na avaliação da estabilidade de petróleos puros. Independentemente do caso, existem três faixas de classificação quanto à estabilidade dos asfaltenos: se $BMCI-TE < 9,0$, há instabilidade/incompatibilidade; a faixa de $9,0 \leq BMCI-TE \leq 11,0$ representa sistemas que estão em condições limite e apresentam probabilidade equivalente de exibir um ou outro comportamento; caso se obtenha $BMCI-TE > 11,0$, existe estabilidade/compatibilidade.

Considerando-se que a determinação deste parâmetro consiste em um procedimento industrial de natureza sigilosa, não foi possível obter maiores informações sobre a obtenção dos dados. Os resultados apresentados e avaliados neste trabalho foram produzidos no CENPES/PETROBRAS e apresentados conforme fornecidos.

Na Tabela 14 estão os dados pertinentes aos petróleos puros e a classificação quanto à estabilidade a partir deste modelo. Como se trata de um índice que envolve a determinação da precipitação dos asfaltenos, a análise envolveu, mais uma vez, apenas os petróleos pertencentes ao “Grupo B”.

Tabela 14 – Índice de Correlação do Bureau of Mines - Tolueno Equivalente (BMCI-TE) dos petróleos do “Grupo B” (CENPES/PETROBRAS) e predição da estabilidade segundo este parâmetro.

Petróleo	BMCI-TE	Predição	Petróleo	BMCI-TE	Predição
P01	45,5	Estável	P11	13,9	Estável
P02	45,5	Estável	P13	14,8	Estável
P03	21,1	Estável	P14	51,3	Estável
P04	48,3	Estável	P16	39,2	Estável
P05	34,0	Estável	P18	33,3	Estável
P06	22,6	Estável	P20	-1,8	Instável
P08	29,4	Estável	P21	16,3	Estável
P09	18,6	Estável	P22	49,1	Estável
P10	7,3	Instável	P27	44,4	Estável
-	-	-	P28	21,4	Estável

Como mostrado na Tabela 14, os valores do parâmetro BMCI-TE para os petróleos do “Grupo B” ficaram entre -1,8 (P20) e 51,3 (P14) e, de acordo com este modelo, os petróleos P10 e P20 são instáveis, embora não apresentem semelhanças em termos de composição ou aspecto físico que possam correlacioná-los. O P10 possui um dos menores inícios de precipitação, o que pode sugerir menor estabilidade em relação à maioria, entretanto, o P11 e o P28, que também apresentam baixos valores de IP (1,0 e 1,4 mL g⁻¹, respectivamente), foram classificados como estáveis. De acordo com os critérios adotados neste estudo, entretanto, estes petróleos são estáveis e, assim, o percentual de acerto da predição deste índice é de 95%.

A Tabela 15 contém a predição referente à compatibilidade dos sistemas binários do “Grupo SA”, em que ambos os petróleos possuem Início de Precipitação, também fornecida pelo CENPES/PETROBRAS.

Tabela 15 – Predição do Índice de Correlação do Bureau of Mines - Tolueno Equivalente (BMCI-TE) quanto à compatibilidade dos sistemas binários do “Grupo SA”.

Binário		Predição BMCI-TE	Binário		Predição BMCI-TE
Pet I	Pet II		Pet I	Pet II	
P01	P20	Incompatível	P14	P10	Incompatível
P02	P18	Compatível	P14	P16	Compatível
P03	P10	Incompatível	P14	P20	Incompatível
P04	P20	Incompatível	P18	P20	Incompatível
P05	P09	Compatível	P21	P20	Incompatível
P05	P10	Incompatível	P22	P09	Compatível
P11	P10	Incompatível	P22	P10	Incompatível
P11	P13	Incompatível	P22	P20	Incompatível
P14	P09	Compatível	P22	P21	Compatível

Cabe observar que foram consideradas compatíveis as misturas que, segundo os cálculos efetuados, não apresentariam nenhuma região de incompatibilidade, independentemente da proporção dos componentes, deste modo, verifica-se na Tabela 15 que as misturas classificadas como incompatíveis foram, principalmente, aquelas contendo o P10 ou o P20, as amostras mais leves dentre aquelas que possuem Início de Precipitação. Tendo-se em vista que o cálculo deste índice envolve dados de densidade, entre outros, a predição está associada a esta característica e, como mencionado anteriormente, alguns estudos relacionam a precipitação com a presença de petróleos leves (HAMMAMI *et al.*, 2000). Logo, seria esperado que estes resultados exibissem maior concordância com aqueles obtidos experimentalmente (Tabela 3), no entanto, somente as misturas “P18 + P20”, “P21 + P20” e “P22 + P20” são incompatíveis, o que, neste caso, conduz a um percentual de acerto de 50% quanto à predição da compatibilidade dos binários.

Assim como nos demais parâmetros considerados neste estudo, com exceção do IIC, não seria viável a análise de todas as misturas ternárias e optou-se por não avaliar a única composta apenas por petróleos com Início de Precipitação.

Este índice distingue-se por haver proporcionado predições diferentes em relação à compatibilidade dos binários, pois de acordo com o IIC, todos seriam incompatíveis e, segundo os outros, compatíveis. Isto sugere que neste caso estão presentes elementos mais

representativos das características dos petróleos, mesmo que não necessariamente aqueles diretamente ligados à precipitação.

Pode-se constatar, portanto, que o BMCI-TE apresentou melhor desempenho em relação aos demais ao prever a instabilidade do P20 e que a maioria das amostras puras seria estável, e ao classificar diferentemente as misturas binárias, entretanto, também necessita de ajustes para melhor expressar o comportamento dos petróleos quanto à precipitação dos asfaltenos.

5 CONCLUSÃO

O estudo dos parâmetros de composição dos petróleos (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) revelou que a estabilidade dos asfaltenos nos petróleos é um fenômeno que está relacionado a esses índices, mas não pode ser associado a apenas um deles, individualmente, e as relações encontradas na literatura podem não ser as mais adequadas para definir os limites de estabilidade dos asfaltenos.

O início de precipitação dos asfaltenos no petróleo pela adição de n-heptano não deve ser empregado como um parâmetro exclusivo da estabilidade dessas frações, mas pode fornecer indícios de grande relevância sobre esse fenômeno.

Os modelos avaliados, exceto o parâmetro IIC, apresentam como principal limitação a impossibilidade de aplicação a petróleos e sistemas envolvendo amostras em que não é possível identificar a precipitação de asfaltenos pela adição de n-heptano. Essa dependência restringe e compromete a aplicação dos mesmos na análise dos petróleos leves (elevados teores de saturados), pois a produção de petróleos pesados é geralmente viabilizada pela mistura com os leves, tanto para melhorar o escoamento, como também para a obtenção de cargas mais adequadas ao processamento em uma dada refinaria.

Não obstante, o IIC, embora não possua a mesma limitação dos demais quanto à necessidade do Início de Precipitação, apresentou os resultados menos satisfatórios.

Em geral, os resultados percentuais produzidos pelos modelos apenas expressaram os dados experimentais de estabilidade e, principalmente, compatibilidade, indicando que os mesmos carecem de elementos que permitam representar com maior fidelidade o fenômeno da precipitação dos asfaltenos em petróleos e misturas.

Os modelos e parâmetros classicamente aplicados à predição da estabilidade e compatibilidade de petróleos mostraram-se pouco eficientes na análise dos sistemas envolvendo os petróleos brasileiros considerados nesta pesquisa, necessitando de um estudo mais profundo para aprimoramento ou desenvolvimento de novos modelos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKBARZADEH, Kamran; DHILLON, Amandeep; SVRCEK, William Y.; YARRANTON, Harvey W. Methodology for the characterization and modeling of asphaltene precipitation from heavy oils diluted with n-alkanes. **Energy & Fuels**, v. 18, p. 1434-1441, 2004.
- ALI, M. F.; ALQAM, M. H. The role of asphaltenes, resins and other solids in the stabilization of water in oil emulsions and its effects on oil production in Saudi oil fields. **Fuel**, v. 79, p. 1309-1316, 2000.
- ANDERSON, R. P.; REYNOLDS, J. W. Methods for assessing the stability and compatibility of residual fuel oils. **National Institute for Petroleum and Energy Research**, Research Project 2527-1, nov., 1989.
- ANGLE, Chandra W.; LONG, Yicheng; HAMZA, Hassan; LUE, Leo. Precipitation of asphaltenes from solvent-diluted heavy oil and thermodynamic properties of solvent-diluted heavy oil solutions. **Fuel**, v. 85, p. 492-506, 2006.
- ASOMANING, Samuel. Test method for determining asphaltene stability in crude oils. **Petroleum Science & Technology**, v. 21, n. 3-4, p. 581-590, 2003.
- BOUHADDA, Y.; BORMANN, D.; SHEU, E.; BENDEOUCH, D.; KRALLAFA, A.; DAOU, M. Characterization of Algerian Hassi-Messauoud asphaltene structure using raman spectrometry and X-ray diffraction. **Fuel**, 2007
- BRANCO, Valter Antonio M.; MANSOORI, G. Ali; XAVIER, Luiza Cristina A.; PARK, Sang J.; MANAFI, Hussain. Asphaltene flocculation and collapse from petroleum fluids. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 32, p. 217-230, 2001.
- BURKE, John. Solubility parameters: theory and application. The Book and Paper Group ANNUAL, v. 3, 1984. Disponível em: <<http://aic.stanford.edu/sg/bpg/annual/v03/bp03-04.html>>. Acesso em: 23 mai. 2007.
- BYAMBAJAV, E.; OHTSUKA, Y. Cracking behavior of asphaltene in the presence of iron catalysts supported on mesoporous molecular sieve with different pore diameters. **Fuel**, v. 82, p. 1571-1577, 2003.
- CENPES/PETROBRAS – Centro de Pesquisas – Gerência de Tecnologia de Processamento Primário e Avaliação de Petróleos – Petróleo Brasileiro S.A., 2007.

COSTA, A. C. **Formação e estabilização de emulsões de petróleo em sistema modelo: efeito de moléculas de resinas e asfaltenos e de propriedades específicas entre as fases aquosa e orgânica.** 2004. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Maranhão, São Luís.

DANIEL-DAVID, Delphine; PEZRON, Isabelle; DALMAZZONE, Christine; NOÏK, Christine; CLAUSSE, Danièle; KOMUNJER, Ljepsa. Elastic properties of crude oil/water interface in presence of polymeric emulsion breakers. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 270-271, p. 257-262, 2005.

DICHARRY, Christophe; ARLA, David; SINQUIN, Anne; GRACIAA, Alain; BOURIAT, Patrick. Stability of water/crude oil emulsions based on interfacial dilatational rheology. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 297, p. 785-791, 2006.

DUDA, Yurko; LIRA-GALEANA, C. Thermodynamics of asphaltene structure and aggregation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 241, p. 257-267, 2006.

ESCOBEDO, Joel; MANSOORI, G. Ali. Viscosimetric determination of the onset of asphaltene flocculation: a novel method. **SPE Production & Facilities**, 1995.

ESPINAT, D.; FENISTEIN, D.; BARRÉ, L.; FROT, D.; BRIOLANT, Y. Effects of temperature and pressure on asphaltenes agglomeration in toluene. A light, X-ray, and Neutron scattering investigation. **Energy & Fuels**, v. 18, p. 1243-1249, 2004.

EVDOKIMOV, Igor, N.; ELISEEV, Nikolay Yu; AKHMETOV, Bulat R. Asphaltene dispersions in dilute oil solutions. **Fuel**, v. 85, p. 1465-1472, 2006.

EVDOKIMOV, I. N., ELISEEV, N. YU., AKHMETOV, B. R. Initial stages of asphaltene aggregation in dilute crude oil solutions: studies of viscosity and NMR relaxation. **Fuel**, v. 82, p. 817-823, 2003.

GARRETO, Maria Socorro Evangelista. **Determinação do início de precipitação dos asfaltenos em petróleos brasileiros e implicações na estabilidade de misturas de petróleos.** 2005. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Maranhão, São Luís.

GAWEL, Irena; BOCIARSKA, Dagmara; BISKUPSKI, Piotr. Effect of asphaltenes on hydroprocessing of heavy oils and residua. **Applied Catalysis A: General**, v. 295, p. 89-94, 2005.

- HAMMAMI, A.; PHELPS, C. H.; MONGER-McCLURE, T.; LITTLE, T. M. Asphaltene precipitation from live oils: an experimental investigation of onset conditions and reversibility. **Energy & Fuels**, v. 14, p. 14-18, 2000.
- HEITHAUS, J. J. Measurement and significance of asphaltene peptization. **Journal of the Institute of Petroleum**, v. 48, n. 458, p. 45-53, fev. 1962.
- HOLMES, J. W.; BULLIN, J. A. Fuel oil compatibility probed. **Hydrocarbon Processing**, v. 101-103, set. 1983.
- HONG, E.; WATKINSON, Paul. A study of asphaltene solubility and precipitation. **Fuel**, v. 83, p. 1881-1887, 2004.
- IDEIM, Raphael O.; IBRAHIM, Hussam H. Kinetics of CO₂-induced asphaltene precipitation from various Saskatchewan crude oils during CO₂ miscible flooding. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 35, p. 233-246, 2002.
- IP143/84. **Standard methods for analysis and testing of petroleum and related products**, 1989.
- KRIZ, Pavel; ANDERSEN, Simon I. Effect of asphaltenes on crude oil wax crystallization. **Energy & Fuels**, v. 19, p. 948-953, 2005.
- LUO, Peng; GU, Yongan. Effects of asphaltene content on the heavy oil viscosity at different temperatures. **Fuel**, v. 86, p. 1069-1078, 2007.
- MANSOORI, G. Ali. Modeling of asphaltene and other heavy organic depositions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 17, p. 101-111, 1997.
- MOFIDI, Amir Mohsen; EDALAT, Mohsen. A simplified thermodynamic modeling procedure for predicting asphaltene precipitation. **Fuel**, v. 85, p. 2616-2621, 2006.
- MOHAMED, R. S., LOH, Watson, RAMOS, Antonio Carlos da Silva. Aggregation behavior of two of asphaltenic fraction in aromatic solvents. **Energy & Fuels**, v. 13, n. 2, p. 323-327, 1999.
- MOURA, Lyzette Gonçalves Moraes de. **Tratamento de dados de massa molar de asfaltenos obtidos por osmometria de pressão de vapor**. 2005. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Química Industrial. Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2005.

- MOUSAVI-DEHGHANI, S. A.; RIAZI, M. R.; VAFAIE-SEFTI, M.; MANSOORI, G. A. An analysis of methods for determination of onsets of asphaltene phase separations, **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 42, p. 145-156, 2004.
- ORTEGA-RODRIGUEZ, A.; ALVAREZ-RAMIREZ, F.; CRUZ, S. A.; LIRA-GALEANA, C. A model to calculate the average interaction energy and adhesion force between petroleum asphaltenes and some metallic surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2006.
- ÖSTLUND, Jenny-Ann; WATTANA, Piyarat; NYDÉN, Magnus; FOGLER, Scott H. Characterization of fractionated asphaltenes by UV-vis and NMR self-diffusion spectroscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 271, p. 372-380, 2004 a.
- ÖSTLUND, Jenny-Ann; NYDÉN, Magnus; FOGLER, Scott H.; HOLMBERG, K. Functional groups in fractionated asphaltenes and the adsorption of amphiphilic molecules. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 234, p. 95-102, 2004 b.
- PAN, Huanquan; FIROOZABADI, Abbas. Thermodynamic micellization model for asphaltene precipitation inhibition. **AIChE Journal**, v. 46, n. 2, p. 416-426, 2000.
- PAPADIMITRIOU, N. I.; ROMANOS, G. E.; CHARALAMBOPOLOU, G. Ch.; KAINOURGIAKIS, M. E.; KATSAROS, F. K; STUBOS, A. K. Experimental investigation of asphaltene deposition mechanism during oil flow in core samples. **Journal of Petroleum Science & Engineering**, v. 57, p. 281-293, 2007.
- PARRA-BARRAZA, Hilda; HERNÁNDEZ-MONTIEL, Daniel; LIZARDI, Jaime; HERNÁNDEZ, Javier; URBINA, Ronaldo Herrera; VALDEZ, Miguel A. The zeta potential properties of asphaltenes obtained with different crude oil/n-heptane proportions. **Fuel**, v. 82, p. 869-874, 2003.
- PAULI, Adam T. Asphalt compatibility testing using the automated Heithaus titration test. **American Chemical Society**, v. 41, n. 4, p. 1276, 1996.
- PFEIFFER, J. PH.; SAAL, R. N. J. Asphaltic bitumen as colloid system. **J. Phys. Chem.**, v. 44, n. 2, p. 139-148, 1940.
- PRIYANTO, Slamet; MANSOORI, G. Ali; SUWONO, Aryadi. Measurement of property relationships of nano-structure micelles and coacervates of asphaltene in a pure solvent. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 6933-6939, 2001.
- RAHMANI, Nazmul H. G.; DABROS, Tadeusz; MASLIYAH, Jacob H. Fractal structure of asphaltene aggregates. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 285, p. 599-608, 2005.

RAMOS, A. C. S. **Asfaltenos em petróleos brasileiros: agregação em solventes aromáticos, desenvolvimento de aditivos e estabilização de emulsões.** 2001. Tese (Doutorado) – Instituto de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

REDELIUS, P. G. Solubility parameters and bitumen. **Fuel**, v. 79, p. 27-35, 2000.

SCHABRON, J. F.; PAULI, A. T.; ROVANI Jr, J. F.; Non-pyrolytic heat induced deposition from heavy oils. **Fuel**, v. 80, p. 919-928, 2001.

SALEH, Z. S.; SHEIKHOLESLAMI, R.; WATKINSON, A. P. Blending effects on fouling of four crude oils. **Heat Exchanger Fouling and Cleaning - Challenges and Opportunities**, v. RP2, article 7, p. 37-46, 2005.

SCHERMER, W. E. M.; MELEIN, P. M. J.; VAN DEN BERG, F. G. A. Simple techniques for evaluation of crude oil compatibility. **Petroleum Science and Technology**, v. 22, n. 7-8, p. 1045-1054, 2004.

SHEDID, A. S. An ultrasonic irradiation technique for treatment of asphaltene deposition. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 42, p. 57- 70, 2004.

SIROTA, Eric B. Physical structure of asphaltenes. **Energy & Fuels**, v. 19, p. 1290-1296, 2005.

SOUZA, Márcia dos Anjos de; OLIVEIRA, Geiza Esperandio de; LUCAS, Elizabete Fernandes; GONZÁLEZ, Gaspar. The onset of precipitation of asphaltenes insolvents of different solubility parameters. **Progr Colloid Polym Sci**, v. 128, p. 283-287, 2004.

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

SZEWCZYK, V.; BEHAR, E. Compositional model for predicting asphaltenes flocculation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 158-160, p. 459-469, 1999.

TOJIMA, M.; SUHARA, S.; IMAMURA, M.; FURUTA, A. Effect of heavy asphaltene on stability of residual oil. **Catalysis Today**, v. 43, p. 347-351, 1998.

VAFAIE-SEFTI, M.; MOUSAVI-DEHGHANI, S. A.; MOHAMMAD-ZADEH, M. A simple model for asphaltene deposition in petroleum mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 206, p. 1-11, 2003.

VAFAIE-SEFTI, M.; MOUSA VI-DEHGHANI, S. A. Application of association theory to the prediction of asphaltene deposition: deposition due to natural depletion and miscible gas injection processes in petroleum reservoirs. **Fluid Phase Equilibria**, v. 247, p. 182-189, 2006.

VAN KERKVOORT, W. J.; NIEUWSTAD, A. J. J.; VAN DER WAARDEN, M. In: IV Congr. Intern. Chauffage Ind, 1962, Paris.

VICENTE, Luis; SOTO, César; PACHECO-SÁNCHEZ, Horacio; HERNÁNDEZ-TRUJILLO, Jesús; MARTINEZ-MAGADÁN, José Manuel. Application of molecular simulation to calculate miscibility of a model asphaltene molecule. **Fluid Phase Equilibria**, v. 239, p. 100-106, 2006.

WIEHE, Irwin A.; LIANG, K. S. Asphaltene, resins, and other petroleum macromolecules. **Fluid Phase Equilibria**, v. 117, p. 201-210, 1996.

WIEHE, Irwin A.; KENNEDY, Raymond J. The Oil Compatibility Model and Crude Oil Incompatibility. **Energy & Fuels**, v. 14, p. 56-59, 2000 a.

WIEHE, Irwin A.; KENNEDY, Raymond J. Application of the oil compatibility model to refinery streams. **Energy & Fuels**, v. 14, p. 60-63, 2000 b.

WONG, Gary K.; YEN, The Fu. An electron spin resonance probe method for the understanding of petroleum asphaltene macrostructure. **Journal of Petroleum Science & Engineering**, v. 28, p. 55-64, 2000.

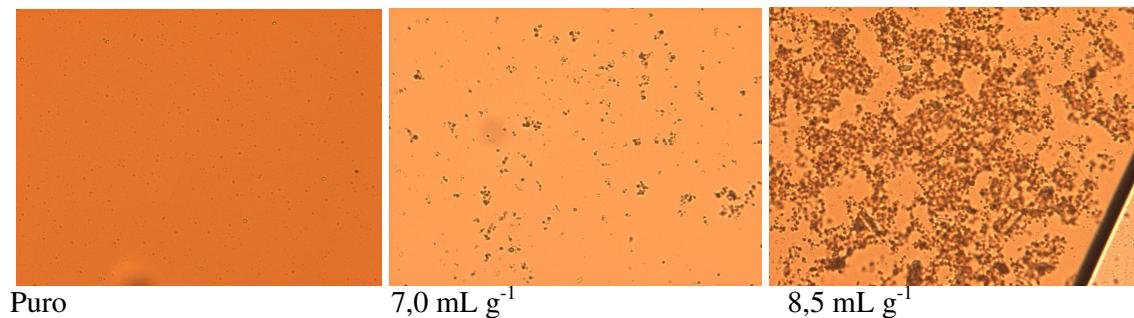
ZILIO, Evaldo López; SANTOS, Maria de Fátima Pereira; CAMACHO, Cristina Fourquet Bandeira. Estudo do modelo de compatibilidade em petróleos brasileiros. **Bol. Téc. Petrobras**, v. 46, n. 3-4, p. 247-255, jul./dez. 2003.

ZILIO, Evaldo López; SANTOS, Maria de Fátima Pereira; RAMOS, Antonio Carlos da Silva; ROLEMBERG, Marlus Pinheiro. Comparação entre parâmetros de estabilidade de petróleos. In: RIO OIL & GAS EXPO AND CONFERENCE, 2006, [Rio de Janeiro].

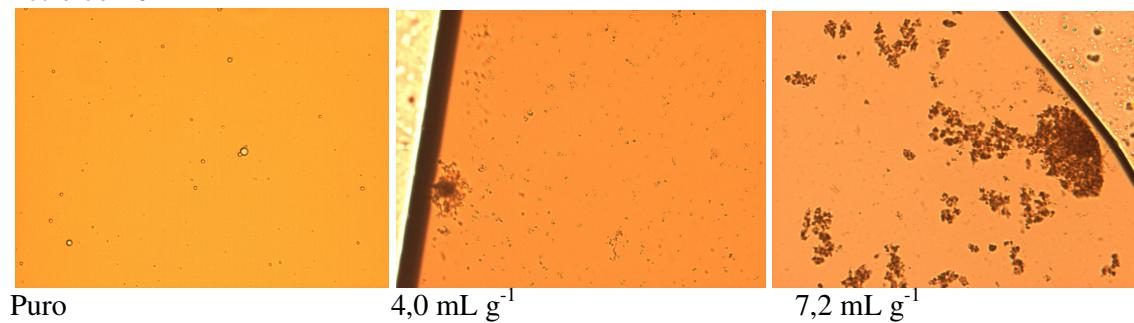
ANEXO I

Imagens digitalizadas dos petróleos P01-P32 antes do ponto de início de precipitação, neste ponto, nos casos em que a precipitação foi observada, e após o mesmo, em excesso de heptano. As imagens dos petróleos P01-P10 foram obtidas e apresentadas por Garreto (2005), com aumento de 200 vezes; as demais imagens foram geradas na mesma escala, exceto pelas pertinentes ao P20 e P28-P32, obtidas com aumento de 400 vezes.

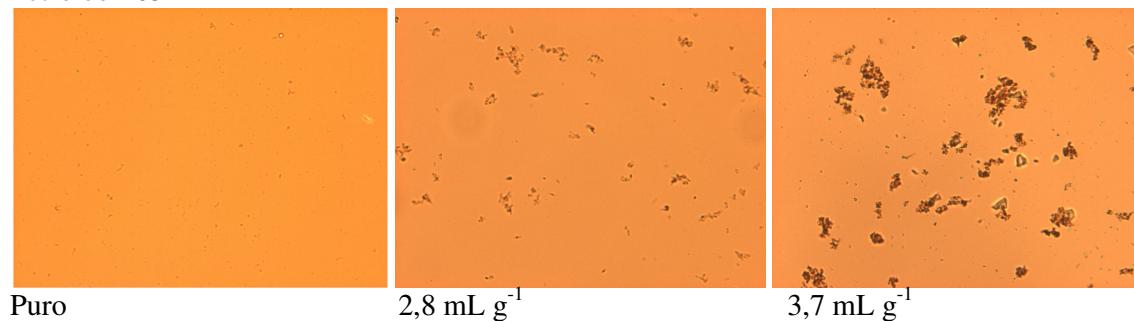
Petróleo P01



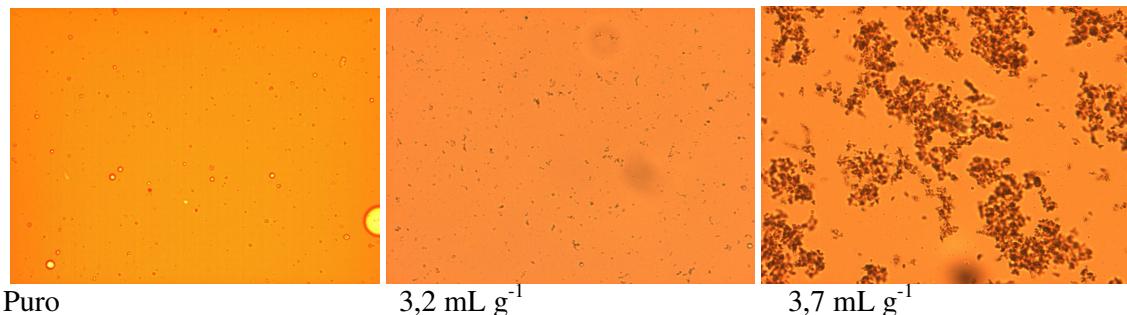
Petróleo P02



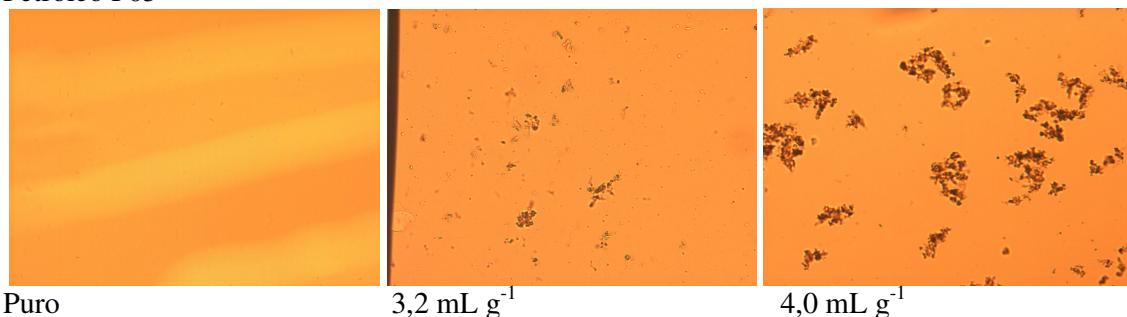
Petróleo P03



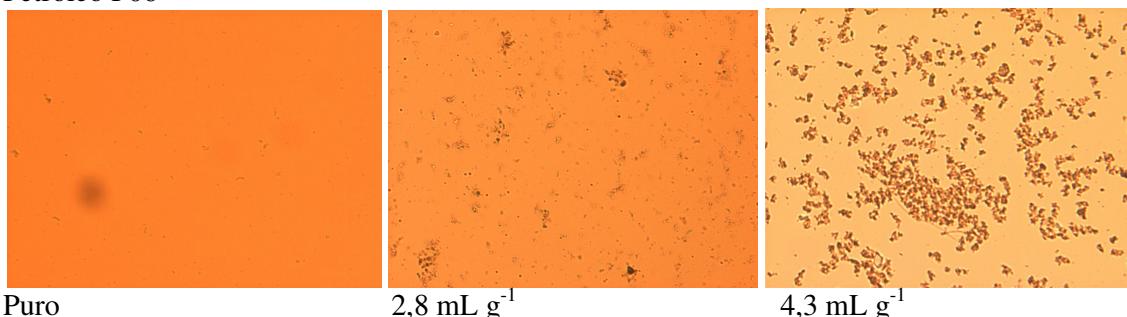
Petróleo P04



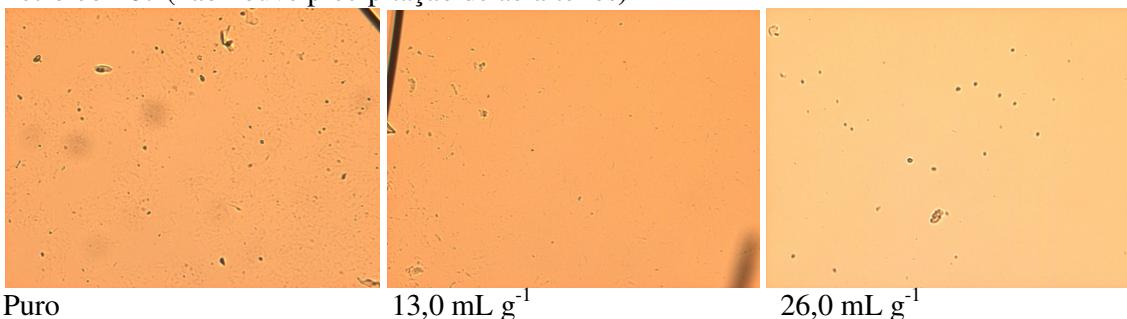
Petróleo P05



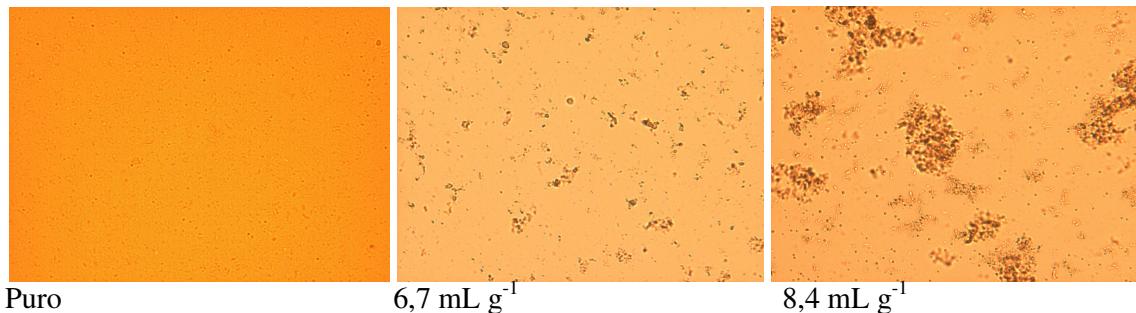
Petróleo P06



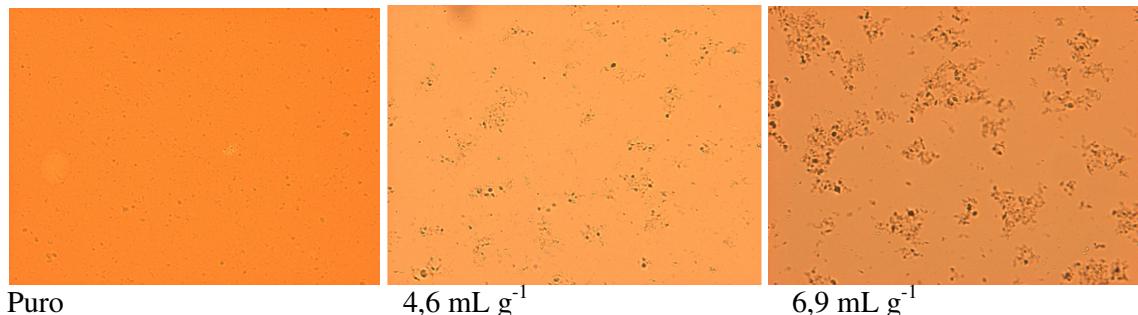
Petróleo P07 (não houve precipitação de asfaltenos)



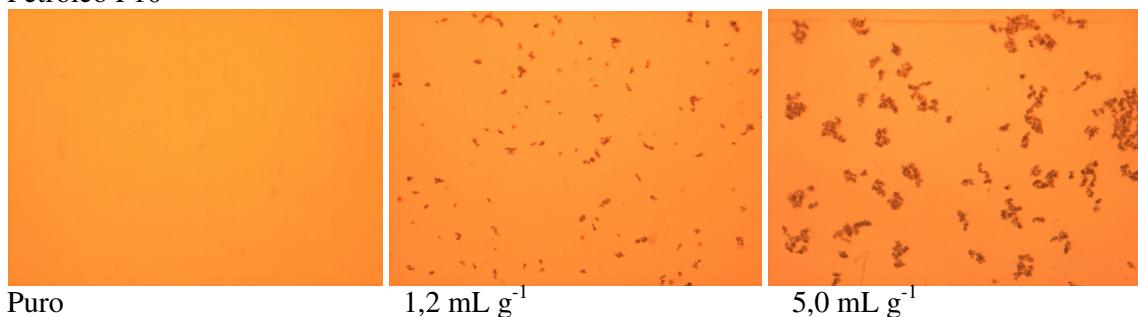
Petróleo P08



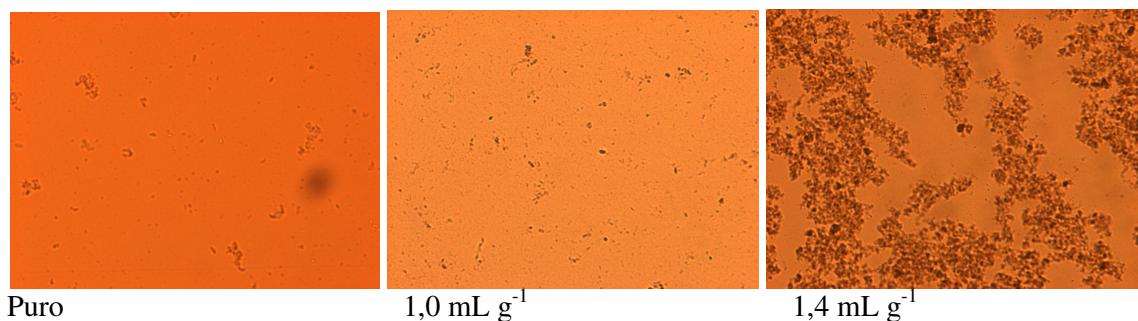
Petróleo P09



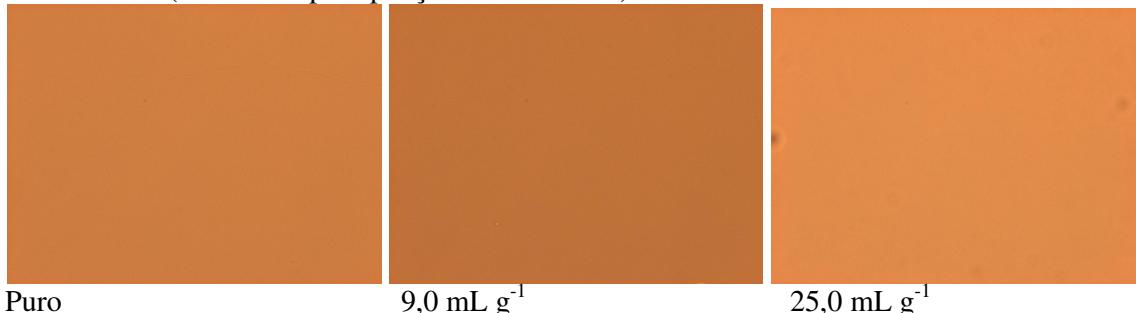
Petróleo P10



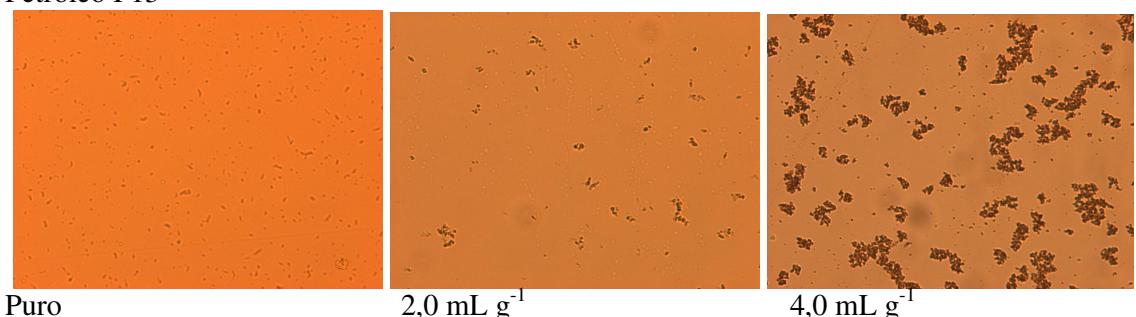
Petróleo P11



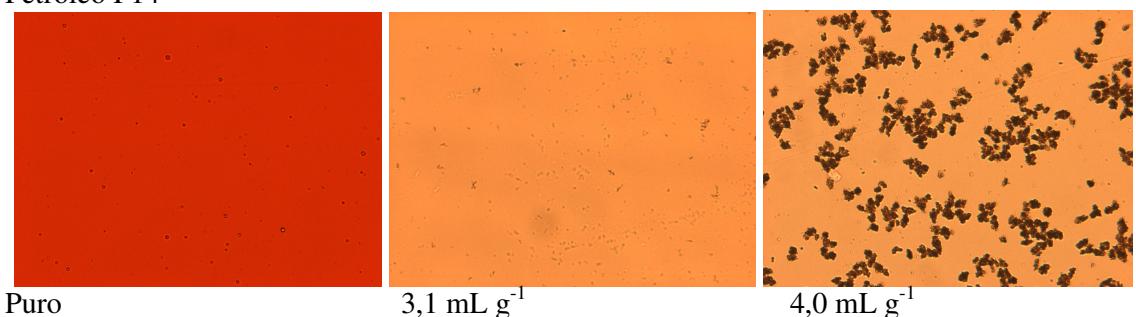
Petróleo P12 (não houve precipitação de asfaltenos)



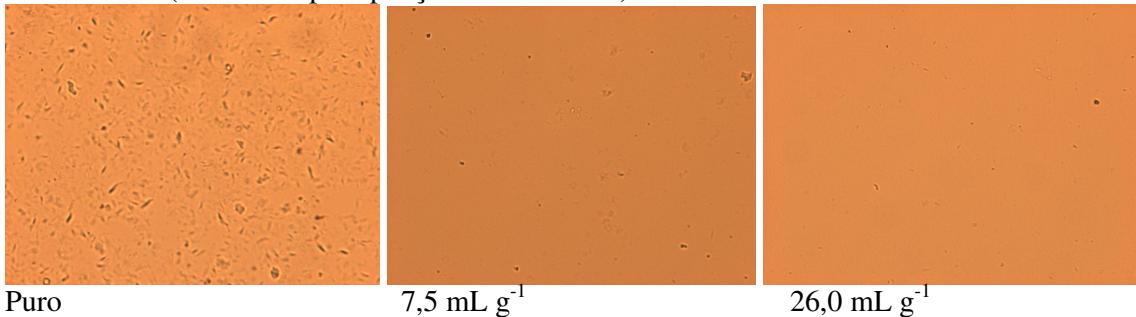
Petróleo P13



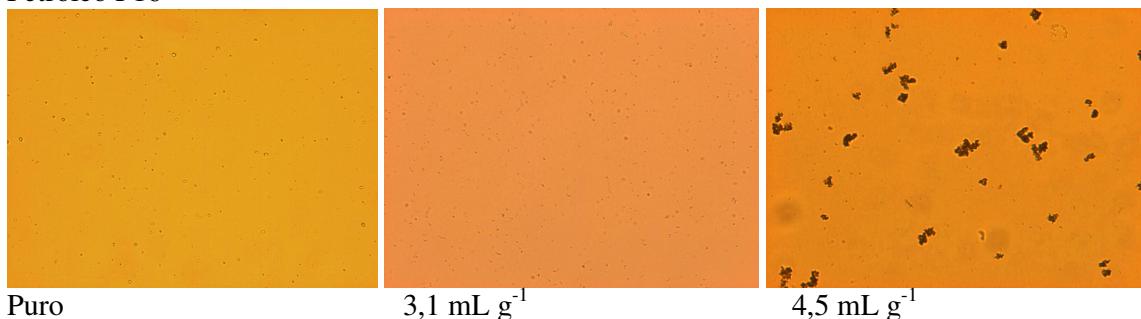
Petróleo P14



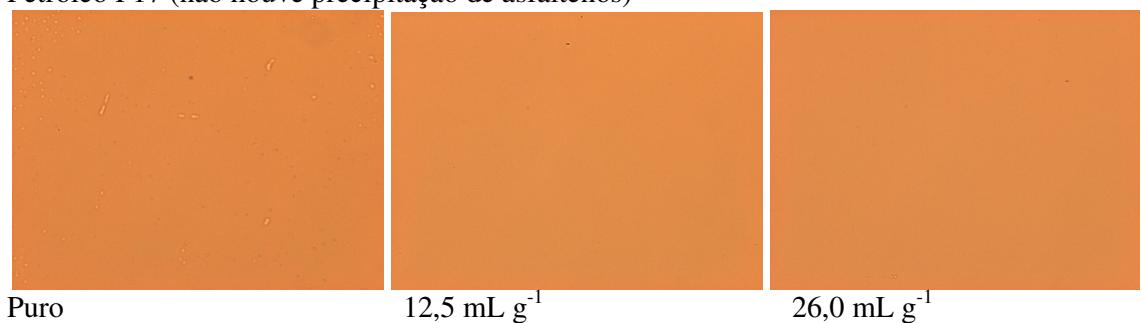
Petróleo P15 (não houve precipitação de asfaltenos)



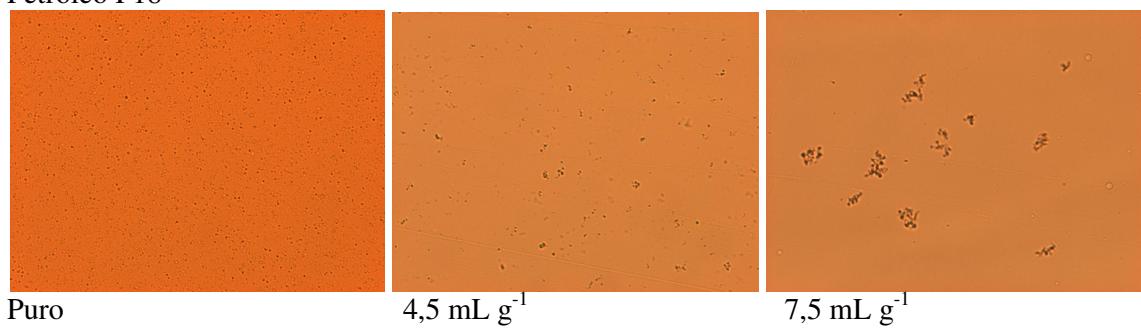
Petróleo P16



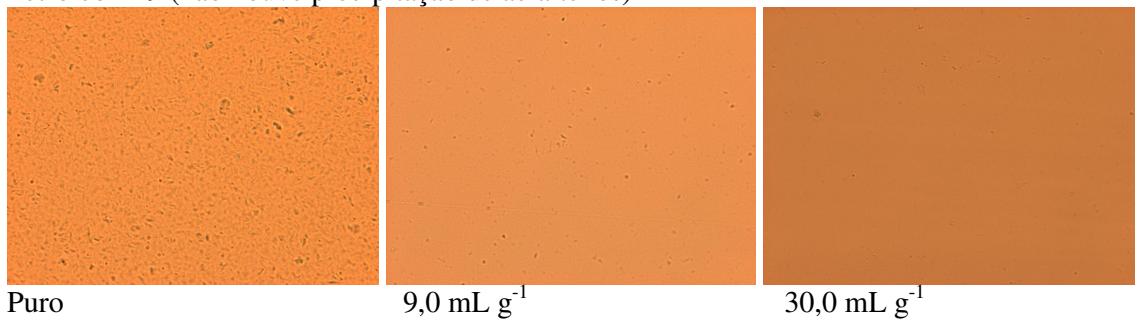
Petróleo P17 (não houve precipitação de asfaltenos)



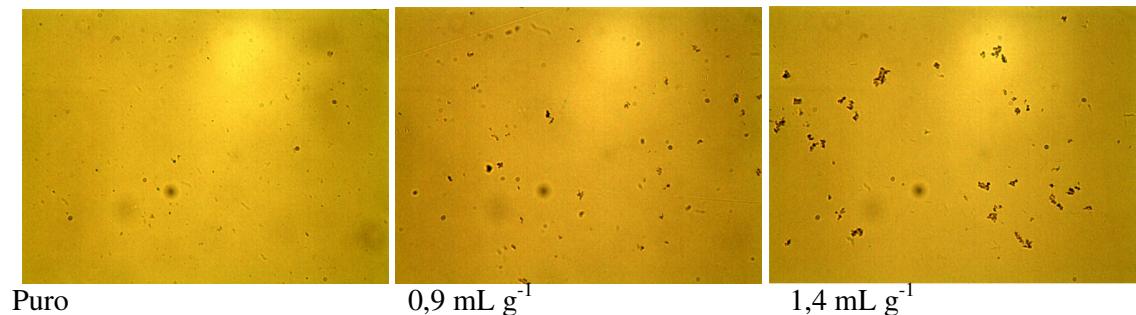
Petróleo P18



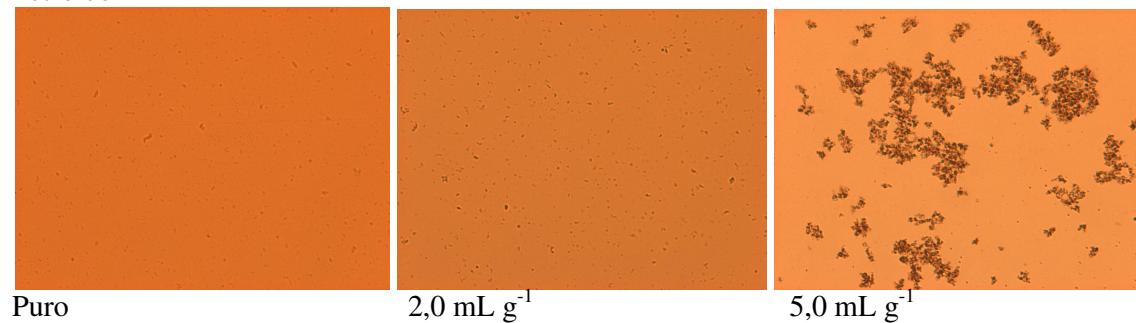
Petróleo P19 (não houve precipitação de asfaltenos)



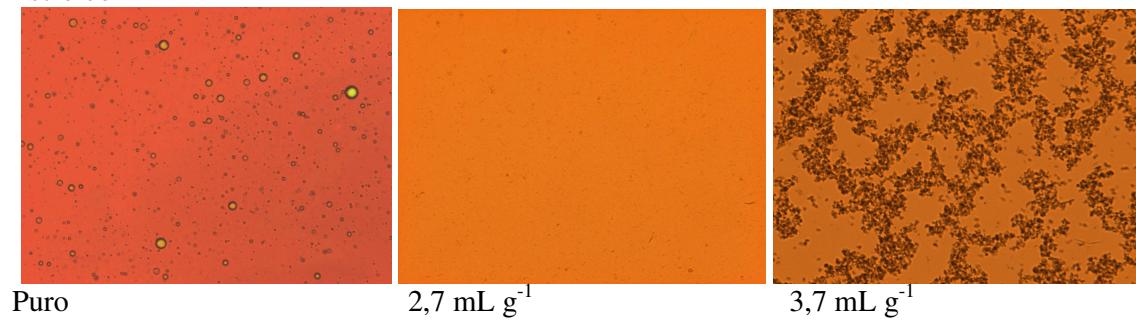
Petróleo P20



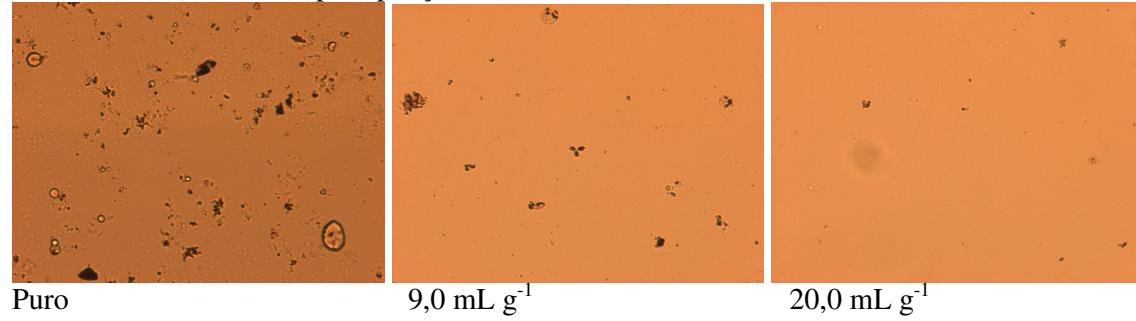
Petróleo P21



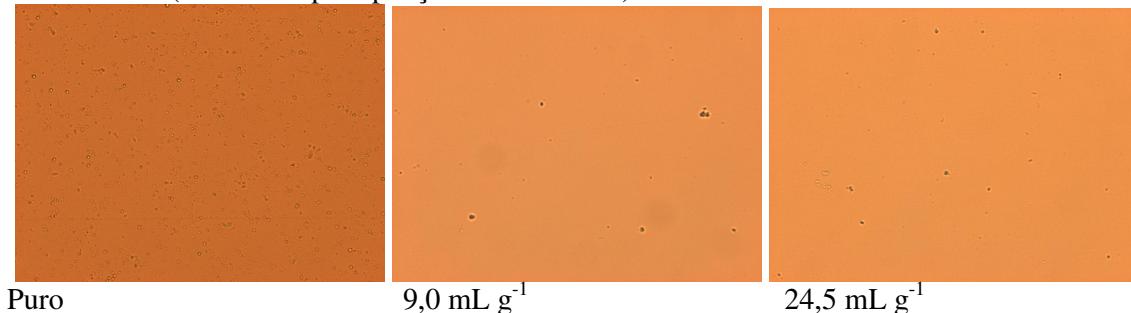
Petróleo P22



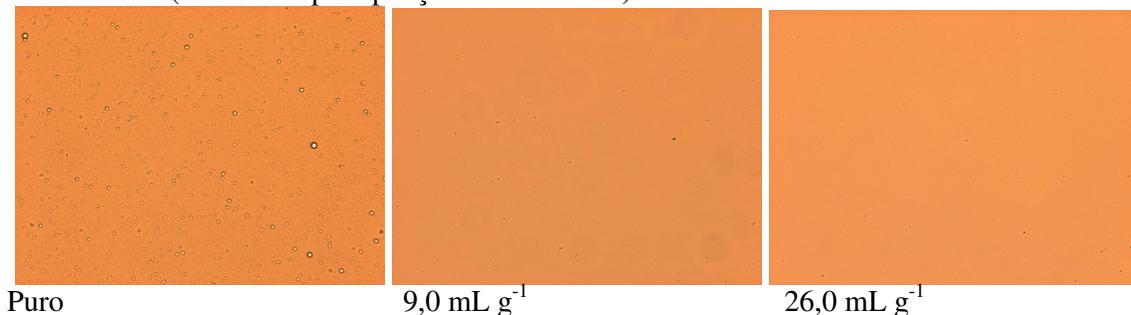
Petróleo P23 (não houve precipitação de asfaltenos)



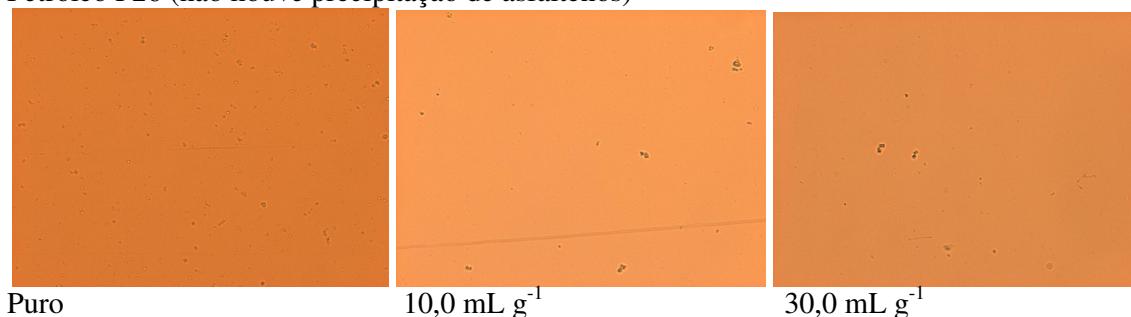
Petróleo P24 (não houve precipitação de asfaltenos)



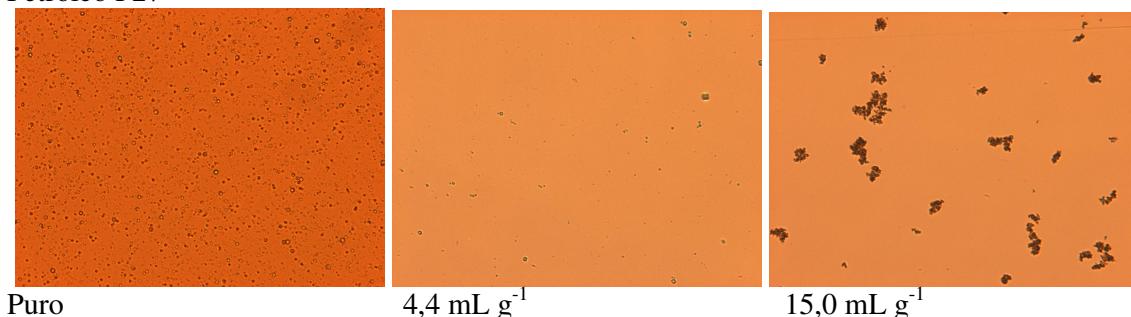
Petróleo P25 (não houve precipitação de asfaltenos)



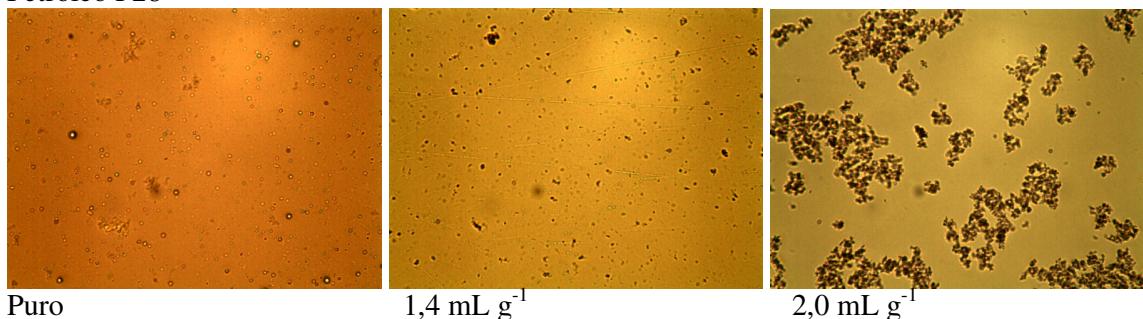
Petróleo P26 (não houve precipitação de asfaltenos)



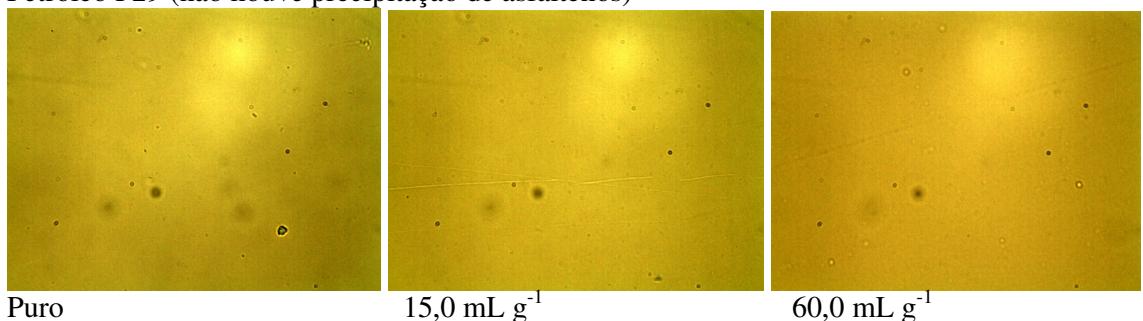
Petróleo P27



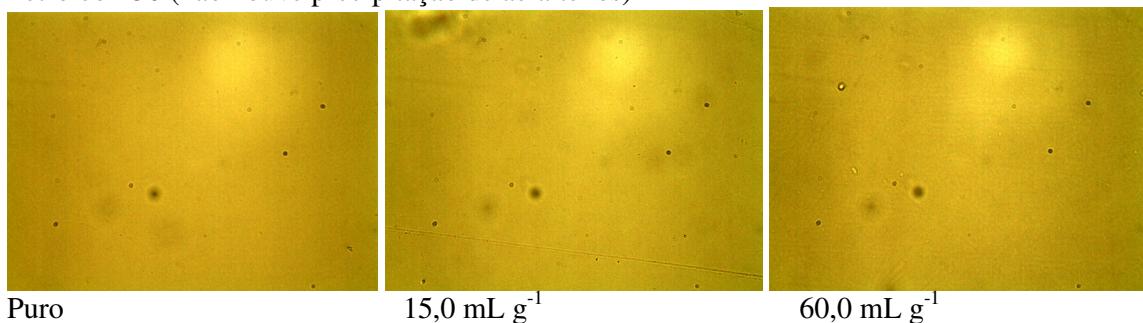
Petróleo P28



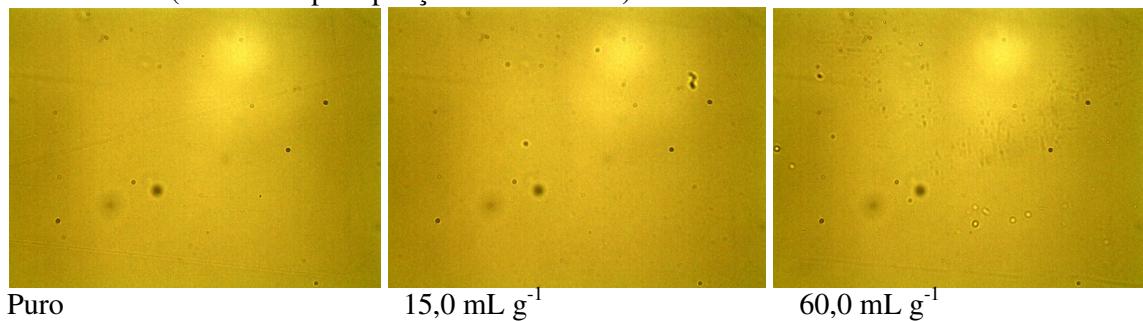
Petróleo P29 (não houve precipitação de asfaltenos)



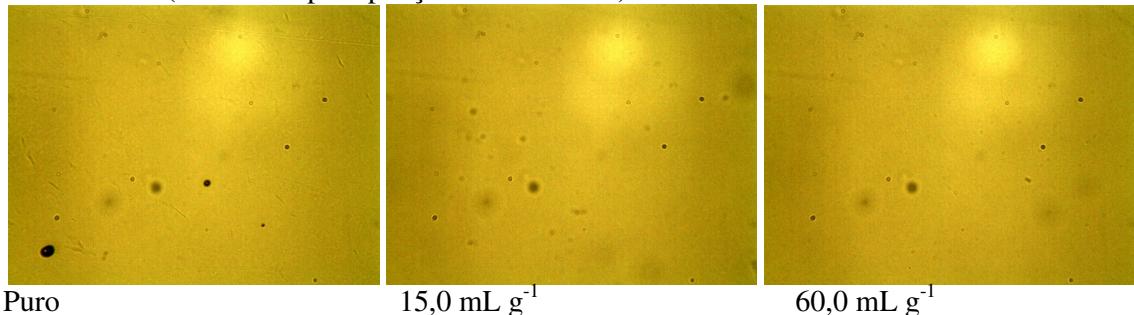
Petróleo P30 (não houve precipitação de asfaltenos)



Petróleo P31 (não houve precipitação de asfaltenos)



Petróleo P32 (não houve precipitação de asfaltenos)



ANEXO II

Resultado experimental qualitativo e quantitativo das análises das misturas entre dois petróleos que apresentaram incompatibilidade; Pet I: petróleo da mistura que possui maior peso específico e é pesado inicialmente; Pet II: petróleo de menor peso específico e que é adicionado gradualmente ao Pet I; Incompatibilidade: percentual em massa do Pet II presente no sistema no início da precipitação dos asfaltenos. Temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$.

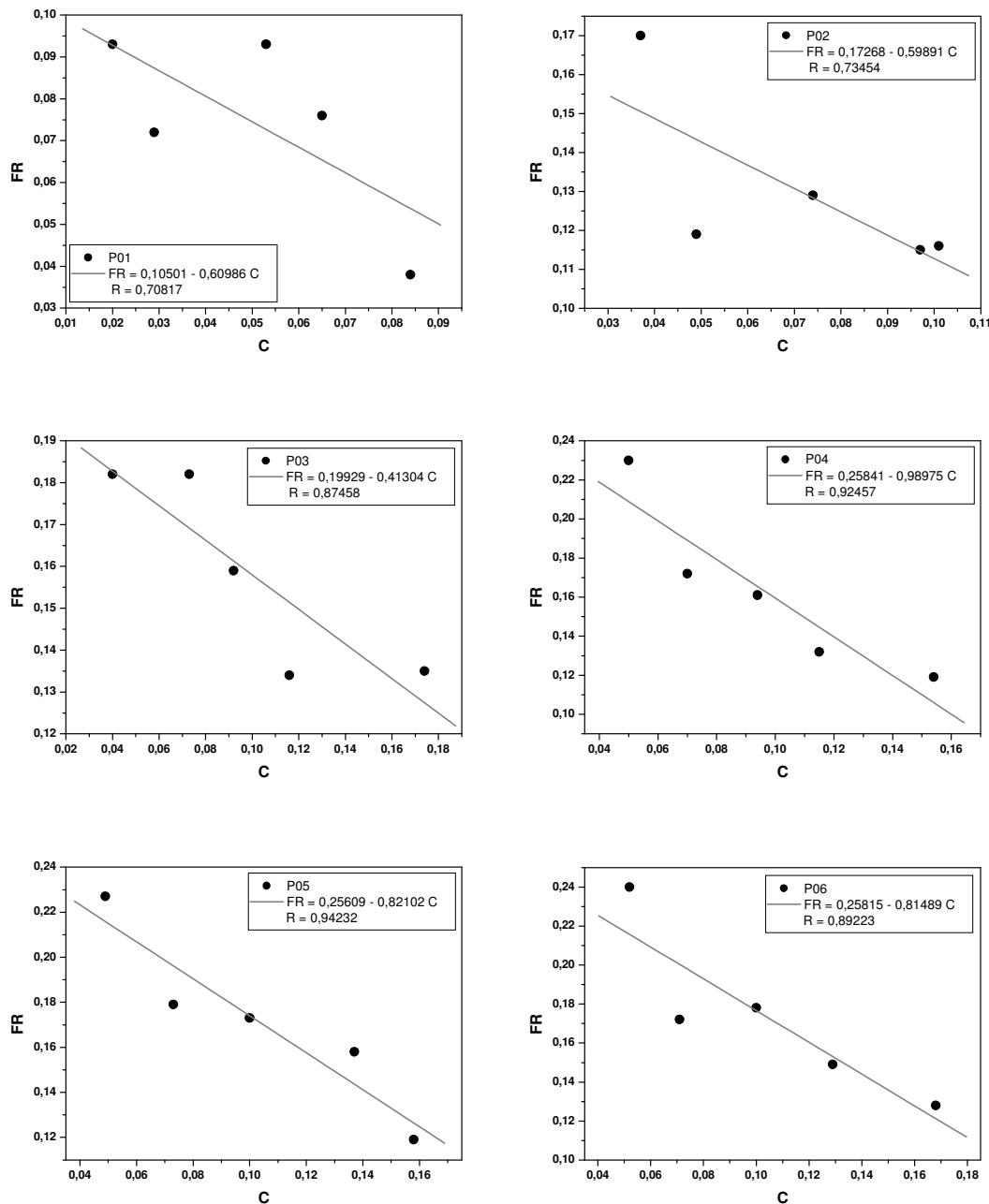
Binários		Resultado	Incompatibilidade
Pet I	Pet II	Experimental	(% em massa de II)
P03	P07	INCOMPATÍVEL	72
P03	P12	INCOMPATÍVEL	84
P04	P07	INCOMPATÍVEL	86
P04	P12	INCOMPATÍVEL	90
P04	P23	INCOMPATÍVEL	94
P04	P29	INCOMPATÍVEL	94
P05	P07	INCOMPATÍVEL	90
P05	P12	INCOMPATÍVEL	92
P05	P29	INCOMPATÍVEL	96
P06	P07	INCOMPATÍVEL	80
P06	P12	INCOMPATÍVEL	80
P07	P12	INCOMPATÍVEL	16
P10	P12	INCOMPATÍVEL	90
P11	P07	INCOMPATÍVEL	52
P11	P12	INCOMPATÍVEL	58
P11	P15	INCOMPATÍVEL	48
P11	P25	INCOMPATÍVEL	63
P11	P29	INCOMPATÍVEL	66
P13	P07	INCOMPATÍVEL	82
P13	P12	INCOMPATÍVEL	92
P13	P29	INCOMPATÍVEL	92
P14	P07	INCOMPATÍVEL	84

(Continuação) Resultado experimental qualitativo e quantitativo das análises das misturas entre dois petróleos que apresentaram incompatibilidade; Pet I: petróleo da mistura que possui maior peso específico e é pesado inicialmente; Pet II: petróleo de menor peso específico e que é adicionado gradualmente ao Pet I; Incompatibilidade: percentual em massa do Pet II presente no sistema no início da precipitação dos asfaltenos. Temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$.

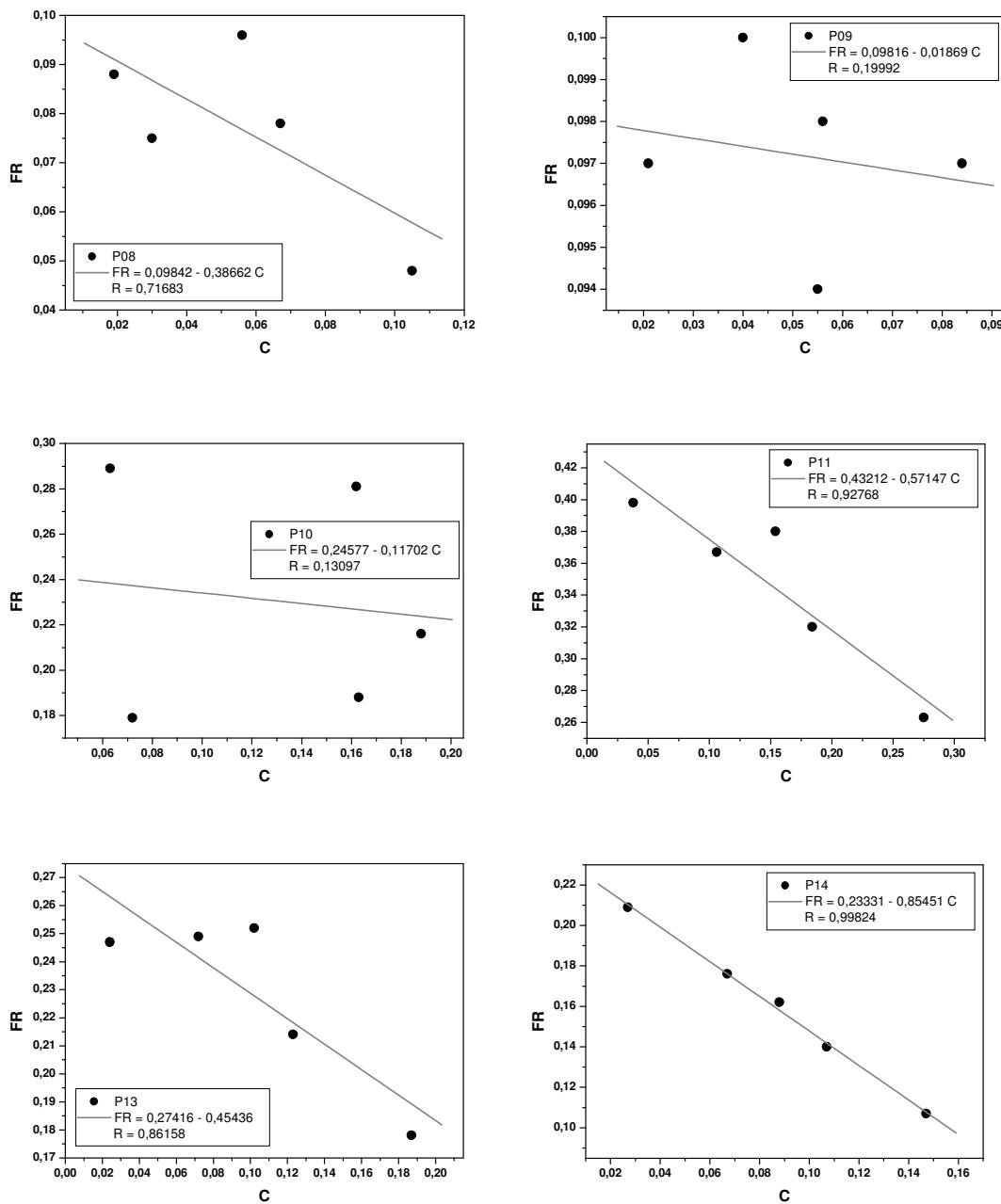
Binários		Resultado	Incompatibilidade
Pet I	Pet II	Experimental	(% em massa de II)
P14	P12	INCOMPATÍVEL	88
P14	P23	INCOMPATÍVEL	88
P14	P29	INCOMPATÍVEL	92
P16	P07	INCOMPATÍVEL	92
P16	P12	INCOMPATÍVEL	92
P18	P20	INCOMPATÍVEL	76
P21	P07	INCOMPATÍVEL	88
P21	P12	INCOMPATÍVEL	94
P21	P20	INCOMPATÍVEL	64
P22	P07	INCOMPATÍVEL	84
P22	P12	INCOMPATÍVEL	92
P22	P15	INCOMPATÍVEL	91
P22	P20	INCOMPATÍVEL	82
P22	P29	INCOMPATÍVEL	92
P28	P07	INCOMPATÍVEL	64
P28	P12	INCOMPATÍVEL	68
P28	P29	INCOMPATÍVEL	80

ANEXO III

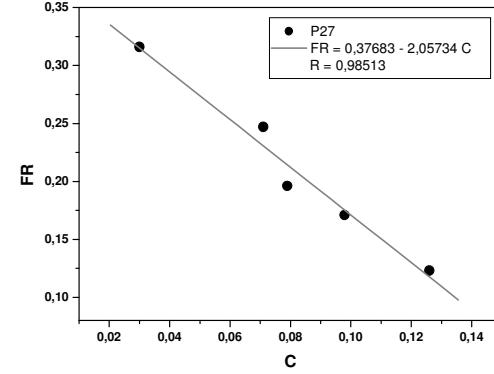
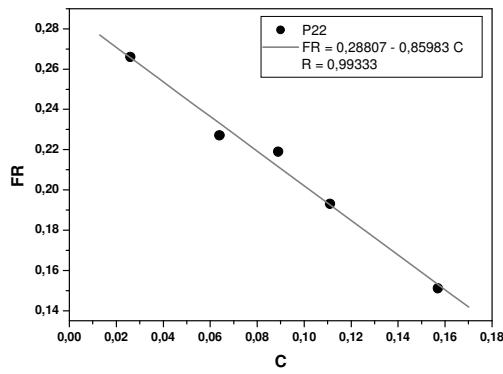
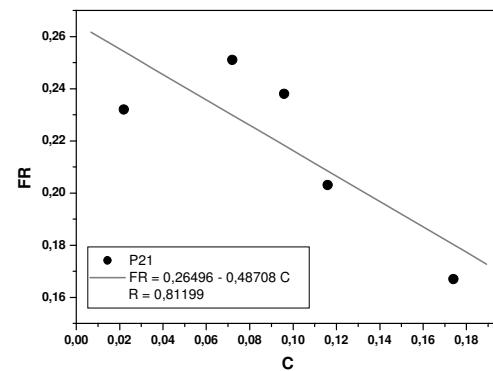
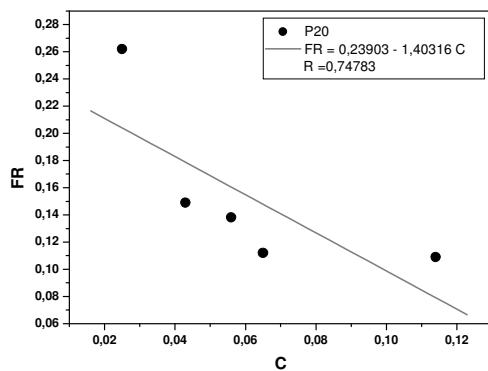
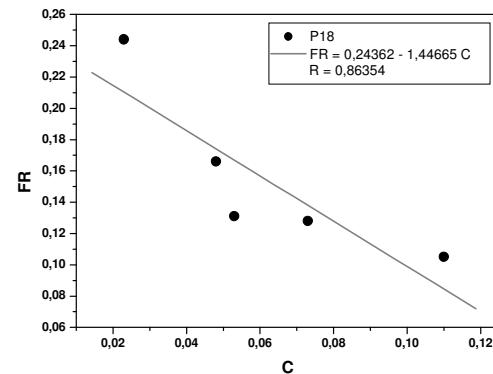
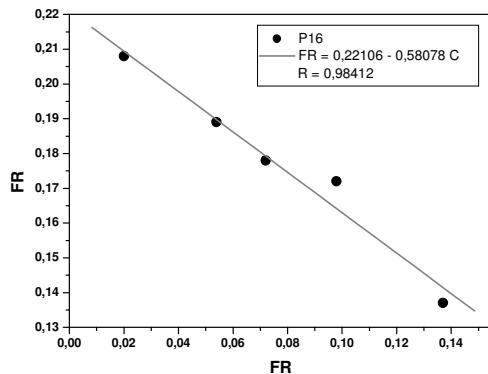
Gráficos do Parâmetro P (Parâmetro de Heithaus): Razão de Floculação (fração volumétrica de tolueno em relação ao volume total de tolueno e heptano) em função da Concentração dos Petróleos (fração mássica de petróleo em relação ao volume total de tolueno e heptano). Temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$.



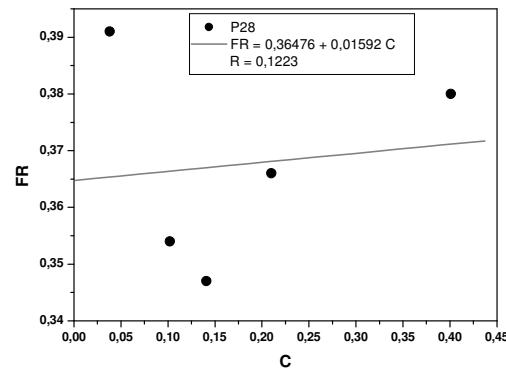
(Continuação) Gráficos do Parâmetro P (Parâmetro de Heithaus): Razão de Floculação (fração volumétrica de tolueno em relação ao volume total de tolueno e heptano) em função da Concentração dos Petróleos (fração mássica de petróleo em relação ao volume total de tolueno e heptano). Temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$.



(Continuação) Gráficos do Parâmetro P (Parâmetro de Heithaus): Razão de Floculação (fração volumétrica de tolueno em relação ao volume total de tolueno e heptano) em função da Concentração dos Petróleos (fração mássica de petróleo em relação ao volume total de tolueno e heptano). Temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$.

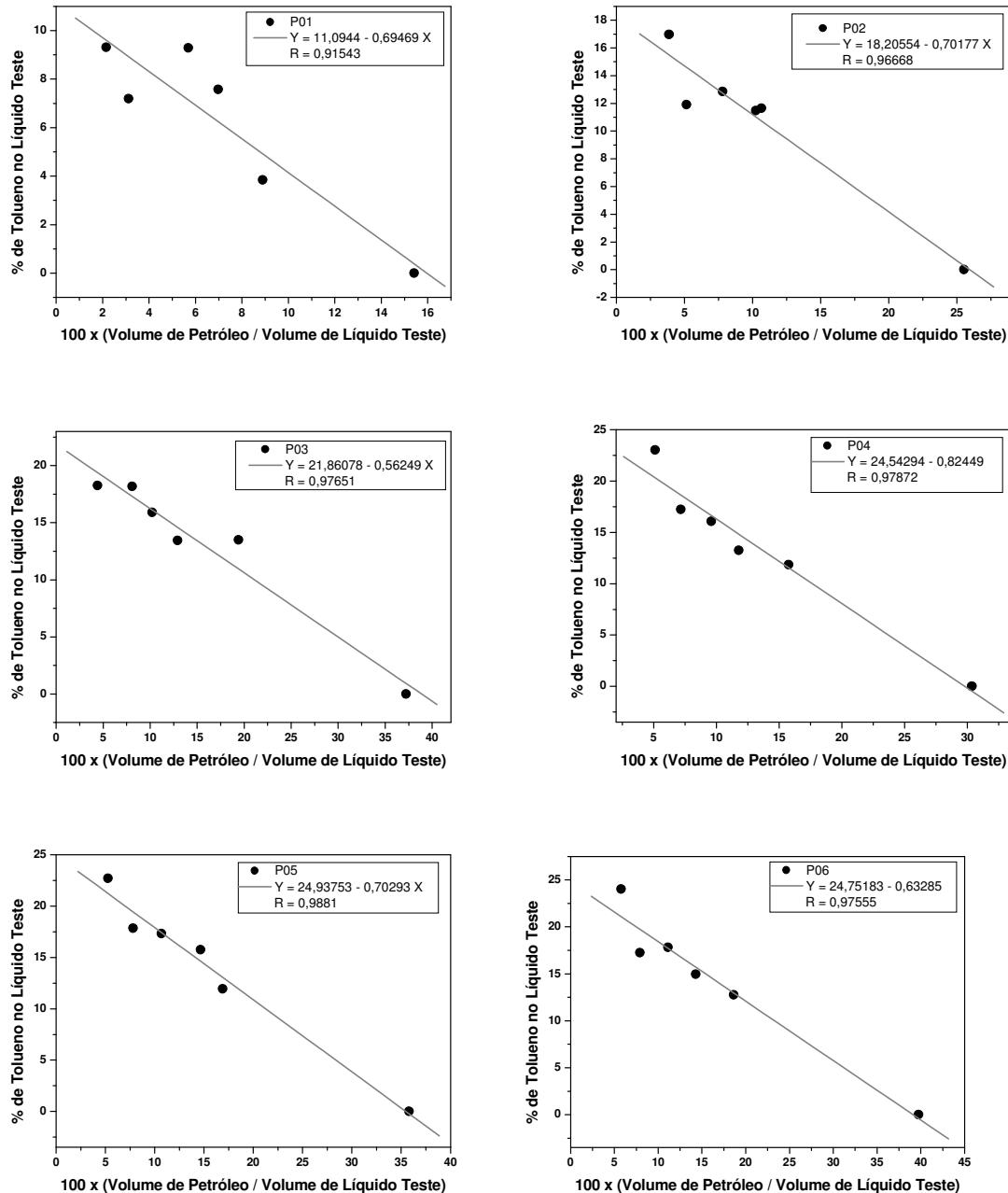


(Continuação) Gráficos do Parâmetro P (Parâmetro de Heithaus): Razão de Floculação (fração volumétrica de tolueno em relação ao volume total de tolueno e heptano) em função da Concentração dos Petróleos (fração mássica de petróleo em relação ao volume total de tolueno e heptano). Temperatura de $27 \pm 1^\circ\text{C}$.

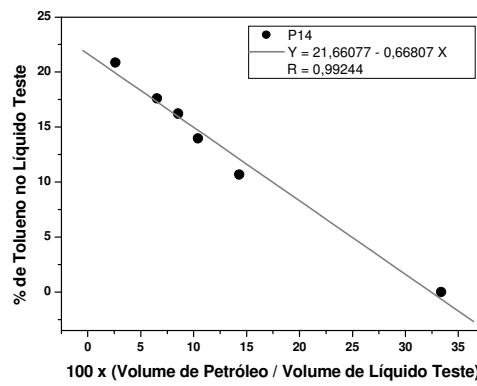
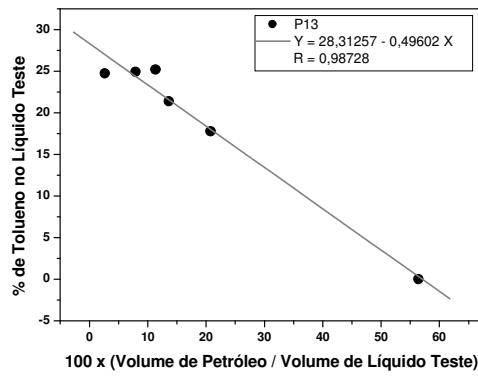
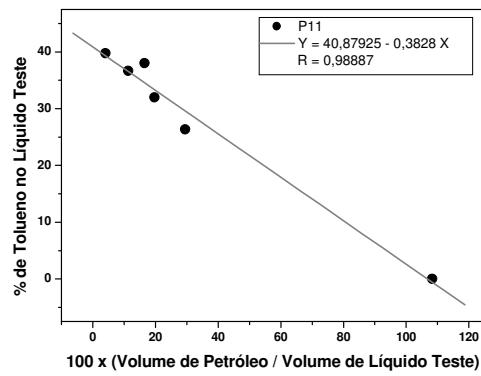
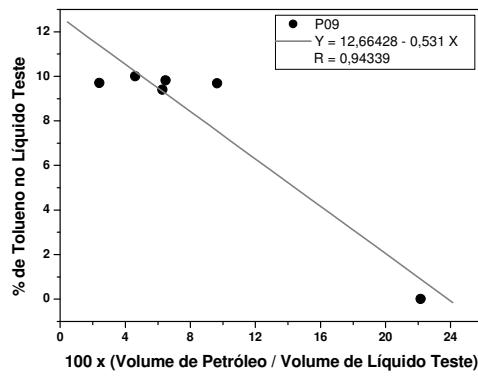
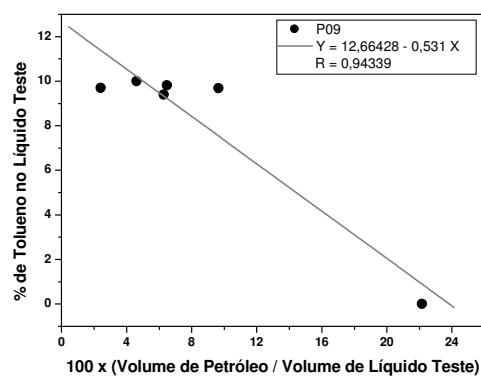
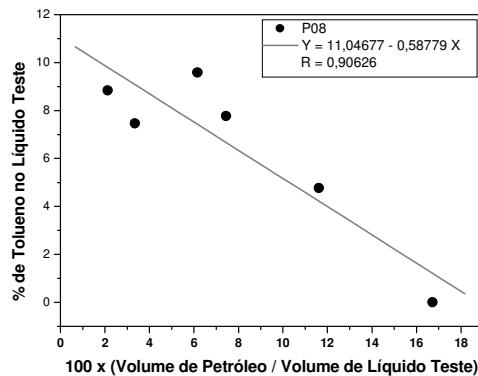


ANEXO IV

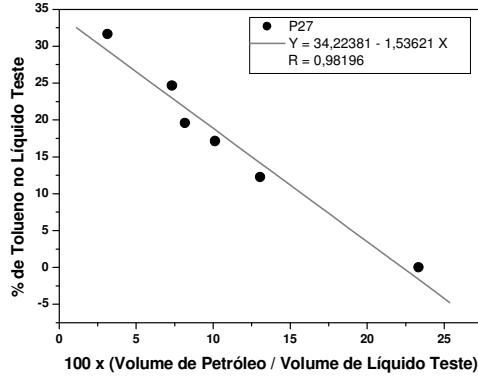
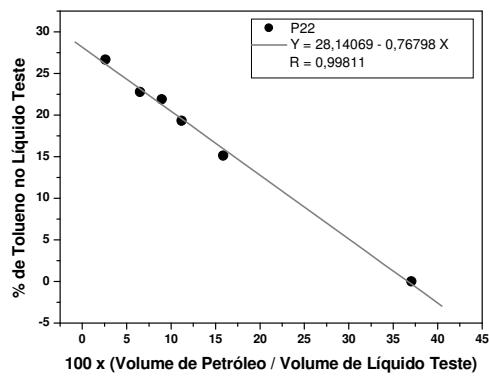
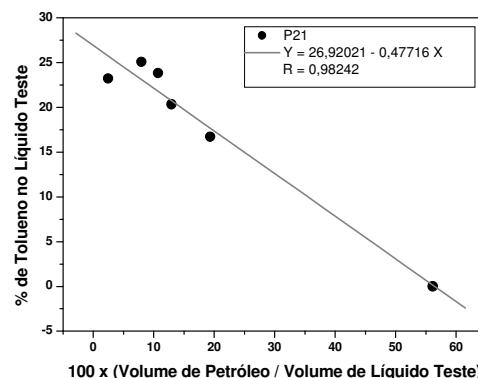
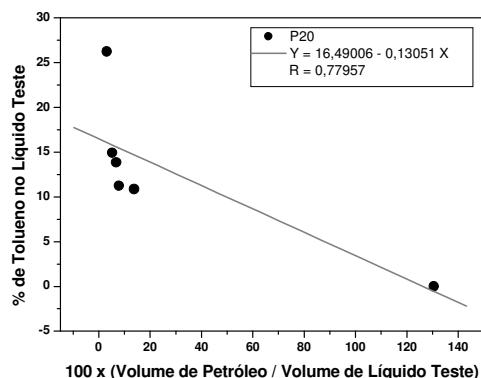
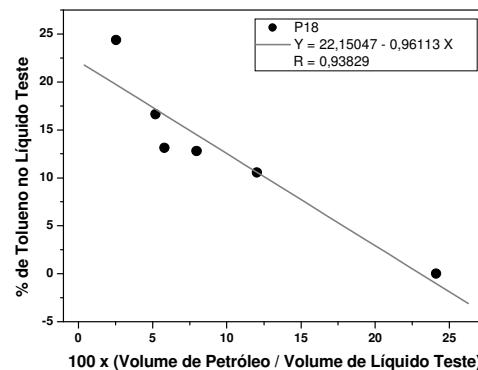
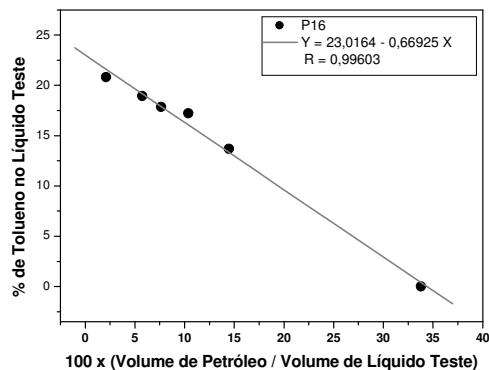
Gráficos do Modelo de Compatibilidade do Petróleo: Percentual de tolueno no Líquido Teste em função do percentual volumétrico do petróleo em relação ao Líquido Teste para todos os petróleos.



(Continuação) Gráficos do Modelo de Compatibilidade do Petróleo: Percentual de tolueno no Líquido Teste em função do percentual volumétrico do petróleo em relação ao Líquido Teste para todos os petróleos.



(Continuação) Gráficos do Modelo de Compatibilidade do Petróleo: Percentual de tolueno no Líquido Teste em função do percentual volumétrico do petróleo em relação ao Líquido Teste para todos os petróleos.



(Continuação) Gráficos do Modelo de Compatibilidade do Petróleo: Percentual de tolueno no Líquido Teste em função do percentual volumétrico do petróleo em relação ao Líquido Teste para todos os petróleos.

