UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

EXTRAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DE ASFALTENOS ORIUNDOS DE PETRÓLEOS MÉDIO, PESADO E EXTRAPESADO

Tese de Doutorado

Fernanda Barbosa da Silva

Rio de Janeiro
2013

EXTRAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DE ASFALTENOS ORIUNDOS DE PETRÓLEOS MÉDIO, PESADO E EXTRAPESADO

Fernanda Barbosa da Silva

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientadores: Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães, DSc
Peter Rudolf Seidl, PhD

Rio de Janeiro
Novembro de 2013

Silva, Fernanda Barbosa.
Extração, caracterização e estabilização de asfaltenos oriundos de petróleos médio, pesado e extrapesado / Fernanda Barbosa da Silva. – 2013.
xxii, 201f. : il. ; 30 cm.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Rio de Janeiro, 2013.

Orientadores: Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães e Peter Rudolf Seidl

1. Petróleos. 2. Extração Seletiva. 3. Asfaltenos. 4. Inibidores. I. Guimarães, Maria José de Oliveira. II. Seidl, Peter Rudolf. III. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. IV. Título.

EXTRAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DE ASFALTENOS ORIUNDOS DE PETRÓLEOS MÉDIO, PESADO E EXTRAPESADO

Fernanda Barbosa da Silva

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências (D. Sc.).

Data: 25 de novembro de 2013.

Aprovada por:

Prof[a] Ljubica Tasic, DSc
(IQ/UNICAMP)

Prof[a] Claudia Regina Elias Mansur, DSc
(IMA / UFRJ)

Prof[a] Rosane Aguiar da Silva San Gil, DSc
(IQ / UFRJ)

Prof[a] Leila Yone Reznik, DSc
(EQ / UFRJ)

Prof[a] Carla Reis de Araújo, DSc
(EQ / UFRJ)

Orientada por:

Prof[a] Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães, DSc

Prof° Peter Rudolf Seidl, PhD

Dedico esta Tese de Doutorado aos meus pais que me proporcionaram a educação necessária e assim, possibilitaram a obtenção desta conquista, aos meus irmãos pelo apoio e incentivo e ao meu namorado Marcelo por toda atenção e paciência.

“Algo só é impossível até que alguém duvide e acabe provando o contrário”.

(Albert Einstein)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre presente em minha vida me proporcionando saúde e força para seguir com meus objetivos.

Aos meus pais, irmãos e meu sobrinho Artur que são meus principais incentivadores e o motivo pelo qual busco ser uma pessoa melhor, de quem possam sempre se orgulhar. Ao meu namorado Marcelo por todo amor, carinho e compreensão.

Aos professores Maria José Guimarães e Peter Seidl pela orientação, atenção, dedicação e pela oportunidade de realizar esta conquista, além de todas as contribuições durante este trabalho.

As amigas Rafaela e Josélia pela amizade, conversas, incentivo nos momentos de dificuldades e conselhos que muito ajudaram no meu amadurecimento durante esses quatro anos.

Aos alunos Camilla, Lucas, Yasmim e Alex por todo momento de descontração e, principalmente, ao Gabriel Bassani, Paula Fiorio, Felipe Paiva e Milena Moreno pela dedicação, seriedade e auxílio na realização deste trabalho.

Às amigas Natália Faria, Mariana D'Andrea, Luciana Torres, Maria Clara Telhado, Débora Barros, Ivy Lago, Carla Alencar, Iara Miranda e Isabela Pereira por todo carinho, incentivo, amizade e apoio.

A CAPES pela bolsa de pesquisa concedida.

Ao CENPES pelo fornecimento das amostras de Resíduo de Vácuo e ao Leonardo pela amostra do petróleo utilizada.

A empresa Nalco pelo auxílio financeiro no começo deste trabalho.

A professora Elizabete Fernandes Lucas por permitir o uso do equipamento de Infravermelho Próximo (NIR) e ao aluno Nelson Júnior pelo auxílio durante as análises.

Ao professor Osvaldo Carioca (UFC) por ter cedido as amostras de LCC.

Ao professor Arthur Menzel pela ajuda durante a etapa de destilação do LCC.

A professora Maria Elizabeth F. Garcia do PAM/COPPE/UFRJ por todo auxílio nas análises de Infravermelho, MEV e TG/DTG.

A professora Katia Zaccur (UFF) pela realização das análises de RMN de ^{1}H.

Ao Eduardo Miguez do IMA/UFRJ pela ajuda nas análises de RMN de ^{1}H das resinas de LCC.

Resumo da Tese de Doutorado apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.).

EXTRAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DE ASFALTENOS ORIUNDOS DE PETRÓLEOS MÉDIO, PESADO E EXTRAPESADO

Fernanda Barbosa da Silva

Novembro, 2013

Orientadores: Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães, D.Sc.
Peter Rudolf Seidl, Ph.D.

A exploração das reservas de petróleo de baixo grau API tem estimulado o interesse e o estudo das suas frações pesadas, entre as quais se destacam os asfaltenos. Mesmo em baixas concentrações, essas moléculas apresentam tendência a agregar e precipitar causando danos na indústria do petróleo. Particularmente no Brasil, esta questão merece destaque, visto que a maior parte das reservas de petróleo apresenta baixo grau API, necessitando de crescentes investimentos em tecnologias voltadas para o processamento. Um dos métodos mais eficazes para prevenir e remediar a precipitação de asfaltenos é o uso de inibidores, uma vez que esses são capazes de impedir ou retardar a agregação dessas moléculas, estabilizando-as. Esta Tese teve como objetivo estabelecer uma metodologia alternativa de extração de asfaltenos (EQ/NPx) e compará-la com o método padrão IP-143. Para a extração, foram utilizados dois tipos de Resíduos de Vácuo e um petróleo extrapesado nacionais. Os asfaltenos obtidos pelas diferentes técnicas foram caracterizados por Análise Elementar, RMN de ^{1}H, TG/DTG, MEV e FTIR. Foi também avaliada a eficiência de um inibidor de deposição de asfaltenos, sintetizado a partir de uma fonte renovável, o líquido da casca da castanha de caju. A eficiência de inibição e a interação inibidor-asfaltenos foram avaliadas e comparadas frente a de um inibidor comercial utilizando-se as técnicas de Infravermelho Próximo (NIR) e Condutividade, respectivamente. Os asfaltenos extraídos e caracterizados pelas diferentes técnicas apresentaram pequenas diferenças em composição e comportamento térmico semelhante. A técnica EQ/NPx apresenta vantagens em relação ao método padrão tais como: menor gasto energético, de tempo de extração e razão amostra:solvente, além de não fazer uso de solventes aromáticos. O novo inibidor sintetizado apresentou potencial para estabilização de moléculas asfaltênicas com desempenho comparável ou superior ao de um inibidor comercial.

Palavras-chave: petróleos, extração seletiva, asfaltenos, caracterização, inibidores.

Abstract of Doctoral Thesis presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for obtaining the degree of Doctor of Science (D.Sc.).

EXTRACTION, CHARACTERIZATION AND STABILIZATION OF ASPHALTENES FROM MEDIUM, HEAVY AND EXTRA-HEAVY OILS

Fernanda Barbosa da Silva

November, 2013

Advisors: Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães, D.Sc.
Peter Rudolf Seidl, Ph. D.

The exploration of petroleum reserves with a low API gravity has encouraged the interest and study of their heavy fractions, among which the asphaltenes stand out. Even at low concentrations, asphaltenes show a tendency to aggregate and precipitate causing damage to the petroleum industry. Particularly in Brazil, this issue deserves attention, since most of the petroleum reserves have a low API gravity, requiring increasing investment in processing technologies. One of the most effective methods of prevention and remediation of the precipitation of asphaltenes is the use of inhibitors, since they are able to prevent or delay the aggregation of these molecules, stabilizing them. This Thesis aimed at establishing an alternative method for extraction of asphaltenes (EQ/NPx) and its comparison with the standard IP -143 method. For extraction, two types of Brazilian Vacuum Residues and a extra heavy oil were used. The asphaltenes obtained by different techniques were characterized by ^{1}H NMR, TG/DTG, SEM and FTIR. The efficiency of an inhibitor of asphaltene deposition, synthesized from a renewable source, the Cashew Nut Shell Liquid (CNSL) was also evaluated. The efficiency of inhibition and the asphaltene-inhibitor interaction were evaluated and compared against a commercial inhibitor using Near Infrared (NIR) and conductivity techniques, respectively. Asphaltenes extracted and characterized by different techniques showed small differences in composition and similar thermal behavior. The EQ/NPx technique has advantages such as: lower energy, extraction time and sample:solvent ratio, when compared to the standard method and do not make use of aromatic solvents. The new inhibitor that was synthesized exhibited a potential for stabilizing asphaltenic molecules with a performance comparable or better than a commercial inhibitor.

Keywords: petroleum, selective extraction, asphaltenes, characterization, inhibitor.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo
ASTM	*American Society for Testing and Materials Standards*
API	*American Petroleum Institute*
CENPES	Centro de Pesquisas da Petrobras
CMC	Concentração Micelar Crítica
Da	Dalton
DAS	Desasfaltação a Solvente
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EQ/NPx	Metodologia de Extração Seletiva naftênico-parafínico
GLP	Gás Liquefeito do Petróleo
IN_3	Inibidor Comercial
IP	*Institute of Petroleum of London*
LAMPEV	Laboratório de Materias e Processos Verdes
LCC	Líquido da Casca da Castanha de Caju
MALDI	Ionização e desorção da matriz assistida por laser
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MS	Espectrometria de Massas
NIR	Espectroscopia no Infravermelho Próximo
NP_1	Extração de asfaltenos utilizando ciclohexano e n-pentano
NP_2	Extração de asfaltenos utilizando ciclohexano e n-heptano
RAT	Resíduo Atmosférico
RMN de ^1H	Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio - 1
RV	Resíduo de Vácuo
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
SEC	Cromatografia por exclusão de tamanho
TG/DTG	Termogravimetria/ Derivada da Termogravimetria
UV-Vis	Espectroscopia de Ultravioleta Visível
VPO	Osmometria de Pressão de Vapor
XRD	Difração de raios-x

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS ..... - 1 -
1.1 INTRODUÇÃO ..... - 1 -
1.2 OBJETIVOS ..... - 6 -
1.3 ESTRUTURAÇÃO DA TESE ..... - 7 -
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ..... - 8 -
2.1 PETRÓLEO ..... - 8 -
2.1.1 DEFINIÇÃO E ORIGEM ..... - 8 -
2.1.2 CONSTITUINTES DO PETRÓLEO ..... - 9 -
2.1.3 COMPOSIÇÃO DO PETRÓLEO ..... - 11 -
2.1.3.1 Hidrocarbonetos ..... - 13 -
2.1.3.2 Não Hidrocarbonetos (compostos orgânicos contendo heteroátomos) ..... - 13 -
2.1.4 CLASSIFICAÇÃO DO PETRÓLEO ..... - 16 -
2.1.5 PETRÓLEOS NÃO CONVENCIONAIS ..... - 18 -
2.1.5.1 Óleos Pesados a Extrapesados ..... - 18 -
2.1.5.2 Óleos de Grandes Profundidades ..... - 19 -
2.1.5.3 Óleos de Regiões Polares ..... - 19 -
2.2 ASFALTENOS ..... - 22 -
2.2.1 DEFINIÇÃO E CARACTERÍSTICAS DOS ASFALTENOS ..... - 22 -
2.2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ASFALTENOS ..... - 28 -
2.2.2.1 Análise Elementar ..... - 30 -
2.2.2.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) ..... - 31 -
2.2.2.3 Análise Termogravimétrica (TG/DTG) ..... - 33 -
2.2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ..... - 34 -
2.2.3 DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR DE ASFALTENOS ..... - 36 -
2.2.4 PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE ..... - 38 -
2.2.5 EXTRAÇÃO E OBTENÇÃO DE ASFALTENOS ..... - 41 -
2.2.6 AGREGAÇÃO DE ASFALTENOS ..... - 50 -
2.2.7 EVOLUÇÃO DOS MODELOS PARA ESTRUTURA MOLECULAR DOS COMPONENTES DO PETRÓLEO ..... - 51 -
2.2.7.1 Modelo de Pfeifer e Saal (1939) ..... - 51 -

2.2.7.2 Modelo YEN (1960) ..... - 52 -
2.2.7.3 Modelo YEN modificado ..... - 55 -
2.3 ESTABILIZAÇÃO DE ASFALTENOS ..... - 57 -
2.3.1 LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA DE CAJU – LCC ..... - 60 -
2.3.2 POLIMERIZAÇÃO DO LCC ..... - 63 -
2.3.2.1 Resinas Fenólicas ..... - 64 -
2.3.2.2. Mecanismos de Polimerização ..... - 64 -
2.3.3 CARDANOL ..... - 68 -
2.4 DETERMINAÇÃO DA ESTABILIZAÇÃO E PONTO DE PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS ..... - 70 -
2.4.1 POTENCIAL DE PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS ..... - 77 -
CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL ..... - 79 -
3.1 MATERIAIS E MÉTODOS ..... - 81 -
3.1.1 MATERIAIS UTILIZADOS ..... - 81 -
3.1.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS ..... - 82 -
3.1.3 ACONDICIONAMENTO DAS AMOSTRAS ..... - 84 -
3.2 METODOLOGIAS EMPREGADAS ..... - 84 -
3.2.1 EXTRAÇÃO DE ASFALTENOS ..... - 84 -
3.2.1.1 Método Alternativo - EQ/NPx ..... - 84 -
3.2.1.2 Método IP-143 ..... - 87 -
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ASFALTENOS ..... - 90 -
3.3.1 ANÁLISE ELEMENTAR ..... - 90 -
3.3.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO ..... - 91 -
3.3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA/DTG) ..... - 91 -
3.3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) ..... - 91 -
3.3.5 ANÁLISE DE INFRAVERMELHO ..... - 92 -
3.4 SÍNTESE DE RESINAS FENÓLICAS DO TIPO RESOL A PARTIR DO LCC ..... - 92 -
3.4.1 PURIFICAÇÃO DAS RESINAS ..... - 94 -
3.4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS ..... - 95 -
3.5 PREPARO DE FORMULAÇÕES CONTENDO RESINAS DE LCC ..... - 95 -
3.5.1 ENSAIO DE SOLUBILIDADE ..... - 95 -
3.5.2 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS ..... - 96 -
3.6 DETERMINAÇÃO DO INÍCIO DE PRECIPITAÇÃO ASFALTENOS ..... - 97 -

3.6.1 DETERMINAÇÃO DO INÍCIO DE PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR) ..... - 97 -
3.6.2 MONITORAMENTO DO COMPORTAMENTO DAS SOLUÇÕES DE ASFALTENOS POR CONDUTIVIDADE ELÉTRICA ..... - 98 -
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO ..... - 101 -
4.1 ANÁLISE DO TEOR DE ASFALTENOS ..... - 101 -
4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ASFALTENOS ..... - 103 -
4.2.1 ANÁLISE ELEMENTAR ..... - 103 -
4.2.2 ESPECTROMETRIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN de ^{1}H) ..... - 104 -
4.2.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO ..... - 108 -
4.2.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG) ..... - 113 -
4.2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) ..... - 116 -
4.3 SÍNTESE DAS RESINAS DE LCC ..... - 121 -
4.3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS ..... - 122 -
4.3.1.1 Espectroscopia de Infravermelho ..... - 122 -
4.3.1.2 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio ..... - 130 -
4.3.1.3 Análise Termogravimétrica TG/DTG ..... - 137 -
4.4. DESENVOLVIMENTO DE FORMULAÇÕES INIBIDORAS PARA ASFALTENOS ..... - 140 -
4.4.1 ENSAIO DE SOLUBILIDADE ..... - 140 -
4.4.1.1 Análise do Planejamento de Experimentos ..... - 141 -
4.5. AVALIAÇÃO ESTABILIDADE DE DISPERSÕES ASFALTENOS ..... - 150 -
4.5.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR) ..... - 151 -
4.5.2 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA ..... - 160 -
4.5.2.1 Influência da Concentração ..... - 161 -
4.5.2.2 Influência do Agente Precipitante ..... - 162 -
4.5.2.3 Influência do Inibidor na Condutividade de Asfaltenos ..... - 164 -
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES ..... - 169 -
CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS ..... - 172 -
CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... - 174 -
ANEXOS ..... - 195 -

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Deposição de asfaltenos em tubulação..... - 2 -
Figura 1.2: Local de depósito (a) Reservatórios de óleo (b) Refinarias ..... - 3 -
Figura 2.1: Esquema de separação das frações SARA do petróleo ..... - 12 -
Figura 2.2: Modelos estruturais típicos de moléculas de asfaltenos ..... - 24 -
Figura 2.3: (a) Estrutura representativa de uma molécula de asfaltenos segundo o modelo "Continental". (b) Estrutura representativa de uma molécula de asfaltenos segundo o modelo "Arquipélago". ..... - 25 -
Figura 2.4: Faixa do Parâmetro de Solubilidade de petróleos para solventes e não - solventes. ..... - 41 -
Figura 2.5: Característica molecular dos asfaltenos precipitados pela adição de alcanos ..... - 42 -
Figura 2.6: Separação de asfaltenos e resinas ..... - 43 -
Figura 2.7: Fotos de asfaltenos obtidos por (a) CO_2; (b) n-pentano ..... - 49 -
Figura 2.8: Principais Modos de Agregação de Asfaltenos. ..... - 50 -
Figura 2.9: Modelo do comportamento dos asfaltenos em solução. ..... - 52 -
Figura 2.10: Modelo Yen ..... - 53 -
Figura 2.11: Modelo YEN modificado para asfaltenos..... - 55 -
Figura 2.12: Estrutura molecular proposta para asfaltenos ..... - 56 -
Figura 2.13: Fórmula geral dos compostos anfifílicos ..... - 58 -
Figura 2.14: Estruturas químicas dos componentes do LCC ..... - 60 -
Figura 2.15: Processo de descarboxilação do ácido anacárdico..... - 62 -
Figura 2.16: Reações de polimerização do LCC ..... - 65 -
Figura 2.17: Catálise ácida e básica de fenóis ..... - 66 -
Figura 2.18: Condensação de fenóis..... - 67 -
Figura 2.19: Molécula de cinamaldeído..... - 67 -
Figura 2.20: Estrutura e composição do cardanol ..... - 68 -
Figura 2.21: Principais sítios ativos da molécula de cardanol ..... - 69 -
Figura 2.22: Início de floculação pela técnica de viscosimetria..... - 72 -
Figura 2.23: Microscopia Ótica de: (a) Petróleo puro – antes do início da floculação; (b) Asfaltenos após o início de precipitação nos petróleos ..... - 72 -

Figura 2.24: Curva típica de onset de precipitação de asfaltenos utilizando Espectroscopia de UV-Visível ..... - 74 -
Figura 2.25: Curva típica de onset de precipitação de asfaltenos utilizando Espectroscopia de Infravermelho Próximo - NIR..... - 74 -
Figura 3.1: Diagrama simplificado da metodologia empregada na Tese..... - 80 -
Figura 3.2: Extração de asfaltenos pelo método EQ/NPx ..... - 86 -
Figura 3.3: Esquema de obtenção de asfaltenos pelo Método IP – 143. .... - 87 -
Figura 3.4: Extração de asfaltenos pelo método IP-143..... - 89 -
Figura 3.5: Amostras de asfaltenos metalizadas com ouro ..... - 92 -
Figura 3.6: Aparelhagem para síntese das Resinas de LCC..... - 94 -
Figura 3.7: Sistema de titulação utilizando NIR..... - 98 -
Figura 3.8: Ensaio de Condutividade ..... - 99 -
Figura 4.1: Diferença nos teores de asfaltenos obtidos pelas duas metodologias. ..... - 102 -
Figura 4.2: Molécula representativa de asfaltenos com seus diferentes tipos de hidrogênios..... - 105 -
Figura 4.3: Percentuais dos Diferentes Hidrogênios para asfaltenos AA .. - 105 -
Figura 4.4: Percentuais dos Diferentes Hidrogênios para asfaltenos AB .. - 106 -
Figura 4.5: Percentuais dos Diferentes Hidrogênios para asfaltenos AC .. - 106 -
Figura 4.6: Espectros de Infravermelho dos Asfaltenos AA ..... - 109 -
Figura 4.7: Espectros de Infravermelho dos Asfaltenos AB ..... - 110 -
Figura 4.8: Espectros de Infravermelho dos Asfaltenos AC ..... - 110 -
Figura 4.9: Curvas termogravimétricas asfaltenos AA, técnica IP-143..... - 113 -
Figura 4.10: Curvas termogravimétricas asfaltenos AA, técnica EQ/NP_1.. - 114 -
Figura 4.11: Curvas termogravimétricas asfaltenos AA, técnica EQ/NP_2.. - 114 -
Figura 4.12: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para os asfaltenos AA: a) IP-143 ampliada 100x a 1 mm e 2000x a 50um; b) NP_1 ampliada 100x a 1 mm e 2000x a 50um; c) NP_2 ampliada 100x a 1 mm e 2000x a 50 um ..... - 117 -
Figura 4.13: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para os asfaltenos AB: (a) IP-143 ampliada 100x a 1mm e 2000x a 50um; (e) NP_1 ampliada 100x a 1mm e 2000x a 50um; (c) NP_2 ampliada 100x a 1 mm e 2000x a 50um..... - 119 -

Figura 4.14: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para os asfaltenos AC: (a) IP-143 ampliada 100x a 1 mm e 1800x a 50um; (b) NP_1 ampliada 100x a 1 mm e 2000x a 50um; (c) NP_2 ampliada 100x a 1 mm e 2000x a 50um..... - 120 -
Figura 4.15: Resinas Fenólicas de LCC. (a) R_1CN; (b) R_2CN; (c) R_3CN; (d) RFORCN; (e) RFOR ..... - 122 -
Figura 4.16: Estrutura de uma Resina Fenol-Formaldeído ..... - 123 -
Figura 4.17: Espectros de Infravermelho das Resinas R_1CN, R_2CN, R_3CN e LCC técnico..... - 123 -
Figura 4.18: Espectros de infravermelho das resinas R_1CN, R_2CN, R_3CN e de um inibidor comercial ..... - 126 -
Figura 4.19: Espectros de Infravermelho para as Resinas R_3CN, RFORCN e RFOR ..... - 127 -
Figura 4.20: Espectros de infravermelho para as resinas R_3CN, RFORCN, RFOR, inibidor comercial e cinamaldeído ..... - 129 -
Figura 4.21: Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, $CDCL_3$) do LCC ..... - 130 -
Figura 4.22: Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, $CDCL_3$) cinamaldeído ... - 131 -
Figura 4.23: Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, $CDCL_3$) para R_3CN ..... - 132 -
Figura 4.24: Possível estrutura de uma resina cardanol-formaldeído ..... - 134 -
Figura 4.25: Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, $CDCL_3$) para RFORCN . - 135 -
Figura 4.26: Curvas termogravimétricas da resina fenólica R_3CN ..... - 138 -
Figura 4.27: Curvas termogravimétricas da resina fenólica RFORCN ..... - 139 -
Figura 4.28: Teste visual de solubilidade referente a resina RFORCN ..... - 143 -
Figura 4.29: Teste visual de solubilidade referente a resina R_3CN ..... - 143 -
Figura 4.30: Teste visual de solubilidade referente aos Pontos Centrais .. - 143 -
Figura 4.31: Gráfico de Pareto para RFORCN..... - 145 -
Figura 4.32: Superfícies de contorno do planejamento experimental para RFORCN: a) Razão de solvente versus conc. de resina; b) Surfactante versus conc.resina; c) Surfactante versus Razão de Solventes. ..... - 146 -
Figura 4.33: Gráfico de Pareto para Resina R_3CN..... - 148 -
Figura 4.34: Superfícies de contorno do planejamento experimental para R3CN: a) Razão de solventes versus conc. de resina; b) Surfactante versus conc.resina; c) Surfactante versus Razão de Solventes. ..... - 149 -

Figura 4.35: Avaliação da precipitação por NIR dos asfaltenos AA extraídos por: (a) NP_1; (b) NP_2; (c) IP-143. ..... - 153 -

Figura 4.36: Avaliação da precipitação por NIR dos asfaltenos AB extraídos por: (a) NP_1; (b) NP_2; (c) IP-143. ..... - 156 -

Figura 4.37: Avaliação da precipitação por NIR dos asfaltenos AC extraídos por: (a) NP_1; (b) NP_2; (c) IP-143. ..... - 158 -

Figura 4.38: Variação da condutividade em função da concentração de asfaltenos AA. ..... - 162 -

Figura 4.39: Influência da adição de n-heptano em tolueno puro..... - 163 -

Figura 4.40: Variação da Condutividade de asfaltenos AA, do método IP-143, em função da concentração de n-heptano. ..... - 164 -

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Frações típicas do petróleo ..... - 10 -
Tabela 2.2: Análise elementar de um típico óleo cru (% em peso) ..... - 10 -
Tabela 2.3: Composição química de um petróleo típico ..... - 11 -
Tabela 2.4: Critérios para classificação do petróleo quanto grau API ..... - 17 -
Tabela 2.5: Características dos petróleos de Maya, Orinico e Athabasca ... - 20 -
Tabela 2.6: Propriedades de diferentes tipos de petróleos ..... - 22 -
Tabela 2.7: Resumo das técnicas de caracterização dos asfaltenos ..... - 29 -
Tabela 2.8: Regiões de deslocamento químico em RMN de ^{1}H e ^{13}C ..... - 32 -
Tabela 2.9: Métodos de determinação da massa molar de asfaltenos ..... - 37 -
Tabela 2.10: Massa molar de asfaltenos obtidas por diferentes técnicas .... - 38 -
Tabela 2.11: Composição dos elementos das frações de asfaltenos precipitadas por diferentes solventes ..... - 43 -
Tabela 2.12: Diferentes metodologias para extração de asfaltenos ..... - 45 -
Tabela 2.13: Evolução da Ciência dos Asfaltenos ..... - 54 -
Tabela 2.14: Especificações do LCC ..... - 61 -
Tabela 2.15: Composição química do LCC natural e Técnico ..... - 63 -
Tabela 2.16: Técnicas para avaliar a estabilidade dos asfaltenos ..... - 71 -
Tabela 2.17: Avaliação do *onset* de precipitação dos aditivos estudados ... - 75 -
Tabela 2.18: Efeito das resinas no *onset* dos asfaltenos em tolueno ..... - 76 -
Tabela 2.19: Classificação do potencial de deposição de asfaltenos de um petróleo ..... - 78 -
Tabela 3.1: Características das amostras RV- A, RV-B e P-C ..... - 82 -
Tabela 3.2: Teor obtido de asfaltenos segundo norma ASTM 6560-00 ..... - 89 -
Tabela 3.3: Codificação das amostras de asfaltenos estudadas ..... - 90 -
Tabela 3.4: Variação molar fenol/aldeído das resinas sintetizadas ..... - 93 -
Tabela 3.5: Solventes e Precipitantes utilizados na purificação das resinas- 94 -
Tabela 3.6: Matriz do Planejamento de Experimentos para Formulação do Inibidor ..... - 96 -
Tabela 4.1: Análise elementar das frações de asfaltenos AA, AB e AC .... - 103 -
Tabela 4.2: Deslocamentos químicos referentes analises de RMN de ^{1}H. - 104 -
Tabela 4.3: Bandas de Infravermelho para os asfaltenos AA, AB e AC .... - 111 -

Tabela 4.4: Dados Termogravimétricos de asfaltenos..... - 115 -
Tabela 4.5: Atribuições das principais grupamentos para as resinas sintetizadas e o LCC ..... - 124 -
Tabela 4.6: Comparação das principais atribuições dos espectros de Infravermelho ..... - 128 -
Tabela 4.7: Deslocamentos químicos de RMN de ^{1}H da resina R_3CN. ..... - 133 -
Tabela 4.8: Deslocamentos químicos de RMN de ^{1}H da resina RFORCN - 136 -
Tabela 4.9: Dados Termogravimétricos das resinas ..... - 138 -
Tabela 4.10: Matriz de Planejamento com os Resultados Obtidos para Resina RFORCN ..... - 142 -
Tabela 4.11: Matriz de Planejamento com os Resultados Obtidos para Resina R_3CN ..... - 142 -
Tabela 4.12: Tabela efeitos das variáveis e interações para RFORCN..... - 147 -
Tabela 4.13: Efeitos das variáveis e suas interações para R_3CN..... - 150 -
Tabela 4.14: Valores obtidos para *onset* dos asfaltenos AA, AB e AC por meio da técnica de Infravermelho Próximo. ..... - 159 -
Tabela 4.15: Comparação entre os resultados de *onset* de precipitação dos asfaltenos AB e os extraídos por Loureiro *et al* (2012) ..... - 160 -
Tabela 4.16: Variação da condutividade das frações de asfaltenos AA na presença dos inibidores I-R_3CN e I-N_3. ..... - 165 -
Tabela 4.17: Variação da condutividade das frações de asfaltenos AB na presença dos inibidores I-R_3CN e I-N_3. ..... - 166 -
Tabela 4.18: Variação da condutividade das frações de asfaltenos AC na presença dos inibidores I-R_3CN e I-N_3. ..... - 167 -
Tabela 4.19: Percentual de redução da condutividade..... - 168 -

Parte desta Tese foi publicada nos seguintes periódicos:

- SILVA, F. B.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; SEIDL, P. R.; GARCIA, M.E.F. Extraction and Characterization (Compositional and Thermal) of Asphaltenes from Brazilian Vacuum Residues. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas** – ABPG, volume 7, n° 3, p. 107-118, 2013.

- SILVA, F. B., GUIMARÃES, M.J.O.C., SEIDL, P.R., LEAL, K.Z. Extração Seletiva de Constituintes de Petróleos Pesados Brasileiros. **Revista Petro & Química**. Edição 327; p. 64-66, 2010.

Parte desta Tese foi apresentada nas seguintes reuniões científicas:

- SILVA, F. B.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; SEIDL, P. R. **Extração e Caracterização de Asfaltenos Oriundos de Óleos Não Convencionais**. 7º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - PDPETRO, Aracaju, 2013.

- SILVEIRA, C. P., SEIDL, P. R, TASIC L., SILVA, F.B.; GUIMARÃES, M. J. O. C. NMR analysis of asphaltenes extracted from field deposits. 18th **ISMAR** 2013/14th NMR Users Meeting, pp.98, Rio de Janeiro, 2013.

- SILVA, F. B.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; SEIDL, P. R; YEN, A.; ALLENSON, S.J. Inhibitor Specificity in Mitigation of Precipitation *onset* of Asphaltenes. **Petrophase**, França, 2013.

- SILVEIRA, C. P., TASIC L; SILVA, F.B; SEIDL, P. R.; GUIMARÃES, M.J.O.C.; LEAL, K.Z.; YEN, A.; ALLENSON, S.J. Fractionation of Field Deposit constituints by solvent mixtures. **Petrophase**, França, 2013.

- BRANCO, L.P.N; SILVA, F.B.; NASCIMENTO, R.C.; GUIMARÃES, M.J.O.C.; SEIDL, P. R. Optimization of an alternative method for extraction of asphaltenes. **Petrophase**, França, 2013.

- NAVARRO, L.C.; SEIDL, P.R.; SILVA, F.B.; GUIMARÃES, M.J.O.C,; TASIC, L.; LEAL, K.Z.; MENEZES, S.M.C. Fractionation of constituents of asphaltene residues. **Petrophase**, P-79, 2012.

- SILVA, F. B.; FIORIO, P.G.P.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; SEIDL, P. R. Análise de Asfaltenos Oriundos de Petróleos Não-Convencionais. **Rio Oil & Gas**, 2012.

- SILVA, F. B.; FIORIO, P.G.P.; SEIDL, P. R.; GUIMARÃES, M. J. O. C; LEAL, K.Z.; **Análise Estrutural de Diferentes Tipos de Asfaltenos utilizando RMN de ^{1}H**, AUREMN - XII Jornada Brasileira de Ressonância Magnética, 2012.

- 2º Encontro da Escola Brasileira de Química Verde. **Síntese e Caracterização de Bioresinas para aplicação como aditivos estabilizantes**, Rio de Janeiro, 2012.

- BARBOSA, L.S.N.S., SILVA, F.B., Guimarães, M.J.O.C., SEIDL, P.R. Extração e Caracterização de Asfaltenos de Resíduo Modelo de Petróleo para Simular Condições do Pré-Sal Brasileiro. **6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás -** PDPETRO, outubro, 2011.

- SEIDL, P. R., SILVA, F. B., GUIMARÃES, M.J.O. C, LEAL, K.Z. Analysis of Asphaltenes extracted from a Heavy Brazilian Crude Oil by Solvent Mixtures. 12th International Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling - **PETROPHASE**, London, 2011.

- SEIDL, P. R., SILVA, F. B., GUIMARÃES, M.J.O. C, LEAL, K.Z., MENEZES, S.M.C., YEN, A.T., ALLENSON, S., SILVEIRA, RODRIGUES, F. H. S., BUENO, M.I., C. P., TASIC, L. Fractionation of Field Deposit Constituents by Solvent Mixtures**.** 12th International

Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling - **PETROPHASE**, London, 2011.

- SILVA, F.B., MORENO, M.M., GUIMARÃES, M.J.O.C., SEIDL, P.R., Syntesis of Green Inhibitors for Asphaltene Deposition. **American Chemical Society (ACS)** - 241st National Meeting, 2011 (Aceito).

- SILVEIRA, C. P., SEIDL, P. R, SILVA, F.B., RODRIGUES, F. H. S., TASIC L., MENEZES, S.M.C., GUIMARÃES, M.J.O.C. Application of NMR Analysis to the study of Asphaltenes. 13 th Nuclear Magnetic Resonance Users Meeting – **AUREMN**, 2011, Angra dos Reis, RJ - Brasil.

- SILVA, F.B., FIORIO, P.G.P., SEIDL, P.R., GUIMARÃES, M.J.O.C., LEAL, K.Z. Comparative study of Brazilian Heavy Oil by Proton Nuclear Magnetic Resonance. 13 th Nuclear Magnetic Resonance Users Meeting - **AUREMN**, Angra dos Reis - RJ, 2011.

- SILVA, F.B., SEIDL, P.R., GUIMARÃES, M.J.O.C. **Analysis of asphaltenes from a heavy Brazilian crude oil by solvent mixtures.** Worshop Novos Petróleos, Novos Desafios. Escola de Química / UFRJ, 2011.

- SILVA, F. B., SILVA, F.C., GUIMARÃES, M.J.O.C., SEIDL. Deposição, Remoção e Inibição de Asfaltenos: Estudo de Prospecção Tecnológica. **Rio Oil & Gas Expo and Conference**, Rio de Janeiro, 2010.

- SILVA, F. B.; GUIMARÃES, M.J.O. C; SEIDL, P. R. Selective Extraction of Asphaltene from Brazilian Heavy Oils by Solvent Blends. 11th International Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling - **PETROPHASE**, New Jersey, 2010.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

O petróleo é uma importante fonte de energia não renovável, de origem fóssil, sendo matéria-prima da indústria petrolífera e petroquímica. A redução da disponibilidade de petróleo convencional (considerados leves, de baixa viscosidade e de densidades baixa e média) tende a aumentar a demanda por petróleos mais pesados, cujo processamento seja capaz de recuperar frações mais leves (STRAUSZ, 1999). A produção de petróleo em nível mundial compreende uma proporção cada vez maior de petróleos não convencionais (SEIDL *et al*, 2010).

Os petróleos não convencionais[1] são ricos em sistemas de anéis poliaromáticos contendo heteroátomos e, frequentemente, grupos ácidos e metais. Devido as suas propriedades composicionais, os requisitos tecnológicos para a produção e refino desses petróleos são bem rígidos (SANTOS, 2006).

A maior parte das reservas de petróleo nacional encontra-se em bacias *offshore*. As reservas brasileiras contam em sua maior parte por petróleos não convencionais e a Bacia de Campos, de onde são produzidos cerca de 80% do petróleo do país (PETROBRAS, 2012), é um exemplo desse tipo de reserva.

O grande desafio para a indústria de petróleo é refinar grandes quantidades de óleos pesados, presentes em abundância nas jazidas brasileiras, transformando-os em produtos mais leves e nobres. Dessa forma, novas tecnologias estão sendo continuamente testadas, em laboratório e em campo, com o objetivo de se aumentar o fator de recuperação dos campos, melhorar a economia de processos com vapor, minimizar a utilização de água e reduzir custos.

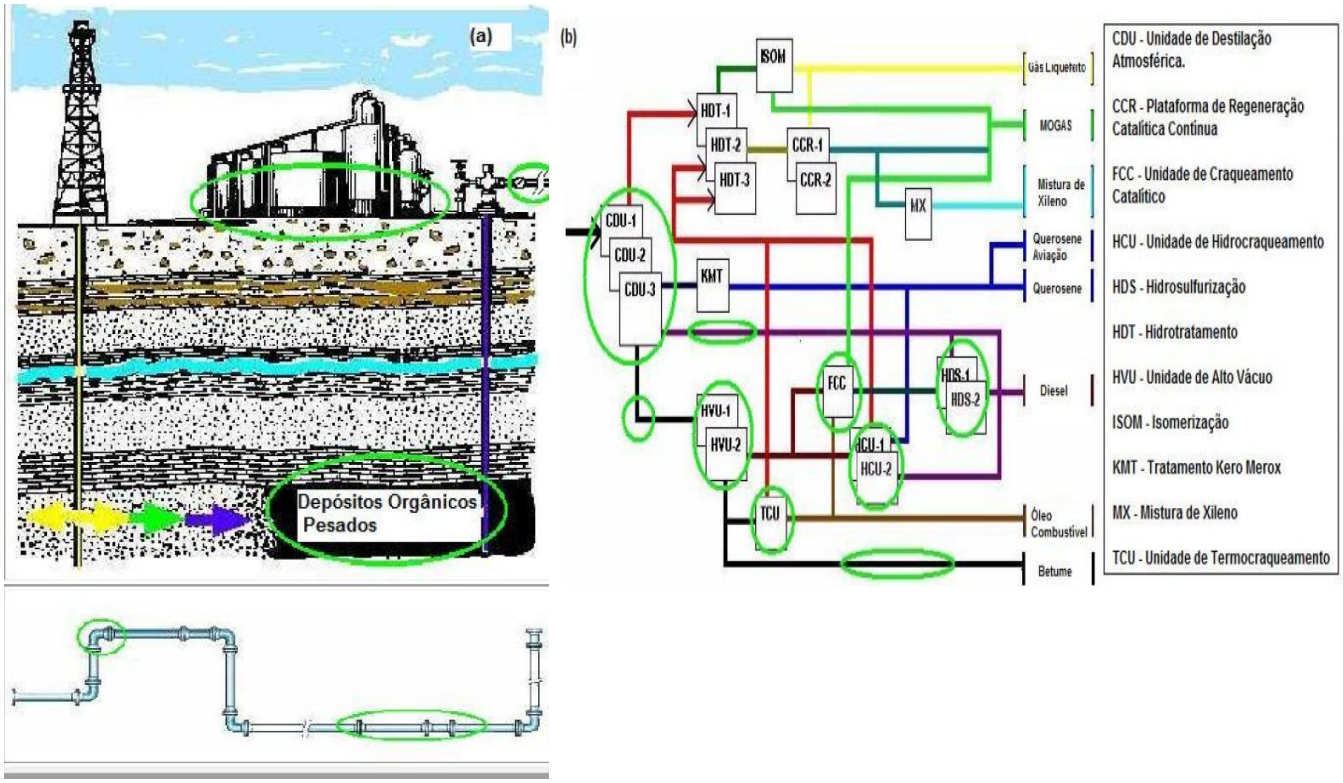
[1] Óleo proveniente de reservatórios de características incomuns, óleos pesados e extrapesados (mais pesados que a água), areias betuminosas, xisto. Alguns autores também incluem o óleo proveniente de águas profundas (200 m a 1000 m), de águas ultraprofundas (mais de 2000m) e do Ártico (MALAGUETA, 2009).

Um dos maiores problemas enfrentados pela indústria de petróleo é o surgimento de depósitos formados por compostos de alta massa molar presentes no óleo cru que vão gradativamente reduzindo a eficiência global do processo e diminuindo a vida útil no interior dos equipamentos. A exploração das reservas de petróleos pesados vem estimulando o interesse e o estudo das frações pesadas, dentre as quais se destacam os asfaltenos (CALEMA *et al*, 1995; YARRANTON *et al*, 2002).

Devido a sua forte tendência à associação, os asfaltenos são importantes agentes formadores de depósitos. Este processo de associação altera o comportamento de fluxo e as propriedades de equilíbrio de fases do fluido acarretando na precipitação desses asfaltenos. A deposição dos asfaltenos sobre a superfície dos poros no reservatório pode reduzir a permeabilidade da rocha e isolar o óleo em seu interior, comprometendo a recuperação e a eficácia dos métodos de recuperação do óleo.

Além disso, a precipitação de asfaltenos também representa um problema em outras etapas da indústria e transformação de petróleo, como por exemplo, na obstrução de tubulações ou deposição sobre o catalisador no processo de hidrocraqueamento de resíduos pesados do petróleo. Na Figura 1.1 tem-se casos nos quais verificou-se a deposição de asfaltenos em linhas de produção e na Figura 1.2 podem ser vistos os possíveis locais para ocorrência de depósitos.

Figura 1.1: Deposição de asfaltenos em tubulação (YEN, 2009; MULLINS, 2008).



(a) (b)

Figura 1.2: Local de depósito orgânico. (a) Reservatórios de óleo (b) Refinarias (MANSOORI, 2001).

Fatores como variação de pressão, temperatura e composição dos óleos gerados durante a extração do petróleo, os quais dependem da velocidade de escoamento dos fluidos no reservatório, da viscosidade do óleo, do tamanho de poros e composição da rocha, podem desestabilizar as moléculas do asfaltenos, ocasionando sua precipitação (MOREIRA, 1998).

Existem dois métodos de tratamento para deposição orgânica, um que utiliza ações corretivas e outro, ações preventivas. Alguns procedimentos são adotados com a intenção de remover ou prevenir a formação de depósitos de asfaltenos durante os processos de produção, transporte e refino de petróleo, dentre os quais se destacam a remoção mecânica, o uso de técnicas de ultrassom, lavagem por solventes, remoção por fluídos quentes ou vapor de água e, finalmente, por adição de inibidores e dispersantes. O tratamento por solventes é uma boa alternativa, porém a maioria dos solventes como tolueno, benzeno e hidrocarbonetos clorados são inflamáveis, cancerígenos, perigosos de se manipular, além de serem prejudiciais ao meio ambiente. Além disso,

muitas destas técnicas podem causar pausas durante a produção (LECHUGA, 2008; SILVA *et al*, 2010).

Na indústria do petróleo utilizam-se, frequentemente, tratamentos com solventes químicos, com *pigs*[2], raspagens e outros métodos de tratamentos mecânicos para a remoção dos depósitos formados. Entretanto, tais métodos não são facilmente adaptáveis a depósitos a grandes profundidades e, de maneira geral, são aplicados quando o problema real já existe, por isso são chamados de ações corretivas. O problema é crítico quando o volume produzido no poço é elevado, uma vez que as ações corretivas requerem paradas, muitas vezes por um longo período de tempo, o que acarreta importantes perdas de produção, afetando a lucratividade do poço.

Outros métodos, no entanto, previnem a formação dos depósitos, retardando ou impedindo sua formação, e são chamados de ações preventivas. Tais ações utilizam aditivos químicos que interferem na agregação dos asfaltenos, aumentando a sua estabilidade no petróleo.

Por definição, aditivos são produtos sintéticos, ou uma mistura destes, os quais são adicionados a produtos industriais, em pequenas proporções, com o objetivo de prover funcionalidade, desempenho e requisitos de qualidade. Basicamente, estes podem melhorar propriedades já existentes, suprimir as indesejáveis e introduzir novas propriedades.

A manutenção e/ou recuperação da produção de poços obstruídos por depósitos também consiste em uma importante resolução de garantia de escoamento. A garantia de escoamento tem se tornado um tópico fundamental para a definição e dimensionamento das instalações de produção em campos de produção de óleo e gás (ANDRADE, 2009).

A função dos inibidores de asfaltenos consiste em peptizar o asfaltenos de forma a mantê-los em solução, mas deve-se considerar que o desempenho dos inibidores está relacionado à composição do petróleo. O estudo de inibidores para deposição de asfaltenos e para misturas de asfaltenos ainda é limitado devido à complexidade dos agregados moleculares asfaltênicos.

Os inibidores comerciais empregados atualmente são compostos de

[2] *Pigs* - dispositivo que é inserido no duto e viaja livremente, dirigido pelo próprio fluxo (água, gás ou seu próprio fluído). A complexidade desse dispositivo varia de acordo com a função que ele irá exercer.

origem fóssil, e alguns não são biodegradáveis**.** Com o estabelecimento da Química Verde, tem havido uma crescente preocupação com o meio ambiente e a busca por desenvolver produtos e tecnologias mais limpas com o propósito de se alcançar sustentabilidade. Aliada a tal fato, ainda existe a escassez de pesquisas relevantes que utilizem fontes renováveis para produção de inibidores para estabilização de asfaltenos.

O líquido da casca da castanha de caju (LCC) configura-se como uma valiosa matéria prima de fonte renovável, de grande abundância na região Nordeste do Brasil que vem sendo utilizada na indústria desde o século passado para a produção de resinas e materiais poliméricos. Em função da natureza química de seus constituintes, rica em componentes fenólicos aquil substituídos, cujo anel aromático possui uma cadeia lateral passível de reações químicas, e apresentando características anfifílicas, o LCC mostra-se com grande potencial em integrar formulações de inibidores para estabilização de asfaltenos.

1.2 OBJETIVOS

No cenário atual da indústria de petróleo tem havido uma crescente necessidade de investimentos cada vez maiores na exploração das jazidas e no desenvolvimento de novas tecnologias que incluam estudos sobre extração, caracterização e principalmente estabilização das frações pesadas de petróleo.

Assim, os objetivos da presente Tese são:

OBJETIVO GERAL

O trabalho tem como objetivo geral estabelecer uma nova metodologia para extração de asfaltenos oriundos de petróleos médio, pesado e extrapesado.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Testar e comparar a eficiência de diferentes métodos de extração de asfaltenos (Método Padrão IP – 143 e Método Alternativo EQ/ NPx);
- Caracterizar os asfaltenos obtidos pelos diferentes métodos de extração por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio, Análise Térmica (TG/DTG), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Infravermelho;
- Sintetizar uma resina fenólica para compor a formulação de um inibidor de deposição para asfaltenos utilizando uma fonte de matéria-prima renovável: o líquido da casca da castanha de caju (LCC);
- Caracterizar a resina obtida por Espectroscopia de Infravermelho, Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Análise Térmica;
- Estudar a estabilidade de dispersões asfaltênicas frente ao inibidor derivado do LCC e comparar a eficiência do novo inibidor com de um inibidor comercial pelas técnicas de Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR) e Condutividade elétrica.

1.3 ESTRUTURAÇÃO DA TESE

Esta Tese de Doutorado está estruturada em sete Capítulos.

O Capítulo 1, já contextualizado, contém a Introdução e os Objetivos a serem alcançados neste trabalho.

No Capítulo 2 é apresentada uma Revisão Bibliográfica buscando obter dados da literatura relacionados ao tema da Tese, como petróleo e seus constituintes, definição, características e desafios dos asfaltenos, assim como definição de utilidades do líquido da casca da castanha de caju (LCC), resinas fenólicas do tipo resol e técnicas de estabilização de asfaltenos.

O Capítulo 3 contempla a Metodologia Experimental utilizada na extração e caracterização dos asfaltenos, na síntese das resinas fenólicas, na formulação do inibidor e nos ensaios de estabilidade das amostras de asfaltenos.

O Capítulo 4 contém os Resultados obtidos e as Discussões acerca dos mesmos, enquanto o Capítulo 5 expõe as Conclusões obtidas após os experimentos.

As Sugestões para a continuação do trabalho encontram-se no Capítulo 6 e as respectivas Referências Bibliográficas no Capítulo 7.

O Anexo contém as Tabelas A.1 e A.2 com dados experimentais do teor de asfaltenos para cada metodologia de extração estudada, a Tabela A.3 da análise de RMN de ^{1}H para asfaltenos, as curvas de termogravimetria para as amostras de asfaltenos e os espectros de RMN de ^{1}H das resinas fenólicas.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PETRÓLEO

2.1.1 DEFINIÇÃO E ORIGEM

Conhecido como “ouro negro”, o petróleo consiste em uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e de cor variando entre o negro e o castanho escuro (DEP, 2013; THOMAS, 2001). Do ponto de vista químico, trata-se de uma mistura extremamente complexa de hidrocarbonetos com composição e propriedades físico-químicas que variam de estruturas parafínicas simples a moléculas compostas por um grande número de átomos de carbono, heteroátomos, normalmente com menores quantidades de compostos de nitrogênio, oxigênio e enxofre e traços de componentes metálicos principalmente níquel e vanádio (SPEIGHT, 2006).

Há diversas teorias a respeito do surgimento do petróleo, porém a mais aceita é de que surgiu do acúmulo de restos orgânicos de animais e plantas (plâncton marinho e lacustre; algas, diatomáceas, peixes, moluscos, plantas superiores, entre outros.) no fundo de lagos e mares, sofrendo transformações químicas ao longo de milhares de anos pela ação de temperatura, pressão, pouca oxigenação e bactérias. Essas transformações químicas prosseguem em maior ou menor grau até o momento em que a jazida é descoberta e então, inicia-se a extração do petróleo nela contido.

O petróleo não permanece na rocha matriz geradora, o mesmo desloca-se até encontrar terrenos apropriados para se concentrar também denominados bacias sedimentares, formadas por camadas ou lençóis porosos de areia, arenitos ou calcários. Assim, o petróleo alojado nas bacias sedimentares ocupa os poros rochosos e acumula-se formando as jazidas. Nesta, são encontrados o gás natural, na parte mais alta, e petróleo e água nas mais baixas.

O tipo de hidrocarboneto gerado, óleo ou gás, é determinado pela constituição da matéria orgânica original e pela intensidade do processo térmico atuante sobre ela. A matéria orgânica proveniente do fitoplâncton, quando submetida a condições térmicas adequadas, pode gerar hidrocarboneto líquido. O processo atuante sobre a matéria orgânica vegetal lenhosa poderá ter como conseqüência a geração de hidrocarboneto gasoso. (THOMAS, 2001).

2.1.2 CONSTITUINTES DO PETRÓLEO

O petróleo contém diversos compostos químicos, e separá-los em componentes puros ou misturas de composição conhecida é muito difícil. Normalmente, é separado em frações de acordo com a faixa de ebulição dos compostos. A Tabela 2.1 mostra as frações típicas que são obtidas do petróleo.

Os óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características diferentes, como cor, viscosidade, densidade, acidez, teor de enxofre, geoquímica, etc. Todos os petróleos contêm substancialmente os mesmos hidrocarbonetos, contudo em diferentes quantidades e são semelhantes quanto à análise elementar (Tabela 2.2).

A quantidade relativa de cada grupo de hidrocarboneto varia muito de petróleo a petróleo, afetando as suas propriedades físico-químicas (SZKLO, 2005; THOMAS, 2001).

Tabela 2.1: Frações típicas do petróleo (THOMAS, 2001)

Fração	Temperatura de Ebulição (°C)	Composição Aproximada	Usos
Gás Residual	---	C_1 - C_2	Gás combustível
Gás liquefeito de Petróleo - GLP	Até 40	C_3 - C_4	Gás combustível engarrafado, uso doméstico e industrial
Gasolina	40 - 175	C_5 - C_{10}	Combustível de automóveis, solvente
Querosene	175 - 235	C_{11} - C_{12}	Iluminação, combustíveis de aviões a jato
Gasóleo leve	235 - 305	C_{13} - C_{17}	Diesel, fornos
Gasóleo pesado	305 - 400	C_{18} - C_{25}	Combustível, matéria-prima para lubrificantes
Lubrificantes	400 - 510	C_{26} - C_{38}	Óleos lubrificantes
Resíduo	Acima de 510	C_{38+}	Asfalto, piche, impermeabilizante

Tabela 2.2: Análise elementar de um típico óleo cru (% em peso)

(SPEIGHT, 2001; THOMAS, 2001; FARAH, 2000)

Elemento	% (m/m)
Carbono	83 - 87
Hidrogênio	11- 14
Enxofre	0,06 - 8
Nitrogênio	0,11 - 1,7
Oxigênio	0,1 - 2
Metais (Fe, Ni, V e outros)	até 0,30

Nota-se pela Tabela 2.2 que os principais constituintes do óleo são hidrocarbonetos, que são compostos orgânicos formados por carbono e hidrogênio designados como parafínicos (C_nH_{2n+2}), naftênicos (C_nH_{2n}) ou aromáticos. Nitrogênio, oxigênio, enxofre e metais são encontrados em pequena quantidade. Metais também podem ocorrer como sais de ácidos orgânicos (SPEIGHT, 2006).

Por apresentar uma composição que inviabiliza a caracterização individual de cada componente, é comum classificar o petróleo com base em análises de caracterização de propriedades físicas ou considerando sua composição química geral (PESARINI, 2008).

2.1.3 COMPOSIÇÃO DO PETRÓLEO

A análise química elementar do petróleo, por si só, não consegue predizer a diferença no comportamento entre os petróleos, no reservatório, na produção e em seu processamento. Por isto, a separação do óleo em frações dos constituintes e a caracterização química desses grupos são empregadas.

Os petróleos são usualmente caracterizados em termos do teor das frações, conhecida como análise SARA, denominadas por saturados (alcanos e cicloparafinas), aromáticos (hidrocarbonetos mono, di e poliaromáticos), resinas (frações constituintes de moléculas polares contendo heteroatomos N, O ou S) e asfaltenos (são moléculas similares às resinas, porém possuindo maior massa molar e núcleo poliaromático). A composição química de um petróleo típico pode ser vista na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Composição química de um petróleo típico (THOMAS, 2001)

Grupos de componentes	% em peso
Parafinas normais	14
Parafinas ramificadas	16
Parafinas cíclicas (naftênicas)	30
Aromáticos	30
Resinas e asfaltenos	10

Os métodos atualmente mais utilizados de separação das frações do óleo empregam técnicas de precipitação seletiva e/ou técnicas cromatográficas. A Figura 2.1 mostra o esquema de separação das frações SARA do petróleo proposto por Aske (2001).

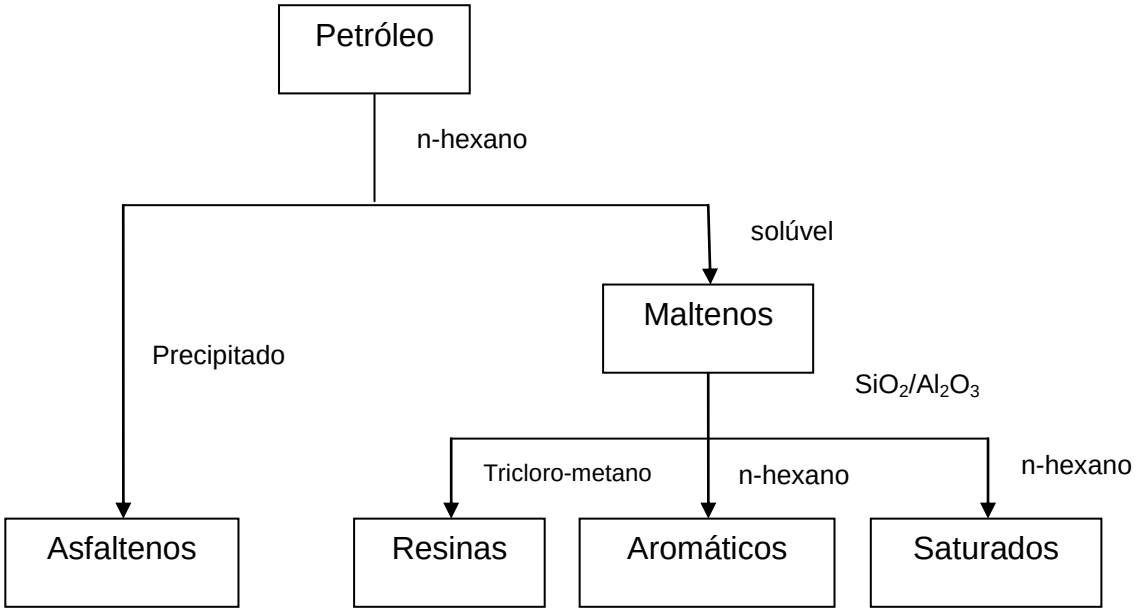


Figura 2.1: Esquema de separação das frações SARA do petróleo (ASKE, 2001; HERNÁNDEZ & JORGE, 2011)

O percentual de hidrocarbonetos presentes no petróleo varia, podendo ser superior a 97% em massa para um óleo cru leve do tipo parafínico, ou inferior a 50% em massa em um óleo pesado (SPEIGHT, 2006).

Petróleos parafínicos são misturas em que a ocorrência de alcanos (parafinas) totaliza um valor acima de 75% no peso total, enquanto no petróleo típico a faixa é de 15 a 20%. Sendo assim, petróleos leves, ou seja, menos densos, são constituídos, de forma geral, por uma mistura de hidrocarbonetos de cadeias pouco extensas, com grande incidência de butanos (C_4H_{10}) ou pentanos (C_5H_{12}), por exemplo. Ao contrário, em um óleo pesado, de menor grau API, haverá maior probabilidade de encontrar hidrocarbonetos de cadeias longas e complexas em sua composição, como o $C_{35}H_{50}$ ou o $C_{48}H_{98}$ (THOMAS, 2001; SZKLO, 2005).

Levando em conta a grande variedade de hidrocarbonetos que o constituem, pode haver uma considerável sobreposição entre as diferentes frações em termos de polaridade, aromaticidade e massa molar.

2.1.3.1 Hidrocarbonetos

São compostos orgânicos formados por carbono e hidrogênio. De acordo com a sua estrutura podem ser classificados como:

- **Saturados**, denominados de alcanos ou parafinas (carbonos unidos somente por ligações simples e ao maior número possível de átomos de hidrogênio, constituindo cadeias lineares, ramificadas ou cíclicas, interligadas ou não): Hidrocarbonetos parafínicos normais; parafínicos ramificados; parafínicos cíclicos (naftênicos).
- **Insaturados** ou olefinas (apresentam pelo menos uma dupla ou tripla ligação carbono-carbono).
- **Aromáticos** ou arenos (apresentam pelo menos um anel de benzeno na sua estrutura).

Dependendo da proporção de hidrocarbonetos na sua composição, o petróleo se mostra mais adequado para a produção de um ou outro derivado (SZKLO, 2005).

2.1.3.2 Não Hidrocarbonetos (compostos orgânicos contendo heteroátomos)

Possuem compostos com heteroátomos como enxofre, nitrogênio e metais e são considerados como impurezas.

- **Compostos Sulfurados (enxofre)**

O enxofre é o terceiro elemento mais abundante encontrado no petróleo, e sua concentração média é de 0,65% em peso, com uma faixa apresentando valores entre 0,02 e 4%. Ocorre nas formas de sulfetos, polissulfetos, benzotiofenos e derivados, moléculas policíclicas com nitrogênio e oxigênio, gás sulfídrico, dissulfeto de carbono, sulfeto de carbonila e enxofre elementar. Tais compostos estão presentes em todos os tipos de petróleo e, em geral, quanto maior a densidade do petróleo, maior será seu teor de enxofre.

Os compostos sulfurados, além de indesejáveis, pois concorrem para aumentar a polaridade dos óleos (aumentando a estabilidade das emulsões), são os responsáveis pela corrosividade dos produtos do petróleo, contaminam os catalisadores utilizados nos processos de transformação e determinam a cor e o cheiro dos produtos finais. São tóxicos e produzem SO_2 e SO_3 por combustão, gases altamente poluentes da atmosfera, os quais formam H_2SO_3 e H_2SO_4 em meio aquoso (SZKLO, 2005; THOMAS, 2001).

- **Compostos Nitrogenados**

Os petróleos contêm em média 0,2% em peso de nitrogênio, com maior concentração nas frações pesadas. Os compostos nitrogenados, termicamente estáveis, apresentam-se quase que em sua totalidade na forma orgânica, aparecem nas formas de piridinas, quinolinas, pirróis, indóis, porfirinas, além de compostos policíclicos com enxofre, oxigênio e metais. Aumentam a capacidade do óleo em reter água na emulsão e tornam instáveis os produtos de refino, formando gomas e alterando a sua coloração, além de envenenarem os catalisadores (SZKLO, 2005; THOMAS, 2001).

- **Compostos Oxigenados**

Aparecem no petróleo na forma complexa, como ácidos carboxílicos, fenóis, cresóis, ésteres, amidas, cetonas e benzofuranos. De um modo geral, eles tendem a se concentrar nas frações mais pesadas e são responsáveis pela acidez e coloração (ácidos naftênicos), odor (fenóis), formação de gomas e corrosividade das frações do petróleo. Estes compostos estão diretamente ligados ao teor de acidez do óleo.

Os óleos ácidos, caracterizados pelo seu teor de ácidos naftênicos e orgânicos leves, ganham cada vez mais força no mercado internacional. Os ácidos naftênicos são particularmente importantes devido aos seus efeitos corrosivos nas refinarias, o que implica investimentos em metalurgia como desenvolvimento e introdução de ligas avançadas resistentes à corrosão (SZKLO, 2005; THOMAS, 2001).

- **Resinas e Asfaltenos**

Resinas e asfaltenos são moléculas grandes, com alta relação carbono/hidrogênio e presença de enxofre, oxigênio e nitrogênio (de 6,9 a 7,3%). As estruturas básicas das resinas e asfaltenos são semelhantes, mas existem diferenças importantes.

Enquanto as resinas são facilmente solúveis, os asfaltenos não estão dissolvidos no petróleo e sim dispersos na forma de colóides. Eles são as estruturas moleculares mais complexas do petróleo, com altas massas molares, de caráter polar e altamente aromáticas. Geralmente as moléculas de asfaltenos são formadas por diversas camadas aromáticas empilhadas de alta massa molar, associadas a cadeias de metaloporfirinas (compostos metálicos de nitrogênio, vanádio e oxigênio) e tiofenos incrustados entre elas.

Asfaltenos são sólidos escuros e não-voláteis e as resinas, além de serem líquidos pesados ou sólidos pastosos, são tão voláteis como um hidrocarboneto do mesmo tamanho. As resinas de alta massa molar são avermelhadas, enquanto que as mais leves são menos coloridas (SZKLO, 2005; THOMAS, 2001).

- **Sais orgânicos e metálicos**

Apresentam-se de duas formas: como sais orgânicos dissolvidos na água emulsionada no petróleo, facilmente removidos através do processo de dessalgação, e na forma de compostos organometálicos complexos, que tendem a se concentrar nas frações mais pesadas.

Os metais que podem ocorrer no petróleo são: ferro, zinco, cobre, chumbo, molibdênio, cobalto, arsênico, manganês, cromo, sódio, níquel e vanádio, sendo os dois últimos de maior incidência. O teor de metais varia de 1 a 1.200 ppm.

Os compostos metálicos são também responsáveis pela contaminação dos catalisadores. A presença de sódio em combustíveis para fornos reduz o ponto de fusão dos tijolos refratários; e o vanádio nos gases de combustão pode atacar os tubos de exaustão (SZKLO, 2005; THOMAS, 2001).

- **Impurezas oleofóbicas**

Entre estas impurezas, incluem-se: águas, sais (brometos, iodetos, sulfetos, cloretos, etc.), argilas, areias e sedimentos (por exemplo, provenientes de corrosão de equipamentos). Na verdade, a principal fonte dessas impurezas são as gotículas de fluidos aquosos, salinos, conhecidos como "água de formação", que acompanham o óleo cru nas suas jazidas (SZKLO, 2005).

2.1.4 CLASSIFICAÇÃO DO PETRÓLEO

Os diferentes tipos de petróleo são classificados, quanto à densidade, segundo uma escala que vai de leves a pesados (mais densos). Conforme Thomas (2001) o petróleo pode ser dividido em seis classes:

- **Classe parafínica** (75% ou mais de parafinas): são óleos leves e geralmente de baixa viscosidade. Apresentam teor de resinas e asfaltenos inferior a 10%. Incluem a maior parte dos óleos produzidos no Nordeste.
- **Classe parafino-naftênica** (50-70% de parafinas, mais de 20% de naftênicos): de viscosidade e densidade moderadas, apresentam teor de resinas e asfaltenos entre 5 e 15%. Incluem a maior parte dos óleos produzidos na Bacia de Campos.
- **Classe naftênica** (mais de 70% de naftênicos): originam-se da alteração bioquímica de óleos parafínicos e parafino-naftênicos. Pouco representativos em relação ao volume total de petróleo.
- **Classe aromática intermediária** (50% de hidrocarbonetos aromáticos): são óleos pesados (densidade superior a 0,85), contendo de 10 a 30% de asfaltenos. Encontrados no Oriente Médio e Venezuela, entre outras regiões.
- **Classe aromático-naftênica** (mais de 35% de naftênicos): originam-se de processos de degradação de óleos parafínicos e parafino-naftênicos. Encontrados na África Ocidental.

- **Classe aromático-asfáltica** (mais de 35% de asfaltenos e resinas): também oriundos de processos de biodegradação, gerando óleos pesados. Encontrados no Canadá ocidental, Venezuela e Sul da França (THOMAS, 2001).

A densidade é uma das principais características físicas do petróleo, pois é amplamente empregada e serve de parâmetro para prever como o mesmo vai se comportar durante o processo de produção (SPEIGHT, 2006).

Existe uma escala de medida em relação à água para petróleos e derivados de petróleo, conhecida como grau API, a qual foi desenvolvida pelo Instituto Americano de Petróleo (API - *American Petroleum Institute*). É comum a utilização do °API para classificar os petróleos em leves, médios e pesados. O °API é calculado a partir da Equação 1.1 (SZKLO, 2005).

$$\boxed{° \text{ API} = \left[\frac{141{,}5}{gravidade_específica}\right] - 131{,}5} \qquad \textbf{(1.1)}$$

Onde a gravidade específica é a razão entre a densidade específica do material e a da água à mesma temperatura (60°F).

Quanto maior o °API, maior o valor do produto no mercado. A Tabela 2.4 apresenta os critérios adotados para classificação do petróleo e alguns exemplos de onde podem ser encontrados (GUIMARÃES, 2007).

Tabela 2.4: Critérios adotados para classificação do petróleo quanto grau API (GUIMARÃES, 2007; ANP, 2013)

Classificação do Petróleo	°API	Exemplo
Extraleve	> 40,0	Urucu
Leve	40,0 > °API > 33,0	Baiano, Árabe Leve
Médio	33,0 > °API > 27,0	Bacia de Campos
Pesado	27,0 > °API > 19,0	Albacora, Marlim
Extrapesado	19,0 > °API > 15,0	Venezuela
Asfáltico	< 15,0	Venezuela

2.1.5 PETRÓLEOS NÃO CONVENCIONAIS

Com a redução da oferta de petróleos leves vem aumentando a procura por petróleos pesados no mercado internacional. Recentes descobertas de novos campos de petróleo, em várias partes do mundo, indicam que tem prevalecido a ocorrência de óleos com alta viscosidade. Esses óleos, chamados de não convencionais, têm características diferentes dos óleos ditos convencionais, interferindo diretamente nas unidades de processamento e direcionando o setor de refino para novos esquemas operacionais (SANTOS & SILVA, 2008). Esses petróleos por possuírem baixo valor do grau API, seus rendimentos em frações leves são reduzidos, em relação aos processos atualmente utilizados.

Os petróleos não convencionais podem ser tratados e divididos em três grupos (HENRIQUES JÚNIOR *et al*, 2007), definidos a seguir.

2.1.5.1 Óleos Pesados a Extrapesados

São os que apresentam alta densidade ou baixo grau API, em geral abaixo de 20, e com baixo fator de recuperação. Ocorrem principalmente em profundidades rasas nas margens de bases de produção. Podem ser considerados como: xisto betuminoso (concentram-se na China, Estônia, EUA, Austrália e Brasil); areias betuminosas[3] (são os betume e óleo extrapesado, localizam-se no oeste do Canadá, leste da Venezuela e na Sibéria) e óleos pesados[4] (exceto os extrapesados). Os atuais países produtores são Venezuela, os EUA, Canada, Iraque, México e os países da ex União Soviética (ROGNER, 2000).

[3] Betume é definido em termos de sua viscosidade, enquanto óleo extrapesado pode ser definido por apresentar API menor do que 10° e viscosidade acima de 10.000 milipoise. Derivam de óleos convencionais que migraram para profundidades rasas as margens de bases geologicas onde se degradaram pela ação do tempo e ação bacteriológica (ROGNER, 2000; KNAPP, 2002).

[4] Os óleos pesados seriam aqueles com grau API abaixo de 20°. Como os fatores de recuperação são baixos, estes determinam oportunidades e estímulos pela otimização de tecnologias de recuperação, em particular de injeção de vapor, que poderia estender a vida desses campos sem aumentar significativamente suas taxas de extração.

2.1.5.2 Óleos de Grandes Profundidades

Avanços na tecnologia de plataformas flutuantes de exploração e produção de petróleo permitiram o aumento progressivo na exploração de laminas d´água mais profundas, antes limitadas às rasas devido às restrições impostas pelas plataformas fixas. A diferença entre a exploração em águas profundas e os processos convencionais se deve a necessidade de habilidades tecnológicas e operacionais nas atividades de E&P; apresentam perfil de produção distinto; operam com unidades flutuantes; as técnicas de recuperação são limitadas; a geologia apresenta características próprias; e a exploração se encontra em estágio menos maduro. Todos estes pontos aumentam os riscos e as incertezas (HENRIQUES JÚNIOR *et al*, 2007).

As principais prospecções em águas profundas tem se dado no Brasil, Angola, Golfo do México e Nigéria.

2.1.5.3 Óleos de Regiões Polares

O petróleo do Ártico, apesar de não ser classificado como um óleo extra-pesado, é considerado um óleo não convencional em função da dificuldade de acesso à região. Hoje, parte do Ártico é protegida por lei de ser explorada devido ao ecossistema frágil e singular. Os possíveis danos que seriam causados ao ecossistema local são difíceis de mensurar e a irreversibilidade desses danos é a base da justificativa para proteção preventiva da região (MALAGUETA, 2009). Em termos geológicos, estas regiões não são muito promissoras, exceto pelo campo de Prudhoe no Alaska que está praticamente exaurido.

A Tabela 2.5 apresenta algumas características de três dos principais óleos não convencionais.

Observa-se que nos três tipos analisados, Maya (México), Orinoco Cerro (Venezuela) e Athabasca (Canada) tem-se elevado teor de enxofre. Em relação ao grau API, percebe-se que o óleo venezuelano e o canadense possuem baixo grau API e elevada acidez.

A produçao final de leves e de destilados é reduzida para estes dois últimos óleos, com maior percentual de pesados de fundo (HENRIQUE JUNIOR *et al*, 2007).

Tabela 2.5: Características dos petróleos de Maya, Orinico e Athabasca (HENRIQUE JUNIOR *et al*., 2007)

Características	**Maya (México)**	**Orinoco (Venezuela)**	**Betume Athabasca (Canadá)**
API	22	8	8
% Enxofre	3,5	3,8	4,5
TAN	<0,5	3,3	3,5
Produção volume (%)			
Nafta, GLP	20	2	0
Destilados	22	17	14
Gasóleos de Vácuo	20	26	34
Pesados de Fundo	38	55	52

Petróleos não convencionais são ricos em sistemas de anéis poliaromáticos contendo heteroátomos e, frequentemente, contém grupos ácidos e metais. Particularmente no Brasil, esta questão merece destaque, visto que seu petróleo mostra características pesadas, apresentando crescentes investimentos para o desenvolvimento de tecnologias voltadas para seu processamento e aproveitamento eficiente de seus resíduos (LEITE, 2000).

Petróleo nacional de densidade API superior a 10 e inferior a 22, apresentando alto teor de enxofre, asfaltenos e metais, tem sido classificado pela ANP como “óleo pesado”, cuja densidade é próxima à da água – acima de aproximadamente 920 kg/m^3.

Isto é causado pela grande proporção de hidrocarbonetos de alta massa molar, tipicamente com mais de 15 átomos de carbono por molécula. Essa característica dificulta a separação óleo-água nos separadores de superfície e

faz com que o refino desses óleos, com as tecnologias atuais, resulte em menores quantidades de GLP, gasolina, querosene e diesel, o que reduz o seu valor comercial.

Além disso, os óleos pesados apresentam-se com elevada viscosidade – de 100 a 10000 vezes a viscosidade da água, na superfície – o que torna difícil e cara e muitas vezes inviabiliza sua movimentação desde o reservatório até a superfície, etapa denominada produção. Essa combinação de baixo valor comercial e alto custo de produção (se viável) explica porque a produção dos óleos convencionais, mais leves e menos viscosos, tem predominado ao longo de toda a história da indústria do petróleo.

Ocorre que, à medida que as reservas de óleo convencional (leve) vão se esgotando, a importância dos óleos pesados tende a crescer rapidamente. Deve ser notado que grande parte do óleo não recuperado em campos de petróleo convencional é constituída por frações pesadas com as mesmas características dos óleos pesados, contribuindo para aumentar sua importância. O Brasil, segundo dados da ANP de 2012, dispõe de uma reserva provada de petróleo líquido de 15 bilhões de barris, sendo 2,9 bilhões a parcela referente a óleos pesados, em sua maior parte situada em campos marítimos. Esta parcela poderá duplicar, em médio prazo, com a implantação de novos projetos de produção que, se bem sucedidos, poderão incorporar às reservas grandes volumes já descobertos. Porém, tais projetos são baseados em tecnologias usualmente empregadas para óleos leves. Para gerar projetos que assegurem a recuperação de fração significativa e aprimorar os projetos existentes, é vital o desenvolvimento de novas tecnologias de produção voltadas para óleos pesados, sobretudo no cenário de campos marítimos. As tecnologias de recuperação e produção de óleos pesados em águas profundas estão em desenvolvimento (BANNWART & TREVISAN, 2006).

Toda a cadeia produtiva de um óleo não convencional é geralmente mais complexa e cara, resultado das condições de exploração e produção, e das características físico-químicas destes óleos. Estas características afetam o processamento nas refinarias, exigindo maiores custos de capital e também uma operação mais complexa, gerando ainda correntes de menor valor comercial, como coque de petróleo, resíduos asfálticos e óleos combustíveis,

além de maior poluição ambiental devido ao maior gasto energético e a emissão de gases de compostos de enxofre e outros.

Além do baixo grau API esses óleos podem apresentar as seguintes características específicas: elevada acidez naftênica, assim como elevado teor de enxofre, de naftenicos/aromáticos, de nitrogênio, metais pesados e asfaltenos, características que trazem dificuldades no processamento e desvalorizaçao comercial (HENRIQUE JUNIOR *et al*, 2007). A Tabela 2.6 apresenta as propriedades típicas de alguns petróleos.

Nesta, comprova-se as características mais pesadas dos petróleos brasileiros como menor grau API, maiores teores de enxofre e nitrogênio, assim como a acidez e percentual de asfaltenos.

Tabela 2.6: Propriedades de diferentes tipos de petróleos (CREPLIVE, 2008; CHANG, 1999)

Propriedade	**Tipo de Óleo**		
	Marlim	**Cabiúnas**	**Árabe Leve**
Grau API	19,7	24,7	33,3
S (%peso)	0,75	0,47	1,63
N (%peso)	0,45	0,27	0,09
Acidez (mg HOH/g)	1,01	0,83	0,08
Asfaltenos (%peso)	2,6	2,8	1,1
Ni (mg/Kg)	19	14	3,5
V (mg/Kg)	24	12	14

2.2 ASFALTENOS

2.2.1 DEFINIÇÃO E CARACTERÍSTICAS DOS ASFALTENOS

Os asfaltenos são definidos como um sólido amorfo de coloração variando entre o marrom escuro a preto (Instituto de Petróleo, Londres (UK) – STANDARD METHODS FOR ANALYSIS AND TESTING OF PETROLEUM

AND RELATED PRODUCTS, 1989) que é insolúvel em hidrocarbonetos alifáticos e solúvel em hidrocarbonetos aromáticos como tolueno e benzeno a quente (SPEIGHT, 1994, 1999; SPEIGHT & ANDERSEN, 1999; YARRANTON *et.al.*, 2000; ROGEL, 2000; LEÓN *et. al.*, 2000 e 2001; MULLINS *et.al.*, 2003; KILPATRICK *et. al.*, 2003; SPEIGHT, 2006). Solventes como o n-pentano, n-hexano e n-heptano são frequentemente empregados para provocar a precipitação dos asfaltenos (SPEIGHT, 2006; SJOBLÖM *et al*, 2003). Os asfaltenos também são solúveis em outros líquidos de alto parâmetro de solubilidade como a piridina (23 $MPa^{1/2}$), o dissulfeto de carbono (20,5 $Mpa^{1/2}$) e tetracloreto de carbono (17,6 $MPa^{1/2}$) (YEN, 1998).

Os asfaltenos são misturas complexas de moléculas compostas de anéis poliaromáticos condensados, cadeias alifáticas, anéis naftênicos, heteroátomos, como o nitrogênio, oxigênio, enxofre e metais como ferro e vanádio (MURGICH, 2002). Correspondem às frações insolúveis em hidrocarbonetos parafínicos, como n-heptano, mas solúvel em hidrocarbonetos aromáticos, como tolueno (SPEIGHT, 1999, 2006).

A fração asfaltênica não tem sua composição química totalmente conhecida, mas é estabelecido como constituída por macromoléculas de alta massa molar, tipicamente entre 500 e 1500 g/mol, natureza predominantemente aromática (50% dos carbonos aromáticos) e de maior polaridade formadas por anéis aromáticos policondensados, com substituições naftênicas e alquílicas e cadeias alifáticas laterais, apresentando em menor proporção grupos funcionais ácidos e básicos que contêm heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre além de elementos metálicos (níquel, vanádio, ferro) que podem estar dispersos por toda a molécula (ALTGET & BODUSZYNSKI, 1994; LEON, 2000, 2001; MURGICH *et al*, 1996; MURGICH *et al*, 1999).

Segundo Merdrignac *e* Espinat (2007), os asfaltenos contêm moléculas com aromaticidade variável e com quantidades diferentes de heteroátomos, metais e grupos funcionais. Tais estruturas não podem ser representadas através de um só modelo de molécula.

Vários modelos são propostos na literatura para descrever estas estruturas. A Figura 2.2 mostra os modelos estruturais de moléculas de asfalteno e seus heteroátomos.

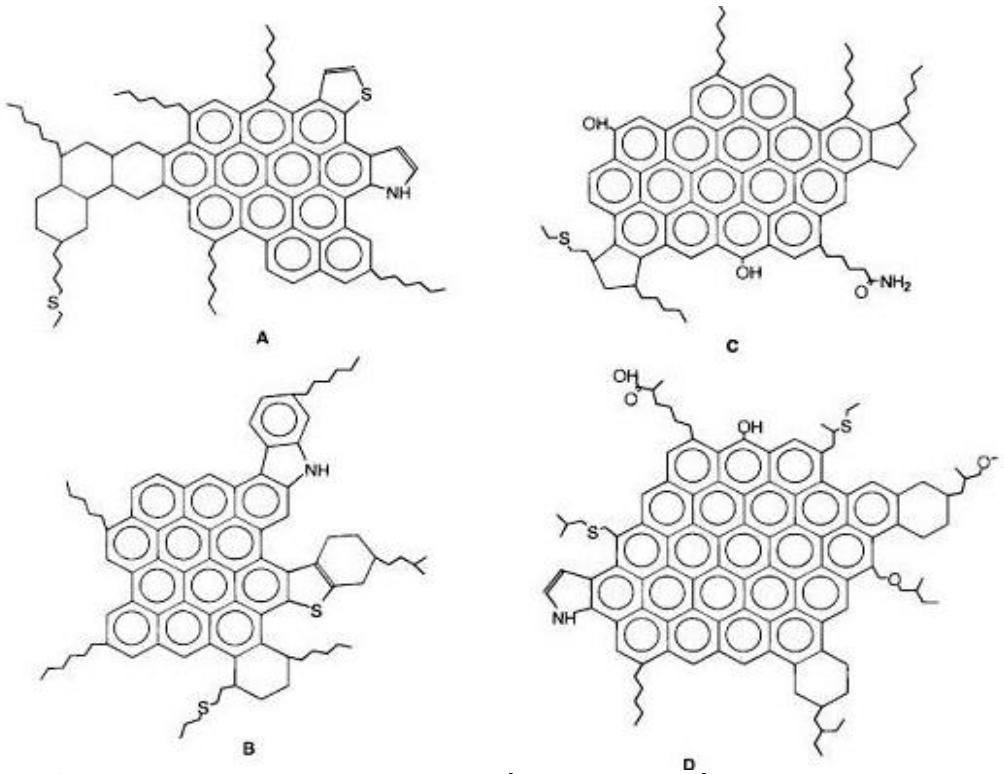


Figura 2.2: Modelos estruturais típicos de moléculas de asfaltenos (LEONTARITIS & MANSOORI, 1987; HENRIQUES, 2008)

Nos petróleos, os metais encontram-se concentrados na fração asfaltênica. Os metais de maior abundância nos processos de refino são níquel, o vanádio e também o ferro. Estes metais se ligam aos asfaltenos pela formação de complexos de metalo-porfirinas que foram detectados por Andersen (1994) pela Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC). Junto com os asfaltenos podem co-precipitar outras nano partículas, incluindo enxofre, quartzo, cloreto de sódio (NaCl), e tem se encontrado até nano diamantes (COSULTCHI *et al*., 2002, MURGICH, 2007).

A estrutura das moléculas de asfaltenos e o tamanho do sistema de anéis aromáticos que o constituem foram sempre um tópico de grande discussão nos estudos referentes a esses compostos. Até hoje, uma estrutura química para os asfaltenos não foi elucidada existindo somente dois modelos propostos para tal, ilustrados na Figura 2.3.

Os principais modelos atribuídos aos asfaltenos são as do tipo “continental” e do tipo “arquipélago”.

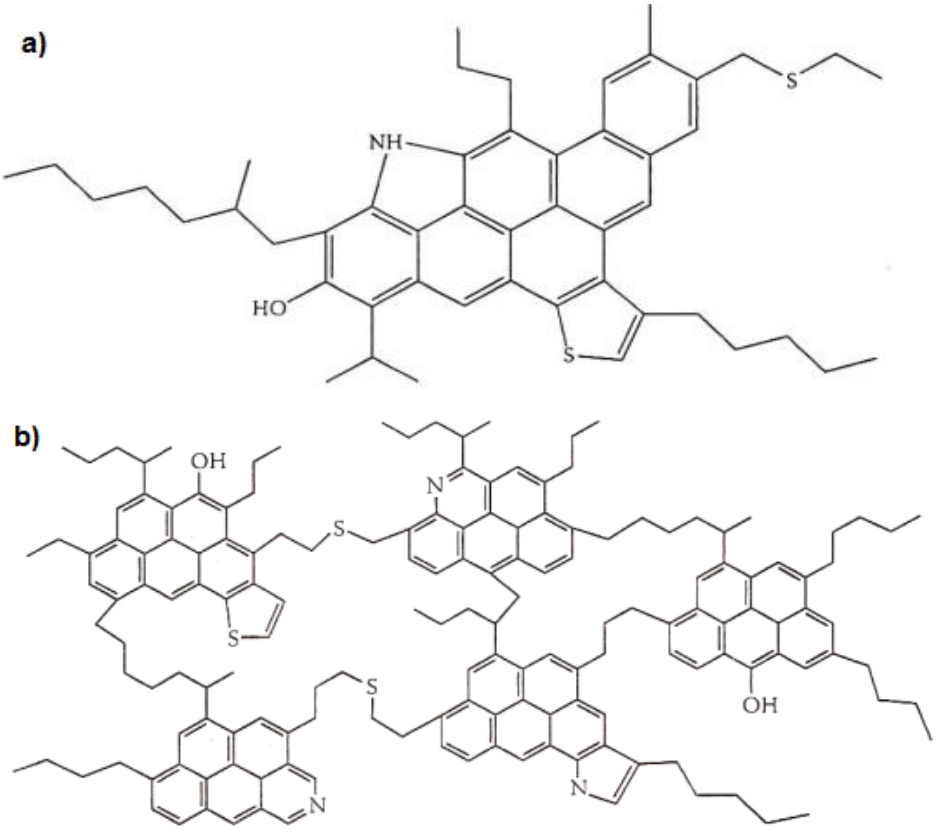


Figura 2.3: (a) Estrutura representativa de uma molécula de asfaltenos segundo o modelo “Continental”. (b) Estrutura representativa de uma molécula de asfaltenos segundo o modelo “Arquipélago” (KELLAND, 2009).

O modelo continental propõe a existência de um grande núcleo aromático condensado, com alguns anéis naftênicos e substituintes alquilas (GROENZIN & MULLINS, 2000). Já o modelo arquipélago propõe estruturas baseadas em pequenos agrupamentos de aromáticos e naftênicos, unidos por cadeias alquilas (SPEIGTH, 1999; MURGICH *et a*l, 1999), contendo possivelmente pontes polares de heteroátomos. Estudos recentes (MULLINS, 2010; MULLINS *et al*, 2012; RAMÍREZ & MORALES, 2013) indicam que a estrutura molecular dominante para moléculas de asfaltenos é do tipo “Continental” com um sistema de anel aromático por molécula, sendo a massa molar mais provável é de aproximadamente 750 g / mol (Da).

Esta fração pesada e aromática encontrada no processamento do óleo cru ou nos resíduos de vácuo têm atraído muita atenção e controvérsias. Ainda não existe um consenso entre os autores em relação à massa molar dos

asfaltenos (SHEU & MULLINS, 1995; SPEIGHT, 2006; PERAMANU *et. al*. 1999; SEKI E KUMATA, 2000; YARRANTON *et al*, 2000a, ROGEL e CARBOGNANI, 2006; MULLINS *et. al*. 2007; MULLINS *et. al*. 2008) não só pelas amplas faixas obtidas, mas também pelos métodos e os solventes empregados durante a sua medição. Porém, o fato que mais dificulta a determinação das massas molares de asfaltenos é a forte tendência a associação formando grandes agregados com outras moléculas asfaltênicas e dessa forma, o que se calcula é a massa molar do agregado gerado e não a da molécula de asfalteno isolada (RIVAS, 1995; YARRANTON *et al*, 2000).

A estrutura aromática pode envolver em média de 4 a 10 ou mais anéis aromáticos de forma policondensada, apresentando anéis naftênicos e cadeias laterais alifáticas conectadas a esse conjunto aromático (SILVA, 2005; BADRE *et al*, 2006). A importância da parte aromática na associação dos asfaltenos, que é realizada pela sobreposição dos núcleos aromáticos da molécula, foi estudada em trabalhos de Kowalewski *et al*, 1996; Murgich *et al*, 1996; Carauta *et al*, 2005.

Uma das frações normalmente obtidas durante o processamento do petróleo é o Resíduo de Vácuo (RV), que possui uma elevada concentração de asfaltenos. O resíduo de vácuo apresenta geralmente como características, alta relação atômica carbono/hidrogênio (de 0,73 até 0,87), alta porcentagem em peso de enxofre, nitrogênio e oxigênio (de 6,9 a 7,3%) e alto teor de aromáticos, possuindo massa molar elevada (MULLINS, 1999; SPEIGHT, 2006).

Estudos realizados por Creek *et al* (2009) mostraram que a quantidade de asfaltenos no petróleo varia com a rocha formadora do qual provêm, a profundidade do poço, a densidade API do petróleo e a concentração de enxofre.

Existem inúmeros problemas associados aos asfaltenos e que podem ocorrer em várias etapas da produção, reduzindo a produtividade e aumentando os custos, como floculação, formação e estabilização de emulsões e espumas, alterações na molhabilidade original da rocha reservatório, deposição, entre outros (RAMOS, 2001).

Um petróleo é considerado estável quando apresenta nenhuma ou baixa tendência à formação de depósitos asfaltênicos. Caso exista precipitação ou

alta tendência a que a mesma ocorra, o petróleo é considerado instável. Por outro lado, petróleos ou frações de petróleos são definidos como compatíveis quando a mistura entre eles é capaz de manter os asfaltenos presentes em suspensão e quando a precipitação ocorre, os petróleos da mistura são denominados incompatíveis (HOLMES & BULLIN, 1983). A estabilidade e compatibilidade de petróleos estão relacionadas a diversos fatores tais como, composição, pressão e temperatura que podem variar de um petróleo para outro (RAMOS *et al*, 2001).

Speight (1980) relacionou a composição dos elementos de 57 asfaltenos diferentes de 8 países e observou que a proporção de heteroátomos (O, S, N, etc.) varia significativamente: 0,3 a 4,9% para oxigênio; 0,3 a 10,3% para enxofre; 0,6 a 3,3% para nitrogênio. Estes valores correspondem a razão O/C de 0,003 a 0,045; razão S/C de 0,001 a 0,049; razão N/C de 0,007 a 0,023 (KOKAL & SAYEGH, 1995).

Mesmo em baixas concentrações, os asfaltenos, apresentam tendência a agregar e precipitar provocando grandes problemas na indústria do petróleo (ROGEL *et al*, 2001; GOUAL & FIROOZABADI, 2002; SILVA *et al*, 2010) e podem representar sérios problemas para operações de upstream. Eles também podem formar coque quando aquecidos e concentrar heteroátomos, como nitrogênio, que podem desativar os catalisadores utilizados nos processos de conversão (CALEMMA *et al*, 1998; ANCHEYTA *et al*, 2010; LEYVA *et al*, 2013). Atualmente já se sabe que o teor total de asfaltenos não é um bom parâmetro para avaliar a forma como irão afetar o comportamento dos catalisadores, mas a análise de suas propriedades tornou-se essencial para que se possa antecipar a extensão dos problemas que podem causar. A distribuição da massa molar dos asfaltenos, assim como o teor de heteroátomos, é de grande importância para projetar catalisadores com propriedades adequadas para o processamento destes compostos pesados, ou seja, o tamanho de poro ideal para permitir que as moléculas complexas possam acessar os sítios catalíticos com limitações de difusão mínima e para aumentar a capacidade de retenção de metais (LEYVA *et al*, 2013).

Por outro lado, como possuem moléculas grandes e contendo grupos aromáticos, naftênicos e parafínicos, os solventes - ou misturas desses -

utilizados para seu fracionamento deverão apresentar certo grau de seletividade (SEIDL, 2004).

2.2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ASFALTENOS

A real configuração da estrutura dos asfaltenos ainda não está elucidada, pois são estruturas complexas sem uniformidade, podendo variar de tamanho de cadeia, número de anéis aromáticos, componentes organometálicos, etc.

Muitos pesquisadores têm proposto várias estruturas químicas para os asfaltenos baseados em métodos físicos como as técnicas de Infravermelho, Ressonância Magnética Nuclear de ^{1}H e de ^{13}C, Raios X, Espectroscopia de Massa, Ultracentrifugação, Microscopia Eletrônica de varredura (MEV), Osmometria da Pressão de Vapor, Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC), Análise Termogravimétrica (TGA/DTG), Análise Elementar, Absorção Atômica, dentre outras. Os métodos químicos são oxigenação e hidrogenação, dentre outros (SILVA, 2003).

Essas técnicas apontam para a idéia de que os asfaltenos apresentam na sua cadeia molecular anéis aromáticos em número de 7 a 10**.** A hipótese mais aceita de estrutura molecular é a de Yen (1967), na qual os asfaltenos existiriam na forma de macromoléculas (CALDAS, 1997).

Pesquisadores têm dado muita atenção para a determinação das propriedades físicas, químicas e estruturais dos asfaltenos utilizando uma grande variedade de técnicas de caracterização convencionais e avançadas (LEYVA *et al*, 2013).

Um resumo das técnicas utilizadas na caracterização dos asfaltenos pode ser visto na Tabela 2.7.

Em geral, o objetivo de cada estudo revela uma preocupação em se revelar a massa molar das frações asfaltênicas. Parte deste desafio deve-se ao fato dos asfaltenos serem definidos com base numa classe de solubilidade, e não de um componente puro.

Tabela 2.7: Resumo das técnicas de caracterização dos asfaltenos

Autor	Técnica
LEYVA *et al* (2013)	Absorção Atômica; Análise Elementar, Cromatografia de Exclusão por Tamanho; Espectroscopia de Ultravioleta (UV);
MORGAN *et al* (2010)	Cromatografia de Exclusão por Tamanho; Espectrometria de Massa por Dessorção de Laser (LD-MS);
LUO *et al* (2010)	Densidade e Viscosidade, Osmometria de pressão de vapor (OPV), Osmometria do Ponto de Congelação, MEV, RMN, Destilação Simulada para análise composicional;
WONG & YEN (2000)	Ressonância de Spin Eletrônico (ESR);
LEÓN *et al* (2000)	Tensão Superficial, Análise elementar, OPV, RMN de ^{13}C;
JOSHI *et al* (2001)	Técnica de Dispersão Óptica;
SHIROKOFF *et al* (1997)	Difração de Raios X (DR-X);
SHARMA *et al* (2002)	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (METAR);
BUENROSTRO *et al* (2001)	Espectroscopia de Fluorescência, Espectroscopia de Emissão de Fluorescência, RMN de ^{13}C, Infravermelho;
GUTIÉRREZ *et al* (2001)	OPV, Cromatografia em Camada Fina;
YARRANTON *et al* (2000)	OPV, Tensão Interfacial;
GUILIANO *et al* (2000)	Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa, Análise elementar, Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR);
GROENZIN & MULLINS (2000)	Despolarização da Fluorescência;

Tabela 2.7: Resumo das técnicas de caracterização dos asfaltenos (Continuação)

DOMIN *et al* (1999)	Cromatografia de Exclusão por Tamanho, Espectrometria de Massa por Dessorção de Plasma, OPV, Espectrometria de Massas por Ionização e Dessorção a Laser;
GROENZIN & MULLINS (1999)	Despolarização da Fluorescência;
CARBOGNANI *et al* (1999)	Cromatografia de Exclusão por Tamanho, Infravermelho, RMN de ^{13}C.
ARTOK *et al* (1999)	Pirólise acoplada à Cromatografia em Fase Gasosa e à Espectrometria de Massas (Pi-CG/EM), GPC, RMN de ^{1}H e de ^{13}C, Ionização/Dessorção de Matriz Assistida por Laser;
PERAMANU *et al* (1999)	OPV, Cromatografia de permeação em gel (GPC), Análise Elementar, RMN de ^{13}C;
MILLER *et al*. (1998)	OPV, Cromatografia de exclusão por tamanho, Composição elementar, espalhamento de luz em pequeno ângulo (SANS), RMN de ^{13}C, Espectrometria de Massa de Dessorção a Laser, Espectrometria de Massa de Alta Resolução;
ANDERSEN (1994)	RMN de ^{1}H e de ^{13}C, HPLC - Cromatografia de Exclusão por Tamanho, OPV, Análise Elementar.

As técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho estão descritas a seguir.

2.2.2.1 Análise Elementar

A análise elementar é uma técnica utilizada para determinação das proporções entre os átomos de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes em

uma molécula. A metodologia consiste na combustão completa à temperatura de 900 a 1200°C da amostra de massa conhecida do material orgânico na presença de excesso de oxigênio produzindo CO_2, H_2O, NOx e SOx. Esses gases formados são rapidamente homogeneizados em uma câmara de mistura. Após essa mistura, os gases são então despressurizados e carregados por um gás inerte e de alta pureza (hélio ou argônio são os mais comuns) através de uma coluna de separação onde são separados e em seguida analisados através de um detector de condutividade térmica (THOMPSON, 2008). Essa análise permite a determinação da relação H/C ou C/H o que conduz ao grau de insaturação da amostra (QUINTERO, 2009; SPEIGHT, 2006).

2.2.2.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) fornece importantes aspectos da caracterização estrutura das moléculas. Esta técnica parte do princípio de que os núcleos que possuem momento dipolo magnético não nulo (spin ≠ 0) comportam-se como pequenos ímãs.

A aplicação de um campo magnético afeta os níveis de energia de spin, permitindo observar, em ressonância, os espectros resultantes das transições entre estes níveis (DONOSO, 2003). Assim, ao submeter a amostra a um campo magnético intenso (a partir da excitação com radio-frequência específica) os núcleos de hidrogênio (H) e carbono (C), que apresentam momento magnético nuclear, entram em ressonância com a radiofrequência aplicada a esta amostra, que absorve a energia eletromagnética em frequências características para cada núcleo da molécula que está sendo analisada. Registra-se então um espectro de radiofrequência versus absorção.

Tanto o RMN de ^{1}H quanto o RMN de ^{13}C são atualmente, os métodos mais apropriados para a caracterização do petróleo fornecendo informações qualitativas e quantitativas. Com a utilização dessas análises consegue-se elucidar as estruturas químicas de óleos pesados, resíduos de vácuo e asfaltenos. A RMN, em particular, fornece parâmetros moleculares confiáveis

sobre as características dos anéis aromáticos e as cadeias alifáticas das estruturas asfaltênicas (SPEIGHT, 1999).

Para que um composto orgânico seja identificado, o espectro de RMN de ^{1}H, por si só, não apresenta informações suficientes sendo necessário um conjunto de outras técnicas, como infravermelho, espectrometria de massas, ultravioleta e RMN de ^{13}C.

Na Tabela 2.8 pode-se observar que os espectros para RMN de ^{1}H e ^{13}C se dividem em diferentes faixas.

Tabela 2.8: Regiões de deslocamento químico em RMN de ^{1}H e ^{13}C (HASSAN *et al*, 1983)

Tipo		Faixa de Deslocamento Químico (ppm)	Assinalamento	
^{13}C	Alifático	0 - 70	C_{sat}	Carbonos Saturados
	Aromático	110 - 160	C_{ar}	Carbonos Aromáticos
		110 - 130	C_{ar}-H + $C_{ar, ar, ar}$	Carbonos Aromáticos + Carbonos em junção de três anéis
		128 - 136	$C_{ar - b}$	Carbono em junção de anel aromático (exceto Car, ar, ar)
		129 - 137	$C_{ar - Me}$	Carbonos aromáticos substituídos por metilas
		137 - 160	$C_{ar - alk}$	Carbonos aromáticos substituídos por alquilas **(exceto metila)**
^{1}H	Aromático	6.0 - 9.0	H_{ar}	Hidrogênios Aromáticos
	Alifático	0.0 - 4.0	H_{sat}	Hidrogênios Saturados
		2.0 - 4.0	H_{α}	Hidrogênios ligados a carbonos saturados na posição α em relação ao anel aromático
		1.0 - 2.0	H_{β}	Hidrogênios ligados a metilênicos parafínicos, naftênicos, e metilas ou hidrogênios β metilínicos.
		0.5 - 1.0	H_{γ}	Hidrogênios de metilas parafínicas e metilas γ

Estas regiões são integradas e normalizadas, fazendo-se com que a região de 0-2 ppm, no caso do RMN de ^{1}H, tenha sempre área igual à unidade. Assim, as áreas relativas aos hidrogênios alifáticos, polares e aromáticos dos asfaltenos correspondem ao percentual de tipos de hidrogênio presentes nos asfaltenos analisados (PESARINI, 2008).

A RMN já é uma técnica consolidada pela literatura para a caracterização de moléculas de asfaltenos e, por isso, foi a técnica escolhida para a caracterização das moléculas de asfaltenos estudadas.

Para este trabalho, as estruturas asfaltênicas foram estudadas com a utilização do RMN de ^{1}H, uma vez que esta análise ajuda na identificação e elucidação estrutural de moléculas orgânicas, bioorgânicas e bioquímicas (SKOOG *et al*, 2002).

2.2.2.3 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

A Termogravimetria (TG) é uma técnica de análise térmica na qual a variação da massa da amostra é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura e a termogravimetria derivada (DTG) fornece a primeira derivada da curva termogravimétrica, em função do tempo ou da temperatura. Assim, a termogravimetria fornece informações sobre o comportamento térmico e a perda de massa da amostra quando se tem um aumento da temperatura.

Algumas das aplicações da termogravimetria são: composição de mistura complexa, ou seja, determinação do teor de voláteis e cargas em materiais poliméricos; umidade, voláteis e teor de resíduos em materiais inorgânicos.

Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas começam a se decompor, adquirem composição química fixa, definida e constante, podendo-se também acompanhar reações como desidratação, oxidação, combustão, etc. (JÚNIOR, 2004). A decomposição térmica de petróleo tem recebido atenção dos pesquisadores e, por isso, vem sendo estudada por análise térmica.

Segundo Ali *et al* (1998), todos os óleos crus sofrem perda de massa por aquecimento, mas é possível estabelecer uma diferença entre dois óleos crus com base no formato de suas curvas TG. Dessa forma, a termogravimetria tem sido amplamente utilizada para estudar as características dos óleos crus e outros produtos de petróleo.

Ribeiro *et al* (2004) e Gonçalves *et al* (2007) investigaram a influência dos asfaltenos na formação do coque durante a degradação térmica de resíduos atmosféricos brasileiros e observaram que quanto mais pesada a amostra, maior foi a influência de outros componentes pesados.

Karacan & Kok (1997) estudaram o craqueamento de petróleos e suas frações isoladas (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e por termogravimetria (TG) e sugeriram que cada fração segue um caminho reacional, independente da presença de cada componente.

Ranjbar *et al* (1991), avaliaram a influência dos hidrocarbonetos leves, resinas e asfaltenos na cinética de craqueamento térmico de um óleo cru. A reatividade dos hidrocarbonetos saturados foi avaliada por Yasar *et al* (2000) e indicou que era fortemente afetada pela presença dos asfaltenos durante o craqueamento térmico de óleos pesados.

O comportamento térmico de asfaltenos obtidos do óleo cru de Fosterton misturados com areia de reservatórios foram estudados por Murugan *et al* (2009), que notaram que a formação de coque depende da temperatura de pirólise e da taxa de aquecimento. Quando a temperatura e taxa de aquecimento aumentam, o coque residual formado diminui. Dentre outras conclusões, mostraram que a origem do óleo do reservatório deve ter influência na formação de coque.

2.2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) tornou-se uma importante ferramenta em diversas áreas onde haja a necessidade de observações microestruturais.

Esta técnica permite que a superfície seja varrida por um feixe de elétrons focalizado em uma área particular da amostra a ser analisada (ZBIK *et al,* 2010). Quando o feixe de elétrons de energia suficiente interage com a matéria, há sinais diferentes que fornecem informações sobre a área de interação do feixe com os átomos da superfície. O detector utilizado é um tubo de raios catódicos, que permite a aquisição da imagem em cada ponto em função da intensidade do feixe de elétrons gerado na superfície. Elétrons que elasticamente saem da superfície são chamados de elétrons retroespalhados ou primários (VIEIRA, 2010).

A intensidade do sinal de retroespalhamento para uma dada energia do feixe de elétrons depende do número atômico do material (quanto maior número atômico maior a intensidade do sinal). Este fato distingue as fases de um material de composição química diferente. Os elétrons arrancados dos átomos da amostra pela ação do bombardeio de elétrons do feixe primário são chamados de elétrons secundários. Estes elétrons fornecem informações sobre a composição e topografia da superfície (VIEIRA, 2010).

Este procedimento facilita a identificação de precipitados e mesmo de variações de composição química dentro de um grão. Atualmente quase todos os MEV são equipados com detectores de raios-X, sendo que devido à confiabilidade e principalmente à facilidade de operação, a grande maioria faz uso do detector de Espectroscopia de Energia Dispersiva, EDS (CELIS, 2011).

Trejo *et al* (2009) estudaram filmes de asfaltenos extraídos de um petróleo Maya através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) e observaram diferentes morfologias dependendo dos parâmetros da mistura de solventes usada para sua extração e das condições de processamento do petróleo.

A estrutura de agregados asfaltênicos derivados de um petróleo Mexicano Maya foi analisada por Berna *et al* (2006) utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados indicaram a existência de dois tipos de estrutura, uma compactada e outra porosa, e a presença de partículas metálicas que podem ter um papel relevante na agregação de asfaltenos.

Yong-Jo *et al* (2012) observaram diferentes morfologias para os asfaltenos oriundos de um resíduo atmosférico. Uma superfície apresentava

porosidade irregular com cavidades de partículas esféricas e outras partículas na superfície consideradas partículas inorgânicas que consistiam de O, Na, Mg, Si, Cl, K e etc.

2.2.3 DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR DE ASFALTENOS

A massa molar dos asfaltenos tem sido determinada em uma larga faixa, dependendo do solvente e do método. Speight *et al* (1985) abordaram as dificuldades na reprodutibilidade dos valores de massa molar a partir de diferentes métodos.

Alguns métodos mais utilizados são apresentados na Tabela 2.9 e como mostra a Tabela 2.10, as diferentes técnicas utilizadas nesse estudo evidenciaram a existência de valores de massa molar bem diferentes, entre 600 e 300000.

A Tabela 2.9 mostra alguns métodos de determinação da massa molar des asfaltenos que podem influenciar na determinação, como por exemplo, a dissociação do asfaltenos no solvente, a formação de agregados, a temperatura, entre outros.

Atualmente é conhecido que a massa molar dos asfaltenos é de aproximadamente 750 Daltons e pode ser obtida por quatro métodos de avaliação de difusão molecular, assim como o método de espectroscopia de massas aplicada para asfaltenos (GOUAL *et al*, 2011).

Estudos recentes de McKenna *et al* (2010) confirmam os estudos de Boduszynski *et al* (1994) que mostraram a enorme complexidade molecular de petróleos pesados e seus cortes de destilação. Os seus constituintes apresentam reprodutibilidade no que diz respeito à composição, massa molar, aromaticidade e teor de heteroátomos.

Tabela 2.9: Métodos de determinação da massa molar de asfaltenos (SPEIGHT *et al* ,1985)

Método	Princípio
Osmometria de pressão de vapor	Baseada na diferença de pressão de vapor existente entre a solução e o solvente, ocorrendo liberação de calor. Mede-se a variação de temperatura detectada por um termistor.
Espalhamento de luz	Heterogeneidade molecular do meio atravessado pelo raio luminoso. A quantidade de luz espalhada é proporcional a massa das moléculas dispersas no meio. Mede-se a intensidade da luz difundida.
Ultracentrifugação	Partículas macroscópicas sofrem ação da força centrífuga em uma solução diluída de asfaltenos, onde o solvente possui densidade e índice de refração diferente dos valores apresentados pelos asfaltenos.
Viscosimetria	Equação de Mark-Houwink, que relaciona massa molar com a viscosidade intrínseca.
Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)	Depende do uso de géis mecanicamente estáveis e altamente reticulados, os quais tem uma distribuição de tamanho de poros diferentes e podem efetuar a separação de uma amostra de asfaltenos em função do volume molecular das partículas.
Pressão osmótica	Variação do potencial químico devido ao número de moléculas no sistema.
Crioscopia e ebulioscopia	Baseadas, respectivamente, no abaixamento do ponto de congelamento e na elevação do ponto de ebulição devido à quantidade de um soluto.

Tabela 2.10: Massas molares de asfaltenos obtidas por diferentes técnicas (MIDDEA, 2006)

Método	Massa molar
Ultracentrifugação	≤ 300000 (25°C)
Pressão osmótica	80000 (25°C)
Ultrafiltração	80000 - 140000 (25°C)
Elevação do ponto de ebulição	2500 - 4000
Abaixamento do ponto de congelamento	600 - 6000
Osmometria de pressão de vapor	1000 - 8000 (25°C)
Viscosidade	900 - 2000 (25°C)
Espalhamento de luz	1000 - 4000 (25°C)

2.2.4 PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE

O parâmetro de solubilidade (Equação 2.1) mede a interação em materiais condensados e fornece um método numérico fácil para uma predição rápida desse grau de interação.

O método mais comum constitui-se em dissolver o material em diversos solventes com parâmetros de solubilidade conhecidos. Neste caso, o parâmetro de solubilidade do material é igual ao parâmetro de solubilidade do solvente no qual este apresentar maior interação/solubilização (HILDEBRAND *et al*, 1970).

$$\delta = \gamma * V^{1/2} \qquad \textbf{(2.1)}$$

Onde: δ = parâmetro de solubilidade de Hildebrand; γ = tensão superficial; V = volume molar do solvente.

De uma maneira simples, o parâmetro de solubilidade representa um valor numérico indicativo do comportamento de solvência de um determinado líquido. O fundamento básico deste parâmetro, para comportamento de solubilidade, envolve a relação da entalpia de mistura com a densidade de energia coesiva (E/V) e define um parâmetro de solubilidade, denominado parâmetro de solubilidade de Hildebrand. Essa teoria afirma que a solubilidade

máxima de um soluto em um solvente é observada quando a razão entre as densidades de energia coesiva do soluto e do solvente é igual a 1 (MUTELET *et al.,* 2004).

Para calcular esse parâmetro, utiliza-se a definição de Hildebrand e Scatchard, que foi introduzida na teoria de soluções regulares (Equação 2.2).

Os asfaltenos constituem uma fração de difícil determinação do parâmetro de solubilidade devido à sua grande complexidade molecular e elevada massa molar.

$$\delta = \left(\frac{\Delta H - RT}{V} \right)^{1/2} = \left(\frac{\Delta E}{V} \right)^{1/2} \qquad \textbf{(2.2)}$$

Onde: ΔH = Entalpia de vaporização; R = constante dos gases; T = Temperatura; ΔE = Energia Molar de Vaporização; V = volume molar. O ΔE de componentes voláteis pode ser derivado a partir do seu calor de vaporização.

A determinação direta dos parâmetros é realizada a partir do calor de vaporização o que dificulta a determinação experimental para os asfaltenos, já que possuem elevado calor de vaporização decorrente da elevada massa molar. Neste caso, assim como os polímeros, a molécula tende a degradar antes de alcançar a energia de vaporização. Considerando-se uma dispersão de asfaltenos em um solvente puro como um sistema de dispersão polimérica, devido à massa molar relativamente elevada dos asfaltenos e, toda a teoria de polímeros em solução pode ser aplicada a dispersões de asfaltenos.

O petróleo pode ser visto como um sistema multicomponente, constituído de macromoléculas asfaltênicas dispersas em uma mistura de componentes variados (GARRETO, 2011).

O principal objetivo da aplicação do parâmetro de solubilidade em petróleos é prever a solubilidade ou afinidade entre os componentes das frações pesadas e seus meios. Como tal, eles foram aplicados ao estudo de betume, frações de petróleo e asfaltenos (ACEVEDO *et al*, 2010).

Johansson *et al* (2009) afirmam que a viscosidade intrínseca e tamanho do agregado reflete sensivelmente o estado dos asfaltenos em solução

homogênea e ambos são utilizados para a determinação do parâmetro de solubilidade dos asfaltenos.

Wiehe & Kennedy (2000) observaram que os asfaltenos de diferentes petróleos podem iniciar a precipitação em um intervalo restrito de parâmetro de solubilidade. Dessa forma, é possível utilizar o parâmetro de floculação dos asfaltenos como um valor constante e referencial para a precipitação. O parâmetro de solubilidade do petróleo está situado em uma faixa entre 15,95 $(MPa)^{1/2}$ e 18,20 $(MPa)^{1/2}$.

A Figura 2.4 apresenta as faixas de parâmetro de solubilidade de petróleos em solventes e não solventes. Para parâmetros inferiores a 15,95 $(MPa)^{1/2}$ os asfaltenos permanecem insolúveis em n-alcanos e metilciclohexano. Acima de 18,20 $(MPa)^{1/2}$ são solúveis em ciclohexano entre outros da escala de forma crescente de potencial de solubilidade (CASTRO, 2009; WIEHE e KENNEDY, 2000).

Para melhor compreender o papel dos solventes no processo de desagregação de asfaltenos extraídos de resíduos de vácuo e avaliar a sua tendência a dissociar-se em diferentes condições, Carauta *et al* (2005) utilizaram a modelagem molecular para estudar o efeito do tipo de solvente e suas combinações sobre agregados asfaltênicos. Uma das vantagens do cálculo computacional refere-se ao fato de ser uma técnica que pode indicar o potencial das moléculas empregadas em estabilizar os asfaltenos. Esses cálculos também podem fornecer informações sobre estado de transição e espécies instáveis, às vezes experimentalmente inacessíveis (QUINTERO, 2009). Estudos de modelagem desempenham um papel importante na investigação de processos de agregação e na identificação das interações envolvidas (CARAUTA *et al*, 2005). Uma das principais limitações da análise teórica dos asfaltenos é a diversidade de estruturas que são propostas para os mesmos, uma vez que a exata estrutura destes modelos não é bem conhecida.

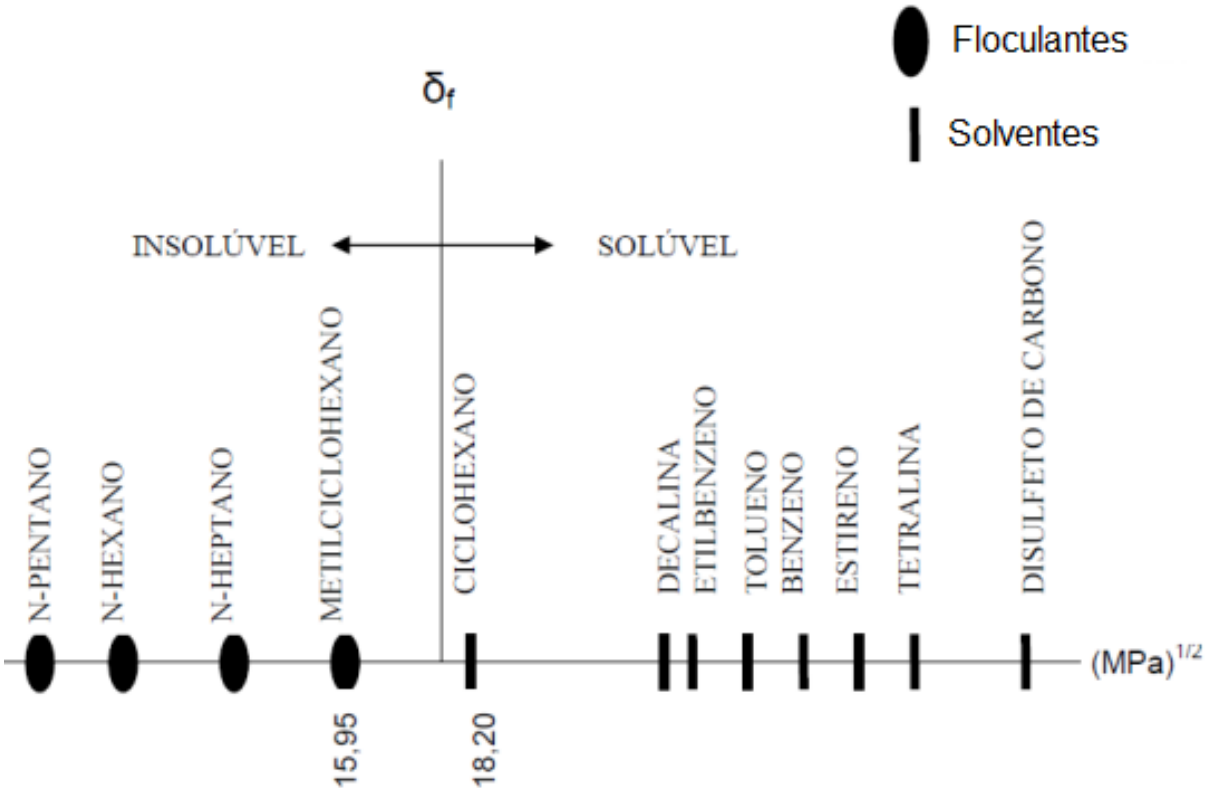


Figura 2.4: Faixa do Parâmetro de Solubilidade de petróleos para solventes e não - solventes (Adaptado de WIEHE & KENNEDY, 2000).

2.2.5 EXTRAÇÃO E OBTENÇÃO DE ASFALTENOS

Os asfaltenos podem ser extraídos a partir do petróleo ou de resíduos da destilação atmosférica (RAT) ou destilação a vácuo (RV).

Além da técnica padrão, IP – 143 ou ASTM 6560-00, vários outros autores tem utilizado técnicas alternativas ou a IP modificada para a extração e caracterização de frações asfaltênicas.

Devido à sua solubilidade, diferentes frações asfaltênicas podem ser obtidas a partir de um mesmo óleo, já que os asfaltenos são insolúveis em hidrocarbonetos como propano, n-pentano, n-hexano e n-heptano (RAMOS, 2001).

As subclasses de asfaltenos mais relatadas na literatura são as obtidas por n- pentano, designada de C5, e n-heptano, designada de C7. A fração solúvel nesses solventes é chamada de maltenos, concentrada em resinas.

Na Figura 2.5 tem-se o diagrama hipotético que representa as características dos asfaltenos precipitados em C5 e C7 onde pode-se observar

que a massa molar, a polaridade e aromaticidade dos precipitados de asfaltenos geralmente aumentam com o número de carbonos do alcano utilizado na precipitação (MAIA FILHO, 2010). Em resumo, pode-se concluir que aumentando a cadeia do floculante, precipita-se uma menor quantidade de asfaltenos, com maior massa molar e maior polaridade (LIMA *et al*, 2010; PACHECO, 2009).

A diferença entre os asfaltenos precipitados com n-heptano em relação aos precipitados com n-pentano pode ser vista na Tabela 2.11 e mostra que a relação H/C dos primeiros é mais baixa, sugerindo um grau mais alto de aromaticidade.

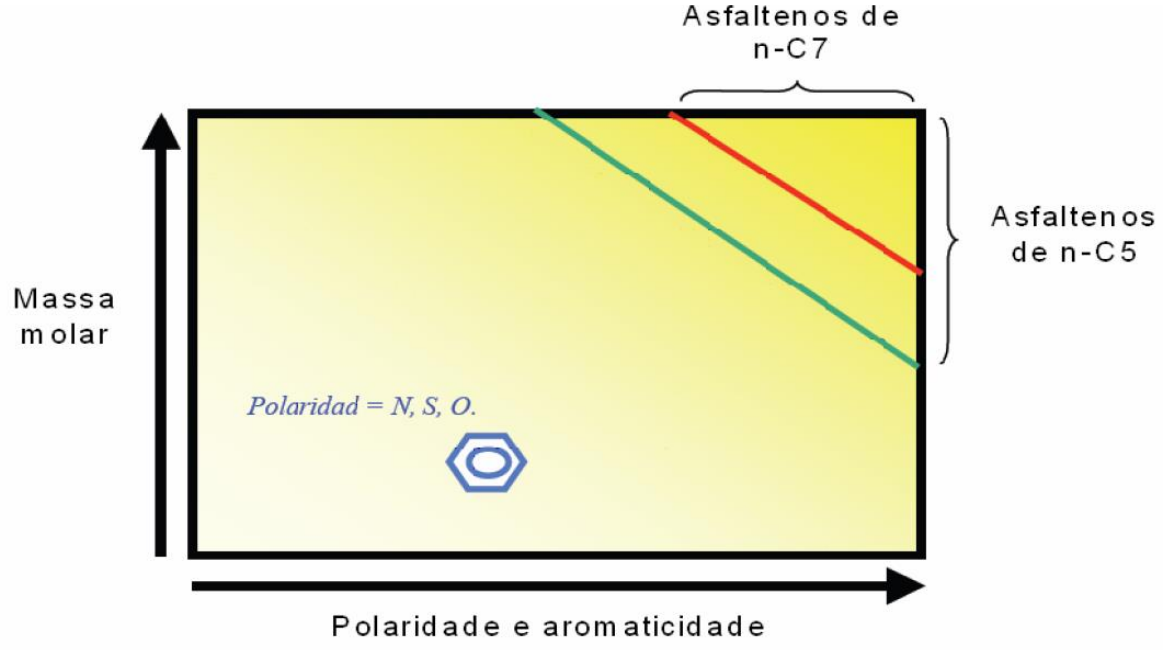


Figura 2.5: Característica molecular dos asfaltenos precipitados pela adição de alcanos (LONG, 1981)

As relações N/C, O/C, e S/C são, usualmente, mais altas em asfaltenos precipitados com n-heptano, o que se deve a alta proporção de heteroátomos nesta fração (DELGADO, 2006). As quantidades de carbono e hidrogênio variam numa faixa muito pequena: 82 ± 3% para carbono; 8,1 ± 0,7% para hidrogênio. Isto indica que a razão H/C é razoavelmente constante: 1,15 ± 0,05%.

Tabela 2.11: Composição dos elementos das frações de asfaltenos precipitadas por diferentes solventes (KOKAL & SAYEGH, 1995)

Origem	Agente Precipitante	Composição (% em peso)					Razões Atômicas			
		C	H	N	O	S	H/C	N/C	O/C	S/C
Canadá	n-pentano	79,5	8,0	1,2	3,8	7,5	1,21	0,013	0,036	0,035
	n-heptano	78,4	7,6	1,4	4,6	8,0	1,16	0,015	0,044	0,038
Irã	n-pentano	83,4	7,5	1,4	2,3	5,0	1,07	0,014	0,021	0,022
	n-heptano	84,2	7,0	1,6	1,4	5,8	1,00	0,016	0,012	0,026
Iraque	n-pentano	81,7	7,9	0,8	1,1	8,5	1,16	0,008	0,010	0,039
	n-heptano	80,7	7,1	0,9	1,5	9,8	1,06	0,010	0,014	0,046
Kuwait	n-pentano	82,4	7,9	0,9	1,4	7,4	1,14	0,009	0,014	0,034
	n-heptano	82,0	7,3	1,0	1,9	7,8	1,07	0,010	0,017	0,036

O processo de extração e separação de asfaltenos e resinas, a partir de petróleo, pode ser visto na Figura 2.6.

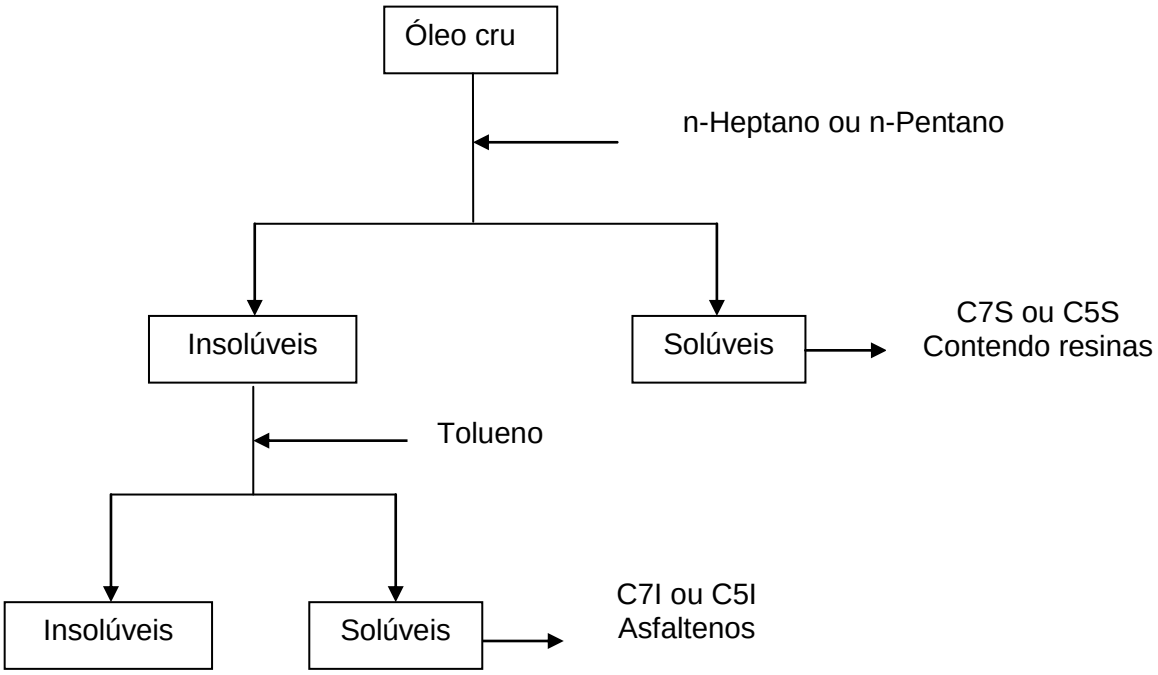


Figura 2.6: Separação de asfaltenos e resinas (Adaptado de RAMOS, 2001)

Neste procedimento, adiciona-se um solvente parafínico (geralmente n-heptano) ao óleo cru. A fração solúvel é denominada maltenos e encontra-se concentrada em resinas e a fração insolúvel é então solubilizada em tolueno, e por meio de rotaevaporação obtém-se os asfaltenos (RAMOS, 2001).

Outra metodologia para extração com solventes é conhecida como Desasfaltação à solvente (DAS).

A desasfaltação a solvente (DAS) fornece uma extensão da destilação à vácuo. Ela permite uma recuperação maior do óleo pesado a temperaturas relativamente baixas, sem que haja reações de craqueamento ou mesmo degradação desses hidrocarbonetos pesados. A desasfaltação à solvente separa os hidrocarbonetos de acordo com a sua diferença de solubilidade enquanto que a destilação promove a separação pela diferença de volatilidade. O objetivo da DAS é extrair as parafinas de baixa massa molar de forma que as espécies de maior massa molar como compostos aromáticos, por exemplo, permaneçam em fase sólida.

O processo ocorre em um extrator no qual o óleo a ser desasfaltado entra em contato com o solvente para promover a precipitação das frações asfálticas. Os solventes utilizados neste tipo de processo são normalmente gases liquefeitos de hidrocarbonetos, tais como propano e butano.

Quintero *et al* (2007) estudaram o fracionamento de asfaltenos de um resíduo de vácuo Brasileiro, seguindo o método IP-143 modificado, utilizando misturas de heptano e tolueno (Heptol) em proporções variadas. Os resultados obtidos indicaram que o rendimento dos asfaltenos decresceu com o aumento da quantidade de tolueno no heptol. Moura *et al* (2009) avaliaram a extração seletiva de um resíduo de vácuo utilizando outros tipos de misturas de solventes. Misturas de solventes podem ser utilizadas para extrair constituintes leves de outras borras, como depósitos em tubulações de poços, mas a sua eficiência depende do tipo de amostra (SEIDL *et al*, 2010).

É conhecido que o rendimento dos asfaltenos depende de fatores como: temperatura, pressão, razão amostra/solvente, desempenho das etapas de preparação como filtração, repetidas lavagens dos asfaltenos precipitados com solventes e secagem. Por isso, muitos estudos nesta área ainda são dedicados à elaboração de procedimentos padronizados para extração de asfaltenos a partir de óleos (SHKALIKOV *et al*, 2010).

Na literatura existem várias metodologias para extração de asfaltenos, as quais buscam propiciar uma melhor compreensão dessas moléculas. Entretanto, há muita polêmica entre os pesquisadores sobre a influência que estas diferentes extrações e variações de metodologia possam exercer nas propriedades dos asfaltenos.

Na Tabela 2.12 apresentam-se algumas destas diferentes metodologias de extração e é possível notar que os métodos de extração variam bastante, principalmente tratando-se do tipo e razão de solvente, que geralmente são o n-pentano e n-heptano.

Tabela 2.12: Diferentes metodologias para extração de asfaltenos

Amostra	Solventes	Razão amostra: solvente / Condições	Referência
Resíduo	n-heptano	1g:30 mL (resíduo/n-heptano)	ASTM 6560-00
Resíduo de Vácuo Maya	n-heptano	1g:40 mL, agitação por 18 horas sob atmosfera de nitrogênio. O asfalteno obtido foi solubilizado em tolueno	ZAJAC *et al*, 1994
Diferentes origens	n-heptano	1g:40 mL, ultrassom por 20 min e filtração	CALEMMA *et al*, 1995; 1998
Petróleo do Kuwait, Califórnia e França.	n-heptano	1g:40 mL, agitação ao abrigo da luz por 24 horas e filtração	GROENZIN & MULLINS, 1999
Quatro diferentes tipos de óleos	n-heptano	Precipitação com n-heptano a quente e filtração. Solubilização em tolueno e reprecipitação com n-heptano	GROENZIN & MULLINS, 2000
Betume Athabasca e Cold Lake	n-heptano/n-pentano	1g:40 mL. Os asfaltenos foram filtrados e secos à temperatura ambiente até massa constante	YARRANTON *et al*, 2000

Tabela 2.12: Diferentes metodologias para extração de asfaltenos (Continuação)

Resíduo de Vácuo Cold Lake	n-pentano	1g:30 mL. Solução levada a um banho ultra-sônico por 45 min e deixada em repouso durante a noite. A solução foi novamente levada ao ultrassom por 15 min e os asfaltenos foram então filtrados.	RAHIMI & GENTZIS, 2003
Petróleos do México, Maya e Isthmus	n-heptano	1g:60mL (óleo/solvente). Essa mistura foi levemente agitada em um balão por 20 min, com posterior resfriamento à temperatura ambiente por 1hora, filtrada e, então seca a 170ºC durante 20 min	ANCHEYTA *et al*., 2004
Resíduos de vácuo de três óleos crus	n-heptano	1g:20mL. A solução foi agitada por 1 h a 100 °C em uma autoclave, depois de fria foi filtrada e posta em repouso por uma noite. O precipitado foi lavado com n-heptano mais duas vezes e seco	SATO, 2005
Resíduo de vácuo	n-heptano	1g:8mL. Agitação por 16 h à temperatura ambiente e filtração.	SISKIN *et al,* 2006
Óleo de Maya	n-heptano	1g:5mL. Em um reator com controle de temperatura, pressão e agitação foram colocados o produto de hidrotratamento e o solvente. O asfalteno foi então filtrado à vácuo e lavado com 200 mL de n-heptano até que o gotejamento saísse incolor. Foram então secos em estufa 120 °C por 2 horas	TREJO *et al*, 2007; TREJO & ANCHEYTA, 2007

Tabela 2.12: Diferentes metodologias para extração de asfaltenos (Continuação)

Óleo	n-heptano/pentano	1g:40mL sob refluxo por duas horas. A filtração do asfalteno e lavagem foi com n-heptano a quente em extrator de Soxhlet. Numa 2ª etapa, 1g:30mL à temperatura ambiente. E na 3ª etapa com pentano (proporção de 1g:30mL) sob refluxo	KHARRAT *et al.,* 2007
Resíduos atmosféricos de óleos turcos	n-heptano	1g:40mL. A solução foi agitada por 1 h a 60º C e resfriada com agitação por 4 h - repouso por uma noite e foi filtrada. O asfaltenos foi lavado com n-heptano, a quente, em um extrator de Soxhlet e, posteriormente lavado com tolueno	YASAR *et al.,* 2007
Resíduo de vácuo (hidroconversão)	n-heptano	1g:50mL - norma NF T60-115 com n-heptano à 80ºC	GAUTHIER *et al*., 2008
Quatro resíduos de petróleo	n-heptano	1g:40mL com aquecimento à 70ºC por 30min, sob agitação. No dia seguinte, a mistura foi filtrada a vácuo	SCHABRON & ROVANI, 2008
Resíduo de vácuo	n-heptano / Tolueno	1g:30mL	QUINTERO *et al*., 2007
Óleo/ resíduos de vácuo/ atmosférico	n-heptano	1g:20mL e filtração a 80°C- ASTM 6560 modificada	ROGEL *et al.,* 2010
Óleo cru	n-heptano/pentano/hexano	1g:40 mL. Centrifugação por 15 minutos e lavagem do precipitado até o sobrenadante tornar-se transparente	SHKALIKOV *et al*., 2010

Tabela 2.12: Diferentes metodologias para extração de asfaltenos (Continuação)

Óleo Pesado	n-pentano ou n-heptano	1g:40mL	LUO *et al.,* 2010
Óleo cru	n-heptano	1g:40mL. Agitação por uma noite e filtração a vacuo	SABBAH *et al.,* 2011
Resíduo Atmosférico	n-heptano / tetrahidrofurano	Norma SH/T 0226-92	YONG-JUN *et al.,* 2012
Óleo Cru	n-heptano	1g:5mL. A mistura foi agitada a 700 rpm, 60°C por 30 min., sob atmosfera de N_2. A amostra foi lavada com n-heptano ate ficar incolor. Após, a fração de asfaltenos foi lavada pelo método Soxhlet com uma mistura de tolueno/heptano (2:1), a 96 ° C durante 8 h. O resíduo insolúvel em n-heptano foi seco a 100 ° C durante 12h	LEYVA *et al.,* 2013

Yarranton *et al* (2000) utilizando a metodologia citada obteve 17,5% de asfaltenos para o betume de Athabasca e 15,8% para Cold Lake utilizando n-pentano como solvente e para n-heptano foram encontrados 13,4% e 11,3%, respectivamente. Já Rahimi & Gentzis (2003) obtiveram 24,4% de asfaltenos com n-pentano. Os resultados de Trejo *et al* (2007) mostraram que o teor de asfaltenos do óleo de Maya (12,4%) é quatro vezes maior que do óleo Isthmus (3,1%). Isto se deve ao fato do óleo de Maya ser mais pesado e com maior quantidade de contaminantes que o de Isthmus. Kharrat *et al* (2007) encontraram diferentes proporções de asfaltenos para 14 tipos de óleos precipitados com n-pentano e n-heptano, por exemplo, para óleo 1 o teor de asfaltenos foi de 20,2 % com n-pentano e de 10% com n-heptano. O teor de asfaltenos pelo método de Yasar *et al* (2007) variou de 8,63% a 28,11% para as diferentes amostradas estudadas. Gauthier *et al* (2008) obtiveram 13,2% de

asfaltenos com n-heptano e 21,8% para n-pentano. Analisando os teores de asfaltenos obtidos pelas diferentes metodologias, nota-se que a origem das amostras assim como o tipo de precipitante apresenta forte influência nos resultados e o solvente n-pentano é que o proporciona maiores quantidades de precipitado.

Ancheyta *et al* (2002) realizou a precipitação de asfaltenos obtidos a partir de três óleos brutos com dois solventes (n-pentano e n-heptano) e observaram que o tipo de solvente tem uma influência muito importante na composição de asfaltenos. A massa molar de asfaltenos precipitados com n-heptano foi maior do que a obtida com n-pentano, o que foi atribuída ao poder solvente. Os números de anéis aromáticos e aromaticidade foram maiores com n-heptano.

Wang & Gu (2011) precipitaram asfaltenos a partir de um petróleo bruto utilizando como precipitante CO_2 e n-pentano. Verificou-se que além da aparência (asfaltenos obtidos de CO_2 encontravam-se na forma de pequenas partículas dispersas nas resinas enquanto asfaltenos com n-pentano era um sólido escuro, como visto na Figura 2.7), o precipitante utilizado teve uma forte influência sobre os rendimentos e nas propriedades físico-químicas dos asfaltenos e óleos desasfaltados. A densidade, a massa molar, a aromaticidade e o número médio de átomos de carbono por cadeia lateral alquílica para asfaltenos precipitados com CO_2 foram menores do que aqueles para asfaltenos com n-pentano.

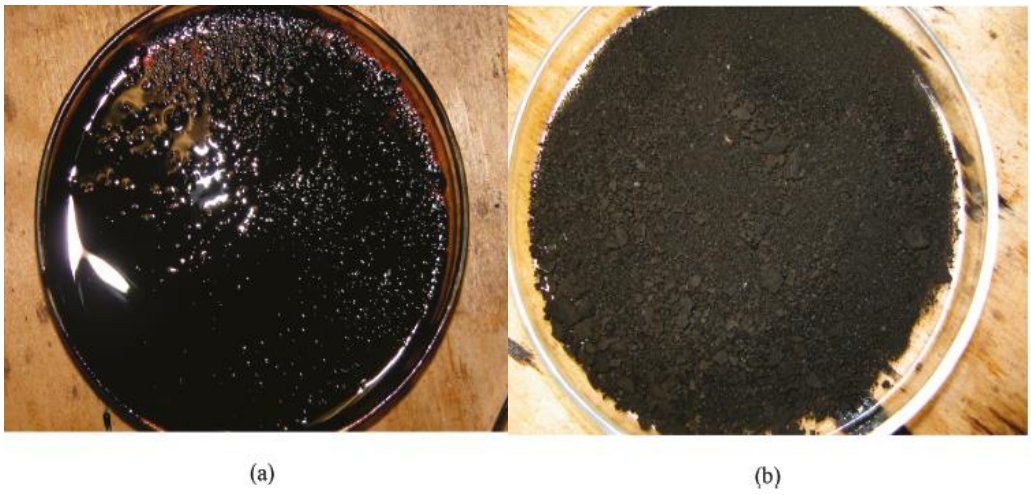


Figura 2.7: Fotos de asfaltenos obtidos por (a) CO_2; (b) n-pentano

2.2.6 AGREGAÇÃO DE ASFALTENOS

Os asfaltenos podem se agregar ou não, por meio de interação entre os núcleos aromáticos e/ou pela presença de grupos polares. Por outro lado, a coexistência de partes polares e não polares na molécula de asfaltenos determinará sua adsorção e orientação nas interfaces líquido-ar e líquido-líquido (ALI *et al*, 1990; MURGICH *et al*, 1996; MURGICH & ABANERO, 1999).

A agregação se processa através da associação das partículas de asfaltenos e, devido ao conseqüente crescimento dos agregados, leva à precipitação. O poder solubilizante da fase líquida em relação aos asfaltenos se torna insuficiente para mantê-los em solução e as partículas de asfaltenos passam, então, de um estado de aglomeração, ao estado de grãos de precipitado, cujo diâmetro médio é superior, com cerca de 3 µm.

Os múltiplos modos de interação dos agregados de asfaltenos, tais como, empilhamento de anéis aromáticos, ligação hidrogênio, interação ácido-base, interação hidrofóbica e ligação metálica são mostrados na Figura 2.8.

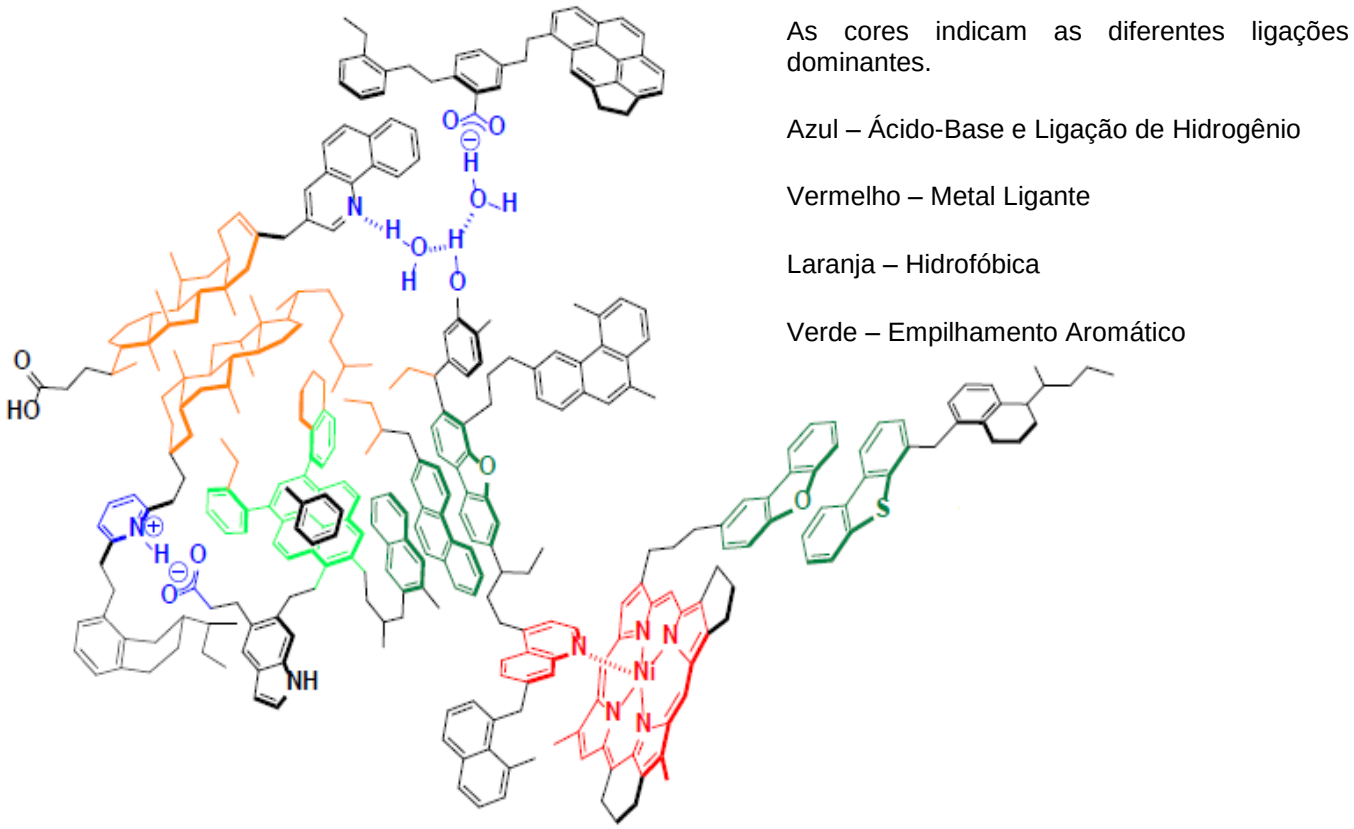


Figura 2.8: Principais Modos de Agregação de Asfaltenos (GRAY, 2011).

Acreditava-se que os asfaltenos poderiam estar presentes no óleo cru parte dissolvido e parte na forma de dispersão coloidal e/ou micelar. No modelo coloidal acreditava-se que os asfaltenos agregavam-se sob a forma de micelas, que são formadas a partir de uma determinada concentração denominada concentração micelar crítica (CMC). Porém, estudos recentes em reservatórios forneceram evidências diretas de que os asfaltenos estão dispersos na forma de nanocolóides nos óleos crus e pesquisadores começam a questionar o fato das resinas agirem como surfactantes naturais, estabilizando as moléculas de asfaltenos e contribuindo para a sua dispersão coloidal (MULLINS, 2007; NAZAR, 2008).

2.2.7 EVOLUÇÃO DOS MODELOS PARA ESTRUTURA MOLECULAR DOS COMPONENTES DO PETRÓLEO

Na tentativa de solucionar os diversos problemas que os asfaltenos provocam é necessário o conhecimento desta complexa estrutura no óleo. Ao longo dos anos, diversos pesquisadores estudaram não só propriedades e características de diversos tipos de asfaltenos, como também propuseram modelos para justificar a forma de agregação destes compostos.

O primeiro modelo de petróleo surgiu em 1924, desenvolvido por Nellensteyn, com finalidade de explicar as grandes diferenças encontradas na reologia de asfaltos e betumes, com base na solubilidade de asfaltenos em tetracloreto de carbono. Esse procedimento convergiu ao método conhecido hoje de separação de asfaltenos que utiliza o n-heptano ou o n-pentano como agente floculante (SHEU, 2002; LIMA, 2008).

2.2.7.1 Modelo de Pfeifer e Saal (1939)

Uma das primeiras tentativas de elucidar o comportamento coloidal dos asfaltenos foi proposta por Pfeifer & Saal (1939). Este modelo sugere que os asfaltenos coexistem e interagem com macromoléculas presentes no petróleo, como as resinas, e formam um núcleo de micelas estabilizadas, num processo conhecido como peptização.

O processo se dá devido à elevada polidispersão dos asfaltenos, que garante o início da formação de nanoagregados de asfaltenos a partir das frações moleculares menos solúveis, enquanto que as frações mais solúveis (resinas) garantem a finalização do crescimento do nanoagregado gerando, portanto, uma dispersão coloidal estável (GARRETO, 2011).

O modelo de Pfeifer e Saal tem sido bastante questionado pelos pesquisadores, já que até o momento, ainda não foi possível comprovar que as resinas sejam responsáveis pela dispersão dos asfaltenos no óleo. Esse modelo é representado na Figura 2.9.

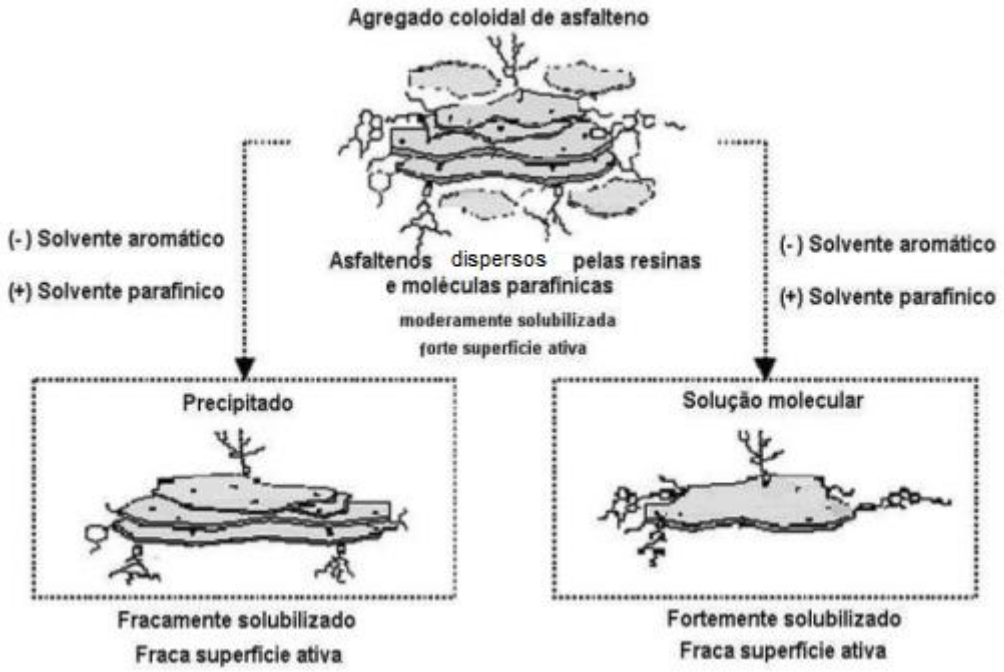


Figura 2.9: Modelo do comportamento dos asfaltenos em solução superficial (SULLIVAN & KILPATRICK, 2002).

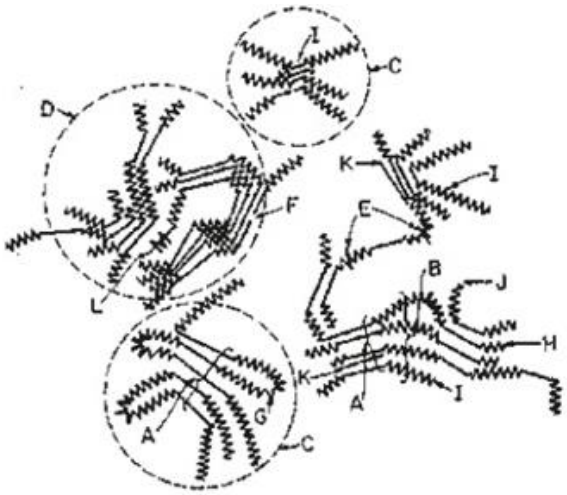
2.2.7.2 Modelo YEN (1960)

Em 1967, o professor Teh Fu Yen revolucionou o campo de estudo dos asfaltenos ao apresentar um trabalho no qual foram consideradas as propriedades das estruturas de asfaltenos em diferentes escalas e ordens de grandeza.

Neste modelo (Figura 2.10), as resinas seriam substâncias não tão pesadas ou polares quanto os asfaltenos, não teriam propensão a agregação,

mas proporcionariam uma espécie de peptização dos asfaltenos, mantendo-os dispersos. Estes complexos asfaltenos-resinas teriam por sua vez uma concentração crítica, acima da qual formariam agregados ainda maiores (DICKIE & YEN, 1967).

O modelo de Yen foi muito utilizado nos últimos 40 anos, por considerar propriedades estruturais de fases distintas de asfaltenos. No entanto, no momento em que o modelo Yen foi proposto, havia muitas incertezas em relação à massa molar dos asfaltenos, sua estrutura e arquitetura (GOUAL, 2011).



Macroestrutura de asfaltenos

A. Cristalito	B. Conjunto de Cadeias
C. Partícula	D. Micela
E. Ligação fraca	F. Abertura
G. Intra *cluster*	H. Intra *cluster*
I. Resina	J. Camada Simples
K. Petro porfirina	L. Metal

Figura 2.10: Modelo Yen do Professor Teh Fu Yen, proposto em 1967 (MULLINS, 2010)

A formação de agregados de asfaltenos tem sido verificada por uma variedade de técnicas experimentais, como medidas de tensão superficial, técnicas de espalhamentos de raios x a baixo ângulo, viscosimetria e outras.

Speight (1975) estudou o aumento da concentração de resinas (do proprio óleo em questão) e não encontrou resultados favoráveis ao retardamento da precipitação de asfaltenos ou a dispersão dos asfaltenos já precipitados. A ciência dos asfaltenos evoluiu bastante nos últimos anos, conforme descrito na Tabela 2.13 (MULLINS, 2010).

Tabela 2.13: Evolução da Ciência dos Asfaltenos (MULLINS, 2010)

Evolução das Barreiras na Ciência dos Asfaltenos			
Barreira Científica	**Faixa de valores em 1998**	**Valores em 2009**	**Determinação da massa em 2009**
Massa molar dos asfaltenos	Menos que 1000 a 1000000000 Da	750 Da	400-1000
Número de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs) em uma molécula de asfaltenos	1-20	1 é dominante	Pequena fração molar com 0,2,3 sistemas de anéis
Número de anéis fundidos por PAH de asfaltenos	2-20	7	-
Número de empilhamento de PAHs no nanoagregado de asfaltenos	Desconhecido	1	4-10
Número de agregação dos nanoagregados	10-100	< 10	4-10
Concentração Crítica de Nanoagregados de asfaltenos	50 mg/L – 5 g/L	100 mg/L	50-150 mg/L
Concentração de formação de *cluster*	Desconhecido	~ 3g/L	2-5 g/L
Tamanho do *cluster*	Desconhecido	6 nm para *clusters* menores	Provavelmente também *clusters* maiores dependentes de temperatura e concentração
Papel das resinas nos nanogregados de asfaltenos	Nenhum	~15% dos nanoagregados do óleo bruto são resinas; resinas não surfactantes.	-
Relação de nanogregado para *cluster*	Desconhecido	*Clusters* consistem de nanoagregados	-
Relação de nanoagregados em tolueno e no óleo	Desconhecido	Bastante similar em tamanho e composição	-

2.2.7.3 Modelo YEN modificado

Mediante à grande evolução ocorrida na ciência dos asfaltenos, um novo modelo foi apresentado por Mullins (2010). O modelo de Yen modificado trata de forma hierárquica estruturas e propriedades de asfaltenos, considerando a estrutura das moléculas dos asfaltenos, os nanoagregados de moléculas de asfaltenos e os *clusters* de nanoagregados de asfaltenos (MULLINS, 2010).

A estrutura molecular dos asfaltenos contém um hidrocarboneto policíclico aromático (HPA) rodeado por alcanos em sua periferia. Com um número de agregação próximo de 6, moléculas de asfaltenos se juntam para formar os nanoagregados de asfaltenos, onde uma certa desorganização dos alcanos na periferia é observada. Os nanoagregados de asfaltenos podem formar clusters de nanoagregados, com um número de agregação próximo de 8.

A Figura 2.11 mostra o diagrama correspondente ao modelo Yen modificado que incorpora os avanços substanciais na ciência dos asfaltenos em particular nos últimos dez anos (MULLINS, 2010).

Figura 2.11: Modelo de YEN modificado proposto recentemente para mostrar os avanços na ciência dos asfaltenos (GOUAL *et al*, 2011; MULLINS, 2010)

Ensaios como espectroscopia por geração de soma de frequências, microscopia no ângulo de Brewster, microscopia de força atômica e a técnica de difusão de fluorescência foram realizados e comprovaram, respectivamente, que: a estrutura molecular mais coerente para os asfaltenos é a estrutura continental; a transição de nanoagregados para *clusters* ocorre em

concentrações previstas; as espessuras dos nanoagregados nos filmes de Langmuir-Blodgett[5] são de 2nm; com único hidrocarboneto policíclico aromático rodeado por 6 anéis aromáticos fundidos por molécula de asfaltenos (GOUAL *et al*, 2011).

A estrutura molecular predominante, mas não única dos asfaltenos, é mostrada na Figura 2.12 e consiste de um único hidrocarboneto policíclico aromático (HPA) com cicloalcano, ramificações e substituintes de cadeia linear. Frequentemente ocorre presença de heteroátomos, como nitrogênio que está totalmente contido no HPA em estruturas pirrólicas e em menor grau em estruturas piridínicas.

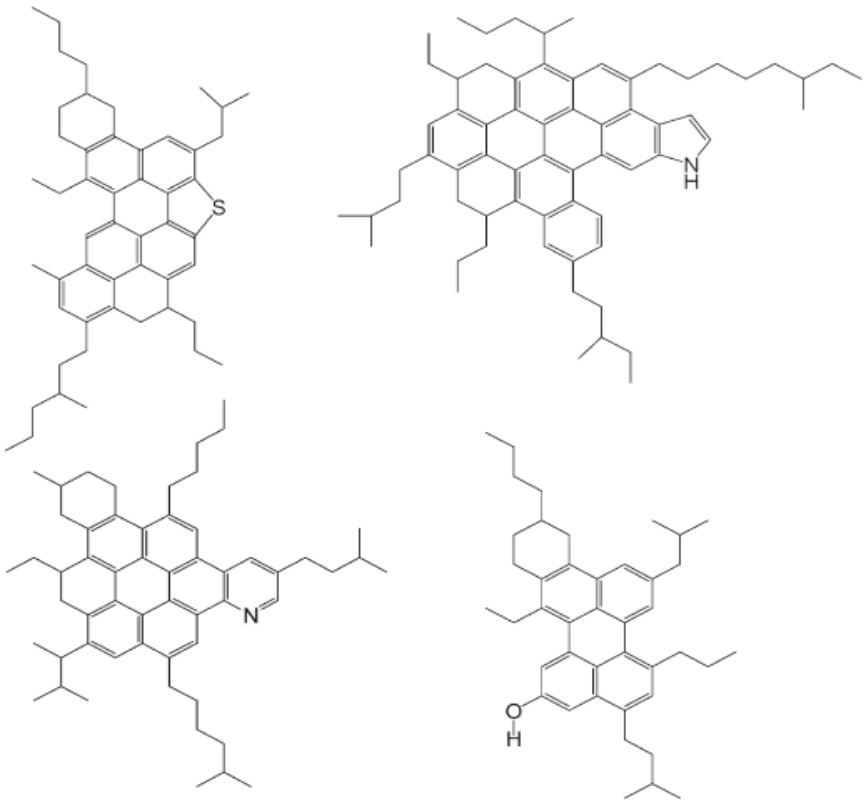


Figura 2.12: Estrutura molecular proposta para asfaltenos (MULLINS, 2010)

Há presença de enxofre, prevista na HPA, e pequenas concentrações de oxigênio que são observadas em vários grupos, como nos fenólicos.

[5] Na técnica de Langmuir-Blodgett (LB) um filme monomolecular é formado sobre uma superfície de subfase aquosa (filme de Langmuir) e depois transferido para um substrato sólido, através da imersão e retirada do substrato, verticalmente, da subfase (FERREIRA *et al*, 2005).

Na molécula de asfaltenos, poucas espécies podem ser ionizadas, pois são poucos os sítios que podem suportar carga. As metaloporfirinas, que estão presentes em baixa concentração, são de carga neutra (mas possuem alguma separação de cargas). Consequentemente, as mudanças de cargas contribuem muito pouco para as energias dos asfaltenos (MULLINS, 2010).

2.3 ESTABILIZAÇÃO DE ASFALTENOS

Com a finalidade de melhorar a estabilidade do óleo, vem sendo utilizados inibidores que previnem a precipitação dos asfaltenos. A eficiência desses inibidores depende basicamente da sua capacidade de manter os asfaltenos estabilizados no óleo (FEUSTEL & PADILLA, 1997).

Os inibidores são formulações químicas ou mistura de compostos, com funções específicas e de alto valor agregado (CARNEIRO, 2004). A complexidade do óleo cru dificulta a solubilidade de algumas substâncias, e isto se torna uma barreira na formulação e síntese de novos inibidores.

Quando a evidência experimental para precisar a natureza molecular da interação asfaltenos-resina é limitada, as interações π–π são frequentemente utilizadas para melhorar as propriedades de materiais aromáticos e sistemas poliméricos. Diversos tipos de dispersantes têm sido utilizados para estabilizar e dissolver os asfaltenos precipitados, além de limitar o crescimento coloidal desses. Em alguns casos, o mecanismo de ação tem sido associado à capacidade de adsorção do agente dispersante não-iônico na superfície coloidal dos asfaltenos, limitando assim seu crescimento e agregação (HASHMI & FIROOZABADI, 2013).

Pesquisas focadas no desenvolvimento de inibidores de deposição asfaltênica oriundos de fonte renovável apresentam grande vantagem econômica uma vez que seu custo de produção é baixo, comparado à maioria dos produtos comerciais mais elaborados usados como dispersantes. Outras vantagens estão relacionadas com a facilidade de manuseio e operação, não causando prejuízos ao meio ambiente. Possuem características anfifílicas, semelhantes à molécula de asfaltenos, que são quimicamente compatíveis com o óleo, e assim, não interferindo na qualidade do óleo original.

Hashmi & Firoozabadi (2013) investigaram a ação de DBSA (ácido dodecil benzeno sulfônico) em asfaltenos precipitados pela adição de heptano para três fluidos de petróleo com diferentes propriedades físicas, revelando, assim, o efeito das resinas nativas do petróleo. Medindo a dissolução e características das partículas coloidais como uma função do DBSA adicionado, elucidou-se uma transição das dispersões coloidais instáveis para estáveis e soluções moleculares totalmente dissolvidas.

Chang & Fogler (1994) revelaram que a estabilização de asfaltenos é controlada principalmente pela polaridade do grupo cabeça do composto anfifílico e pelo comprimento da cauda hidrocarbônica ligada ao anel aromático (Figura 2.13). Um grupo lateral polar adicional pode aumentar a capacidade do composto anfifilico em estabilizar asfaltenos e, neste caso, os compostos fenólicos e os sulfonados apresentaram os melhores resultados.

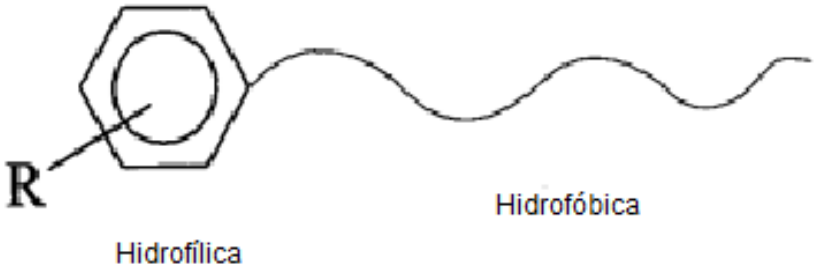


Figura 2.13: Fórmula geral dos compostos anfifílicos (MOREIRA *et al*, 1998)

A técnica de espalhamento de raios x em baixo ângulo foi utilizada para investigar a estrutura dos asfaltenos em sistemas asfaltenos/anfifílicos/n-alcanos. Os resultados obtidos indicaram que os asfaltenos solubilizados podem interagir entre si ou com moléculas dos anfifílicos para formar um agregado coloidal misto (CHANG & FOGLER, 1994).

González & Middea (1991) investigaram vários compostos anfifílicos solúveis em óleo como agentes peptizantes e, destes resultados, foi observado que o p-n-nonilfenol foi o que apresentou melhor resultado em dispersar o asfaltenos (MOREIRA *et al*, 1998).

Mohamed *et al* (1999) avaliaram a capacidade inibidora de uma série de aditivos e os melhores efeitos foram encontrados para surfactante da família nonilfenoletoxilados (RENEX) com o aumento da cadeia etoxilada.

Ramos (2001) avaliou várias classes de anfifílicos, como surfactantes iônicos e não iônicos, e polímeros e copolímeros iônicos e não iônicos e alguns ácidos orgânicos na inibição da precipitação de asfaltenos no óleo induzida pela adição de n-heptano e no estudo da estabilização dos asfaltenos em solventes alifáticos. Os aditivos nonilfenoletoxilados 2, 4 e 10, ácidos octanóico e oleico mostraram-se eficazes na solubilização de asfaltenos. O ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA) apresentou excelente resultado na dispersão de asfaltenos indicando a importância das interações ácido-base no processo de dissolução dos asfaltenos em solventes alifáticos.

Moreira *et al* (1998) notaram que o líquido da casca da castanha de caju (LCC) é solúvel tanto em solventes de polaridade mediana quanto nos apolares, o que sugere que os componentes do LCC possuem um certo caráter anfifílico e assim, podendo ser utilizados em misturas com o petróleo. O cardanol e o LCC foram avaliados como estabilizantes de asfaltenos através de teste de peptização e comparados com o p-n-nonilfenol. Os componentes daquelas substâncias, além de um grupo cabeça polar capaz de interagir com as partículas de asfaltenos, possuem ainda uma longa cauda hidrocarbônica capaz de produzir a estabilização desejada em torno desta partícula. Os autores concluíram que o LCC e o cardanol, testados pela primeira vez como estabilizantes de asfaltenos, apresentaram desempenhos comparável ao do p-n-nonilfenol, composto com ação estabilizante reconhecida.

Em outro trabalho Oliveira *et al* (2003) avaliaram a capacidade de quatro compostos alquilbenzênicos: o cardanol, o policardanol, o poliestireno e o poliestireno sulfonado nas concentrações de 5000 e 10000mg/L de estabilizante. Esta avaliação foi realizada através de teste de dissolução do asfaltenos em tolueno e posterior precipitação em n-heptano. Uma parte do cardanol obtido foi polimerizada, gerando o policardanol. Os testes de desempenho dos aditivos como agente estabilizante foram realizados por meio do monitoramento da intensidade de absorção das amostras de asfaltenos/tolueno/n-heptano. Os melhores resultados foram obtidos para o cardanol, na concentração de 5000 mg/L. O aumento da concentração de 5000 para 10000 mg/L não levou a uma melhora de eficiência de estabilização dos asfaltenos.

A atividade antioxidante dos derivados do Cardanol é comparada a de produtos comerciais, a diferença reside no fato dos aditivos usados serem poluentes quando comparados aos derivados do LCC, de origem vegetal e, conseqüentemente, biodegradáveis (CARNEIRO *et al*, 2004).

2.3.1 LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA DE CAJU – LCC

Árvore nativa do Brasil, o cajueiro (*Anacardium occidentale L.* e *Anacardium anum)* desenvolve-se em regiões de clima tropical e existe em toda a faixa litorânea do Nordeste brasileiro (MOREIRA, 1998).

O LCC, ou em inglês CNSL (*Cashew Nut Shell Liquid*), é um líquido viscoso, castanho escuro, vesicante, constituído quase que completamente por compostos fenólicos: um derivado do ácido salicílico (o ácido anacárdico), dois derivados do resorsinol (o cardol e o 2-metil-cardol) e um monofenol (o cardanol).

As estruturas químicas destes compostos mostram a semelhança dos constituintes do LCC com os compostos anfifílicos (Figura 2.14).

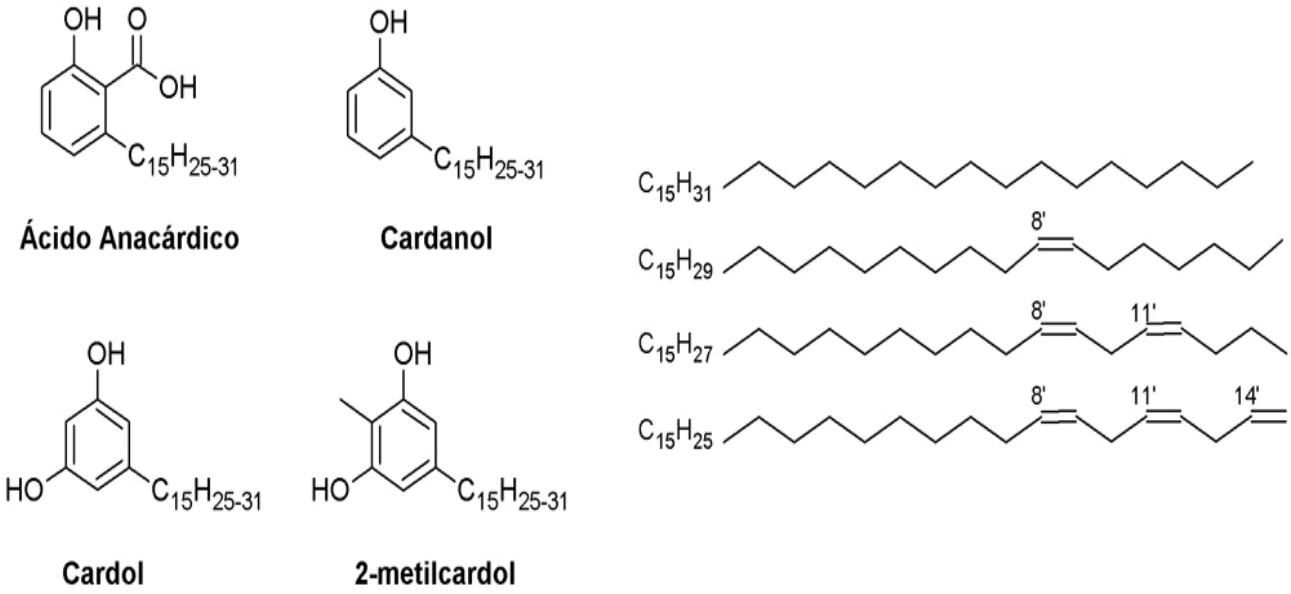


Figura 2.14: Estruturas químicas dos componentes do LCC (MAZZETTO *et al*., 2009)

Todos possuem uma cadeia lateral de quinze carbonos meta-substituída no anel aromático, com grau de insaturação que pode variar de zero a três (MOREIRA, 1998).

O líquido da casca da castanha de caju é uma fonte natural de compostos de cadeia fenólica longa e insaturada (KUMAR *et al.*, 2002). Obtido durante o processo de tratamento das castanhas de caju, é usado na fabricação de importantes produtos industriais como cimento (MENON *et al*., 1985), tintas e vernizes (PARAMSHIVAPPA *et al*, 2001), fungicidas, inseticidas, germicidas, esmaltes, revestimentos, isolantes elétricos, plastificantes para borracha, reveladores fotográficos, anti-oxidantes, abrasivos, pós de fricção, dentre muitas outras. Podem ser feitas também resinas que apresentam alta resistência para álcalis e ácidos como as resinas fenol-formaldeído, resinas epóxi, resinas alquídicas e resinas trocadoras de íons.

O LCC representa aproximadamente 25% do peso da castanha e é considerado um subproduto de agronegócio do caju, de baixíssimo valor agregado.

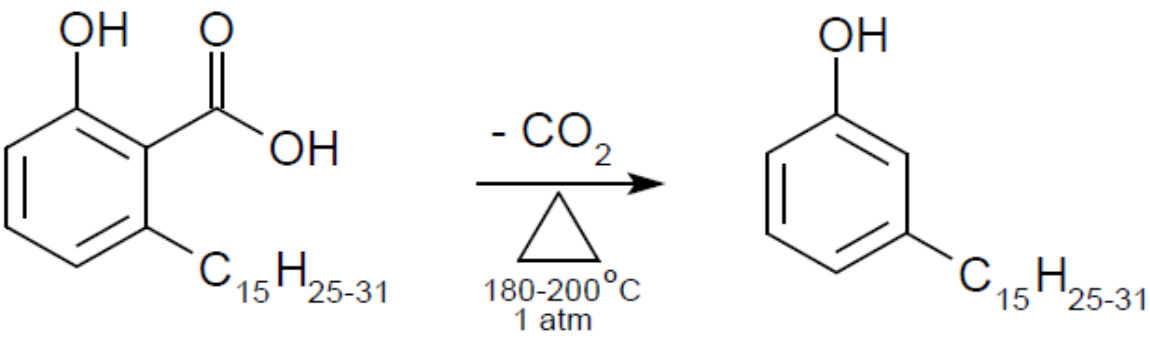
Para controle de qualidade do LCC, o mesmo é avaliado conforme as especificações citadas na Tabela 2.14.

Tabela 2.14: Especificações do LCC (MECOL, 2011)

Parâmetro	Especificação
Gravidade específica	0,943 a 0,968
Matérias voláteis	2,0% máximo
Impurezas	1,0% máximo
pH	6 - 8
Umidade	1,0% máximo
Cinzas	1,0% máximo
Polimerização	16 minutos
Índice de Iodo	280 - 360 (wijs)
Índice de refração	1,5212 - 1,5218
Índice de saponificação	29,7 - 30,2

Diferentes processos podem ser empregados para a obtenção do LCC: extração a frio (prensas), extração por solvente, processo térmico-mecânico (*hot oil process*) onde o próprio LCC quente é usado como meio para aquecer as castanhas *in natura* a aproximadamente 190° C (MAZZETTO *et al.*, 2009).

Neste processo pode-se obter cerca de 50% do líquido. Durante o aquecimento o ácido anacárdico sofre descarboxilação e é convertido a cardanol. A reação de descarboxilação durante o processo industrial é inevitável e, dessa forma, grande quantidade de LCC técnico é produzida (Figura 2.15), tendo uma composição de 60-95% de cardanol, 4-20% de cardol, 0-22% de material polimérico e traços de 2-metilcardol. Entretanto vale ressaltar que existem outros métodos de extração: por processos mecânicos de prensagem, extração supercrítica com CO_2 e combinação destes.



Ácido Anarcádico Cardanol

Figura 2.15: Processo de descarboxilação do ácido anacárdico (MAZZETO & LOMONACO, 2009)

O líquido extraído à quente é chamado de “LCC técnico” e quando o LCC é obtido diretamente da castanha integral por processo de extração com solvente é designado de LCC natural.

O LCC natural contém uma grande quantidade de ácido anacárdico e não apresenta material polimérico em sua composição. Entretanto, o LCC técnico mostrou um elevado percentual de cardanol e, também, material polimérico, presentes em todas as amostras analisadas (MAZZETTO *et al.*, 2009).

De acordo com Gedam (1986) *apud* Mazzetto *et al.* (2009), após determinações na composição química do LCC natural e técnico, foi constatada uma grande diferença na composição de ambos que pode ser vista na Tabela 2.15.

Tabela 2.15: Composição química do LCC natural e Técnico (MAZZETTO *et al.*, 2009)

Componentes Fenólicos *	LCC Natural (%)	LCC Técnico (%)
Ácido Anacárdico	71,70 - 82,00	1,09 - 1,75
Cardanol	1,60 - 9,20	67,82 - 94,60
Cardol	13,80 - 20,10	3,80 - 18,86
2-Metilcardol	1,65 - 3,90	1,20 - 4,10
Componentes Minoritários	2,20	3,05 - 3,98
Material Polimérico	-	0,34 - 21,63

*Os percentuais descrevem os limites inferior e superior empregando diferentes técnicas analíticas. Foram analisadas amostras novas, destiladas e envelhecidas.

2.3.2 POLIMERIZAÇÃO DO LCC

O LCC é uma matéria-prima versátil para uma série de transformações químicas, devido à natureza dualística dos seus lipídeos fenólicos constituintes: caráter aromático, associado a existência de diversos grupos funcionais no anel aromático e presença de múltiplas insaturações na cadeia acíclica (SANTOS, 2005). Por estas qualidades químicas tem sido utilizado como matéria-prima para fabricação de diversos produtos (SALADINO *et al*, 2000).

O líquido da casca da castanha de caju pode ser polimerizado por diversas vias, sendo as mais comuns: a produção de resinas alquídicas através da polimerização por adição na cadeia lateral e a produção de resinas fenólicas por polimerização por condensação com aldeídos (MACEDO, 1996).

2.3.2.1 Resinas Fenólicas

As resinas fenólicas são produtos da reação química de polimerização entre o aldeído (geralmente o formaldeído) e o fenol ou qualquer um de seus derivados. As estruturas obtidas dependem fundamentalmente da razão molar entre estes dois componentes, do pH da reação, do tipo de catalisador (ácido ou básico) e da temperatura da síntese, sendo possível considerar três sequências de reação: adição do aldeído ao fenol juntamente com o catalisador ácido ou básico; crescimento da cadeia de formação do pré-polímero e, finalmente, a reticulação através do mecanismo de cura (LANG & CORNICK, 2010; BORGES, 2004; KNOP, 1999; KNOP *et al*, 1989).

O tipo de catalisador utilizado (ácido ou básico) e a relação molar fenol/aldeído, determina o produto da reação e as resinas fenólicas podem ser divididas em dois grupos: resol ou novolac. Quando o catalisador é básico e há excesso de aldeído no meio reacional, a resina fenólica é dita resol. Caso o catalisador seja um ácido e o reagente em excesso seja o fenol, caracteriza-se uma novolac.

A estrutura molecular do pré-polímero formado é a principal diferença entre estes tipos de resinas. Resinas do tipo resol apresentam massa molar mais baixa que as novolacs e curam sob alta temperatura com ou sem a ajuda de um ácido forte como agente de cura. Isto é possível devido à presença de grupos hidroxi-metilados ligados ao anel. Nas resinas do tipo novolac, a massa molar do pré-polímero é mais elevada do que as resóis, não apresentam nenhum grupo metilol ligado ao anel aromático e são curadas mediante a adição de um agente de cura alcalino, geralmente hexametiltetramina também conhecida como hexamina (HMTA) (BORGES, 2004).

Algumas empresas, como a Nalco, já utilizam diferentes tipos de aditivos e dispersantes para asfaltenos, incluindo utilização de resinas fenólicas como dispersante comercial para asfaltenos (AHMED *et al*, 2012).

2.3.2.2. Mecanismos de Polimerização

As reações de polimerização do LCC podem ser vistas na Figura 2.16.

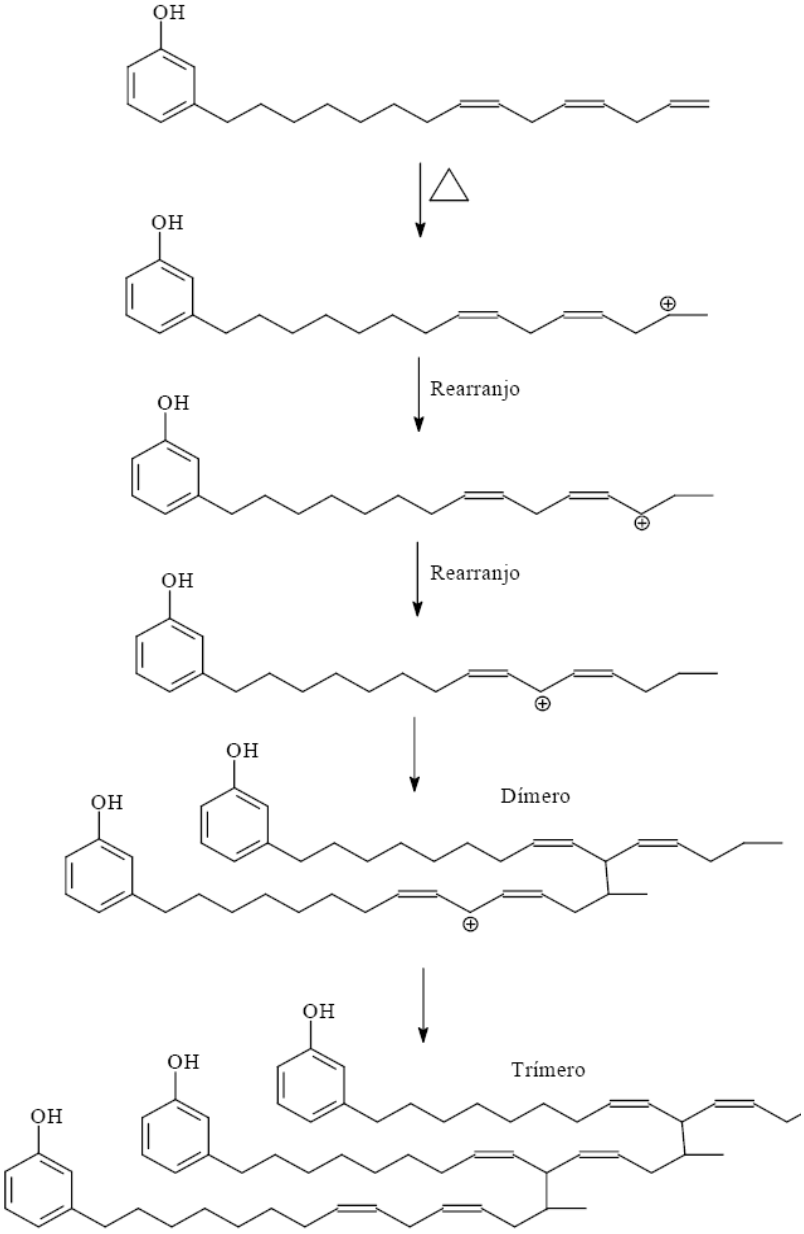


Figura 2.16: Reações de polimerização do LCC (MAZZETTO *et al*., 2009)

Na polimerização por condensação com formaldeído, o cardol apresenta maior reatividade devido à presença de duas hidroxilas no anel aromático. Este fato favorece a polimerização seletiva dos monômeros fenólicos do LCC (RODRIGUES, 2006).

A reação entre o fenol e o formaldeído pode se processar em várias etapas: O primeiro passo da reação é a formação do composto de adição, conhecido como derivado do metilol. A reação ocorre nas posições orto ou para em relação ao grupo OH e o metilol obtido pode ser considerado como o

verdadeiro monômero desta reação. Essa etapa pode ser considerada como uma substituição eletrofílica no anel pelo carbono do formol ou como uma adição nucleofílica do anel aromático ao grupo carbonila (RODRIGUES, 2006).

Bases catalisam a reação transformando o fenol em íon fenóxido, que é relativamente mais reativo, ou seja, mais nucleofílico, enquanto que ácidos catalisam a reação, convertendo o formaldeído em íon positivo, aumentando assim o caráter eletrofílico do carbono da carbonila (BILLMEYER, 1984 *apud* RODRIGUES, 2006) (Figura 2.17).

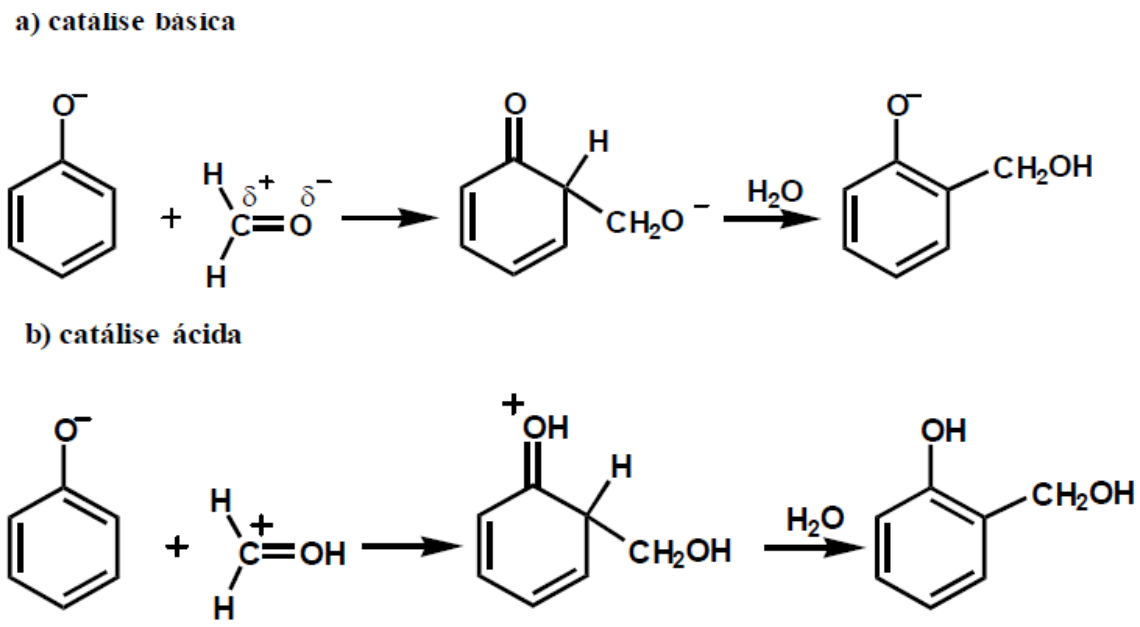


Figura 2.17: Catálise ácida e básica de fenóis (BILLMEYER, 1984)

O fenol apresenta um grupo (OH) orto-para dirigente, o que proporciona a existência, no fenol, de três hidrogênios susceptíveis à reação com o formaldeído. Isto possibilita a obtenção dos derivados do metilol, os quais são formados mais satisfatoriamente em condições neutras ou alcalinas (KUMAR, 2002).

Os fenóis metilóis, na presença de um catalisador alcalino e formaldeído com razão superior a 1, podem condensar tanto através de ligações metileno, quanto através de ligações éter. Esta última após a perda de formaldeído origina também pontes de metileno. Os produtos gerados são denominados de resóis, também solúveis e fusíveis, quando não reticulados (KUMAR, 2002) (Figura 2.18).

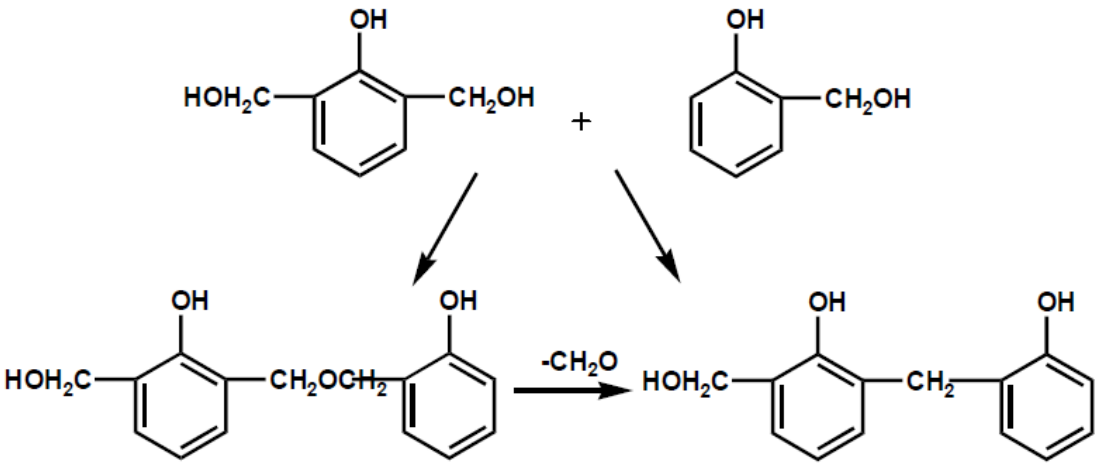


Figura 2.18: Condensação de fenóis (KUMAR, 2002)

Atualmente existe uma política de redução dos níveis de formol pela utilização de resinas. Dessa forma, o aldeído a ser utilizado em substituição ao formaldeído, que apresenta alta toxicidade para o meio ambiente devido à emissão de vapores poluentes, foi o cinamaldeído. Este aldeído (3-fenil-2-propenal, fórmula: C_9H_8O / 132,16 g/mol) é uma substância líquida de cor amarelo claro (Temperatura de fusão: - 7,5 °C, Temperatura de ebulição: 248 °C), nas condições ambientais.

O cinamaldeído (Figura 2.19) é uma molécula orgânica presente no óleo essencial da canela e responsável pelo seu sabor e aroma. É um líquido viscoso e de cor amarelo pálida que ocorre naturalmente na casca das árvores da canela e também em outras espécies do gênero *Cinnamomum*. O óleo essencial das cascas da canela possui cerca de 70% de cinamaldeído. Esse óleo é muito utilizado como agente de sabor e em velas aromáticas. Não é uma substância tóxica, mas pode irritar a pele se ficar em contato por muito tempo (GARRETT, 2011).

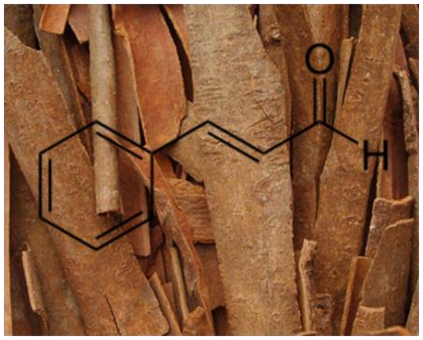


Figura 2.19: Molécula de cinamaldeído (GARRETT, 2011)

2.3.3 CARDANOL

O cardanol é um monofenol com uma cadeia alifática contendo quinze carbonos na posição meta. Esta longa cadeia carbônica é uma mistura de compostos saturados do tipo mono-, di- e tri-saturados, cujo grau de insaturação confere propriedades específicas ao composto, como por exemplo, facilidade em formar polímeros e de se oxidar. A Figura 2.20 mostra a estrutura e a composição do cardanol.

Quando obtido por destilação, o cardanol é um óleo de coloração amarelo-clara, que tende a escurecer, devido à ação da luz e da atmosfera, que podem alterar a sua composição (DANTAS, 2005). Uma vez separado, pode ser empregado no setor da química fina, onde os preços dos produtos finais são elevados: aditivos, surfactantes, fármacos, pesticidas, dentre outros.

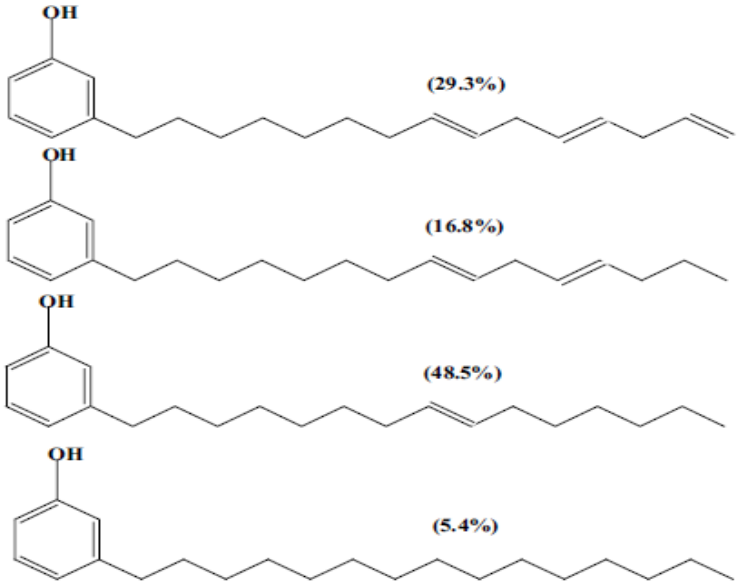


Figura 2.20: Estrutura e composição do cardanol (PRABHAKARAN *et al*, 2001)

Por ser um subproduto da indústria de castanha, qualquer melhoria (concentração e/ou separação) se caracteriza verdadeiramente como uma inovação tecnológica.

Em comparação aos derivados fenólicos similares, o cardanol apresenta peculiaridades em suas características químicas e físico-químicas, especialmente no que se refere à posição da dupla ligação, o que permite

inúmeras funcionalizações, além das usuais do anel fenólico, e características específicas a seus derivados (antioxidante, resistência à chama e hidrofobicidade).

Não apresenta cheiro agressivo, tem baixa volatilidade e ponto de ebulição mais alto que os demais compostos fenólicos derivados do petróleo, favorecendo assim a saúde de quem o manuseia e a do meio ambiente (MAZZETTO *et al.*, 2009). Os principais sítios ativos da molécula de cardanol podem ser vistos na Figura 2.21.

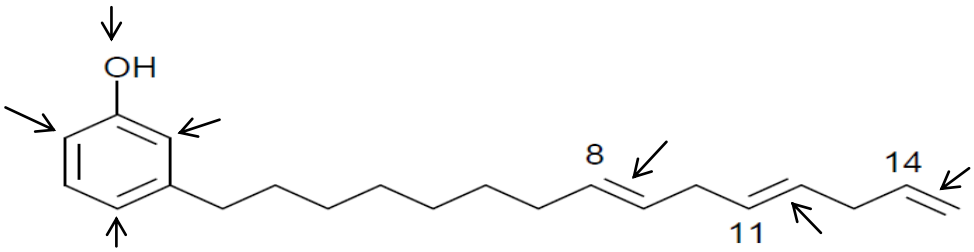


Figura 2.21: Principais sítios ativos da molécula de cardanol (MOREIRA *et al*, 1998)

A principal característica do cardanol puro como matéria-prima renovável e intermediário químico ecológico é a sua não toxicidade, por isso é fácil perceber que a purificação dos constituintes do LCC é de grande interesse industrial. Desde a década de setenta, diversos pesquisadores vêm tentando obter um cardanol denominado “puro”, sem traços de cardol e/ou 2-metil-cardol

Vários processos têm sido relatados, mas apresentam baixos percentuais de cardanol puro, custo elevado dos reagentes e solventes envolvidos e frequentes contaminações com cardol e material polimérico, inviabilizando sobremaneira sua obtenção em larga escala (OLIVEIRA, 2007).

O cardol e o 2-metilcardol são compostos tóxicos e a presença destes compostos junto ao cardanol, mesmo em pequenas quantidades, torna os produtos derivados do cardanol inadequados para uso em muitas aplicações industriais.

Cardanol puro, livre de Cardol, pode ser obtido em coluna cromatográfica utilizando como fase fixa sílica. Este método, entretanto é caro, além de consumir bastante tempo o que torna inviável o seu uso em escala industrial (TYMAN, 1985).

O Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (LPT -- Universidade Federal do Ceará) desenvolveu um novo procedimento para separação dos constituintes do LCC técnico, empregando uma coluna mista de sílica gel e celite, com variação gradativa do eluente, de onde se obteve 70% de cardanol puro. Em escala industrial, o processo de destilação à vácuo mostrou ser uma alternativa interessante, mas permanecem as contaminações de cardol e polímeros como observado nos produtos oferecidos pelas empresas Satya Cashew Chemicals e a Oltremare (MAZZETTO *et al.*, 2009).

O cardanol obtido por Moreira *et al* (1998), foi oriundo de uma destilação a vácuo do LCC comercial, a pressões de 3-4 mmHg e temperaturas entre 228-235°C. O material destilado apresentou-se como um líquido amarelo pálido transparente, o qual foi mantido refrigerado a 0°C, sob atmosfera inerte de nitrogênio, imediatamente após a destilação.

2.4 DETERMINAÇÃO DA ESTABILIZAÇÃO E PONTO DE PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS

A estabilidade dos asfaltenos pode estar relacionada com a capacidade de mantê-los solúveis ou dispersos na fase óleo. A determinação do início de precipitação dos asfaltenos é de fundamental importância para entender seu mecanismo de agregação e dessa forma, reduzir os sérios problemas operacionais causados pelo depósito de asfaltenos na produção, refino e transporte do petróleo e suas frações residuais (GARRETO, 2006).

A determinação do início da precipitação (*onset*) em óleos pesados brutos é dificuldada devido à sua elevada viscosidade. Um dos métodos utilizados para possibilitar essa análise é por meio da diluição (GARRETO *et al*, 2013).

Alguns métodos têm sido propostos para determinação dos pontos nos quais se iniciam a floculação e precipitação dos asfaltenos. Esses métodos são baseados na análise microscópica, na análise da atenuação da radiação eletromagnética, na análise gravimétrica ou na medida de suas propriedades físicas.

As principais técnicas empregadas para avaliar a estabilidade dos asfaltenos podem ser vistas na Tabela 2.16.

Tabela 2.16: Técnicas empregadas para avaliar a estabilidade dos asfaltenos

Método	Referências
Viscosimetria	WERNER *et al.,* 1998; IGOR *et al.*, 2003; MOUSAVI-DEHGHANIA *et al*., 2004; SIROTA, 2005, FENISTEIN *et al.,* 1998, STORM *et al.,* 1994; GARRETO, 2006
Microscopia Óptica	RAMOS, 2001; GARRETO, 2006 e 2011
Espalhamento de nêutrons em baixo ângulo e Espalhamento de raios X em baixo ângulo	SIROTA, 2005; FENISTEIN, BARRÉ, 2001, STORM *et al.,* 1993, STORM *et al.,* 1994, DWIGGINS, 1966
Medidas de Tensão Superficial e Interfacial	MIDDEA, 2006; SPIECKER *et al.,* 2003*;* MOUSAVI-DEHGHANIA *et al*., 2004
Espectroscopia no Infravermelho	MCCLURE, 1994; KALLEVIK *et al.,* 2000; ASKE *et al*., 2002; MOUSAVI-DEHGHANIA *et al*., 2004; FALLA, *et al.* 2006; GARRETO, 2011; OLIVEIRA, 2006
Espectroscopia no Ultravioleta Visível	EVDOKIMOV *et al*., 2003b; ZHANG *et al.,* 2003; GARRETO, 2011; OLIVEIRA, 2006
Relaxometria por RMN	PRUNELET, 2004; IGOR *et al.*, 2003
Condutividade Elétrica	LESAINT et al, 2010; GOUAL *et al*, 2011; BOMBARDELLI, 2010, 2009; MOUSAVI-DEHGHANIA *et al*., 2004; FOTLAND *et al*., 1993, HASNAOUI *et al*,1998
Espectrometria de Varredura Óptica	HENRIQUES *et al*, 2011
Fluorescência	MANSUR *et al*, 2009

A microscopia óptica apresenta a vantagem da visualização da estrutura dos asfaltenos podendo ser utilizada para confirmação do resultado de qualquer técnica, enquanto que a as técnicas espectroscópicas apresentam

maior sensibilidade e levam a resultados mais acurados, visto que não dependem do operador do equipamento (GARRETO, 2011).

A Figura 2.22 apresenta o gráfico de viscosidade em função de volume de agente precipitante e a Figura 2.23 mostra a microscopia óptica antes e depois do início da floculação (GARRETO, 2006).

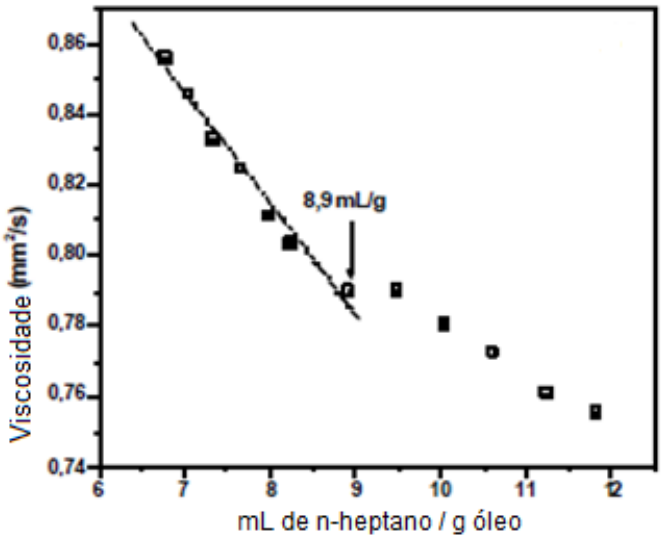
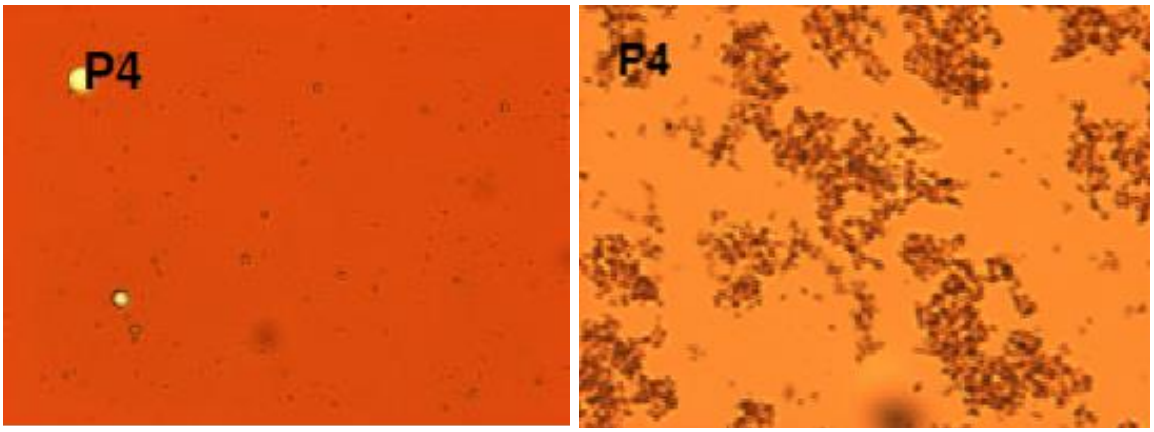


Figura 2.22: Início de floculação de asfaltenos pela técnica de viscosimetria (GARRETO *et al*, 2006)



(a) (b)

Figura 2.23: Microscopia Ótica de: (a) Petróleo puro – antes do início da floculação; (b) Asfaltenos após o início de precipitação nos petróleos (GARRETO, 2006)

As Espectrometrias de Infravermelho Próximo (NIR) e de Ultravioleta – Visível (UV-VIS) são baseadas no espalhamento da luz das partículas asfaltênicas que é detectado pelo equipamento como um aumento na absorbância da solução. O espectrofotômetro compara a quantidade de luz que atravessa a amostra com a que atravessa a referência (branco). As partículas de asfaltenos espalham parte da luz incidente, fazendo com que uma quantidade de luz menor, que a da referência, chegue ao detector. Dessa forma, o equipamento interpreta o fenômeno como se a luz espalhada estivesse sendo absorvida pela solução.

As moléculas de asfaltenos dispersas na solução apresentam determinada absorbância. À medida que se adiciona o agente floculante, ocorre a diluição da solução e sua absorbância diminui. Em determinada concentração de floculante, as moléculas dos asfaltenos começam a flocular e ao aparecerem as primeiras partículas, a luz começa a ser espalhada e a absorbância aumenta. Este ponto é o *onset* do sistema. A adição de mais floculante aumenta a quantidade e o tamanho das partículas e, assim, a absorbância também aumenta até chegar um ponto no qual todo o asfalteno presente na amostra precipita, o que leva à redução da absorbância. Devido ao fato dos asfaltenos serem muito escuros e absorverem a luz na maior parte da faixa de comprimentos de onda do visível, os comprimentos de onda utilizados são, geralmente, de 850 nm no UV-VIS e de 1600 nm no NIR (OLIVEIRA, 2006).

O comprimento de 1600 nm é um dos comprimentos de onda utilizados na literatura para análise de petróleo puro uma vez que este é constituído principalmente por moléculas aromáticas as quais são principalmente estudadas nesse comprimento de onda (OH, 2004; FOSSEN, 2004). Sendo assim, o comprimento de onda de 1600 nm foi o comprimento escolhido para as análises realizadas neste trabalho.

As curvas típicas de uma análise de UV-Visível e Infravermelho Próximo podem ser vistas nas Figuras 2.24 e 2.25.

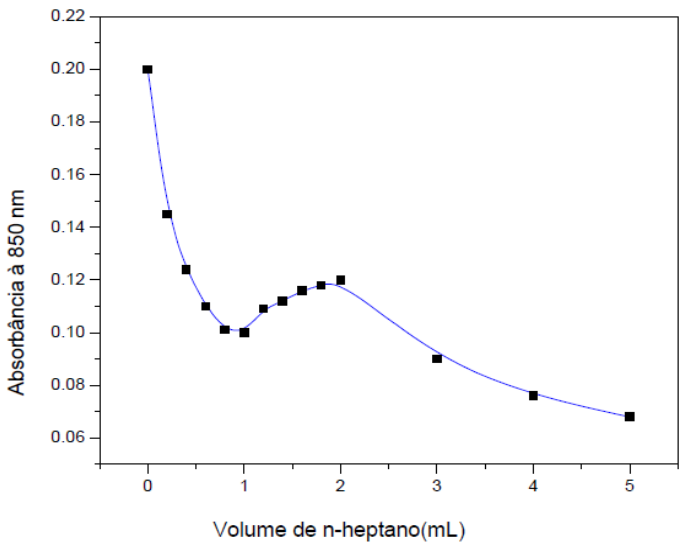


Figura 2.24: Curva típica de onset de precipitação de asfaltenos utilizando Espectroscopia de UV-Visível (OLIVEIRA, 2006)

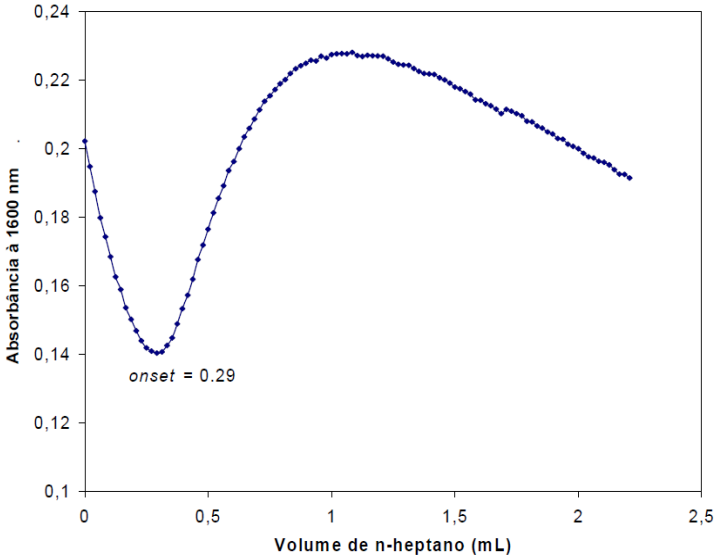


Figura 2.25: Curva típica de onset de precipitação de asfaltenos utilizando Espectroscopia de Infravermelho Próximo - NIR (OLIVEIRA, 2006)

Loureiro *et al* (2012) avaliaram o comportamento de fase dos asfaltenos na presença de sete aditivos comerciais utilizando um espectrofotômetro de infravermelho próximo. Os sistemas estudados continham amostra de asfaltenos obtidas a partir de resíduo asfáltico. As concentrações dos aditivos foram 0,01; 0,025; 0,05; 0,1 e 0,5 % v/v. O *onset* de precipitação para os sistema sem aditivo foi de 16,6 mL. A Tabela 2.17 mostra que o *onset* de precipitação de todos os aditivos sofreu um deslocamento para volumes

maiores em comparação ao sistema sem aditivo, com exceção do AI1 e AI3 (0,01% v/v) e AI2 (0,1% v/v).

Tabela 2.17: Avaliação do *onset* de precipitação dos aditivos estudados (LOUREIRO *et al*, 2012)

Aditivo/Concentração (% v/v)	0,01	0,025	0,05	0,1	0,5
AI1	-	19,20	19,00	19,60	20,00
AI2	18,80	18,60	18,40	-	-
AI3	-	19,00	18,80	19,00	-
AI4	18,60	19,80	21,40	19,60	-
AI5	19,40	18,80	19,60	19,40	20,20
AI6	19,20	19,60	20,00	20,60	-
AI7	18,80	18,80	19,60	18,20	-

Os autores observaram que na concentração de 0,5% v/v somente dois aditivos apresentaram comportamento esperado, o AI1 e o AI5. Também notou-se que não existe uma relação direta da concentração dos aditivos com o *onset* de precipitação dos asfaltenos. Em relação aos aditivos comerciais, a maioria dos aditivos apresentou comportamento esperado, ou seja, deslocaram o *onset* de precipitação do sistema modelo para volumes maiores de agente floculante. Observou-se uma melhor eficiência para o aditivo AI4 na concentração de 0,05% v/v. Na maior concentração, 0,5% v/v, apenas dois aditivos deslocaram o *onset* de precipitação. Foi concluído que estes aditivos comerciais atuam como inibidor de deposição asfaltênica. Os resultados mostraram um percentual de inibição na faixa de 8,8 – 22,4%, com os inibidores comerciais estudados.

Yen *et al* (2001) realizaram testes laboratoriais em duas amostras de petróleo oriundo do Alasca e identificaram que o inibidor químico A é o mais efetivo. Para determinar o inicio de floculação dos asfaltenos foi utilizado um sistema NIR durante a titulação do óleo com n-heptano. Foram avaliados 2 tipos de inibidores, A e B, a 2000 ppm de concentração e o percentual de asfaltenos inibidos foram de 81% e 44%, respectivamente.

Gonzalez *et al.* (2006) analisaram o efeito de resinas no início precipitação de asfaltenos usando n-heptano como agente precipitante. O

onset foi modificado apenas quando as resinas estão em uma concentração notavelmente maior de asfaltenos, como mostrado na Tabela 2.18.

Tabela 2.18: Efeito das resinas no *onset* de precipitação dos asfaltenos em tolueno, concentração inicial de asfaltenos = 5 g/L (GONZALEZ *et al.*, 2006)

Concentração de resina (g/L)	**0**	**5**	**10**	**15**	**25**
Resinas/asfaltenos, razão molar.	0	1,6	3,3	4,8	8,0
Onset de precipitação (mL de n-heptano/mL de tolueno)	1,4	1,3	1,4	1,7	2,2

A condutividade já vem sendo utilizada na literatura em diversos processos como, por exemplo, para avaliar o emprego de diversos tipos de madeira em construções, para o desenvolvimento de ciências agrícolas e de alimentos ao empregá-la para o conhecimento de grãos e sementes, para o desenvolvimento de materiais refratários, para a monitoração da salinidade em óleos (CARDOZO FILHO, 2007), dentre outros.

A condutividade elétrica consiste na habilidade que um material possui para conduzir a corrente elétrica sendo esta propriedade o inverso da resistividade elétrica de um material. Esta também pode ser definida como o inverso da resistência em ohms medida entre as faces opostas de um cubo de 1 cm de uma solução aquosa em uma temperatura especificada. Para entender a condutividade, é necessário estabelecer alguns aspectos como: a corrente elétrica é o movimento de elétrons carregados negativamente em direção a um fluxo de cargas positivas; a resistividade elétrica quantifica a diferença na mobilidade de elétrons de diferentes materiais; os portadores de carga podem ser elétrons livres, como no caso dos metais, ou íons, que resultaram da dissociação de compostos inorgânicos. São esses compostos os responsáveis por conduzir eletricidade em soluções eletrolíticas e aquosas (CARDOZO FILHO, 2007).

Zeng *et al* (2009) utilizaram a condutividade elétrica por corrente contínua para a detectar e quantificar a formação de nanoagregados de asfaltenos.

Goual & Adewunmi Abudu (2010) investigaram a relação entre a espessura da adsorção dos asfaltenos sobre superfícies hidrófilicas, tais como o ouro, e a sua condutividade eléctrica em tolueno dentro de uma gama de concentrações em que a adsorção é controlada por difusão para conhecer algumas das propriedades dos asfaltenos e para prever a sua capacidade de adsorção em superfícies sólidas.

Fotland *et al.* (1993) usaram medidas de condutividade para detectar e quantificar a precipitação de asfaltenos em óleos brutos. Foi demonstrado que uma alteração na condutividade elétrica ocorre durante o fenômeno de precipitação e, além disto, também foi possível observar a quantidade relativa de precipitado.

A condutividade elétrica dos hidrocarbonetos é atribuída à presença de anéis aromáticos que contém ligações químicas do tipo π conjugadas, responsáveis pela condução. Embora a natureza química dos portadores de corrente elétrica em compostos carbonáceos não tenha sido ainda bem explicada, para os compostos aromáticos é amplamente aceito que os elétrons do tipo *π* dos núcleos benzênicos podem ser excitados para a banda de condução deixando uma vacância no orbital abandonado. O número de elétrons que podem ser excitados à zona de condução a uma dada temperatura, é diretamente proporcional ao tamanho do bloco aromático (MARZEC *et al*., 1994). Soluções de asfaltenos são capazes de conduzir correntes elétricas devido não só ao fato de apresentarem metais em sua estrutura como também elétrons presentes nas nuvens eletrônicas de ligações π existentes em suas moléculas.

2.4.1 POTENCIAL DE PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS

O início de precipitação dos asfaltenos, denominado *onset*, é um importante parâmetro para determinar o potencial de precipitação de asfaltenos no petróleo e refere-se à concentração de agente floculante necessária para dar início a sua precipitação na solução (ou no petróleo).

A classificação geralmente utilizada na indústria de petróleo para avaliar o ponto de *onset* dos óleos produzidos é apresentada na Tabela 2.19.

Tabela 2.19: Classificação do potencial de deposição de asfaltenos de um petróleo (OLIVEIRA, 2006)

Volume de n-heptano (mL n-C_7 / mL óleo)	**Potencial de deposição de asfaltenos do petróleo**
0 - 1	Apresentam problemas de deposição de asfaltenos
1 - 2	Podem apresentar, ou não, problemas de deposição de asfaltenos
≥ 2	Não apresentam problemas de deposição de asfaltenos

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A Figura 3.1 apresenta a metodologia utilizada no desenvolvimento desta Tese. Esta metodologia está dividida em quatro etapas: Extração e Caracterização dos asfaltenos, Preparo de um Inibidor oriundo de fonte renovável e Testes de Estabilidade.

A primeira etapa consistiu na extração dos asfaltenos de três diferentes amostras pertencentes à Bacia de Campos, sendo dois resíduos de vácuos (RV-A e RV-B) e um petróleo extrapesado (P-C). A extração dos asfaltenos foi realizada por duas técnicas: a metodologia padrão, ASTM 6560-00, e uma alternativa, aqui chamada de EQ/NPx.

Na segunda etapa, estas amostras foram caracterizadas por Análise Elementar, RMN de ^{1}H, TGA/DTG, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Infravermelho. A partir dessas análises foi realizada a comparação composicional e estrutural das amostras de asfaltenos obtidas.

A terceira etapa foi destinada à síntese e preparo de um inibidor de deposição de asfaltenos. Nesta, realizou-se a polimerização por condensação de uma fonte fenólica, de origem natural, e um aldeído menos tóxico (cinamaldeído) para obtenção de resinas que pudessem ser utilizadas como princípio ativo na formulação do inibidor.

Por fim, o inibidor sintetizado ($I\text{-}R_3CN$) teve seu desempenho avaliado e comparado com um inibidor comercial ($I\text{-}N_3$) utilizando-se as técnicas de Infravermelho Próximo (NIR) e Condutividade Elétrica.

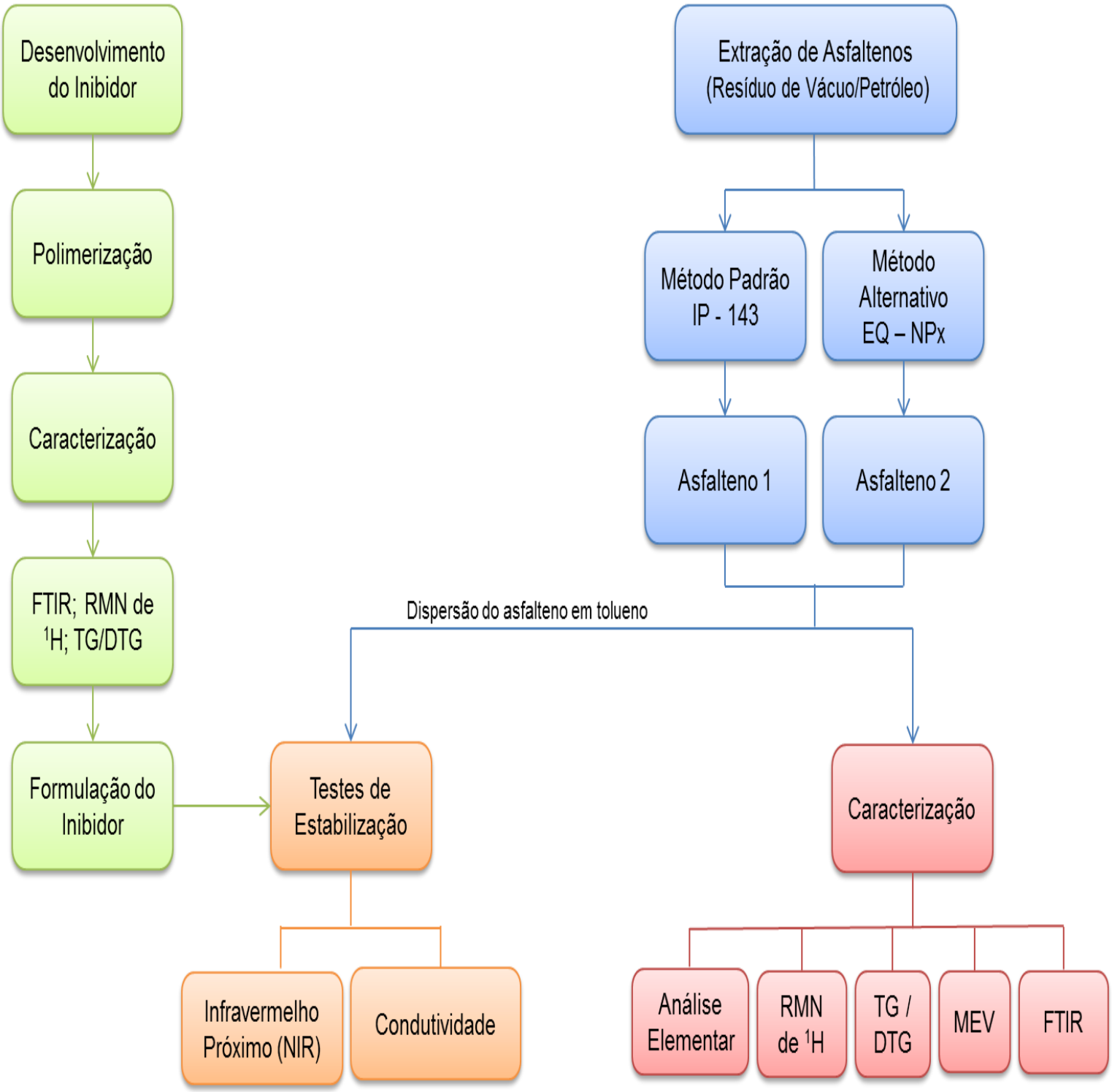


Figura 3.1: Diagrama simplificado da metodologia empregada na Tese

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste ítem são apresentados os materiais, equipamentos e as metodologias para realização dos objetivos descritos na presente Tese de Doutorado.

3.1.1 MATERIAIS UTILIZADOS

A seguir são relacionados, em ordem alfabética, os materiais e reagentes empregados no trabalho experimental.

- *Alcóol Etílico:* proveniente da VETEC Química Fina Ltda., com grau de pureza P.A., usado como recebido.
- *Ciclohexano:* proveniente da VETEC Química Fina Ltda., com grau de pureza P.A., usado como recebido.
- *Cinamaldeído:* proveniente da Sigma-Aldrich, usado como recebido.
- *Clorofórmio Deuterado* (99.8%)*:* proveniente da Tédia Brazil Produtos para laboratório, com 0,05%TMS, usado como recebido.
- *Formaldeído 37%*: proveniente da VETEC Química Fina Ltda., com grau de pureza P.A., usado como recebido.
- *Hidróxido de Sódio (NaOH):* proveniente da VETEC Química Fina Ltda., com grau de pureza P.A., utilizado como recebido.
- *n-Heptano: proveniente da VETEC Química Fina Ltda. com grau de pureza P.A.,usado como recebido.*
- *Inibidor Comercial (I - N_3)*: fornecido pela empresa Nalco Company, utilizado como recebido.
- *Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC)*: cedido pelo professor Osvaldo Carioca (Universidade Federal do Ceará), utilizado como recebido.
- *n-Pentano:* proveniente da VETEC Química Fina Ltda., com grau de pureza P.A.,usado como recebido.
- *Petróleo extrapesado*: proveniente da Bacia de Campos e cedido pelo CENPES/Petrobrás, usado como recebido. Neste trabalho foi

denominado P-C e utilizado para obtenção de asfaltenos AC conforme itens 3.3.1.1 e 3.3.1.2.

- *Resíduos de Vácuo:* proveniente da Bacia de Campos e cedido pelo CENPES/Petrobrás. As amostras são de poços marítimos distintos, considerados pesados e foram codificadas como: RV-A e RV-B. As características das amostras podem ser vistas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Características das amostras RV- A, RV-B e P-C

Amostra	Teor de Asfaltenos (%)	Grau API dos petróleos [(c)]
RV-A	9 – 11[(a)]	19,2
RV-B	7 – 9 [(a)]	25,3
P-C	23 [(b)]	12,3

Fonte: [(a)] QUINTERO, 2009; [(b)] Análise SARA realizada no LCQ[6]; [(c)] ANP, 2013.

- *Tolueno*: proveniente da VETEC Química Fina Ltda., com grau de pureza P.A. 99,5%, usado como recebido.

3.1.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

A relação dos equipamentos utilizados neste trabalho são listados abaixo.

- Agitador Mecânico IKA, modelo RN 20 DZM-n.
- Analisador elementar modelo Flash EA –1112 Series, da marca Thermo Electron Corporation.[6]
- Analisador termogravimétrico (TGA) da Perkin-Elmer, modelo Pyris 1 TGA.[7]
- Balança Analítica Metler Toledo AE 163, com precisão de 0,1 mg.
- Banho de Resfriamento Nova Ética – N480.

[6] LCQ: Laboratório de Caracterização Química de Métodos Especiais – EQ/UFRJ.
[7] PAM/COPPE/UFRJ

- Banho HAAKE DC 10, modelo TYP003-2859 Precitherm.
- Banho de Ultrassom CTA do Brasil, modelo D409 A.
- Bomba PU2087 da marca Jasco com vazão na faixa de 0,001 a 20mL/min;
- Condutivímetro de bancada QUIMIS, modelo Q405M com faixa de medição 0 a 19,999 µS/cm.
- Espectrofotômetro de infravermelho próximo (NIR) MATRIX-F, da marca Bruker, equipado com sistema de acoplamento de sonda externa. Acessórios de sonda externa de 2,5 e 10 mm de caminho óptico.[8]
- Espectrômetro de infravermelho Spectrum 100 FT-IR Perkin Elmer.[9]
- Espectrofotômetro de Infravermelho Perkin Elmer Instruments, Spectrum One FT – IR Spectrometer com varredura de 4.000 – 650 cm^{-1}, n° de *scans* de 5, resolução de 4 cm^{-1} e acessório de reflectância total atenuada (ATR). [6]
- Espectrômetro de RMN de ^{1}H Varian UNITY-PLUS 7,05T (300 MHz) operando nas seguintes condições - temperatura 27°C frequência de observação de hidrogênio 299,95 MHz, número de varreduras 128, sequência de pulso S2 PULL.[10]
- Espectrômetro de RMN de ^{1}H Varian modelo INOVA 500 MHz (11,7T), sequência de pulsos S2.[11]
- Filtro a Vácuo Vacuum Brand, com bomba acoplada tipo Diaphragm Vacuum Pump, cuja vazão é de 1,7120 m^3/h e pressão 9,0 bar.
- Microscópio Eletrônico de Varredura FEI COMPANY, modelo Quanta 200, com voltagem de aceleração de 20 Kv, ampliação de ate 1000x.[6]

A vidraria utilizada era rinsada com tolueno de limpeza para remover qualquer tipo de resíduo, em seguida lavada com água e detergente comum e seca em estufa, a 100 ºC. Todos os balões utilizados nas extrações de asfaltenos foram levados a peso constante. Este procedimento consistiu em inserir cada balão na estufa, a uma temperatura de 100 ºC, por um período de 30 minutos. Em seguida, foram retirados da estufa e acondicionados em um

[8] LMCP - Laboratório de Moléculas e Colóides na Indústria do Petróleo / IMA - UFRJ
[9] DPO/Escola de Química/ UFRJ
[10] IMA/UFRJ
[11] IQ/UFF

dessecador, com sílica gel, pelo mesmo período de tempo para que então pudesse ser pesado. O procedimento era repetido até que a diferença entre duas pesagens fosse de cerca 0,002 g.

3.1.3 ACONDICIONAMENTO DAS AMOSTRAS

Todas as amostras foram acondicionadas em galões protegidos de luminosidade para evitar a oxidação, uma vez que os asfaltenos são considerados fotossensíveis.

3.2 METODOLOGIAS EMPREGADAS

A seguir serão apresentadas as metodologias dos experimentos realizados para extração e caracterização dos asfaltenos como também a síntese das resinas fenólicas e preparo de formulação das mesmas para obtenção de inibidor a partir do LCC.

3.2.1 EXTRAÇÃO DE ASFALTENOS

Os asfaltenos utilizados neste trabalho foram extraídos de dois tipos de resíduos de vácuo (RV-A e RV-B) e de um petróleo extrapesado (P-C), cujas composições apresentam elevado teor de asfaltenos.

As amostras de resíduo de vácuo por apresentarem elevada viscosidade necessitaram ser aquecidas em estufa a 80± 5ºC por cerca de quarenta minutos para que houvesse a fluidização e homogeneização das mesmas, tornando possível o seu manuseio antes de cada pesagem.

3.2.1.1 Método Alternativo - EQ/NPx

Esta técnica foi desenvolvida pelo grupo do Professor Peter Seidl (Escola de Química/Departamento de Processos Orgânicos/UFRJ) e colaboradores (MOURA *et al*, 2009; SILVA *et al,* 2010; SILVA et al, 2011;

SEIDL *et al*, 2011; SILVEIRA *et al*, 2011; NAVARRO *et al*, 2012; SILVEIRA *et al*, 2013) e está sendo testada como uma metodologia alternativa ao IP-143 (*Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products* - vol 1, IP-143, ASTM-6500-00).

A metodologia baseia-se na utilização de misturas de um solvente naftênico, o ciclohexano (N), com um parafínico, n-pentano (P_1) ou n-heptano (P_2), na proporção de 15:85 v/v, respectivamente. O objetivo é a extração seletiva dos constituintes do resíduo de vácuo/petróleo. Dessa forma, busca-se extrair as frações solúveis das amostras de resíduo de vácuo ou petróleo (como as resinas), mantendo-as em solução e precipitar a fração sólida que seria composta pelos asfaltenos, recuperada após a filtração. Em contraste com os asfaltenos, as resinas são solúveis em n-alcanos como n-pentano e n-heptano (HERNÁNDEZ *et al*, 2003; SHKALIKOV *et al*, 2010). De acordo com Speight (1992), assim como os asfaltenos, as resinas são consideradas uma classe de solubilidade.

- Ensaios preliminares de solubilidade da amostra de Resíduo de Vácuo

O ensaio de solubilidade do resíduo de Vácuo foi realizado por Moura (2009) utilizando os solventes ciclohexano e decalina, tanto à temperatura de 80°C quanto à temperatura ambiente, na proporção de 1:8 (Resíduo de vácuo/ Solvente).

O balão contendo cada mistura foi acoplado a um condensador de refluxo, a fim de garantir que a concentração do sistema permanecesse constante, e foi mantido sob agitação magnética por duas horas. Ao fim deste período foi observado que as amostras estavam completamente solúveis nos dois solventes analisados, independente da temperatura.

- **Experimental**

Em balão de fundo chato de 250 mL (Figura 3.2), pesou-se cerca de 2 gramas de amostra. A mistura de solventes (NP_1 ou NP_2) foi adicionada ao balão na proporção 1:8 m/v (resíduo: solvente) e 15:85 v/v (naftênico:

parafínico) e então, foi mantida sob agitação magnética por um período de duas horas, à temperatura ambiente (Figura 3.2).

Ao fim deste período de extração, foi realizada uma filtração à vácuo, com papel de filtro Whatman n° 42, utilizando para a lavagem uma solução contendo a mistura de solventes na mesma proporção naftênico-parafínico utilizada na extração.

Ao final da filtração, o balão foi levado a peso constante para quantificação da fração retida nas paredes do balão. O papel de filtro foi levado à estufa e depois de seco foi raspado com o auxílio de uma espátula a fim de remover a fração insolúvel, que foi transferida para um frasco de vidro, em atmosfera de nitrogênio e ao abrigo da luz.

O teor de asfaltenos foi calculado utilizando a Equação 3.1:

$$\% \text{ Asfalteno} = \frac{M_2 + M_3}{M_1} \times 100 \qquad \textbf{(3.1)}$$

Onde: M_1 – massa inicial da amostra

M_2 – massa da fração insolúvel retida no papel de filtro

M_3 – massa da fração insolúvel retida no extrator.

Figura 3.2: Extração de asfaltenos pelo método EQ/NPx

3.2.1.2 Método IP-143

A extração baseada no ensaio padronizado pelo *Institute of Petroleum of London* – (Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products – vol.1 IP – 143, ASTM 6560-00) é mostrada no esquema da Figura 3.3.

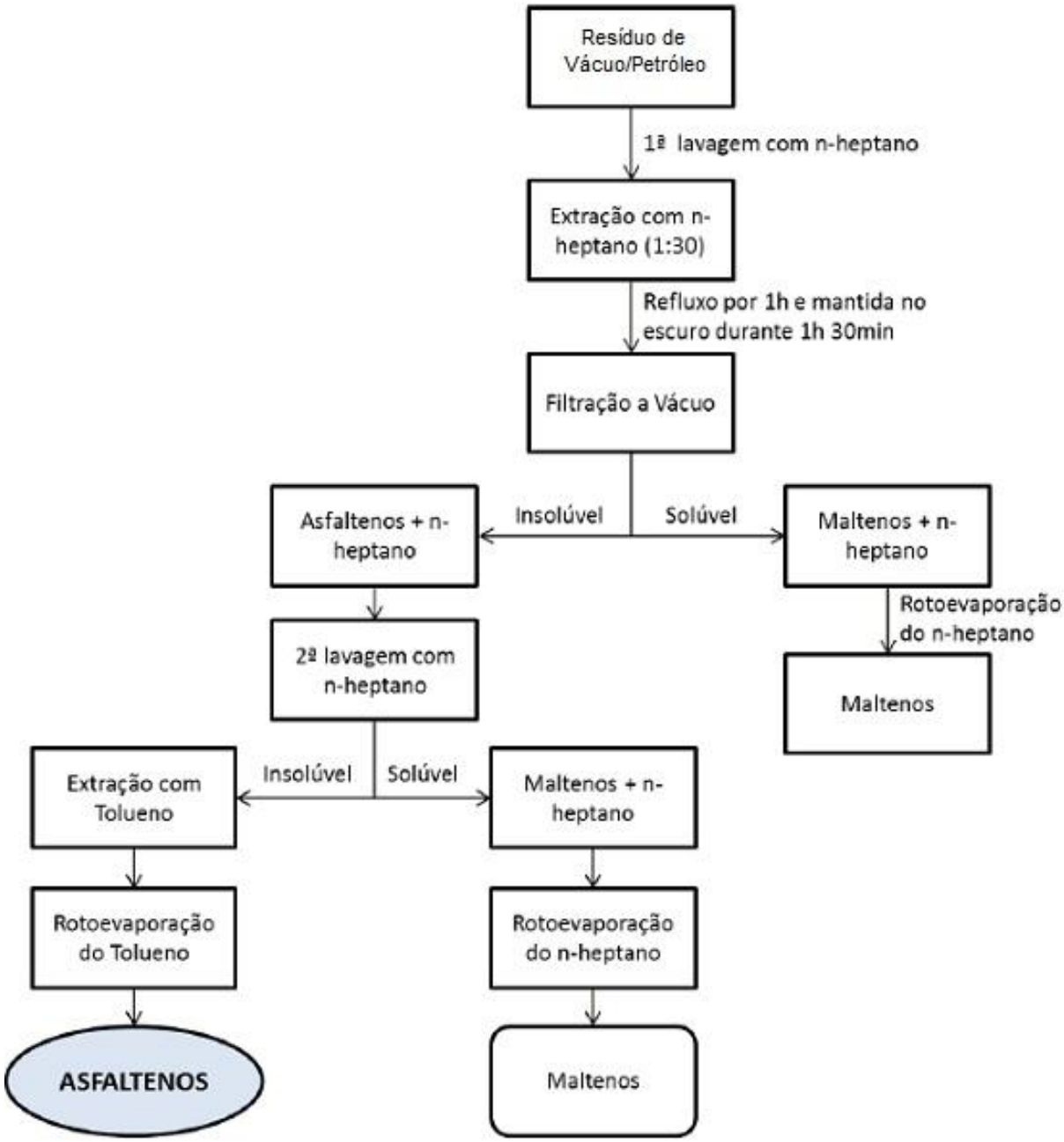


Figura 3.3: Esquema de obtenção de asfaltenos pelo Método IP – 143.

Para esta extração foram utilizados balões de fundo chato, placa de aquecimento e um conjunto de condensadores conectados a um banho de resfriamento Novo Ético – N480.

A amostra de resíduo de vácuo/petróleo foi previamente fluidizada na estufa a 80 ± 5ºC antes de ser pesada. Na primeira lavagem pesou-se cerca de 2 gramas da amostra no balão de fundo chato e adicionou-se o n-heptano P.A. na razão de 30 mL para 1 g de amostra. Os balões foram adaptados aos condensadores e aquecidos até que o solvente entrasse em ebulição.

Ao início do gotejamento de solvente, o refluxo foi mantido por 60 minutos nesta temperatura. Terminado este período, o aquecimento foi interrompido, até temperatura ambiente e os balões desconectados do sistema.

O balão foi tampado e protegido da luz por um período de 90 a 150 minutos, contados a partir do término do refluxo.

A amostra contida no balão foi filtrada com um papel de filtro (da marca Whatman nº42) e o mesmo reservado para posterior utilização.

Na segunda lavagem, o sólido retido no papel de filtro foi inserido em um extrator e em outro balão adicionou-se 100 mL de n-heptano que foi conectado ao conjunto extrator/condensador (Figura 3.4). O sistema foi novamente aquecido e o refluxo mantido até que o solvente gotejasse incolor pelo papel de filtro. Nesta etapa, removem-se os constituintes solúveis que permaneceram na mistura.

Em seguida, este balão foi substituído pelo balão original que teve 60 mL de tolueno adicionado. O refluxo foi reiniciado até que os asfaltenos contidos no papel de filtro fossem transferidos para o balão, o que pôde ser observado pelo gotejamento incolor do solvente.

Após o resfriamento do sistema a temperatura ambiente, o balão contendo a mistura tolueno e asfaltenos foi transferido para um rotaevaporador e, a vácuo, o tolueno foi recuperado, utilizando banho de aquecimento a 80ºC ± 5ºC. Os asfaltenos obtidos na forma sólida foram mantidos em estufa por 30 minutos a 110ºC ± 5°C e depois, em dessecador para resfriamento pelo mesmo tempo. O balão foi pesado e este procedimento repetido até peso constante.

A amostra contida no balão foi raspada com ajuda de uma espátula e armazenada em frascos de vidro âmbar, em atmosfera de nitrogênio e ao

abrigo da luz. A metodologia foi repetida até obtenção de uma quantidade suficiente de asfaltenos para as diferentes análises.

Figura 3.4: Extração de asfaltenos pelo método IP-143

Para seguir as normas estabelecidas pela metodologia IP-143, a relação de massa inicial e volume de n-heptano foi mantida conforme a Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Teor obtido de asfaltenos segundo norma ASTM 6560-00

Teores de Asfaltenos (%m/m)	Massa da Amostra (g)	Volume de n-heptano (mL)
< 0,5	10 ± 2	300 ± 60
0,5 – 2	9 ± 2	240 ± 60
2 – 5	4 ± 1	120 ± 30
5 – 10	2 ± 0,5	60 ± 15
10 – 25	0,8 ± 0,2	25 - 30
>25	0,5 ± 0,2	25

A codificação das amostras de asfaltenos extraídas pelas diferentes técnicas utilizadas nesta Tese pode ser vista na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Codificação das amostras de asfaltenos estudadas

Amostra	Código dos asfaltenos extraídos
RV- A	AA
RV - B	AB
P - C	AC

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ASFALTENOS

Os asfaltenos extraídos pelos diferentes métodos foram caracterizados por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de ^{1}H), Análise Termogravimétrica (TGA/DTG), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Infravermelho.

A caracterização dos asfaltenos é importante para entender o seu comportamento, principalmente em relação a sua estabilidade no petróleo. As amostras obtidas pela técnica EQ/NPx e IP-143 foram caracterizadas e comparadas buscando-se identificar as semelhanças estruturais entre os diferentes tipos de asfaltenos.

3.3.1 ANÁLISE ELEMENTAR

A análise elementar das amostras de asfaltenos AA, AB e AC foi realizada no Laboratório de Caracterização Química (LCQ), localizado na Escola de Química/UFRJ, para a determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio. O equipamento utilizado foi um analisador modelo Flash EA –1112 Series, da marca Thermo Electron Corporation. Nesta análise, a amostra é introduzida em um reator mantido a 900°C contendo óxido de cromo (agente oxidante) que na presença de oxigênio (gás de queima – 300mL/min, ultrapuro 6.0) oxida a amostra. O tempo de corrida é de 420 segundos e a calibração realizada com acetanilida e antropina.

3.3.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO

As amostras de asfaltenos, entre 10 a 15 mg, foram pesadas e dissolvidas em 0,6 a 0,8 mL de clorofórmio deuterado. Em seguida, foram transferidas para um tubo de 5 mm.

Os resultados de RMN foram obtidos através do aparelho Varian UNITY-PLUS 7,05T (300 MHz para ^{1}H) operando nas seguintes condições de análise.

- Solvente: $CDCl_3$ + C_2Cl_4
- Temperatura: 27°C
- Frequência de observação de H: 299,95 MHz
- Número de varreduras: 128
- Sequência de pulso: s2

Os dados obtidos foram tratados no software Mestre C utilizando a transformada de *Fourier.*

3.3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA/DTG)

As análises foram realizadas em um analisador termogravimétrico (TGA) da Perkin-Elmer, modelo Pyris 1 TGA, no intervalo de 50 ºC a 700 ºC, à razão de aquecimento de 10 ºC/min, sob fluxo de N_2 de 30 mL/min.

3.3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As análises foram realizadas no PAM/COPPE utilizando um microscópio eletrônico de varredura com detector de energia dispersiva modelo QUANTA 200 – FEI COMPANY. As amostras foram metalizadas com ouro (Figura 3.5) e a voltagem de aceleração utilizada foi de 20 Kv. Em cada análise foram tiradas fotografias com aumento de 100 e 2000 x.

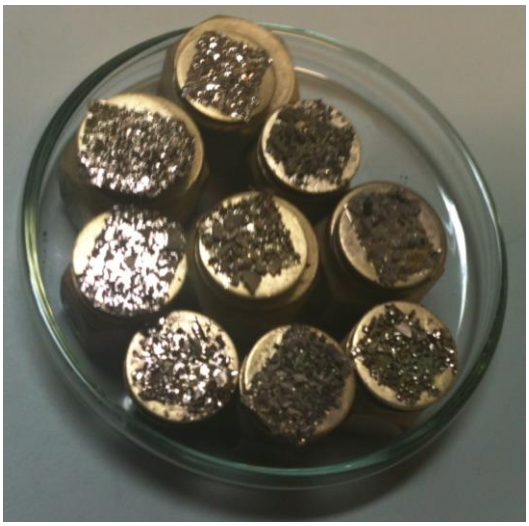


Figura 3.5: Amostras de asfaltenos metalizadas com ouro

3.3.5 ANÁLISE DE INFRAVERMELHO

As amostras foram analisadas em Espectrômetro modelo Spectrum One FTIR Perkim Elmer com transformada de Fourier. A técnica utilizada foi a ATR (Reflectância Total Atenuada), n° de *scans* de 5, a temperatura de 20°C com varredura de 20 *scans* na faixa de 4000 a 650 cm^{-1} e resolução de 4,00 cm^{-1}.

3.4 SÍNTESE DE RESINAS FENÓLICAS DO TIPO RESOL A PARTIR DO LCC

A síntese das resinas fenólicas foi realizada via polimerização por condensação do LCC, que é uma fonte rica em compostos fenólicos. O uso de um fenol oriundo de fonte renovável visa minimizar o impacto da atividade química ao meio ambiente. Foram testados dois tipos de aldeídos e uma solução de hidróxido de sódio como catalisador (HAUPT & SELLERS, 1994; SEREDA *et al*., 2001; PILATO, 2010).

A análise de Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (CG-MS) realizada na Universidade de York mostrou que o teor de cardanol na amostra de LCC corresponde a 86,7%, sendo seu componente majoritário. O elevado teor de cardanol na amostra fez com que fosse realizada

polimerização do LCC puro ao invés de sua destilação para obtenção do cardanol, o que poderia acarretar em um encarecimento do processo de síntese da resina fenólica, em relação ao custo energético necessário para a destilação fracionada do LCC.

A reação de polimerização foi conduzida em reator de três bocas acoplado com um condensador de refluxo, funil de adição e agitador mecânico (Figura 3.6). No reator foram adicionados 25 gramas do LCC bruto e no funil de adição, a solução de hidróxido de sódio para a formação e ativação dos íons fenóxidos. Em seguida, o aldeído (ou mistura), nas proporções molares adequadas, foi adicionado ao sistema que foi mantido sob refluxo e contínua agitação mecânica a uma temperatura de 80ºC, por duas horas (TYMAN *et al*, 1980).

Os aldeídos utilizados na síntese foram: cinamaldeído, formaldeído e misturas destes. A variação molar fenol/aldeído utilizada na síntese das resinas pode ser vistas na Tabela 3.4. A resina obtida com uso do formaldeído foi sintetizada para que pudesse representar uma resina padrão, já conhecida e utilizada comercialmente, e assim, fosse comparada com a nova resina à base de cinamaldeído.

Tabela 3.4: Variação molar fenol/aldeído das resinas sintetizadas

Código das Resinas	Tipo de aldeído	Razão Fenol:Aldeído (m/v)
R_1CN	Cinamaldeído	1:1,4
R_2CN	Cinamaldeído	1:1,2
R_3CN	Cinamaldeído	1:1,8
RFORCN	Cinamaldeído e formaldeído	1:1,8
RFOR	Formaldeído	1:1,8

Figura 3.6: Aparelhagem para síntese das Resinas de LCC

3.4.1 PURIFICAÇÃO DAS RESINAS

As resinas sintetizadas foram purificadas por processo de dissolução/precipitação utilizando tolueno e n-hexano a uma razão volumétrica de 1:5, respectivamente. A resina precipitada foi então filtrada a vácuo e levada à estufa para secagem. Os solventes e precipitantes testados são mostrados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Solventes e Precipitantes utilizados na purificação das resinas

Solvente	Precipitante
Tolueno	n-hexano
Decalina	n-pentano
Acetona	Água
Etanol	Água

3.4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS

As resinas foram caracterizadas por Espectroscopia de Infravermelho, Análise Termogravimétrica (TG/DTG) e Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de ^{1}H).

As análises de Infravermelho foram realizadas em um Espectrômetro Spectrum 100 FT-IR Perkin Elmer com varredura 20 *scans* na faixa de 4000 a 600 cm^{-1}. A análise de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio foi realizada em Espectrômetro de RMN de ^{1}H Varian UNITY – PLUS 7,05 (300 MHz) e a Termogravimétrica (TG/DTG) foi executada no mesmo equipamento e condições da Seção 3.3.3.

3.5 PREPARO DE FORMULAÇÕES CONTENDO RESINAS DE LCC

O objetivo desta etapa foi desenvolver uma formulação de um inibidor para asfaltenos que pudesse mantê-lo estável no óleo, impedindo/retardando a sua precipitação. A complexidade tanto do óleo cru quanto dos asfaltenos dificulta a solubilidade de algumas substâncias, sendo uma barreira na síntese de novos inibidores.

Para formulação, é necessária a seleção do princípio ativo, do solvente adequado e de um composto tensoativo. No caso, o princípio ativo utilizado foi a resina de LCC.

3.5.1 ENSAIO DE SOLUBILIDADE

As resinas selecionadas, após caracterização, foram utilizadas para atuar como princípio ativo da formulação.

A solubilização da amostra mostrou-se eficiente quando preparou-se uma mistura dos solventes etanol e tolueno. Para tanto, adicionou-se 100 mg de cada resina em tubos de ensaio e acrescentou-se 10 mL de etanol e 5 mL de tolueno (razão 2:1 v/v). Após certo período de tempo, e com aquecimento, ocorreu a completa solubilização da amostra.

3.5.2 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

Com o intuito de se encontrar as melhores condições que pudessem favorecer a solubilidade da formulação, foi elaborado um Planejamento de Experimentos do tipo 2^n. Variou-se o tipo de resina, razão de solvente (etanol/tolueno), concentração da resina, e adição de surfactante (Renex 95). As variáveis do experimento são apresentadas na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Matriz do Planejamento de Experimentos para Formulação do Inibidor

Experimento	Tipo de Resina	Razão de Solvente (v/v) etanol/tolueno (X:1)	Concentração de Princípio Ativo (g/L)	Surfactante Renex 95 (mL)
1	RFORCN	2:1	6,7	0
2	RFORCN	2:1	20	0
3	RFORCN	1:1	6,7	0
4	RFORCN	1:1	20	0
5	RFORCN	2:1	6,7	0,06
6	RFORCN	2:1	20	0,06
7	RFORCN	1:1	6,7	0,06
8	RFORCN	1:1	20	0,06
9	R_3CN	2:1	6,7	0
10	R_3CN	2:1	20	0
11	R_3CN	1:1	6,7	0
12	R_3CN	1:1	20	0
13	R_3CN	2:1	6,7	0,06
14	R_3CN	2:1	20	0,06
15	R_3CN	1:1	6,7	0,06
16	R_3CN	1:1	20	0,06
17	Ponto Central RFORCN	1,5:1	13,35	0,03
18	Ponto Central R_3CN	1,5:1	13,35	0,03

Sendo RFORCN a resina obtida pela mistura de formaldeído e cinamaldeído e R_3CN a resina obtida de cinamaldeído, ambas na razão 1:8 (fenol: aldeído).

3.6 DETERMINAÇÃO DO INÍCIO DE PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS

Para avaliar a interação dos asfaltenos AA, AB e AC extraídos pelas diferentes técnicas com o inibidor obtido pela formulação, foram empregadas duas técnicas experimentais.

Na técnica de Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR), o ponto de início de precipitação pode ser determinado pelo monitoramento da intensidade de absorção, numa determinada faixa de comprimento de onda, que sofre uma variação significativa no comportamento da curva quando ocorre a precipitação dos asfaltenos. A outra técnica baseia-se na variação da condutividade elétrica das soluções de asfaltenos em tolueno.

3.6.1 DETERMINAÇÃO DO INÍCIO DE PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)

O início da precipitação dos asfaltenos foi determinado usando um espectrofotômetro de Infravermelho Próximo acoplado à sonda externa com caminho óptico de 2 e 5 mm, modelo MATRIX-F (Figura 3.7), acoplado com bomba que titula a amostra com o floculante numa vazão de 2mL/min e monitorado pela intensidade de absorção em função do volume de floculante, no comprimento de onda de 1600 nm. O início de precipitação é medido no ponto igual ao mínimo de intensidade de absorção na curva.

Foram preparadas soluções-modelo para cada tipo de asfaltenos (AA, AB e AC) em tolueno, na concentração de 0,04%p/v. Em um balão volumétrico, adicionou-se 10 mL desta solução, sendo deixadas em repouso por 24 horas. Após este período, estas soluções foram colocadas em um banho ultrassom por trinta minutos, a fim de garantir a completa solubilização dos asfaltenos. Nos testes na presença de dois inibidores (I – R_3CN e I - N_3), os mesmos foram adicionados na concentração de 2000 ppm via micropipeta (0,5 a 10 µL).

A medida propriamente dita é feita utilizando uma técnica semelhante à titulação. Os 10 mL da solução de asfaltenos contidos no balão volumétrico foram vertidos para o recipiente onde foi realizado o ensaio. Este é o volume mínimo necessário para que o detector da sonda externa do equipamento seja completamente encoberto pela solução.

Em seguida, introduziu-se a sonda externa no recipiente e acionou-se o equipamento para dar início ao bombeamento do n-heptano para o interior do recipiente. A vazão utilizada para o bombeamento do floculante foi de 2 mL/min e a cada seis segundos o equipamento registrou um espectro de absorbância da solução. Sendo assim, a cada mL adicionado ao sistema foi obtido um valor de absorbância.

Após vinte minutos de análise, ou seja, após a adição de 40 mL de floculante ao sistema o ensaio foi encerrado. Os dados foram tratados de modo a se obter gráficos do valor da absorbância em 1600 nm por volume de floculante.

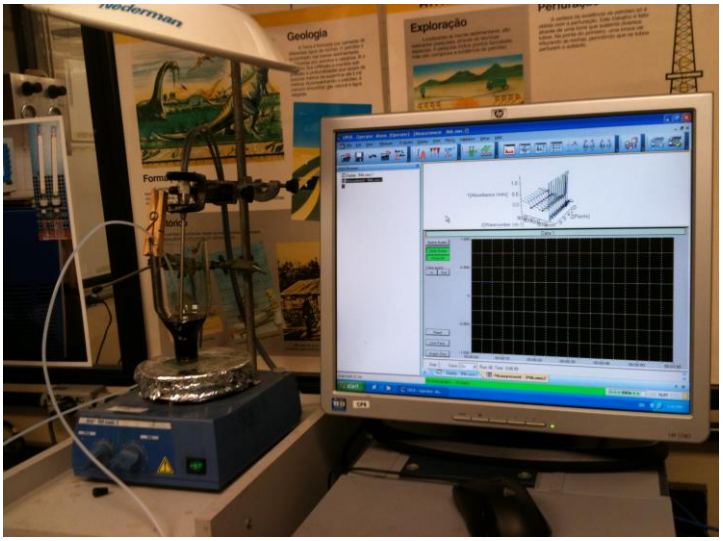


Figura 3.7: Sistema de titulação utilizando NIR

3.6.2 MONITORAMENTO DO COMPORTAMENTO DAS SOLUÇÕES DE ASFALTENOS POR CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

O monitoramento da condutividade das soluções de asfaltenos em tolueno e na presença de agente precipitante foi determinada com auxílio de

um condutivímetro de bancada QUIMIS modelo Q 405M, em placa de agitação IKA – WERKE (0 – 1500 1/min) utilizando uma bureta de 25 mL para a adição do agente floculante (n-heptano), a temperatura de 25 ± 1°C e com precisão de ± 1% (Figura 3.8).

A primeira etapa do ensaio consistiu na construção de uma curva-padrão da condutividade em relação à concentração de asfaltenos na solução. A partir de uma solução mãe de 5,16 g/L de asfaltenos em tolueno, foram preparadas diluições com as seguintes concentrações: 0,5 g/L, 1,0 g/L, 2,0 g/L, 3,0 g/L e 4,0 g/L.

Após calibração do eletrodo em uma solução padrão de 1408 uS/cm, cada amostra, referente à concentração previamente determinada, foi adicionada em um béquer de 50 mL e teve sua condutividade medida. Dessa forma, foi plotado um gráfico da condutividade (µS/cm) em função da concentração (g/L).

Figura 3.8: Ensaio de Condutividade

Determinada a melhor concentração para os experimentos, a etapa seguinte baseou-se na análise do comportamento da condutividade da solução de asfaltenos na presença de n-heptano. Um volume conhecido de agente floculante foi adicionado, sob constante e moderada agitação, utilizando-se

uma bureta de 25 mL. Após 3 minutos de agitação, a cada volume adicionado, realizou-se a medida de condutividade elétrica.

Na última etapa, foram realizados testes na presença de dois inibidores: I – R_3CN e o inibidor comercial, I - N_3, na concentração de 2000 ppm. A titulação foi repetida conforme descrito anteriormente e então, foi possível construir uma curva de condutividade elétrica *versus* volume de n-heptano (mL).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais e a discussão do processo de extração de asfaltenos utilizando as técnicas alternativas (EQ/NPx) e a padrão IP-143, assim como a caracterização das amostras obtidas. Também são mostrados os resultados da síntese da resina fenólica de LCC, a caracterização de um grupo de resinas que foram utilizadas na formulação do inibidor e finalmente, são apresentados os resultados encontrados para os ensaios de precipitação e verificação da eficiência dos inibidores sintetizados frente a um inibidor comercial.

4.1 ANÁLISE DO TEOR DE ASFALTENOS

Os resíduos de vácuo e petróleo estudados (RV-A, RV-B e P-C) são solúveis em solventes naftênicos, à temperatura ambiente (MOURA, 2009). Para promover uma extração seletiva desses resíduos foram utilizadas misturas de um solvente naftênico, ciclohexano (N), e dois solventes parafínicos, n-pentano (P_1) e n-heptano (P_2). Os resultados obtidos da extração seletiva EQ/NPx e pelo método IP-143 são mostrados na Figura 4.1 e nas Tabelas A1 em Anexo.

O parâmetro de solubilidade para NP_1 e NP_2 são 15 $MPa^{1/2}$ e 16 $MPa^{1/2}$, respectivamente, e foram calculados de acordo com a Equação 4.1.

$$\boxed{\delta_{mistura} = \delta_1\phi_1 + \delta_2\phi_2} \qquad \textbf{(4.1)}$$

Onde: δ = parâmetro de solubilidade do solvente e ϕ = fração volumétrica do solvente.

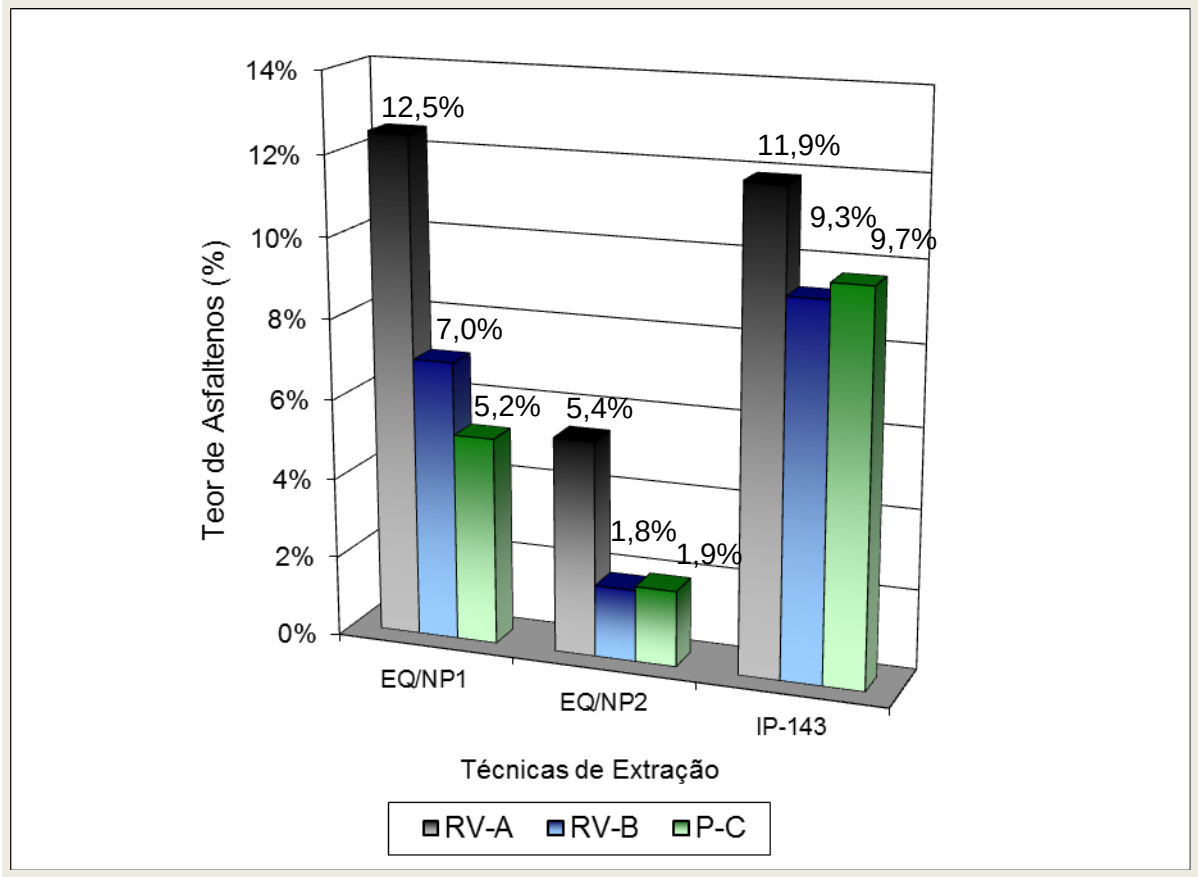


Figura 4.1: Diferença nos teores de asfaltenos obtidos pelas duas metodologias.

Na Figura 4.1 é possível notar que a mistura NP_1 foi mais eficiente na extração que a NP_2 para as três amostras analisadas. Isto confirmao que foi observado em trabalhos anteriores que quanto menor é o parâmetro de solubilidade da mistura, maior é a quantidade de asfaltenos obtidos no processo de extração, para a combinação desses dois solventes (SEIDL *et al*, 2010; 2011; SILVA et al, 2011; SILVA et al, 2012). Pode-se observar também que a amostra de resíduo RV-A apresentou maior concentração de asfaltenos.

A técnica EQ/NPx apresenta algumas vantagens em relação ao método IP-143, pois é um método que demanda um menor tempo para extração (2 horas), não utiliza tolueno como solvente, não utiliza aquecimento, o que reduz os custos energéticos, além de menor gasto com solventes.

Os percentuais de asfaltenos obtidos estão próximos dos valores encontrados por outros pesquisadores 12,8% (MURUGAN *et al*, 2009); 14,2% (TANAKA *et al*., 2004); 10,3% (QUINTERO, 2009); 13,9% (LUO *et al*, 2010).

4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ASFALTENOS

4.2.1 ANÁLISE ELEMENTAR

Na análise elementar primeiramente foram determinadas as percentagens mássicas de C, H e N de cada amostra de asfalteno. A análise elementar foi utilizada para determinar, tanto a quantidade de heteroátomos, quanto a relação C/H. Os resultados da análise elementar das amostras de asfaltenos extraídos por diferentes técnicas são mostrados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Análise elementar das frações de asfaltenos AA, AB e AC

Amostra/Técnica	N (%m/m)	C (%m/m)	H (%m/m)	Relação C/H
AA/ IP-143	1,4±0,4	86,2±0,3	7,8±0,1	0,91
AA/ NP_1	1,2±0,3	86,5±0,3	8,6±0,1	0,84
AA / NP_2	1,1±0,2	86,5±0,1	8,8±0,09	0,81
AB/ IP-143	1,5±0,4	85,6±0,2	7,7±0,4	0,92
AB/ NP_1	1,9±0,1	85,9±0,06	8,5±0,007	0,84
AB / NP_2	1,3±0,2	85,7±0,2	9,1±0,04	0,78
AC/ IP-143	2,1±0,2	85,5±0,1	7,9±0,01	0,90
AC/ NP_1	1,9±0,1	85,3±0,2	8,2±0,01	0,87
AC/ NP_2	1,4±0,5	84,9±0,3	8,1±0,4	0,88

A razão entre a quantidade de carbono e hidrogênio (C/H) obtida indica que os asfaltenos apresentam valores característicos de frações pesadas, uma vez que estão bem próximas de 1 (SPEIGHT, 1994; THOMAS, 2001).

Na Tabela 4.1, observa-se que o percentual de carbono é mais elevado que a de hidrogênio, com média de 85,8% e 8,3%, respectivamente, o que pode indicar um maior teor de insaturações e condensação dos carbonos.

O teor de nitrogênio é praticamente o mesmo entre as frações de um mesmo resíduo e a correlação C/H permanece dentro da faixa indicativa para asfaltenos, como sugerido por Speight (2006). Os resultados obtidos são similares aos encontrados por Quintero (2009).

As amostras de asfaltenos obtidas pela técnica IP-143 apresentou maior relação C/H o que sugere uma maior condensação dos anéis aromáticos para os asfaltenos extraídos por esta técnica.

4.2.2 ESPECTROMETRIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN de ^{1}H)

Os deslocamentos químicos referentes às analises de RMN de ^{1}H estão na Tabela 4.2 e os diferentes tipos característicos de hidrogênios podem ser vistos na Figura 4.2.

Tabela 4.2: Deslocamentos químicos referentes às analises de RMN de ^{1}H (HASSAN *et al*, 1983)

Tipo de Hidrogênio	Deslocamento Químico (ppm)
H mono aromático	7,0 – 6,0
H di aromático	9,2 – 7,0
H α	4,5 – 2,0
H β	2,0 – 1,0
H γ	1,0 – 0,2

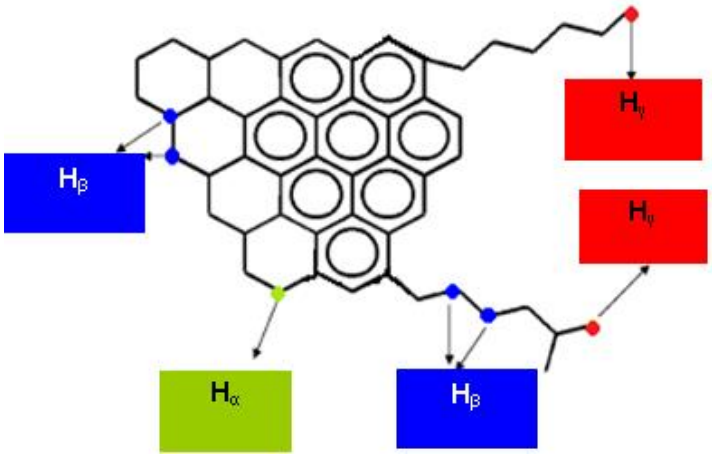


Figura 4.2: Molécula representativa de asfaltenos com seus diferentes tipos de hidrogênios (CARAUTA *et al*, 2005)

Os parâmetros moleculares obtidos pela RMN de ^{1}H geram importantes informações sobre as estruturas dos asfaltenos e dessa forma, pode-se verificar a influência do método da extração nas estruturas encontradas.

Os resultados da análise de RMN de ^{1}H das frações extraídas são mostrados nas Figuras 4.3 – 4.5 e pode-se observar a variação composicional dos asfaltenos obtidos pelos diferentes métodos. Os dados referentes a esta análise encontram-se em Anexo.

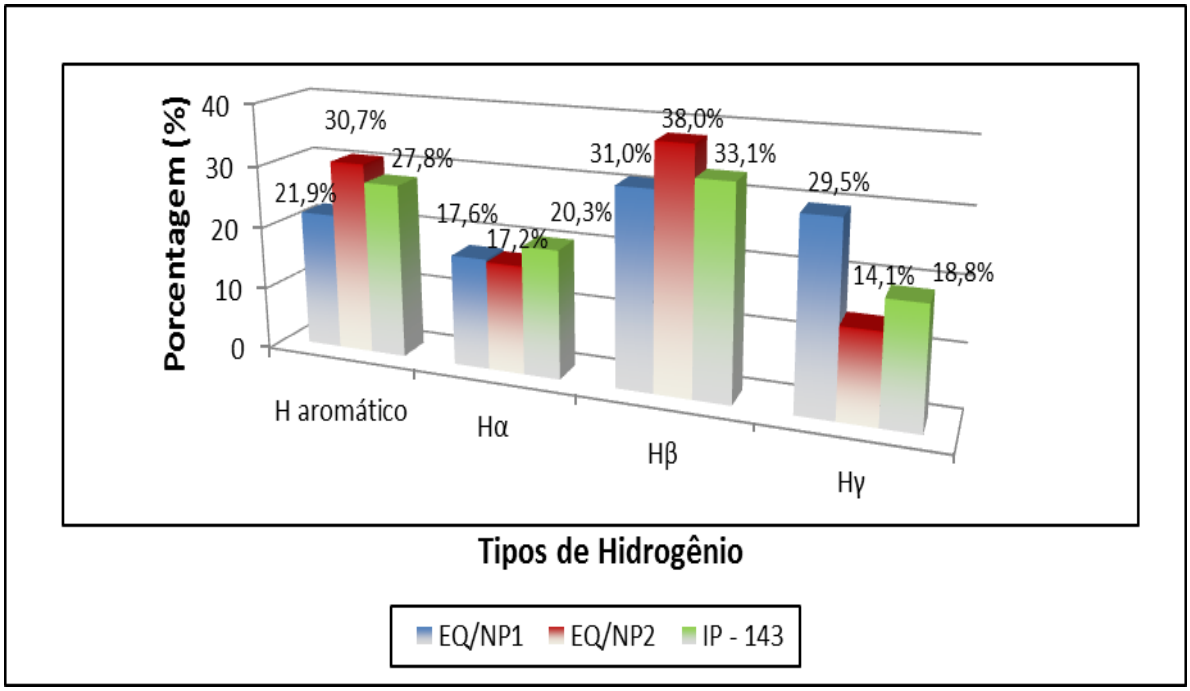


Figura 4.3: Percentuais dos Diferentes Hidrogênios obtidos para os asfaltenos AA

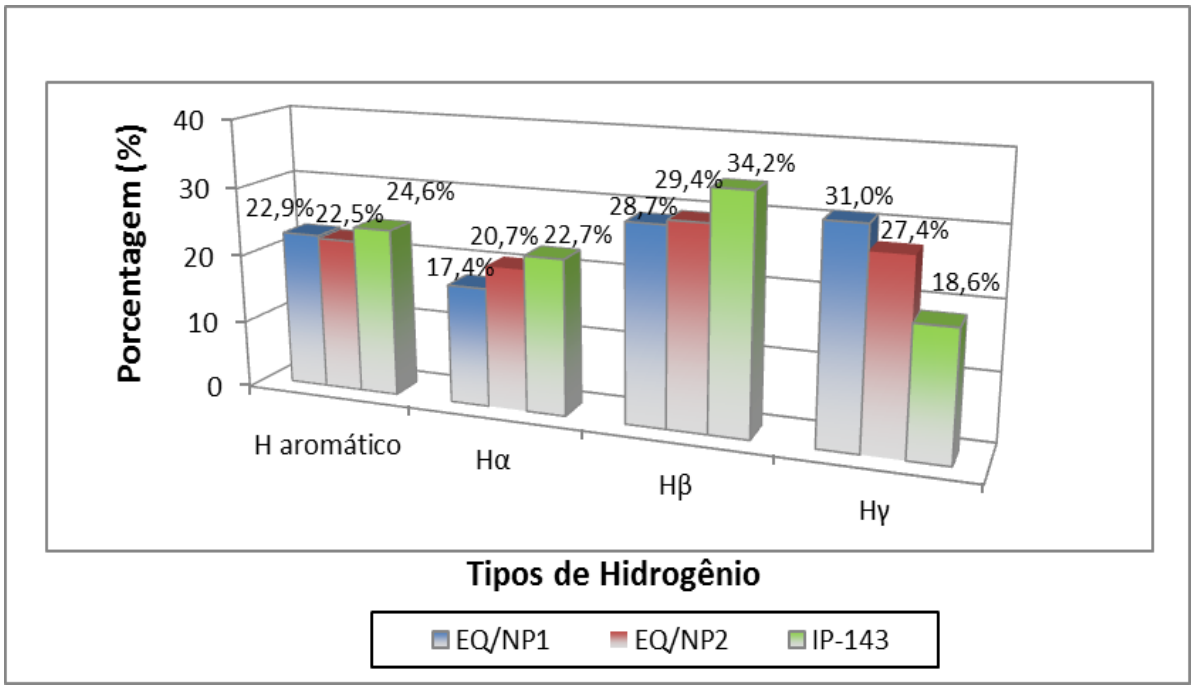


Figura 4.4: Percentuais dos Diferentes Hidrogênios obtidos para os asfaltenos AB

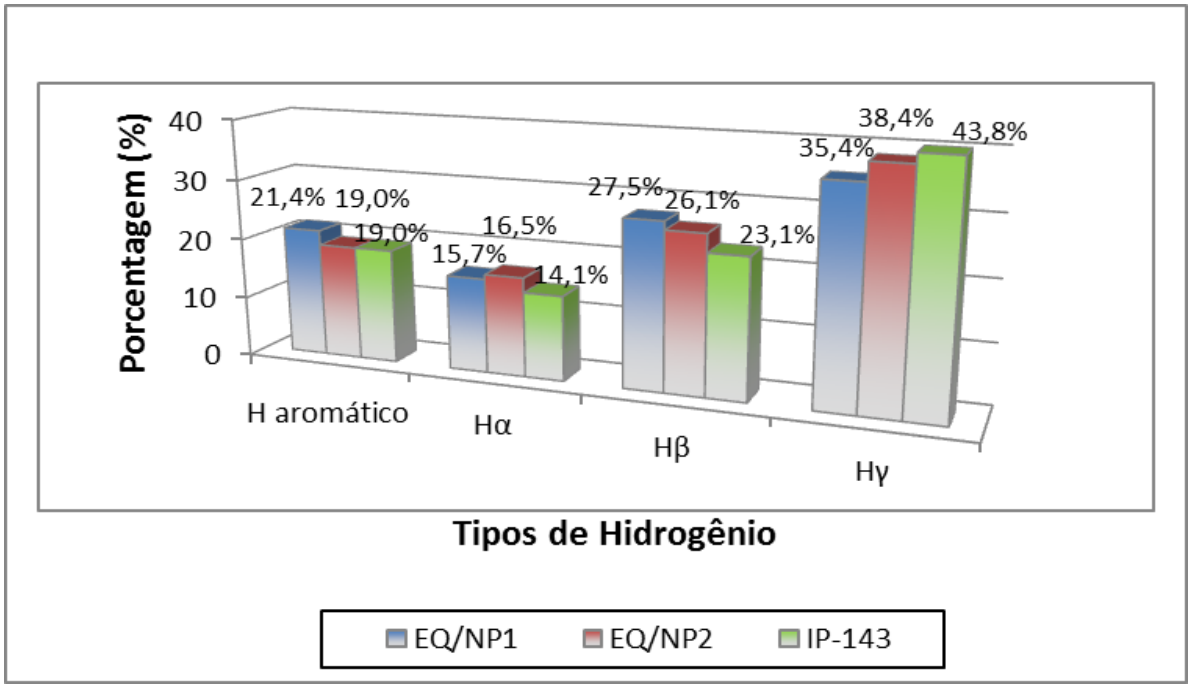


Figura 4.5: Percentuais dos Diferentes Hidrogênios obtidos para os asfaltenos AC

Os resultados sugerem que as espécies extraídas por diferentes extratantes são muito parecidas, pois as proporções entre os diferentes tipos de hidrogênios (Hα – indicativo de substituintes no anel aromático, presentes em carbonos saturados ligados diretamente ao carbono aromático; Hβ – ligados a carbonos saturados metilênicos e naftênicos; Hγ – que correspondem aos hidrogênios de metilas terminais ou ramificados) são próximas. Para identificação das diferenças significativas, foram assumidos os mesmos valores padrão de erro na ordem de 5%.

Para os asfaltenos AA (Figura 4.3), obtidos pelo resíduo de vácuo RV-A, observa-se maior percentual de Hβ para as técnicas utilizadas para extração. Isto pode indicar uma maior quantidade de cadeias laterais ou cadeias de maior comprimento e talvez, maior número de anéis naftênicos.

Para a técnica EQ/NPx, nota-se similaridade para o teor de Hα , mas para Hγ observa-se maior valor para NP_1 (29,5%) enquanto para NP_2 foi de 14,1%. Esta diferença demonstra que a mistura NP_1 pode extrair, possivelmente, uma maior quantidade de cadeias terminais e/ou ramificadas. Esse valor para NP_1 também foi superior ao encontrado para o método IP-143 (18,8%).

Já para os Hα, o método IP-143 apresentou maior percentual (20,3%), o que pode indicar maior substituição dos anéis aromáticos policondensados, sugerindo uma estrutura do tipo “continental” o que também foi previamente determinado por CARAUTA *et al*. (2005).

Em relação aos hidrogênios aromáticos dos asfaltenos AA, observa-se que a mistura NP_2 possui maior teor (30,7%). Esta mistura também apresentou maior teor de Hβ, em relação às demais frações obtidas, sugerindo moléculas com cadeias laterais maiores que as obtida por NP_1, como também maior substituição no anel aromático refletida pela porcentagem de hidrogênios ligados a estes anéis. A extração de agregados moleculares pela mistura NP_2 deve-se ao aumento da sua afinidade por moléculas poliaromáticas pesadas. Resultado semelhante foi também encontrado por Moura *et al* (2009).

Para os asfaltenos AB (Figura 4.4), a extração pelo método IP-143 apresentou maior teor de aromáticos dentre as demais extrações, assim como, maior valor para Hβ (34,2%) e Hα (22,7%). O percentual de Hγ foi o menor apresentado pelas demais amostras. Provavelmente, esta molécula seja

representada por maior quantidade de anéis condensados para AB. A mistura NP_1 mostrou maior teor de hidrogênios pertencentes a metilas terminais ou ramificadas, representada pelos Hγ (31%).

Os asfaltenos AC (Figura 4.5) possuem elevado valor para Hγ para os três tipos de amostras, sendo maior para o método IP-143 (43,8%) possivelmente por apresentar mais hidrogênios de metilas terminais ou ramificações em sua estrutura e também possuir menor quantidade total de hidrogênios aromáticos em relação às demais amostras analisadas. Da mesma forma, os hidrogênios de carbonos ligados diretamente aos anéis aromáticos (Hα) foram menores. Essas amostras apresentam o total de saturados maior que para as AA e AB.

Comparando-se as três amostras, tem-se que os asfaltenos AB apresentam maior Hα (22,7%) para IP-143, e AC maior para Hγ. Já os constituintes dos asfaltenos AA apresentam maior proporção da estrutura com caráter mais aromático, com exceção para a extração NP_1.

Em geral, os asfaltenos extraídos de RV-A apresentaram o maior teor de H aromático para o método IP-143, o que pode estar relacionado com o maior teor de asfaltenos extraídos para esta técnica, em relação à RV-B e P-C. Para a técnica EQ/NPx o comportamento é parecido, exceto para a NP_1. A fração contendo maior teor de Hα foi obtida utilizando o método IP-143 para os asfaltenos AA, indicando que as moléculas asfaltênicas possuem mais substituintes nos anéis que as obtidas pelo uso da técnica EQ/NPx.

O menor teor de Hγ e maior de Hα para os asfaltenos AA e AB pode confirmar uma natureza com maior concentração de asfaltenos, com estruturas mais condensadas, já que foram obtidas de resíduo de vácuo, do que AC que foi obtida de petróleo bruto.

Pode-se constatar que mesmo variando o tipo de solvente parafínico, os constituintes extraídos dos dois resíduos são muito semelhantes, pois os percentuais dos hidrogênios saturados e dos aromáticos totais são próximos.

4.2.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

O infravermelho é uma técnica que permite a identificação de grupos funcionais existentes nas moléculas em estudo de forma qualitativa. A análise

espectroscópica dos asfaltenos foi realizada como uma ferramenta na identificação dos principais grupos constituintes dos asfaltenos.

As Figuras 4.6 – 4.8 mostram os espectros de Infravermelho dos asfaltenos AA, AB e AC, sendo que as atribuições das bandas de absorção mais importante estão sintetizadas na Tabela 4.3.

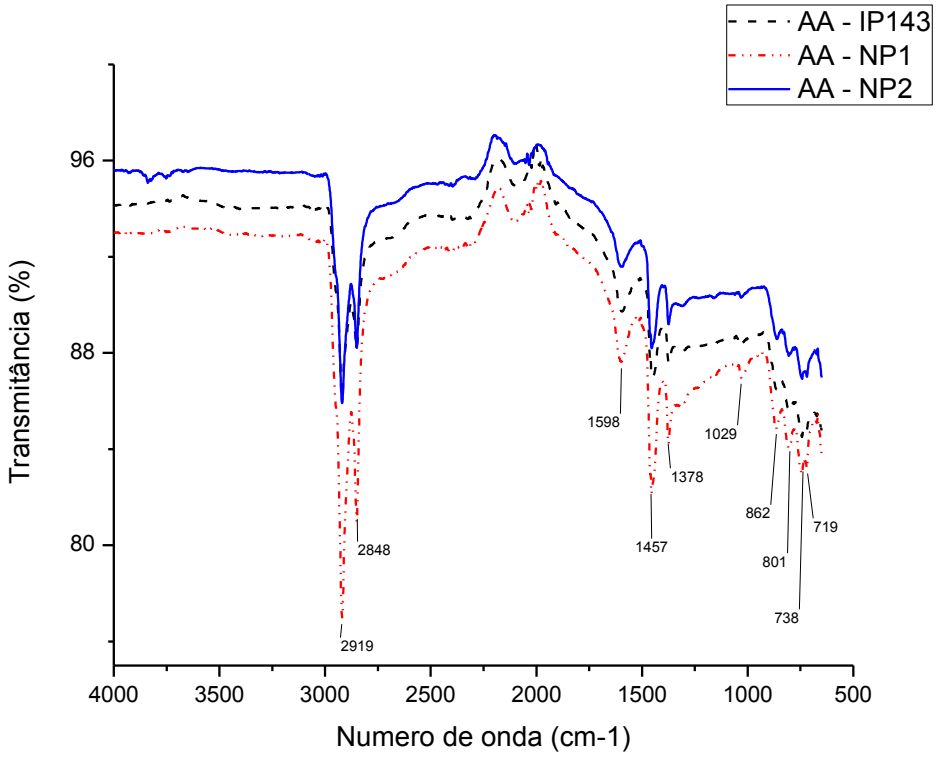


Figura 4.6: Espectros de Infravermelho dos Asfaltenos AA

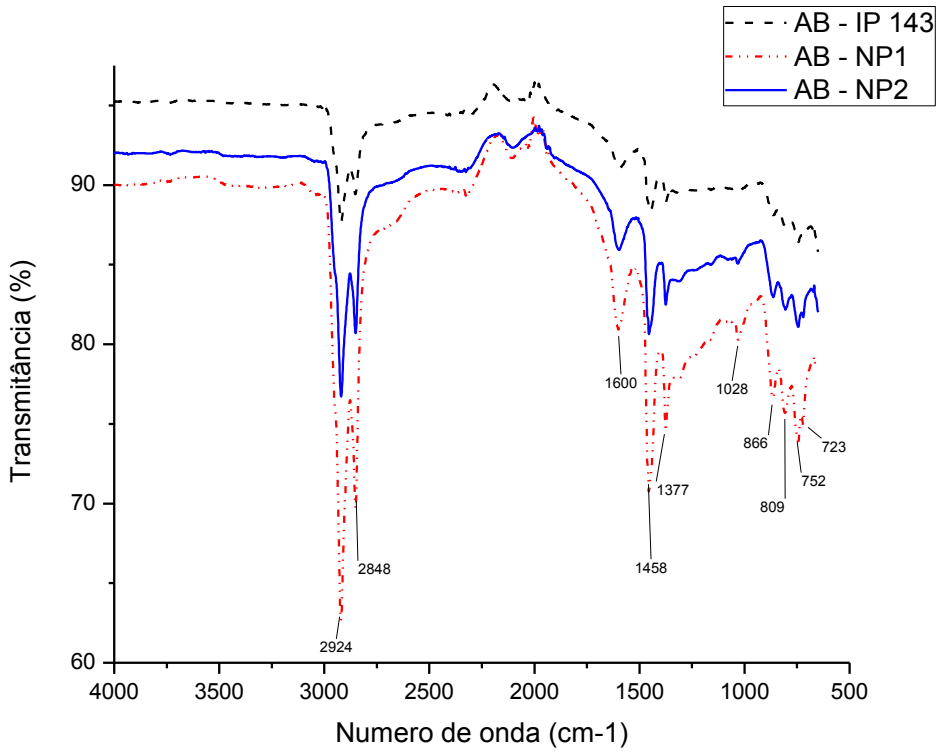


Figura 4.7: Espectros de Infravermelho dos Asfaltenos AB

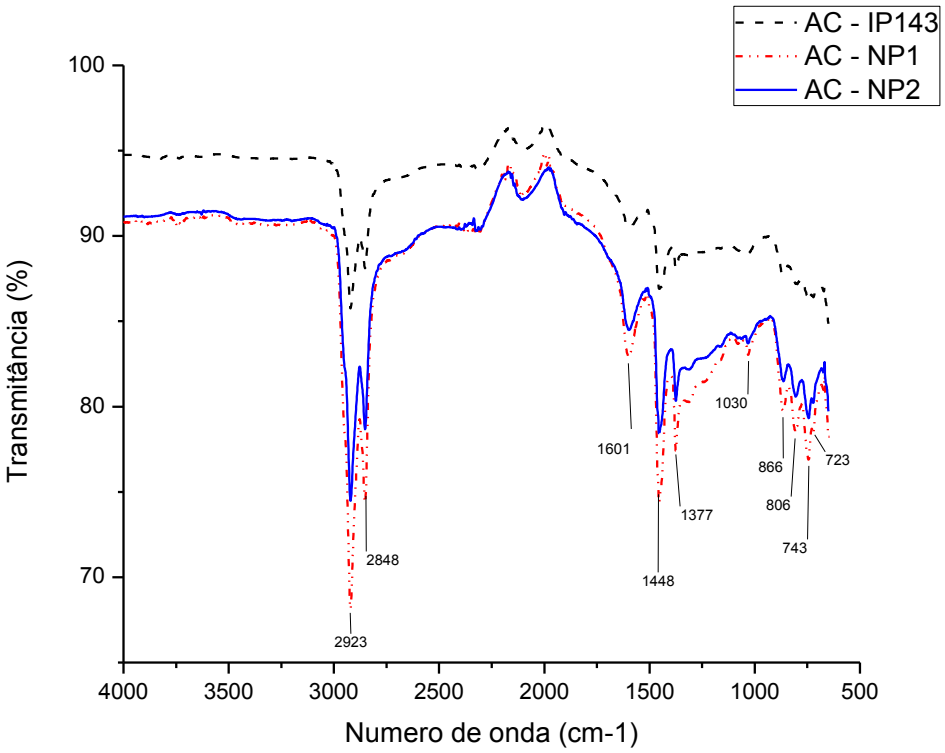


Figura 4.8: Espectros de Infravermelho dos Asfaltenos AC

Os espectros correspondem às três amostras de asfaltenos e apresentam perfis semelhantes. As bandas características observadas são basicamente as mesmas, havendo variação apenas em suas intensidades.

Foram observadas as bandas representativas dos grupos alifáticos, aromáticos e a presença de heteroátomos, condizentes com a composição esperada para os asfaltenos.

Tabela 4.3: Bandas de absorção do Infravermelho para os asfaltenos AA, AB e AC

Comprimento de onda (cm^{-1})	**Asfaltenos AA**	**Asfaltenos AB**	**Asfaltenos AC**
CH_2 e CH_3 (Estiramento de C-H de um grupo alifático)	2919	2924	2923
	2848	2848	2848
Vibrações axiais de C=C de anel aromático	1598	1600	1601
Vibrações rotacionais de grupamentos CH_3	1457	1448	1448
	1378	1377	1377
ν ~S=O	1029	1028	1030
Vibrações C-H fora do plano referentes a presença de anel aromático mono, di e tri substituído	862	866	866
	801	809	806
	738	752	743

Os picos referentes à região entre 2924 e 2848 cm^{-1}, que correspondem às deformações axiais simétricas e assimétricas dos grupamentos CH_2 e CH_3, indicam que estes asfaltenos possuem quantidades significativas de C-H alifáticos. Isto também pode ser confirmado pelos picos nas regiões 1457 e 1378 cm^{-1}, respectivamente, da deformação angular simétrica no plano do metileno e das ligações C-H do grupamento metila. O mesmo resultado pôde ser visto na análise de RMN ^1H, no qual se observou um elevado teor de hidrogênio saturado em todas as amostras sendo mais expressiva para os Hγ e Hβ.

A banda em torno de 1600 cm^{-1} pode ser atribuída à absorção característica do estiramento vibracional de ligações carbono-carbono em sistemas aromáticos.

Em torno de 1037 cm^{-1} observa-se uma banda de absorção fraca resultante, provavelmente, do estiramento da vibração alifática C-O e em 1032 cm^{-1} tem-se uma banda característica do grupamento sulfóxido ($C_2S=O$).

Os picos situados na região do espectro próximos a 870 e 800 cm^{-1} correspondem à deformação fora do plano do anel da ligação C-H de anéis aromáticos e banda em 750 cm^{-1} característica da vibração dos quatro hidrogênios adjacentes ao anel aromático (SILVERSTEIN, 2000).

A região de absorção entre 1800-1670 cm^{-1} não apresenta picos característicos indicando a ausência de grupos carboxílicos e carbonila.

Os resultados obtidos na análise de Infravermelho para os asfaltenos AA, AB e AC extraídos por diferentes técnicas são similares aos encontrados na literatura (MAZZEO, 2010; MOURA, 2009; LIMA, 2008, FERNANDES, 2007, OLIVEIRA, 2006, MIDDEA, 2006, HÉRNADEZ *et al*, 2003; DONAGGIO *et al*, 2001; YEN *et al*, 1962).

Pode ser observado que não há diferenças significativas entre os asfaltenos, e que estes apresentam semelhanças estruturais formadas basicamente por uma estrutura poliaromática, apresentando alguns heteroátomos e grupos alquílicos constituídos, em sua maioria, por átomos de carbono e hidrogênio.

4.2.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG)

As frações asfaltênicas obtidas pelas diferentes técnicas apresentaram comportamento térmico semelhante. As Figuras 4.9 - 4.11 mostram as curvas termogravimétricas de TG/DTG de asfaltenos obtidos do resíduo RV-A utilizando as diferentes técnicas de extração. Os termogramas das demais amostras encontram-se no Anexo.

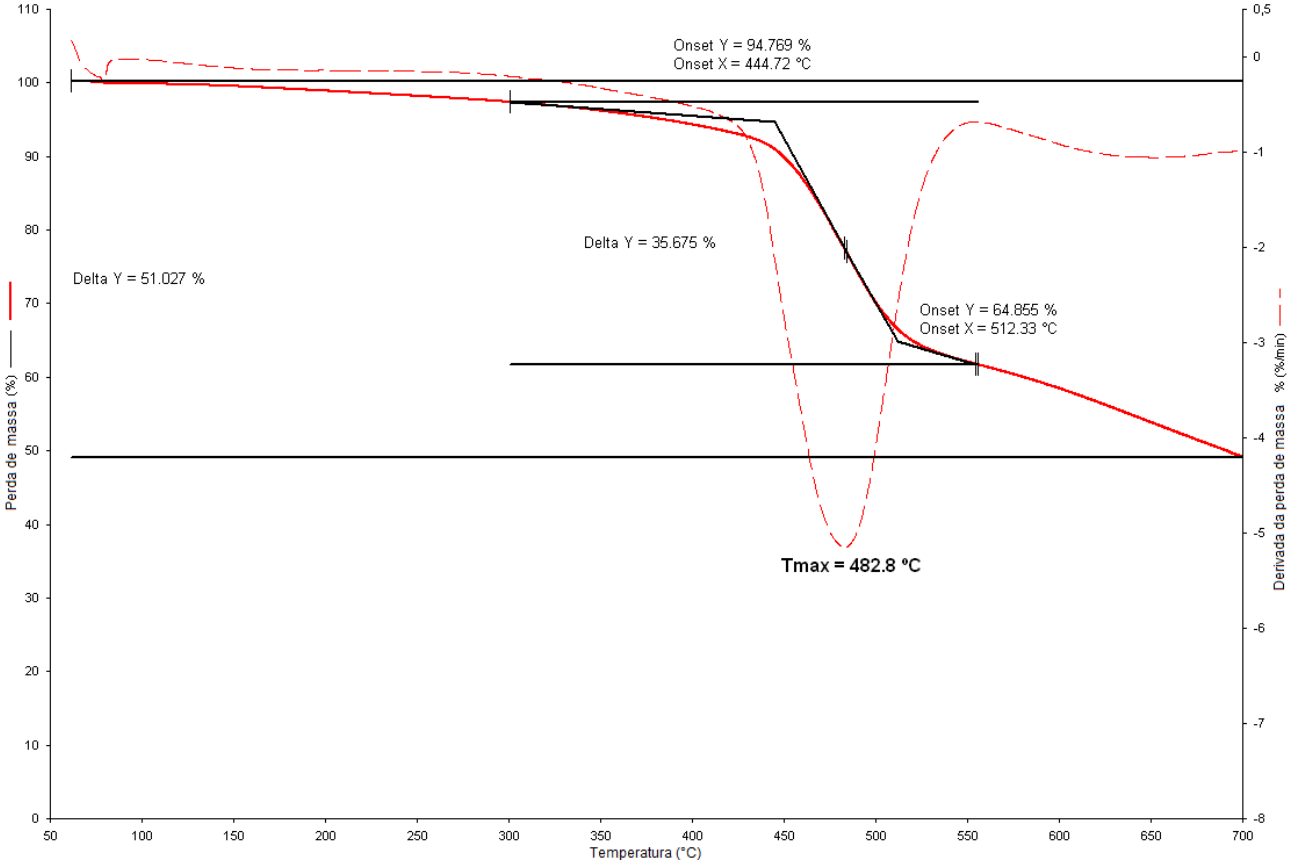


Figura 4.9: Curvas termogravimétricas dos asfaltenos AA, técnica IP-143

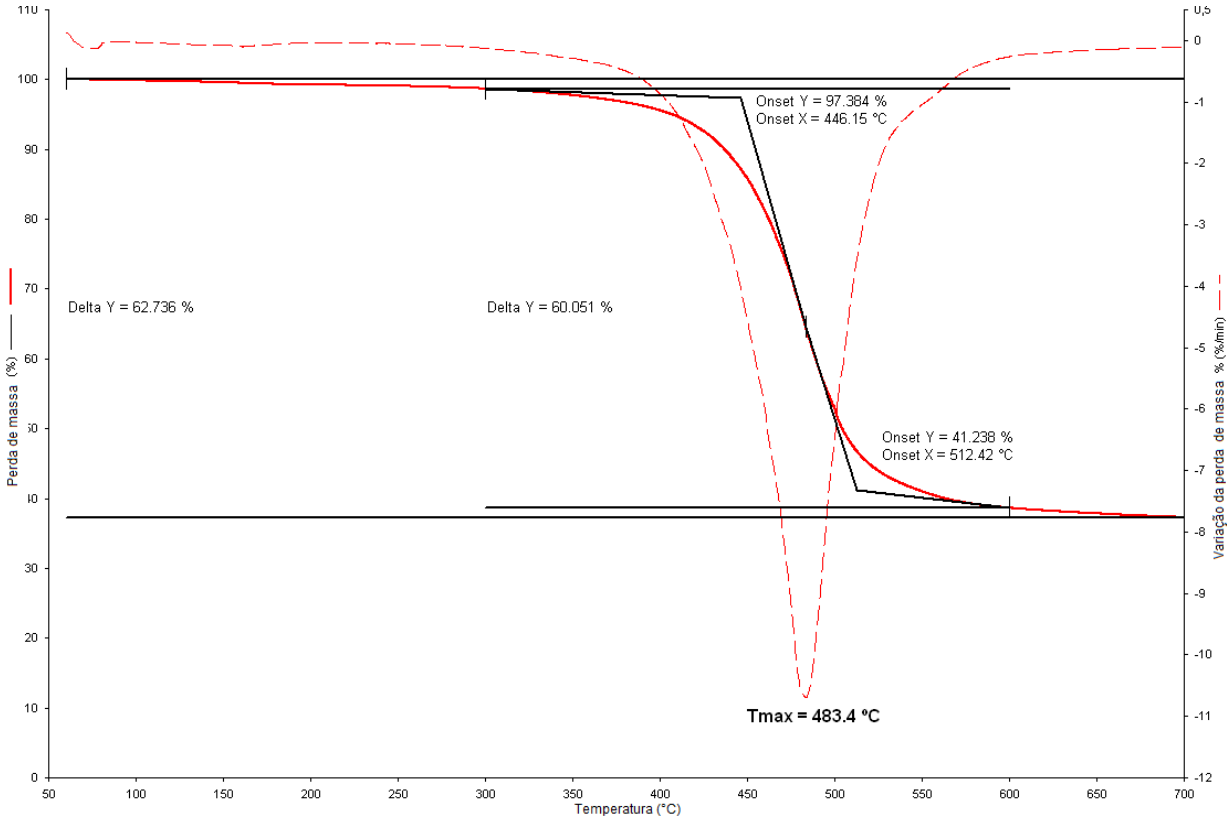


Figura 4.10: Curvas termogravimétricas dos asfaltenos AA, técnica EQ/NP_1

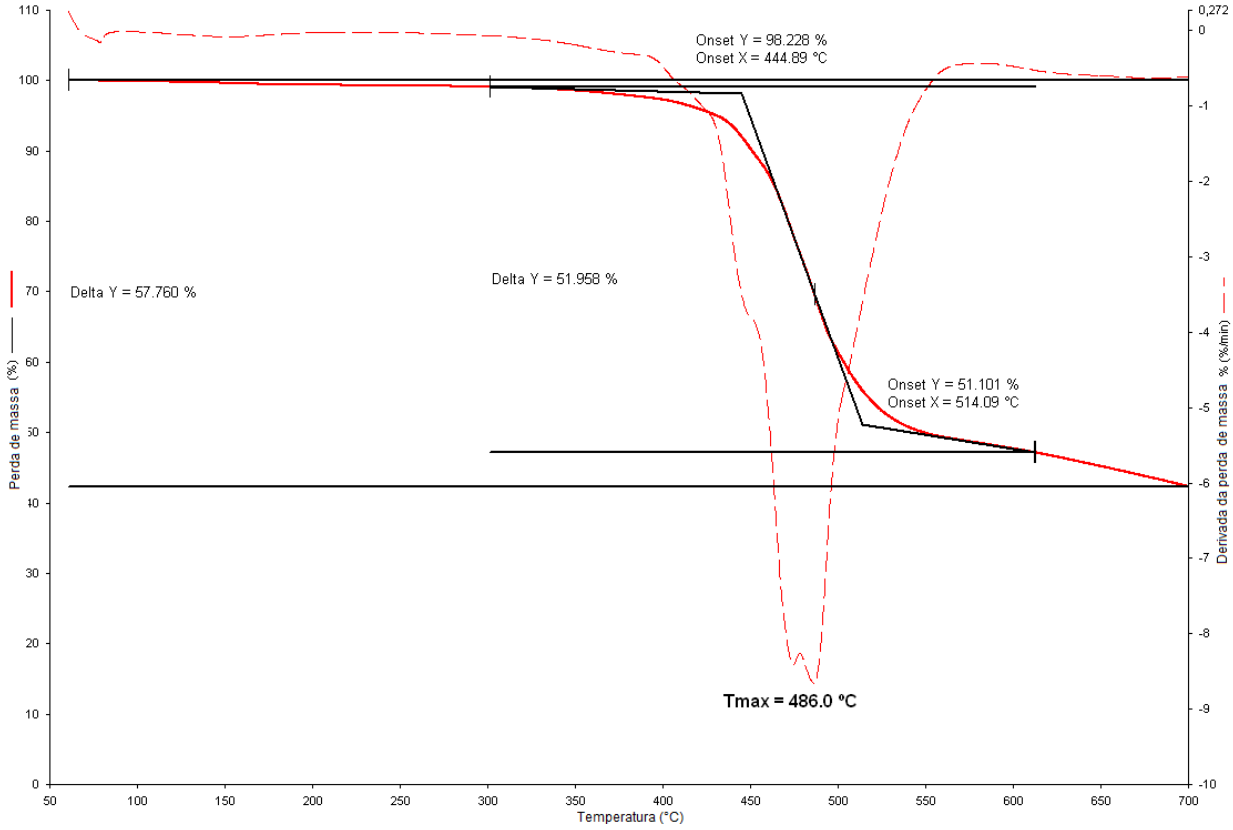


Figura 4.11: Curvas termogravimétricas dos asfaltenos AA, técnica EQ/NP_2

Na Tabela 4.4 são apresentadas as temperaturas de *onset* (T*onset*), de taxa máxima de degradação (Tmáx) e final (Tend), como também, o percentual de resíduo carbonáceo (coque) formado no processo de degradação para as amostras de AA, AB e AC.

Tabela 4.4: Dados Termogravimétricos de asfaltenos

Amostra/Técnica	**T_{onset} (°C)**	**T_{Max} (°C)**	**T_{end} (°C)**	**Coque (%) a 700°C**
AA/ IP143	445	483	512	49
AB/ IP143	432	488	513	47
AC / IP-143	442	483	513	46
AA/ NP_1	446	483	512	37
AB/ NP_1	449	490	515	39
AC / NP_1	438	488	520	41
AA/ NP_2	445	486	514	42
AB/ NP_2	446	490	512	43
AC / NP_2	445	481	512	41

Observa-se que todas as amostras de asfaltenos apresentaram um único pico de degradação na faixa de 400°C a 600°C e temperatura de máxima degradação na faixa de 480°C a 490°C. A análise termogravimétrica mostrou que os asfaltenos exercem influência na formação de coque, sendo que a técnica IP-143 apresentou o maior percentual de coque sendo também a amostra com maior percentual de Hα obtida pelo RMN de ^{1}H, ou seja, com maiores substituições no anel aromático e também apresentou maior relação C/H obtida pela análise elementar. Esta técnica apresentou o teor mais elevado de asfaltenos precipitado, confirmando que os asfaltenos são os principais responsáveis pela formação destes compostos (SPEIGHT, 1994; GONÇALVES *et al*, 2007). O teor de carbono por RMN de ^{13}C poderá mostrar a tendência a formar coque.

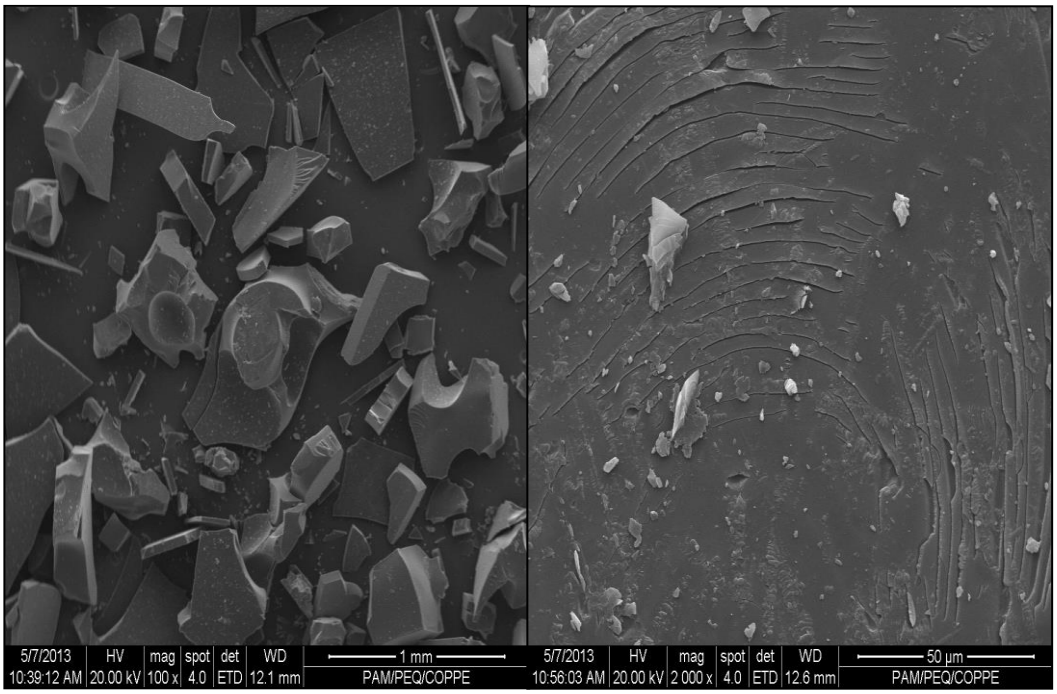
O percentual de coque formado no processo de pirólise está na faixa de 35%- 50%. Segundo Murugan (2009), a formação de coque a partir de

asfaltenos ocorre preferencialmente entre 340°C – 400°C. Tanto as temperaturas máximas de degradação quanto os percentuais de coque formado em atmosfera de N_2 estão dentro das faixas usualmente reportados na literatura para asfaltenos oriundos de diferentes petróleos/resíduos (GONÇALVES *et al*, 2007; MURUGAN *et al*, 2009; TREJO *et al*, 2010; KARIMI *et al*, 2011, JUYAL *et al*, 2013).

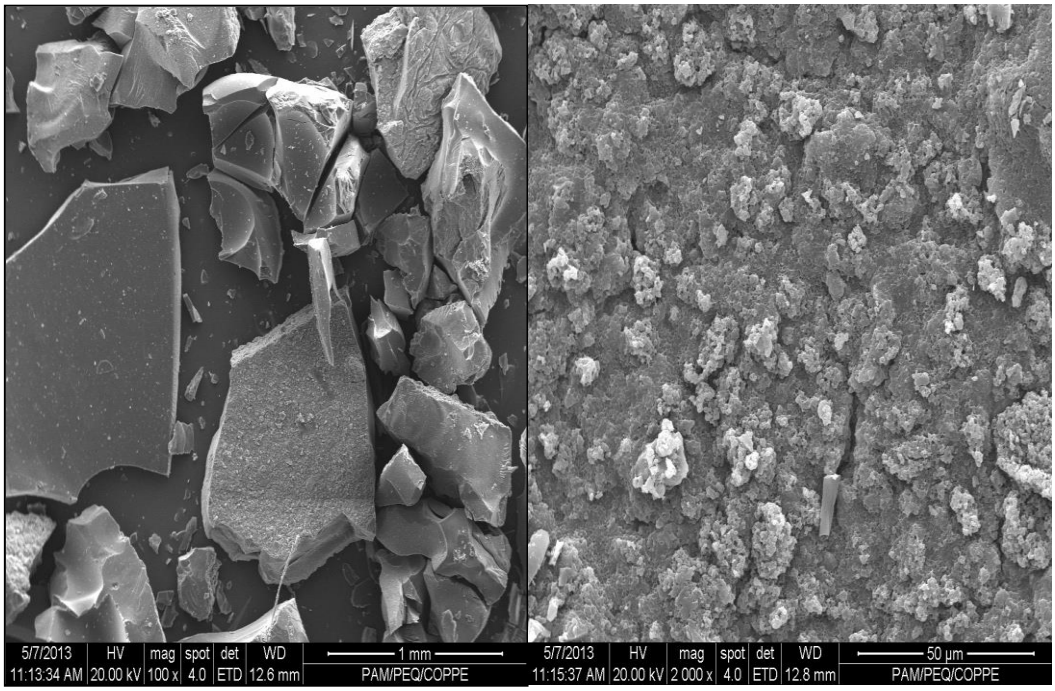
4.2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A técnica de MEV foi utilizada para determinar as características morfológicas da superfície dos asfaltenos. As morfologias obtidas para as superfícies dos asfaltenos podem ser vistas nas Figuras 4.12, 4.13 e 4.14.

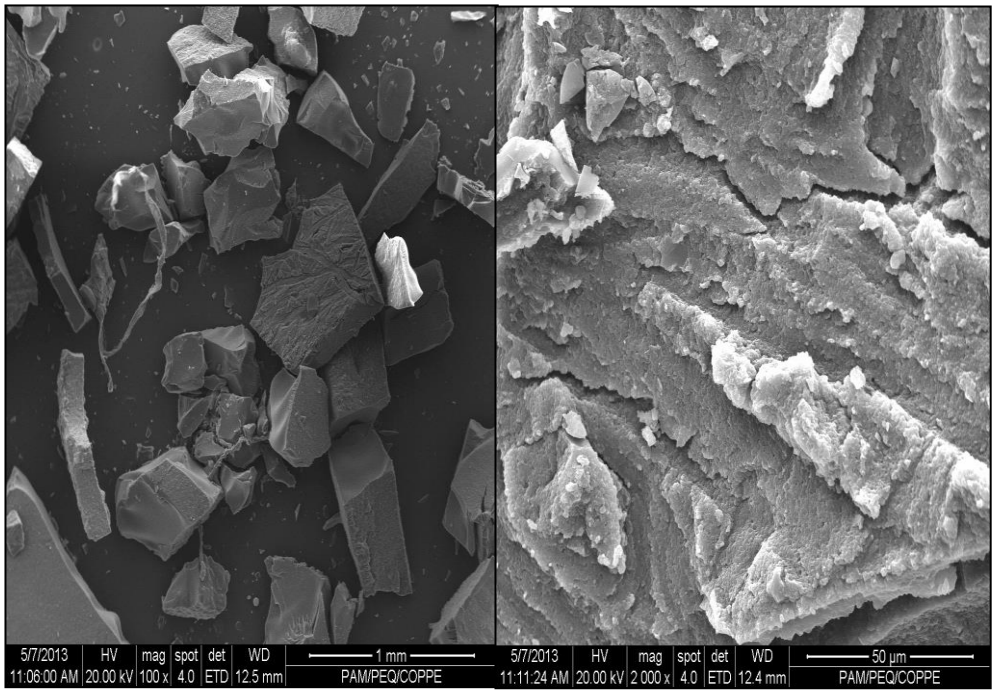
As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que os asfaltenos apresentam morfologias similares quando ampliados 100x, com grânulos bem definidos e aglomerados.



(a)

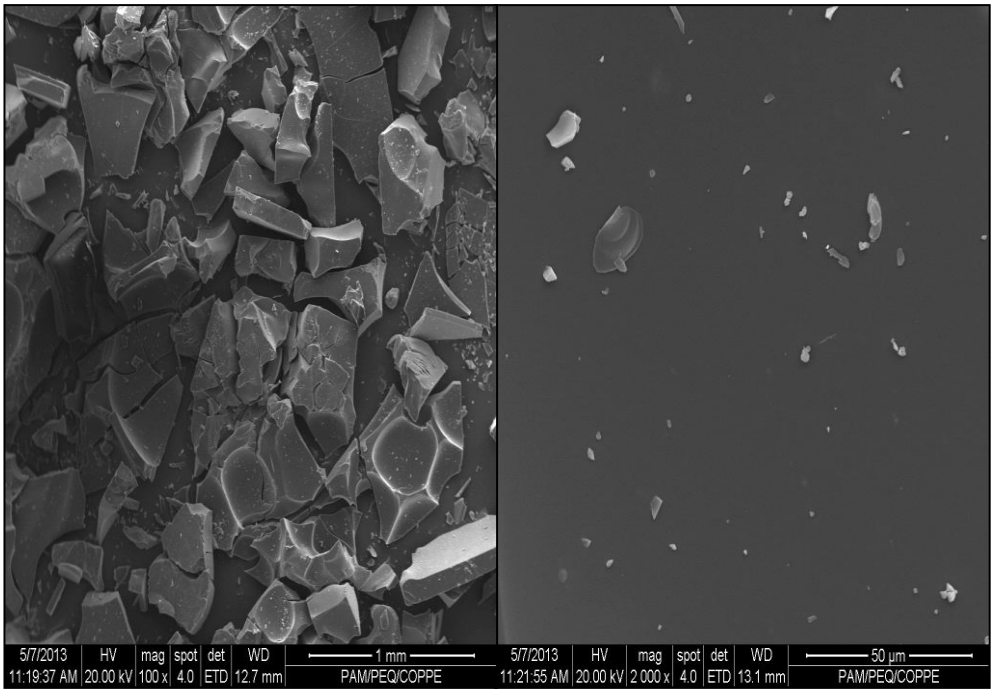


(b)

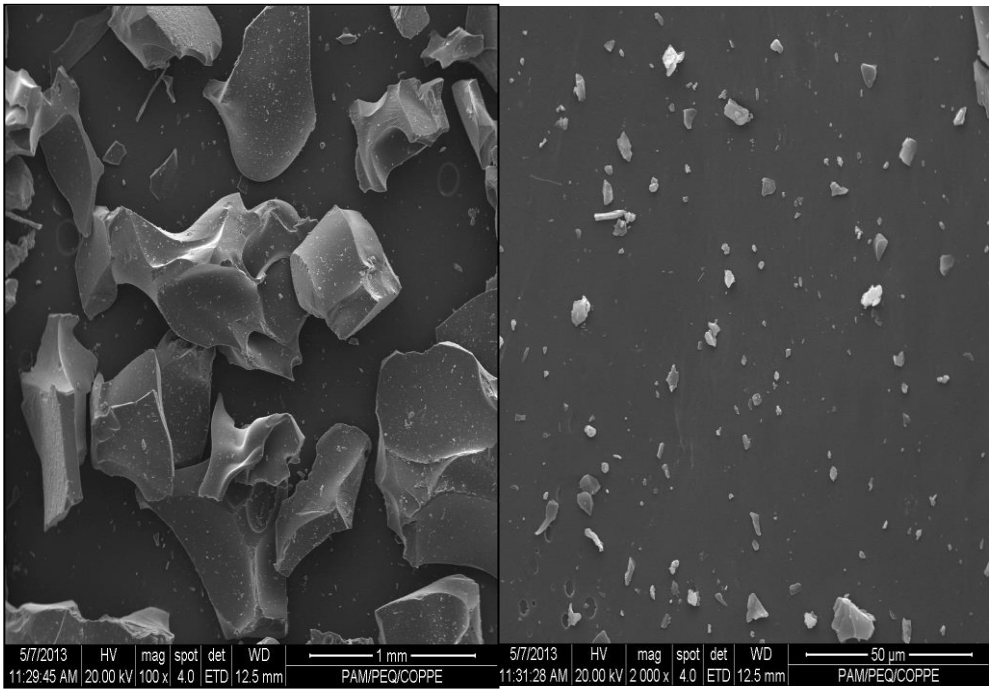


(c)

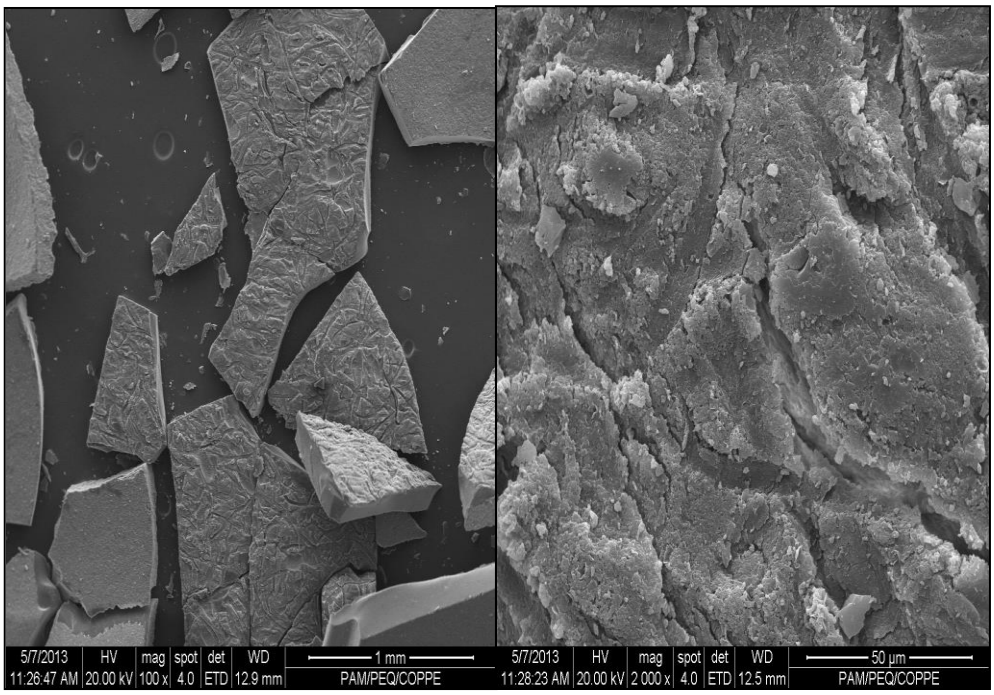
Figura 4.12: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para os asfaltenos AA: a) IP-143 ampliada 100x a 1 mm e 2000x a 50um; b) NP_1 ampliada 100x a 1 mm e 2000x a 50um; c) NP_2 ampliada 100x a 1 mm e 2000x a 50 um


5/7/2013 11:19:37 AM
HV 20.00 kV
mag 100 x
spot 4.0
det ETD
WD 12.7 mm
1 mm
PAM/PEQ/COPPE
5/7/2013 11:21:55 AM
HV 20.00 kV
mag 2 000 x
spot 4.0
det ETD
WD 13.1 mm
50 µm
PAM/PEQ/COPPE

(a)

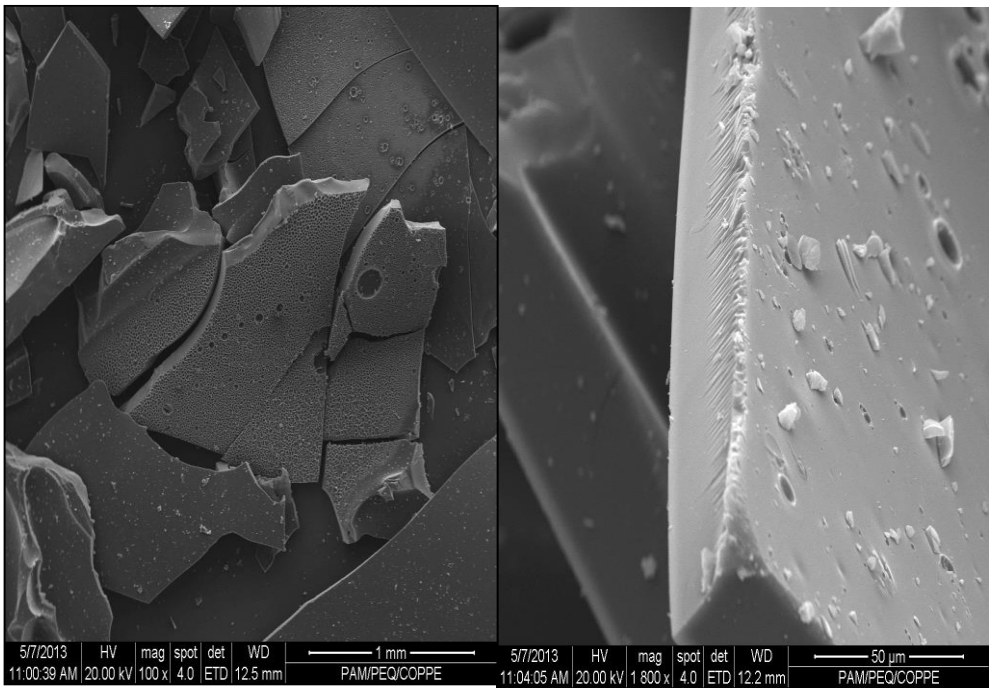

5/7/2013 11:29.45 AM
HV 20.00 kV
mag 100 x
spot 4.0
det ETD
WD 12.5 mm
1 mm
PAM/PEQ/COPPE
5/7/2013 11:31:28 AM
HV 20.00 kV
mag 2 000 x
spot 4.0
det ETD
WD 12.5 mm
50 µm
PAM/PEQ/COPPE

(b)

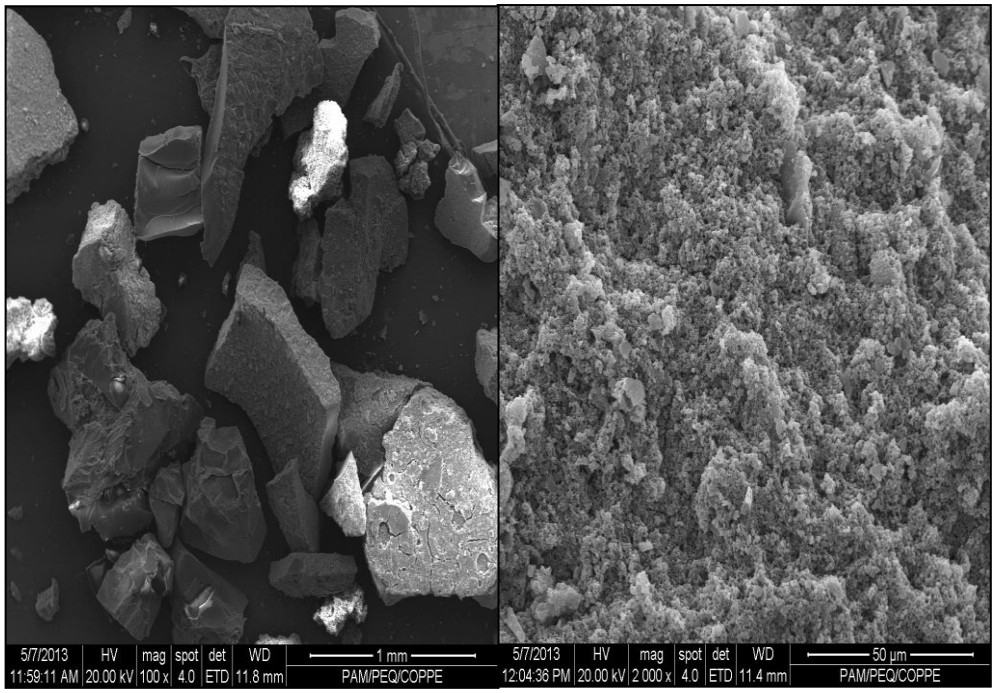


(c)

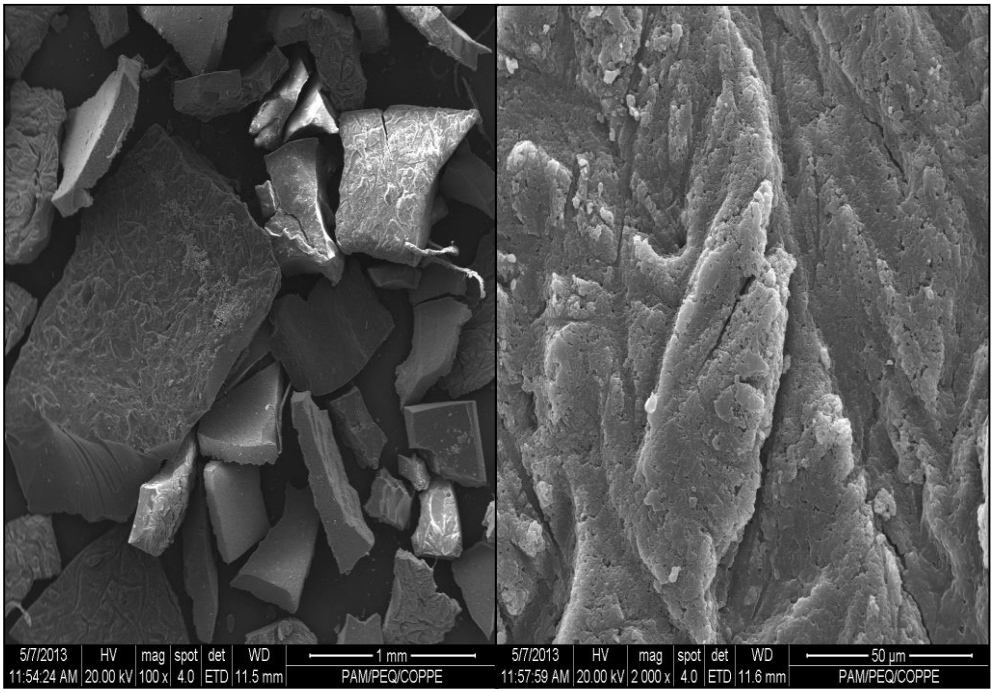
Figura 4.13: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para os asfaltenos AB: (a) IP-143 ampliada 100x a 1mm e 2000x a 50um; (e) NP_1 ampliada 100x a 1mm e 2000x a 50um; (c) NP_2 ampliada 100x a 1 mm e 2000x a 50um



(a)



(b)



(c)

Figura 4.14: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para os asfaltenos AC: (a) IP-143 ampliada 100x a 1 mm e 1800x a 50um; (b) NP_1 ampliada 100x a 1 mm e 2000x a 50um; (c) NP_2 ampliada 100x a 1 mm e 2000x a 50um

Quando ampliadas 2000X, podem ser observadas áreas nas quais a superfície dos asfaltenos apresenta-se porosa e, de acordo com Celis (2011) e Yong-Jon (2012), isso pode ocorrer devido à presença de traços de resinas, maltenos ou carbenos e carbóides que teriam permanecido nas amostras após a precipitação, exigindo uma extração mais criteriosa dos asfaltenos. A permanência de resinas que podem ter coprecipitado com os asfaltenos torna a superfície das amostras mais porosa e irregular.

As amostras de asfaltenos obtidas pela técnica EQ/NPx mostrou-se mais porosa que as de IP-143, o que sugere que esta técnica necessita ser aprimorada. As amostras obtidas com NP_2 mostraram-se menos porosas que as com NP_1. A presença de resinas nas amostras foi comprovada experimentalmente, após esta análise.

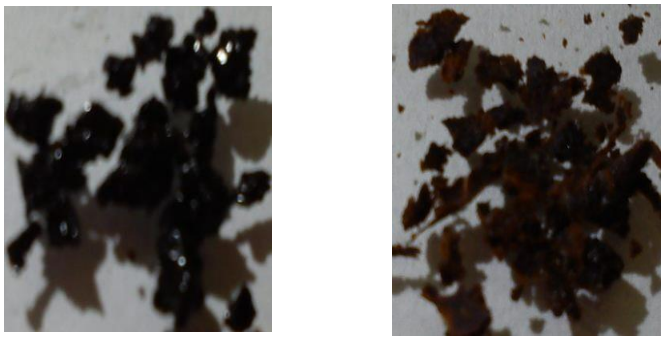
As alterações na morfologia das superfícies dos asfaltenos extraídos pelas diferentes técnicas corrobora com os resultados obtidos por Trejo *et al* (2009) que concluíram que a morfologia depende de parâmetros como a mistura de solventes usada para sua extração, origem e tipo da amostra de petróleo. O mesmo foi observado por Luo *et al* (2010).

4.3 SÍNTESE DAS RESINAS DE LCC

Uma vez que um dos objetivos desta Tese é avaliar o comportamento dos asfaltenos na presença de um inibidor oriundo de fonte renovável, torna-se necessário sintetizar um princípio ativo que irá atuar na formulação do inibidor em questão. Para isso, cinco resinas fenólicas obtidas a partir do LCC foram sintetizadas e caracterizadas para tal finalidade.

As resinas sintetizadas foram obtidas com rendimentos na faixa de 65% e apresentaram-se na forma de um sólido com coloração castanho escuro, como podem ser visto na Figura 4.15.

(a) (b) (c)



(d) (e)

Figura 4.15: Resinas Fenólicas de LCC. (a) R_1CN; (b) R_2CN; (c) R_3CN; (d) RFORCN; (e) RFOR

4.3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS

Por meio da caracterização das resinas é possível selecionar o princípio ativo mais indicado para a preparação do inibidor para estabilização dos asfaltenos.

4.3.1.1 Espectroscopia de Infravermelho

Com o objetivo de sintetizar inibidores mais “verdes”, foi escolhido o cinamaldeído como agente de condensação em substituição ao uso do formaldeído, por ser menos tóxico.

A utilização da técnica de infravermelho propicia a diferenciação das espécies presentes nas amostras, mediante a determinação dos grupos funcionais mais importantes e das posições ocupadas pelos substituintes nas reações de adição e substituição eletrofílicas ocorridas durante a reação de polimerização.

A Figura 4.16 apresenta a estrutura de uma resina fenol-formaldeído obtida em meio básico com seus grupos característicos.

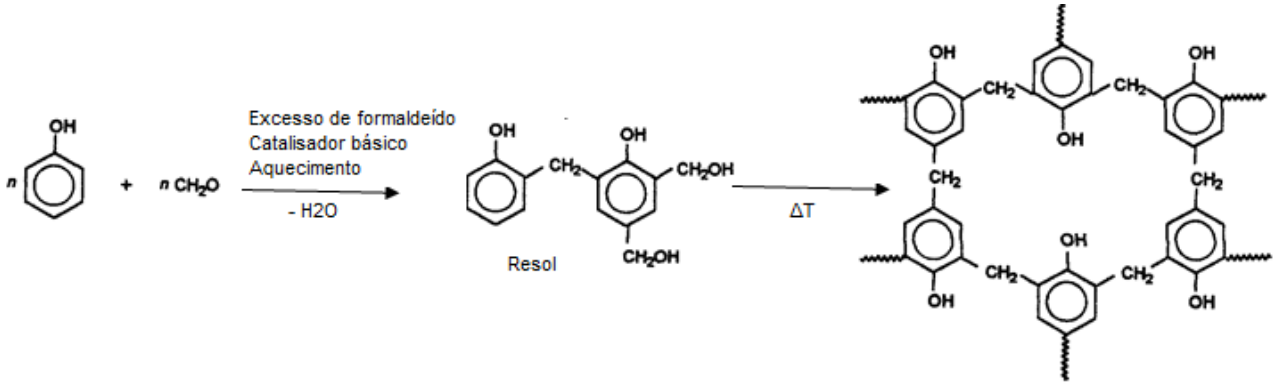


Figura 4.16: Estrutura de uma Resina Fenol-Formaldeído (SEREDA *et al.*, 2001)

A Figura 4.17 mostra o espectro referente às resinas R_1CN, R_2CN, R_3CN comparadas com o LCC a fim de se verificar os grupos formados após a polimerização.

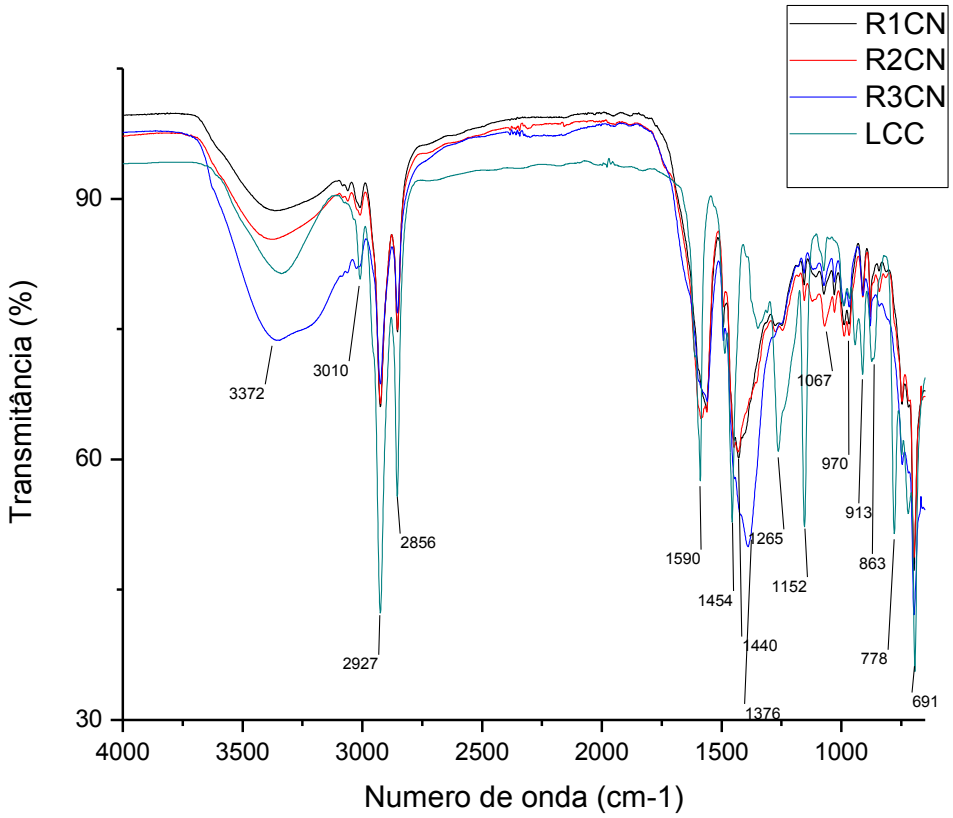


Figura 4.17: Espectros de Infravermelho das Resinas R_1CN, R_2CN, R_3CN e LCC técnico

A Tabela 4.5 apresenta os principais grupamentos referentes ao espectro.

Tabela 4.5: Atribuições das principais grupamentos para as resinas sintetizadas e o LCC

Número de onda, cm^{-1}	**Atribuições**
3364 - 3372	O-H (estiramento)
3010	C-H aromático (estiramento)
2927	C-H alifático (estiramento)
2856	C-H alifático (estiramento)
1590	-C=C-anel (estiramento)
1454	-C=C-anel (estiramento)
1440	Deformação angular de C-H, CH_2,CH_3
1265	C-O fenol (estiramento)
1152	C-O fenol (estiramento)
970	-CH_2 olefina (def. assimétrica)
913	-C-H alceno (deformação)
778	-C-H anel 3H adjacentes (deformação)
691	Deformação C=C do anel aromático; -C-H alceno dissub. (deformação)

Os espectros obtidos para as resinas são similares ao espectro do LCC puro e este está de acordo com os apresentados pela literatura e inclusive, está coerente com o espectro do cardanol, o que permite inferir que o principal constituinte deste composto é o cardanol. Apesar das diferenças nas propriedades físicas (cor, textura, solubilidade) das amostras sintetizadas, os espectros não apresentam diferenças significativas, apesar das intensidades dos picos. O espectro de IV referente ao cinamaldeído encontra-se em Anexo.

Na Figura 4.17, nota-se uma banda larga na região de 3364 - 3372 cm^{-1}, a qual foi observada para todas as amostras e corresponde aos grupamentos hidroxila que estão ligados ao anel aromático, tem-se uma maior intensidade

desta banda para R_3CN. No infravermelho médio o estiramento O-H, segundo Stuart (2004), também produz uma banda larga na região de 3700-3600 cm^{-1} e a presença de ligações hidrogênio pela presença de água na amostra pode deslocar ou alargar ainda mais esta banda.

Duas bandas na faixa de 2927 cm^{-1} e 2856 cm^{-1} são observadas e atribuídas à deformação axial de ligação C-H de carbonos sp^3 que foram mais consumidas nas resinas fenólicas, já que sua intensidade é maior para o LCC. É nítida a ausência de bandas na faixa de 2800 cm^{-1} – 1750 cm^{-1}, típica de aldeídos (Figura 4.20), o que pode demonstrar que a polimerização foi devidamente realizada com consumo do aldeído, não restando C=O no meio reacional.

Bandas relativas à deformação axial de ligação C=C do anel aromático são vistas em 1590-1454 cm^{-1}. Esta banda esta mais deslocada e intensa para R_3CN.

Banda larga na faixa de 1440 cm^{-1} de deformação angular CH_3 está presente nas resinas. Dois picos em 1265 cm^{-1} e 1152 cm^{-1} aparecem no espectro do LCC são pouco acentuados nas resinas e referem-se a deformação axial de ligação C-O. Na região de 691-970 cm^{-1} tem-se a presença de anel aromático.

Na comparação dos espectros das resinas com o LCC observam-se algumas diferenças nas bandas a 1454 cm^{-1} que estão mais deslocadas nas resinas, 1590 cm^{-1} e 3372 cm^{-1}. Uma análise prévia sugere que possa ter ocorrido uma alteração no anel aromático, nas ligações C=C do anel, na região de 1590 – 1454 cm^{-1}. Já na região próxima a 3372 cm^{-1} sugere-se um aumento nas ligações O-H do anel, principalmente na R_3CN, com uma banda mais larga.

A Figura 4.18 apresenta os espectros de Infravermelho de três resinas de LCC sintetizadas com cinamaldeído (R_1CN, R_2CN e R_3CN) e um inibidor comercial.

Na Figura 4.18 nota-se grande semelhança entre as estruturas das resinas e do inibidor comercial. Os mesmos grupamentos são observados em todas as amostras, sendo o pico na faixa de 1391 cm^{-1} mais deslocado para as resinas. Ausência do pico na região de 980 cm^{-1} para o inibidor que pode estar atribuída à $-CH_2$ olefina. Em torno de 2959 e 2855 cm^{-1}, tem-se a banda de estiramento de C-H alifático indicando a presença de CH_3 e CH_2; em 1596 -

1475 cm^{-1} constata-se a presença de C=C de aromático. Em 1600, 1580, 1500 e 1450 cm^{-1} têm-se vibrações do núcleo aromático e na faixa de 840 cm^{-1} e 700 cm^{-1} indica presença de anéis aromáticos como benzeno.

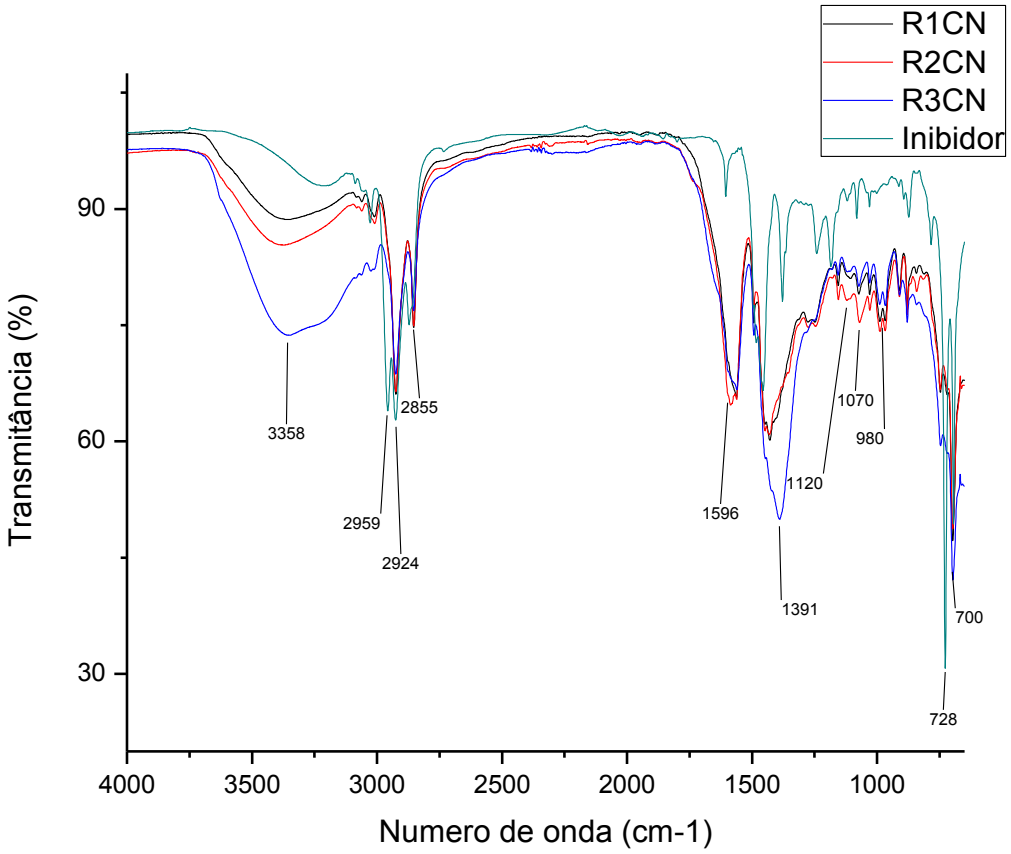


Figura 4.18: Espectros de infravermelho das resinas R_1CN, R_2CN, R_3CN e de um inibidor comercial

Analisando a estrutura das resinas, nota-se que todas apresentam perfil similar ao inibidor comercial, com diferença na intensidade e alguns deslocamentos nas bandas.

Devido às semelhanças entre as resinas, utilizou-se a R_3CN para as comparações com as resinas sintetizadas com formaldeído e misturas (formaldeído/cinamaldeído) como podem ser visualizadas na Figura 4.19.

Uma pequena diferença é observada entre as resinas sintetizadas com diferentes aldeídos, especialmente em relação à região de aromáticos.

Como se sabe, o cinamaldeído é um aldeído que possui um anel aromático em sua fórmula molecular, diferentemente do formaldeído, o que possivelmente explica esta diferença na intensidade.

Na Tabela 4.6 tem-se a comparação das principais atribuições do espectro de Infravermelho.

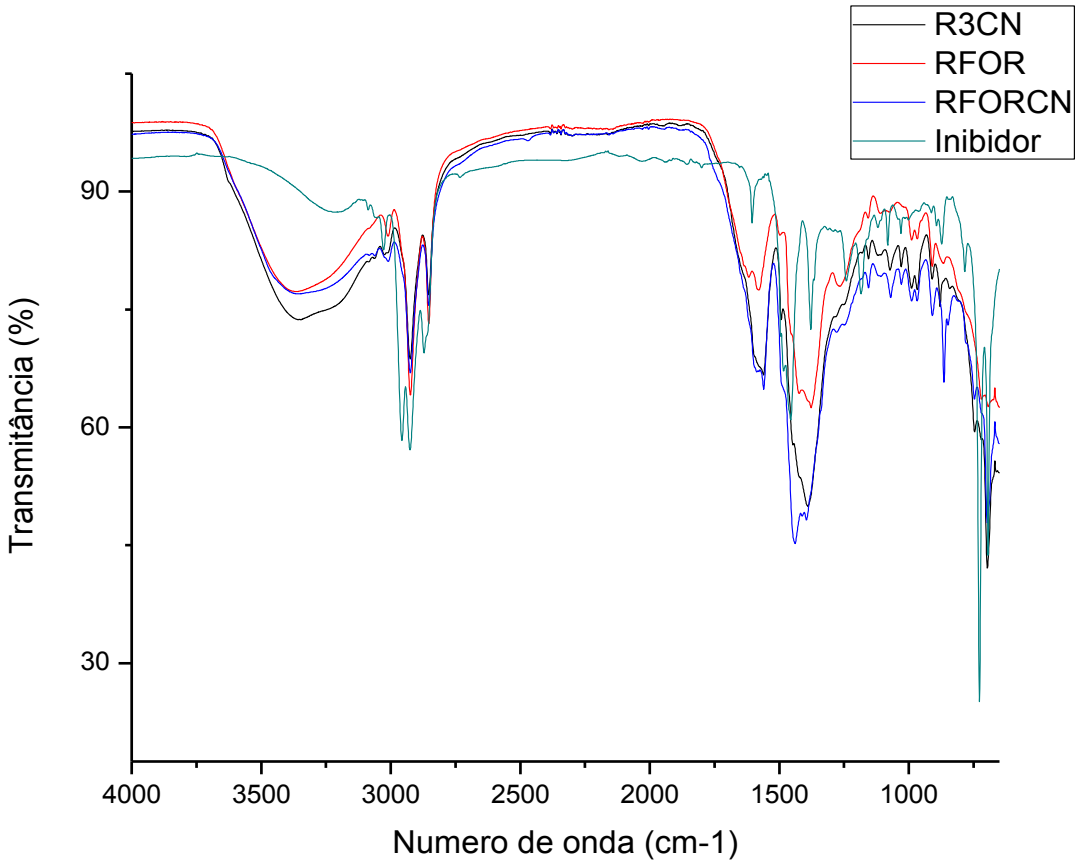


Figura 4.19: Espectros de Infravermelho para as Resinas R_3CN, RFORCN e RFOR

Tabela 4.6: Comparação das principais atribuições dos espectros de Infravermelho

Atribuições	**Número de onda (cm^{-1})**			
	R_3CN	**RFORCN**	**RFOR**	**Inibidor**
O-H (estiramento)	3351	3343	3343	3210
C-H aromático (estiramento)	2918 2859	2929 2858	2929 2858	3019 2959 2931 2875
-C=C-anel (estiramento)	1580 1410	1575 1449	1590 1379	1609 1453
C-O fenol (estiramento)	1179	1162	1158	1383 1242 1192
-CH_2 olefina (def. assimétrica)	993	974	973	874
-C-H alceno (deformação)	891	906	913	781
-C-H anel 3H adjacentes (deformação)	701	785	738	728
Deformação C=C do anel aromático; - C-H alceno dissub. (deformação)	694	681		687

Comparando-se as resinas sintetizadas, nota-se que todas se assemelham ao inibidor padrão, com pequenas diferenças em relação a RCN's, o que indica que a síntese de resinas com cinamaldeído provavelmente poderá ser usada como um inibidor para deposição asfaltênica.

As resinas sintetizadas apresentam as mesmas características de um inibidor comercial. A síntese de uma resina padrão, RFOR, nas mesmas condições de síntese, para comparar com uma nova que ainda não há na literatura se fez necessária. A intenção era comparar a resina sintetizada com a RFOR, mas devido à dificuldade principalmente em relação à solubilidade da resina (não foi possível solubilizá-la em clorofórmio deuterado para análise de RMN H^1) decidiu-se comparar as RCN's apenas com a resina intermediária contendo a mistura de formaldeído e cinamaldeído, que seria menos tóxica. Sendo assim, optou-se pela escolha da R_3CN e RFORCN para os demais ensaios, pois apresentam mesma razão fenol: aldeído.

Na Figura 4.20 tem-se o espectro das resinas em comparação ao cinamaldeído o que justifica que a reação ocorreu e não apresentou vestígios de aldeído residual nas resinas.

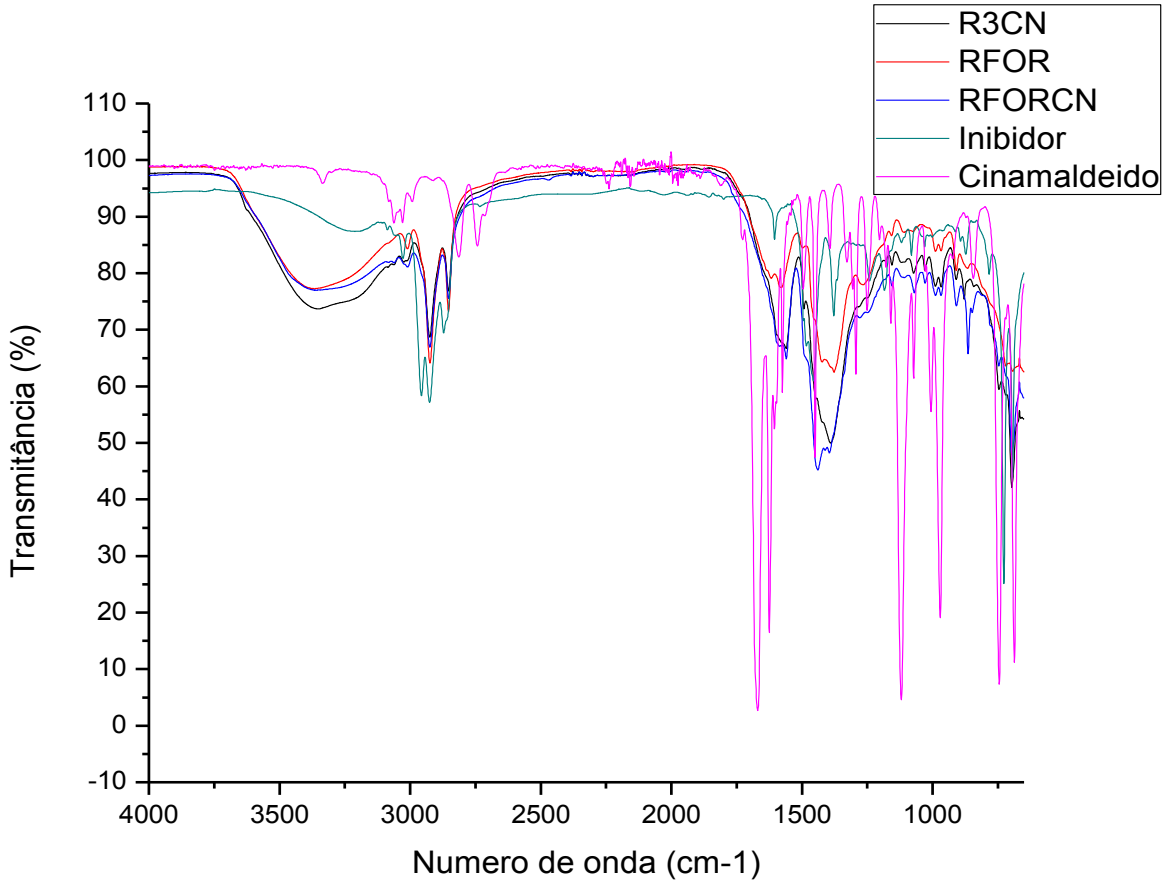


Figura 4.20: Espectros de infravermelho para as resinas R_3CN, RFORCN, RFOR, inibidor comercial e cinamaldeído

4.3.1.2 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio foi utilizada neste trabalho para avaliação da estrutura das resinas sintetizadas.

Para auxiliar a interpretação dos espectros, buscou-se analisar isoladamente os monômeros referentes à reação de condensação, no caso o LCC e o cinamaldeído para que pudesse ser proposta a estrutura mais provável da resina fenólica obtida.

A Figura 4.21 representa o espectro de uma amostra de LCC.

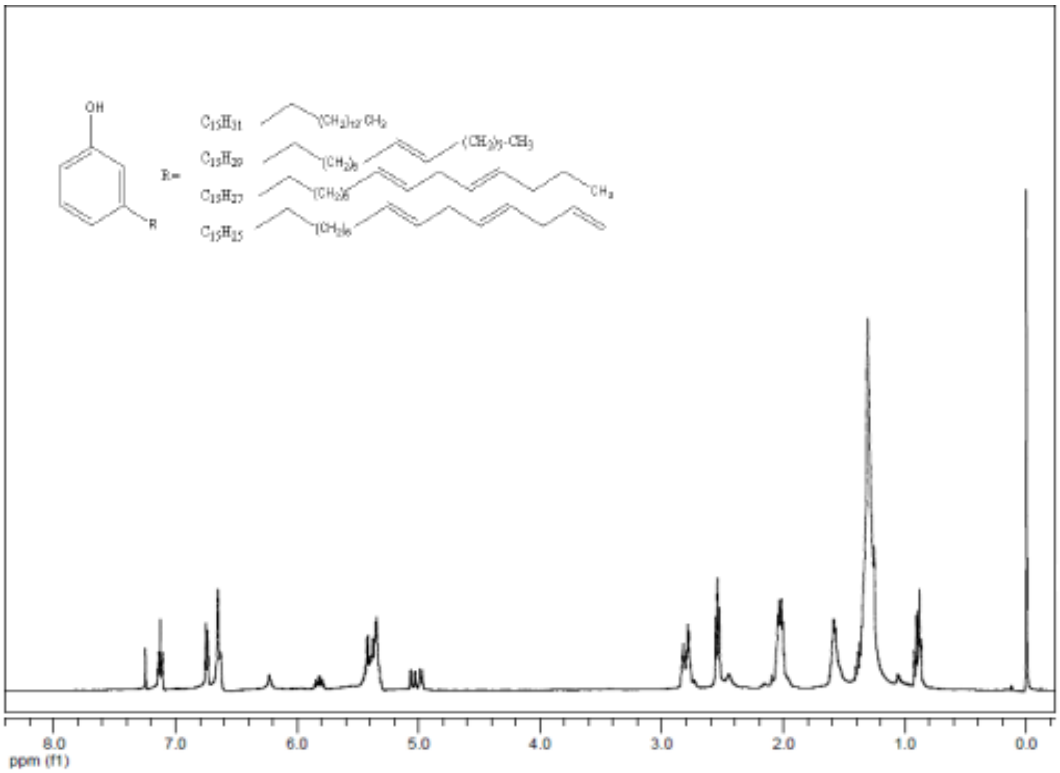


Figura 4.21: Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, $CDCL_3$) do LCC

O LCC, que é uma mistura de compostos sendo seu componente majoritário o cardanol, foi caracterizado por RMN de ^1H e pelo espectro é possível observar um tripleto em 0,9 ppm que se refere aos hidrogênios do grupamento metila; já entre 1,2 e 1,6 tem-se diversos grupos metilênicos da cadeia lateral.

O pico no deslocamento químico de 2,0 ppm refere-se aos hidrogênios dos grupos metilênicos alílicos da cadeia alifática; e em 2,5 ppm prótons metilênicos ligados ao anel aromático. Em 2,7 ppm nota-se um multipleto de hidrogênios dos grupos metilênicos bis-alílicos; em 4,9 ppm tem-se pico relativo ao delocamento químico do hidrogênio da hidroxila. Multipletos observados entre 5,0 e 6,4 ppm referem-se ao deslocamento químico dos hidrogênios pertencentes aos grupos CH da cadeia alifática e entre 6,5 e 7,2 ppm os sinais são atribuídos ao deslocamento químico dos hidrogênios do anel aromático (RODRIGUES FILHO, 2010; SOUSA *et al,* 2009).

Na Figura 4.22 tem-se o espectro do cinamaldeído que foi extraído do banco de dados *Spectral Database for Organic Compounds* (SDBS), 2013.

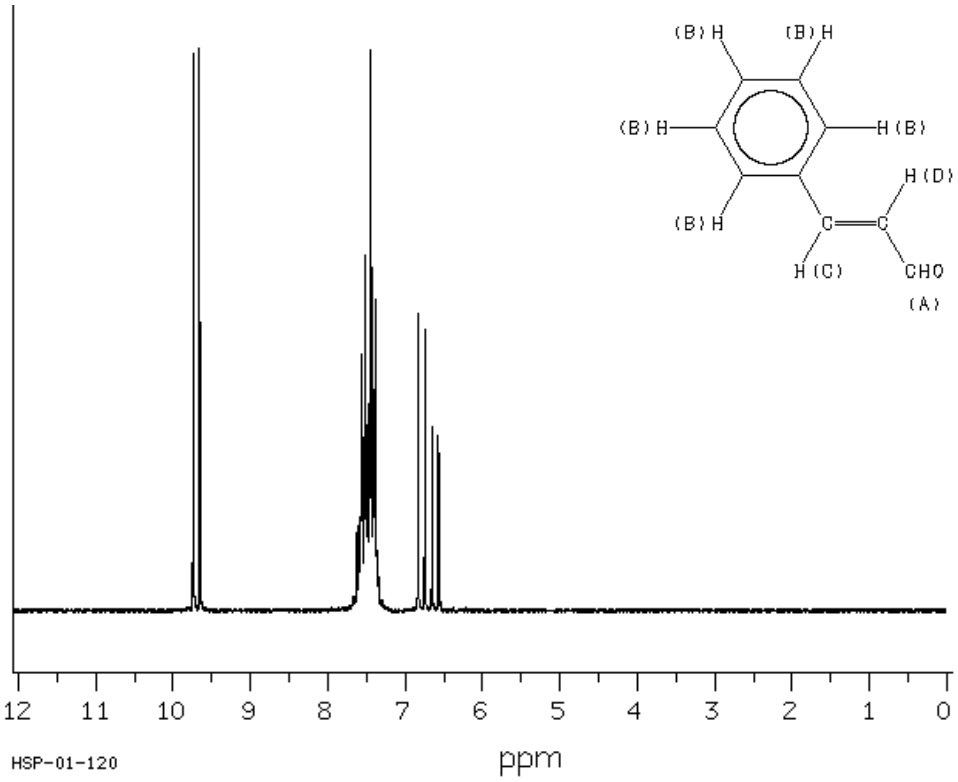


Figura 4.22: Espectro de RMN de ^{1}H (300 MHz, $CDCL_3$) do cinamaldeído

A - δ = 9,699 ppm; B - δ = 7,64 – 7,33 ppm; C - δ = 7,48 ppm; D - δ = 6,624 ppm.

É possível observar a presença do hidrogênio característico de carbonila em 9,699 ppm. O espectro do cinamaldeído não apresenta nenhum tipo de hidrogênio alifático o que leva a acreditar que esses tipos de hidrogênio pertencente às resinas sejam exclusivos dos radicais presentes no LCC.

De acordo com os espectros obtidos foi construído um modelo para as possíveis estruturas das resinas sintetizadas.

A Figura 4.23 mostra o espectro de RMN de H^1 da resina R_3CN e a Figura 4.25 refere-se a RFORCN. Os perfis das demais amostras são semelhantes, diferindo apenas na intensidade dos picos e encontram-se em Anexo.

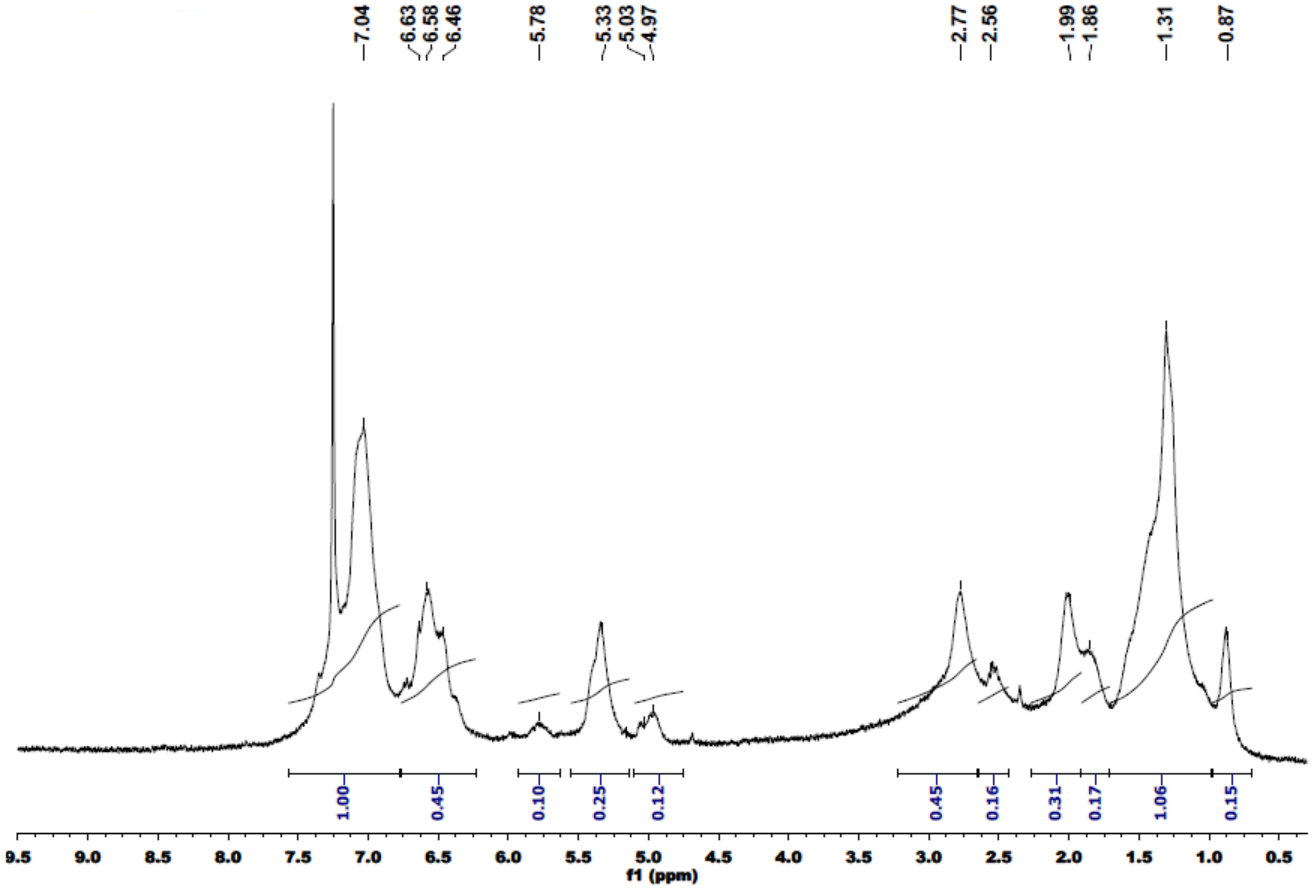
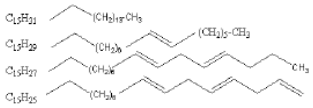
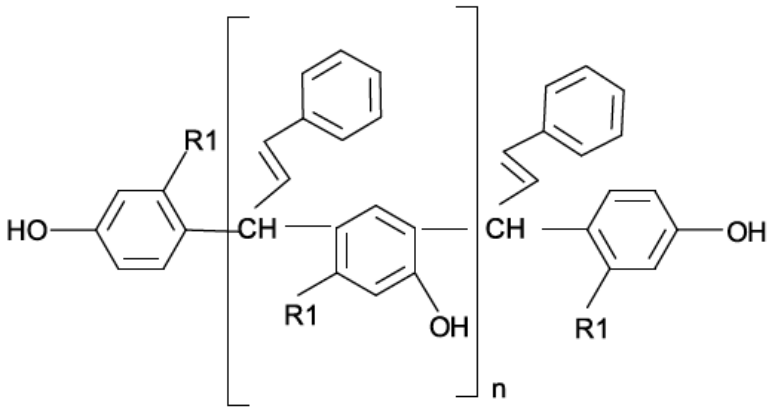


Figura 4.23: Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, $CDCL_3$) para R_3CN

Observando-se o espectro da resina R_3CN é possível notar a ausência do sinal em 9,7 ppm que comparando-se com o espectro do cinamaldeído, seria atribuído ao hidrogênio ligado a carbonila. Este fato, juntamente com as demais técnicas realizadas, comprova que a reação de condensação ocorreu completamente sem monômero de aldeído residual.

As atribuições de acordo com os deslocamentos químicos observados no espectro, assim como a possível estrutura podem ser vistas na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Deslocamentos químicos de RMN de ^1H da resina R_3CN.

Possível estrutura da resina R_3CN	
R1 - 	
Deslocamento químico (ppm)	**Atribuições**
0,87	CH_3
1,31	$(CH_2)n$: pertencentes a R_1 – grupos metilênicos de cadeia lateral
1,86-1,99	Hidrogênios de grupos metilenicos alílicos de cadeia alifática
2,56	Sinal dos prótons metilênicos alílicos ligados ao anel aromático
2,77	Hidrogênios de grupos metilenicos bis-alílicos. ($CH_2CH=CH$-)
4,97	-CH_2- de hidroximetila ligada a posição para do anel
5,03	Hidrogênios de grupos CH (sp^2) de cadeia alifática $=CH_2$
5,33	Hidrogênio ligado ao oxigenio (OH)
5,78	Hidrogênio ligado ao carbono entre 2 anéis aromáticos. Hidrogênio da dupla ligação da cadeia lateral
6,46 – 6,58	$CH_2=CH_2$ de anéis aromáticos
6,63	Hidrogênio ligado ao carbono de dupla ligação
7,04	Sinal de hidrogênios ligados ao anel aromático.

Dessa forma, pelo espectro de RMN de ^1H obtido para R_3CN se observa em 0,87 ppm um deslocamento referente aos hidrogênios pertencentes aos grupos metila. Em 1,31 ppm tem-se os grupos metilênicos de cadeia lateral. O deslocamento 2,56 ppm refere-se a um sinal dos prótons metilênicos alílicos ligados ao anel aromático. Já em 4,97 ppm observa-se um sinal de hidrogênio ligado ao oxigênio (RODRIGUES FILHO, 2010; SOUSA *et al,* 2009, OLIVEIRA, 2008).

A resina RFORCN foi preparada para avaliar o comportamento de uma resina "padrão" intermediária como as que são utilizadas comercialmente na presença de formaldeído.

A Figura 4.24 apresenta a provável estrutura molecular de uma resina obtida do cardanol e formaldeído.

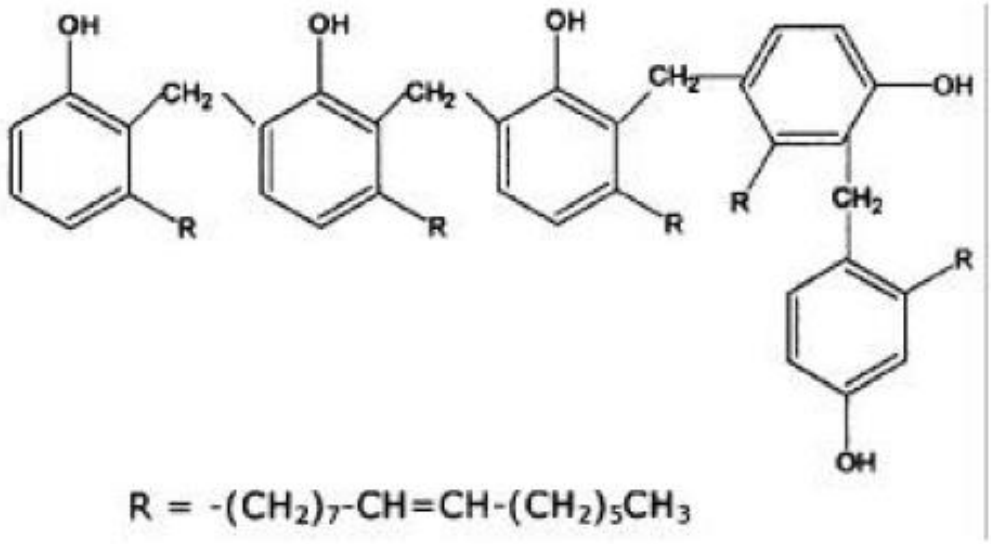


Figura 4.24: Possível estrutura molecular de uma resina cardanol-formaldeído (MYTHILI *et a.l*, 2004)

A Figura 4.25 apresenta o espectro RMN de ^1H da resina RFORCN e a Tabela 4.8 mostra seus deslocamentos químicos.

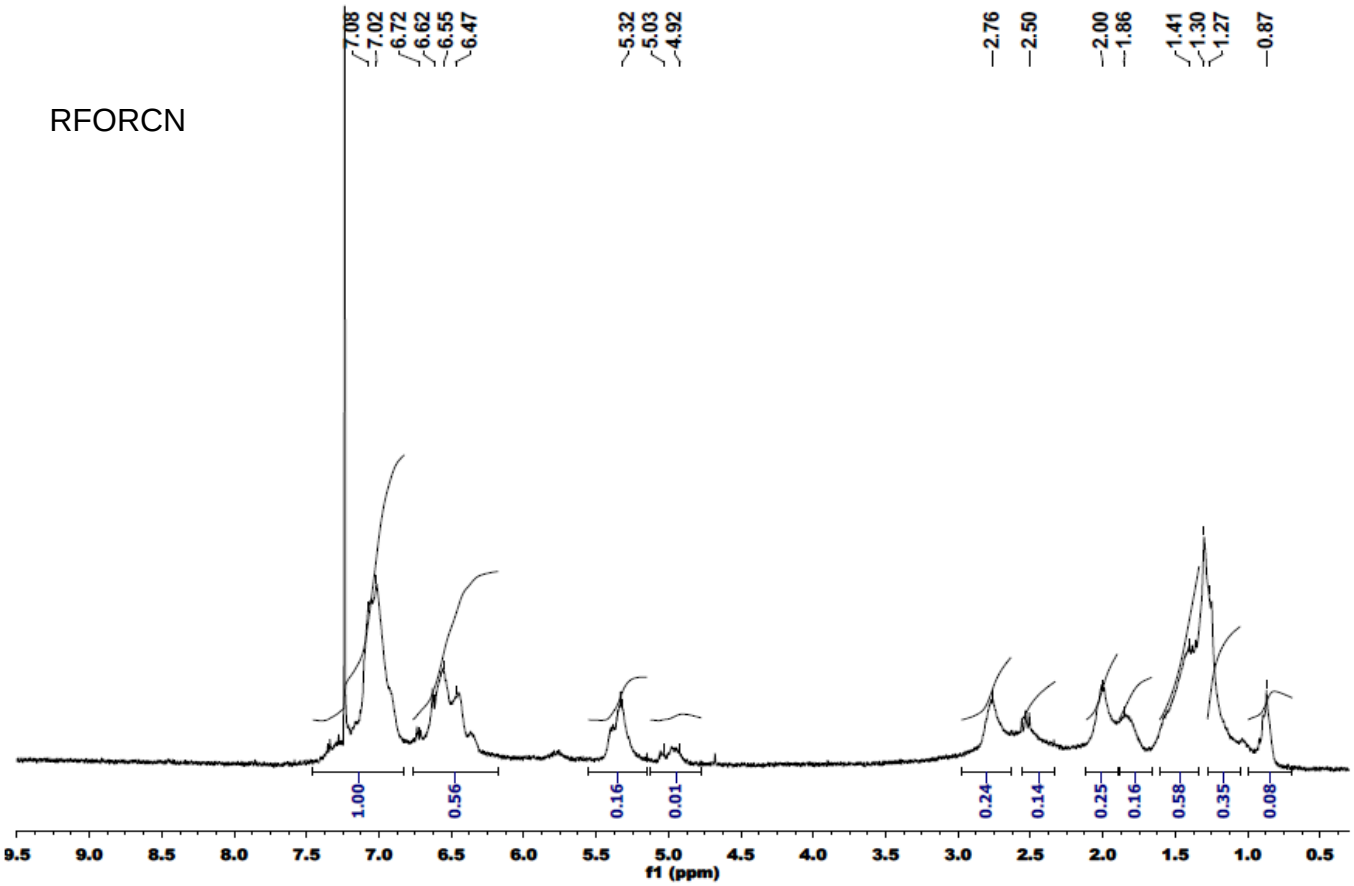


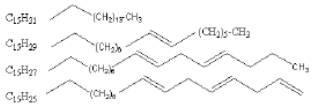
Figura 4.25: Espectro de RMN de ^{1}H (300 MHz, $CDCL_3$) para RFORCN

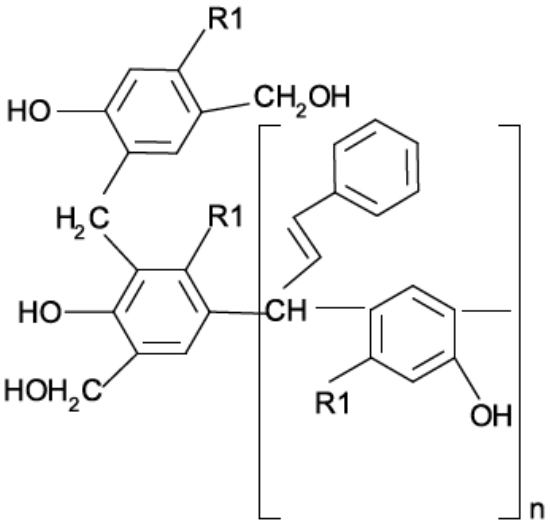
Com base no espectro da RFORCN nota-se que aparecem picos nas regiões de 1,27 e 1,41 ppm que não existem em R_3CN, o mesmo ocorre na região 6,72 e 7,08 ppm. Já na resina R_3CN ocorre a formação de um pico em 5,78 ppm que não aparece em RFORCN.

Tabela 4.8: Deslocamentos químicos de RMN de ^{1}H da resina RFORCN

Possível estrutura da resina RFORCN

R1:





Deslocamento químico (ppm)	Atribuições
0,87	CH_3
1,27 – 1,41	$(CH_2)n$: pertencente a R_1
1,41	Hidrogênios de grupos metilenicos alílicos de cadeia alifática
1,86	Hidrogênios de grupos metilênicos alílicos de cadeia alifática
2,00	$ArCH_2$
2,50	$CH_2CH=CH$-
2,76	-CH_2- de hidroximetila ligada a posição para do anel
4,92	CH_2; CH_2OH
5,03	-CH=CH-
5,32	Hidrogênio ligado ao oxigenio - OH de fenol
6,47 – 6,55	H vizinho a hidroxila; $CH_2=CH_2$ de anéis aromáticos
6,62	Hidrogênio ligado ao carbono de dupla ligação
6,72 – 7,08	Sinal de hidrogênios ligados ao anel aromático.

Para utilização como princípio ativo, as resinas selecionadas para a síntese dos inibidores foram: R_3CN e RFORCN ambas na razão molar de 1:1,8 (fenol:aldeído). A resina RFOR foi descartada devido à dificuldade de solubilização em todos solventes testados (provavelmente ocasionada pela reticulação da resina nas condições de polimerização utilizadas).

4.3.1.3 Análise Termogravimétrica TG/DTG

A degradação térmica das resinas fenólicas é acompanhada por TGA que fornece valiosas informações sobre a seqüência das etapas que ocorrem durante os diferentes intervalos de temperatura a qual é submetida. Resinas fenólicas são conhecidas como materiais poliméricos altamente resistentes a temperaturas elevadas (BORGES, 2004).

A análise termogravimétrica (TG/DTG) mede a variação de massa em função da temperatura, em uma atmosfera controlada. A estabilidade térmica, oxidativa e a composição podem ser determinadas. É bastante utilizada no estudo da aditivação de materiais orgânicos quando se deseja avaliar a estabilidade térmica e oxidativa destes e a taxa de decomposição de substâncias. A análise termogravimétrica fornece informações sobre o conteúdo dos componentes voláteis como solventes ou água, sobre o comportamento de decomposição e conteúdo de cinzas e espessantes de uma substância.

Nas curvas TG e DTG, o primeiro evento de decomposição está associado à perda de voláteis, enquanto que os demais eventos estão associados aos processos de decomposição propriamente dita. O processo de degradação térmica das resinas fenólicas é de natureza oxidativa e a razão para isto está no elevado teor de oxigênio presente nestas resinas (BORGES, 2004).

A degradação térmica das resinas ocorre em três estágios distintos de decomposição, indicadas pela perda de massa conforme pode ser observada nas Figuras 4.26 e 4.27 que apresentam as curvas termogravimétricas de R_3CN e RFORCN. Na curva DTG essas três etapas podem ser mais facilmente

visualizadas. Com base nos dados obtidos pelas curvas termogravimétricas, foi construída a Tabela 4.9.

Tabela 4.9: Dados Termogravimétricos das resinas

Tipo de Resina	Estágio	T_{onset} (°C)	T_{end} (°C)	Perda de Massa (%)	Resíduo (%) a 700°C
R_3CN	1	110	150	10	20
	2	220	330	12	
	3	375	520	58	
RFORCN	1	120	150	5	22
	2	230	370	20	
	3	430	520	53	

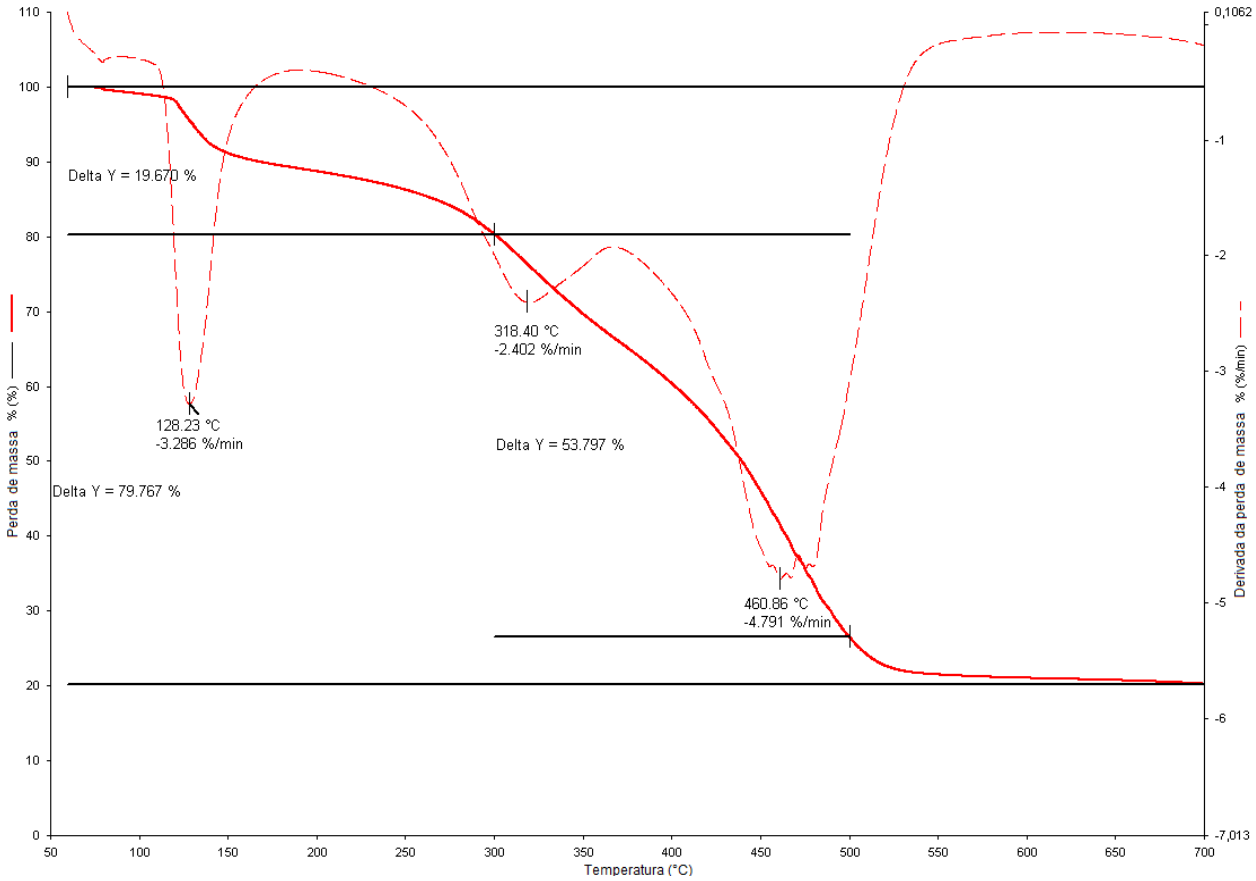


Figura 4.26: Curvas termogravimétricas da resina fenólica R_3CN

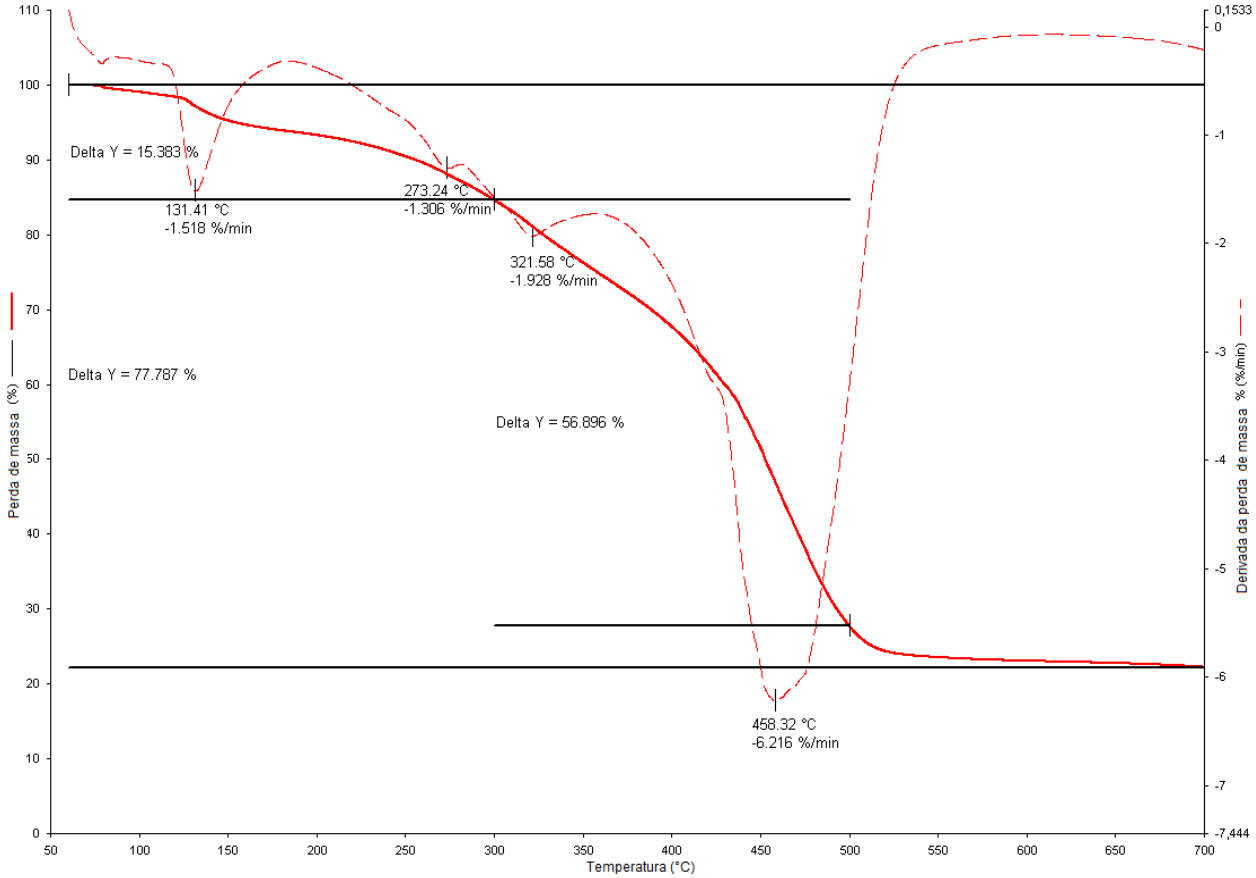


Figura 4.27: Curvas termogravimétricas da resina fenólica RFORCN

Na Tabela 4.9 é possível observar que a estabilidade térmica das duas resinas é parecida. Ambas as resinas apresentam, basicamente, três estágios de decomposição. O primeiro estágio pode ser atribuído à perda de compostos voláteis, como a água decorrente da reação de condensação (KNOP & PILATO, 1985 *apud* BORGES, 2004). Este fato corrobora com os resultados obtidos para o Infravermelho, representada por uma banda larga na faixa de 3.600 cm^{-1}.

Embora apresentem resultados próximos para esta temperatura de degradação, a perda de massa foi maior para R_3CN, isto pode ter ocorrido devido, provavelmente, a um teor mais elevado de água presente nesta amostra.

No segundo estágio de degradação provavelmente haja constituintes não reagidos do LCC, inclusive o cardanol. Os dados do infravermelho não apresentaram banda característica de carbonila, então nesta faixa de temperatura não deve haver resquícios de aldeído não reagidos. Neste caso, a

perda de massa foi maior para RFORCN (20%). Pela temperatura que ocorre, a perda se deve à presença de LCC residual, não reagido.

No terceiro estágio, ocorre a degradação térmica propriamente dita, com perda de massa de 58% para R_3CN e 53% para RFORCN.

Para temperaturas acima de 520°C, quando a curva se torna paralela ao eixo x, é a indicação de que todo material degradado foi liberado deixando um teor de resíduo.

O teor de resíduos também é semelhante para as duas amostras estudadas, sendo ligeiramente maior para RFORCN. O maior teor de resíduo pode indicar maior grau de polimerização, reticulação, etc.

Como a diferença entre as mesmas não é grande, pode-se considerar que tanto R_3CN quanto RFORCN apresentam estabilidades térmicas semelhantes.

4.4. DESENVOLVIMENTO DE FORMULAÇÕES INIBIDORAS PARA ASFALTENOS

Conforme já citado, para formular um inibidor primeiramente é necessário encontrar um diluente/solvente que mantenha o meio estável na presença dos componentes da formulação. Nesse intuito, foi realizado um ensaio de solubilidade utilizando uma mistura de etanol e tolueno. Esses solventes já haviam sido previamente testados na etapa de purificação das resinas de LCC.

4.4.1 ENSAIO DE SOLUBILIDADE

Foi realizado um ensaio de solubilidade com auxílio de um Planejamento de Experimentos fatorial 2^k com pontos centrais, sendo a solubilidade a variável de resposta, para os dois tipos de resinas selecionadas (R_3CN e RFORCN), de modo a aperfeiçoar as condições de preparo das formulações. O volume final da mistura dos solventes foi de 15 mL.

4.4.1.1 Análise do Planejamento de Experimentos

As Tabelas 4.10 e 4.11 apresentam as matrizes do planejamento fatorial 2^n com os resultados da influência da razão de solvente, concentração de resina e presença de surfactante na solubilidade das resinas RFORCN e R_3CN, respectivamente.

A escolha das variáveis utilizadas foi baseada em resultados obtidos em ensaios visuais anteriores, na busca de solventes ou misturas que mantivessem as resinas escolhidas estáveis, assim como a escolha de uma concentração ideal das mesmas.

Na Tabela 4.10 observa-se que para uma mesma razão de solvente (2:1 ou 1:1) e variando-se a concentração de resina, na ausência de surfactante tem-se que a solubilidade aumenta consideravelmente na concentração de 20g/L.

Na Tabela 4.11, referente aos experimentos com R_3CN, o comportamento da solubilidade foi similar a RFORCN. Nota-se que o experimento 12 apresentou melhor solubilidade dentre os demais.

Considerando a menor quantidade de solvente a ser utilizado e a não necessidade de surfactante, o experimento 12 foi o selecionado para R_3CN. Embora o resultado esteja na mesma ordem de grandeza que o 14, optou-se pelo experimento 12 devido a ausência de surfactante, o que reduziria o custo da formulação.

Paralelamente ao Planejamento de Experimento das resinas RFORCN e R_3CN, foram realizados os respectivos ensaios visuais a fim de se verificar os resultados.

A importância do Planejamento na aferição dos resultados deve-se ao fato da mistura ser de coloração escura o que poderia dificultar a observação de precipitação/desestabilização da formulação.

Tabela 4.10: Matriz de Planejamento com os Resultados Obtidos para Resina RFORCN

Experimento	Razão de Solvente Etanol/Tolueno	Conc. Resina (g/L)	Surfactante (mL)	Solubilidade[12] (g/L)
1	2:1	6,7	0	5,54
2	2:1	20	0	9,46
3	1:1	6,7	0	6,19
4	1:1	20	0	17,29
5	2:1	6,7	0,06	3,95
6	2:1	20	0,06	11
7	1:1	6,7	0,06	6,05
8	1:1	20	0,06	17,94
17	1,5:1	13,35	0,03	11,59

Tabela 4.11: Matriz de Planejamento com os Resultados Obtidos para Resina R_3CN

Experimento	Razão de Solvente Etanol/Tolueno	Conc. Resina (g/L)	Surfactante (mL)	Solubilidade (g/L)
9	2:1	6,7	0	6,09
10	2:1	20	0	16,51
11	1:1	6,7	0	5,93
12	1:1	20	0	17,37
13	2:1	6,7	0,06	5,26
14	2:1	20	0,06	17,07
15	1:1	6,7	0,06	5,55
16	1:1	20	0,06	15,05
18	1,5:1	13,35	0,03	11,75

[12] O cálculo para a solubilidade utilizada no Planejamento de Experimentos foi determinado pela equação: Solubilidade = $\frac{\text{massa solúvel (mg)}}{\text{Vol. (Etanol + Tolueno+ Surfactante) mL}}$

As Figuras 4.28, 4.29 e 4.30 mostram os ensaios visuais de solubilidade referente à matriz de Planejamento de Experimentos utilizada para cada resina sintetizada.

Figura 4.28: Teste visual do ensaio de solubilidade referente a resina RFORCN (Experimentos de 1 a 8)

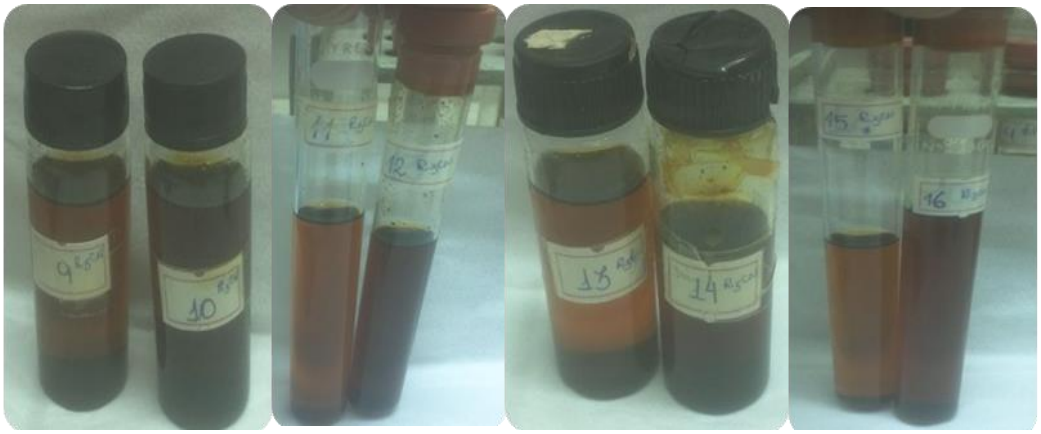


Figura 4.29: Teste visual do ensaio de solubilidade referente a resina R_3CN (Experimentos de 9 a 16)

Figura 4.30: Teste visual do ensaio de solubilidade referente aos Pontos Centrais (Experimentos 17 e 18)

As Figuras 4.31 a 4.32 apresentam as Superfícies de Contorno e o gráficos de Pareto do tratamento estatístico dos dados experimentais com auxílio do Programa Statistica 8.0. O Planejamento Estatístico foi realizado para identificar as melhores condições e comparar seus resultados com os dados do teste visual de solubilidade.

a) Análise das Variáveis de resposta - RFORCN

A Figura 4.31 apresenta o gráfico de Pareto dos efeitos padronizados em p = 0,05. Todos os efeitos que se localizam à direita da linha tracejada, são considerados significativos. Os valores padronizados dos efeitos de cada fator e das interações aparecem à direita de cada barra.

A sensibilidade dos parâmetros estudados sobre a resposta de interesse é examinada pelo Gráfico de Pareto. Esta ferramenta permite indicar quais parâmetros e interações têm influências significativas sobre cada variável resposta considerada (BARBOSA, 2009). Estas interações podem ter efeitos lineares ou quadráticos.

Observando o diagrama de Pareto, nota-se que o parâmetro que apresentou maior influência é a concentração de resina. Seu efeito positivo está associado a um aumento da variável resposta, o fator de solubilidade. Ou seja, quanto maior a concentração de resina, maior será quantidade solubilizada da resina.

A concentração de resina é a variável mais significativa, o que pode ser confirmado com os dados experimentais, no qual a concentração de 20 g/L apresentou melhor solubilidade para os testes realizados. A razão de solvente é uma variável significativa, mas parece ter um efeito negativo sobre a solubilidade quando se passa do nível inferior (1:1) para o superior (2:1).

A interação da concentração de resina e razão de solvente não foram significativas, da mesma forma, que a curvatura também não foi importante, ou seja, apresentando uma curva linear e com bom ajuste.

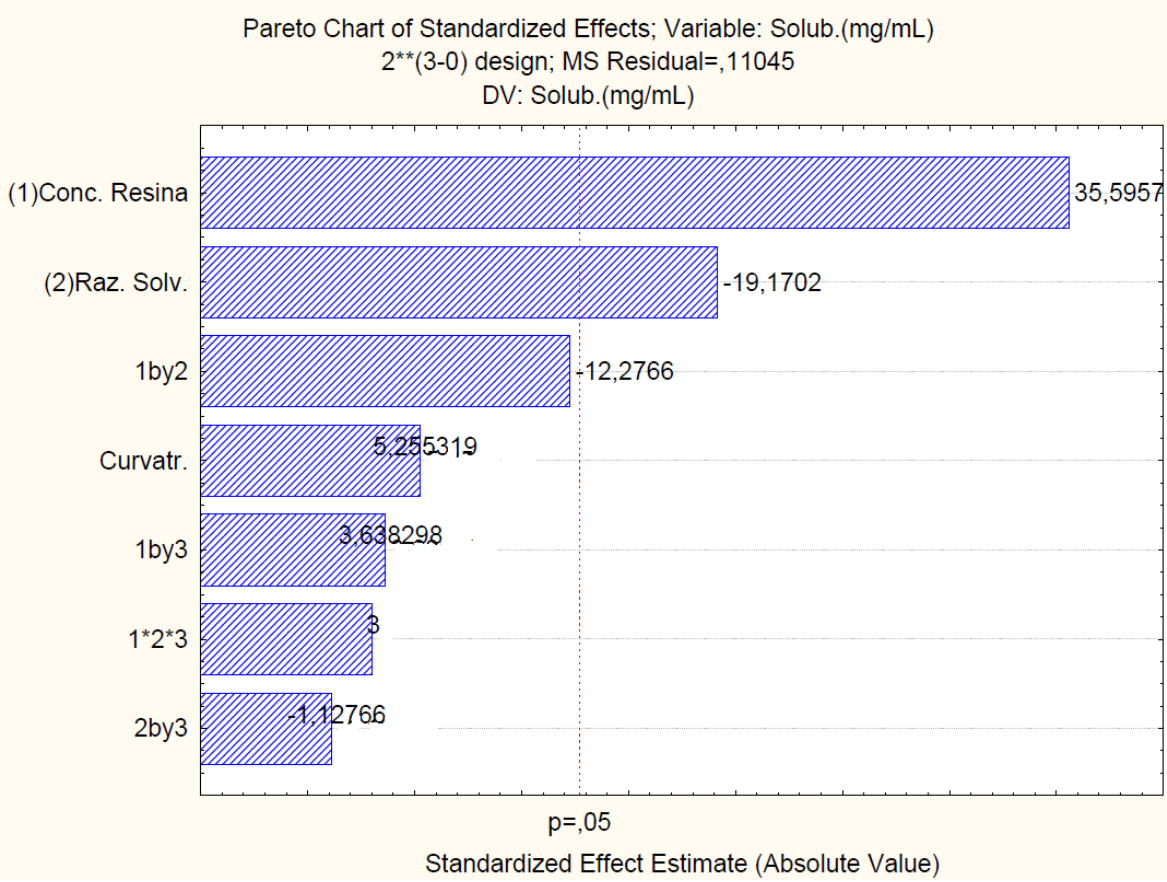


Figura 4.31: Gráfico de Pareto para RFORCN

O modelo de regressão 4.2 para a solubilidade, em termos das variáveis originais, é:

$$\textit{Solubilidade} = -1{,}29 + 2{,}3R + 1{,}3C - 0{,}49RC - 0{,}68RS + 0{,}01\,CS + 0{,}05\,RCS \quad (4.2)$$

Sendo: R= razão molar etanol/tolueno; C= concentração de resina; S=presença de surfactante.

Pelo modelo matemático tem-se que o resultado teórico para a variável de resposta solubilidade foi de 16,45; enquanto o resultado experimental foi de 17,94; dentro dos 10% de erro. Os valores dos desvios-padrão são menores que os parâmetros reais, validando assim o modelo matemático proposto.

A Figura 4.32 apresenta a curva de contorno para Resina RFORCN em função das variáveis: razão de solventes, concentração de resina e presença de surfactante.

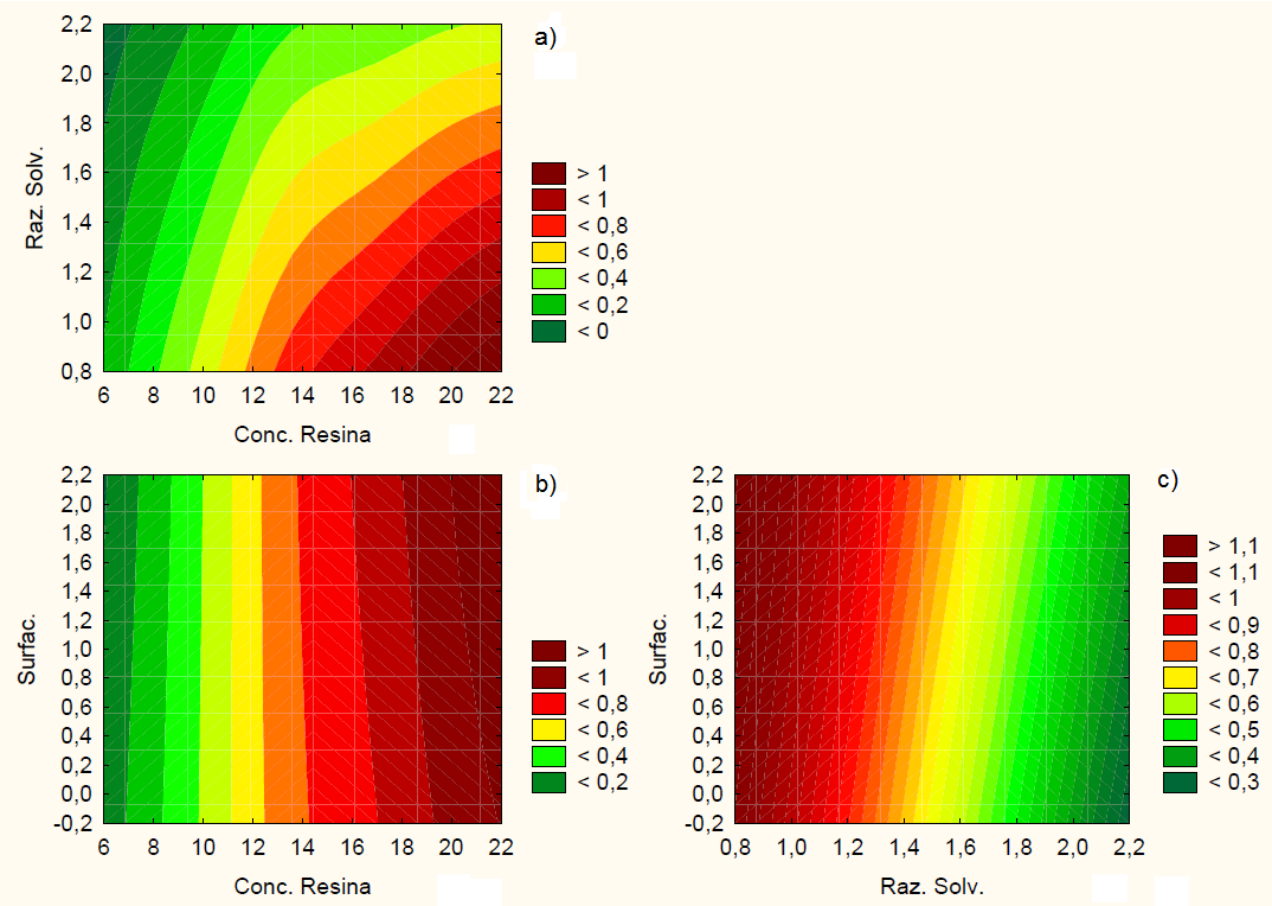


Figura 4.32: Superfícies de contorno do planejamento experimental para RFORCN: a) Razão de solvente versus conc. de resina; b) Surfactante versus conc.resina; c) Surfactante versus Razão de Solventes.

Na combinação entre concentração de resina e a razão de solventes mostra que a solubilidade é favorecida pelo aumento da concentração da resina.

A razão de solvente apresenta efeito negativo na solubilidade, tanto na relação com a concentração de resina quanto na presença de surfactante.

Com base na análise dos dados, as condições ótimas para obtenção da formulação contendo RFORCN de acordo com as curvas de contorno seriam: Razão Molar 1:1; Concentração de maior resina de 20g/L e presença de surfactante (experimento 8), o que corrobora com os testes visuais.

Na Tabela 4.12 apresentam-se os valores dos efeitos das variáveis e seus respectivos erros padrão. O efeito das variáveis independentes é importante para uma avaliação quantitativa de seu significado na variável de

resposta. Pode-se notar que as variáveis significativas (em vermelho) apresentam p<0,05 e entre os limites de confiabilidade de 95%.

Avaliando-se o efeito real das variáveis, aquele que apresentar efeito positivo, pode-se dizer o quanto a variável de resposta é aumentada, quando se passa do nível inferior para o superior das variáveis independentes.

Para efeito negativo, pode-se se dizer que a variável independente age dificultando o processo. Sendo assim, a razão de solvente apresentou um efeito negativo sobre a solubilidade indicando que a mesma diminui quando há uma variação do nível inferior para o nível superior.

Tabela 4.12: Tabela efeitos das variáveis e interações para RFORCN

Effect Estimates; Var.:Solub.(mg/mL); R-sqr=,99946; Adj:,99565 (Tabela Resina 1(RFORCN))
2**(3-0) design; MS Residual=,11045
DV: Solub.(mg/mL)

Factor	Effect	Std.Err.	t(1)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	**+95,% Cnf.Limt**
Mean/Interc.	9,73750	0,117500	82,8723	0,007682	8,24452	11,23048	9,73750	0,117500	8,24452	11,23048
Curvatr.	3,70500	0,705000	5,2553	0,119707	-5,25287	12,66287	1,85250	0,352500	-2,62644	6,33144
(1)Conc. Resina	8,36500	0,235000	35,5957	0,017880	5,37904	11,35096	4,18250	0,117500	2,68952	5,67548
(2)Raz. Solv.	-4,50500	0,235000	-19,1702	0,033179	-7,49096	-1,51904	-2,25250	0,117500	-3,74548	-0,75952
1 by 2	-2,88500	0,235000	-12,2766	0,051742	-5,87096	0,10096	-1,44250	0,117500	-2,93548	0,05048
1 by 3	0,85500	0,235000	3,6383	0,170761	-2,13096	3,84096	0,42750	0,117500	-1,06548	1,92048
2 by 3	-0,26500	0,235000	-1,1277	0,461849	-3,25096	2,72096	-0,13250	0,117500	-1,62548	1,36048
1*2*3	0,70500	0,235000	3,0000	0,204833	-2,28096	3,69096	0,35250	0,117500	-1,14048	1,84548

b) Análise das Variáveis de resposta – R_3CN

Na Figura 4.33 é apresentado o gráfico de Pareto para resina R_3CN dos efeitos padronizados em p =0,05. Da mesma forma que RFORCN, todos os efeitos que se localizam à direita da linha tracejada, são considerados significativos.

De acordo com o gráfico de Pareto tem-se que a concentração de resina também é a variável mais significativa para melhoria da solubilidade. A razão de solvente assim como a adição de surfactante não foram significativas, sendo esta última a variável que influenciou negativamente nos experimentos ao passar de um nível inferior para superior.

A curvatura encontra-se na região inferior a 0,05 indicando uma curva linear e com bom ajuste.

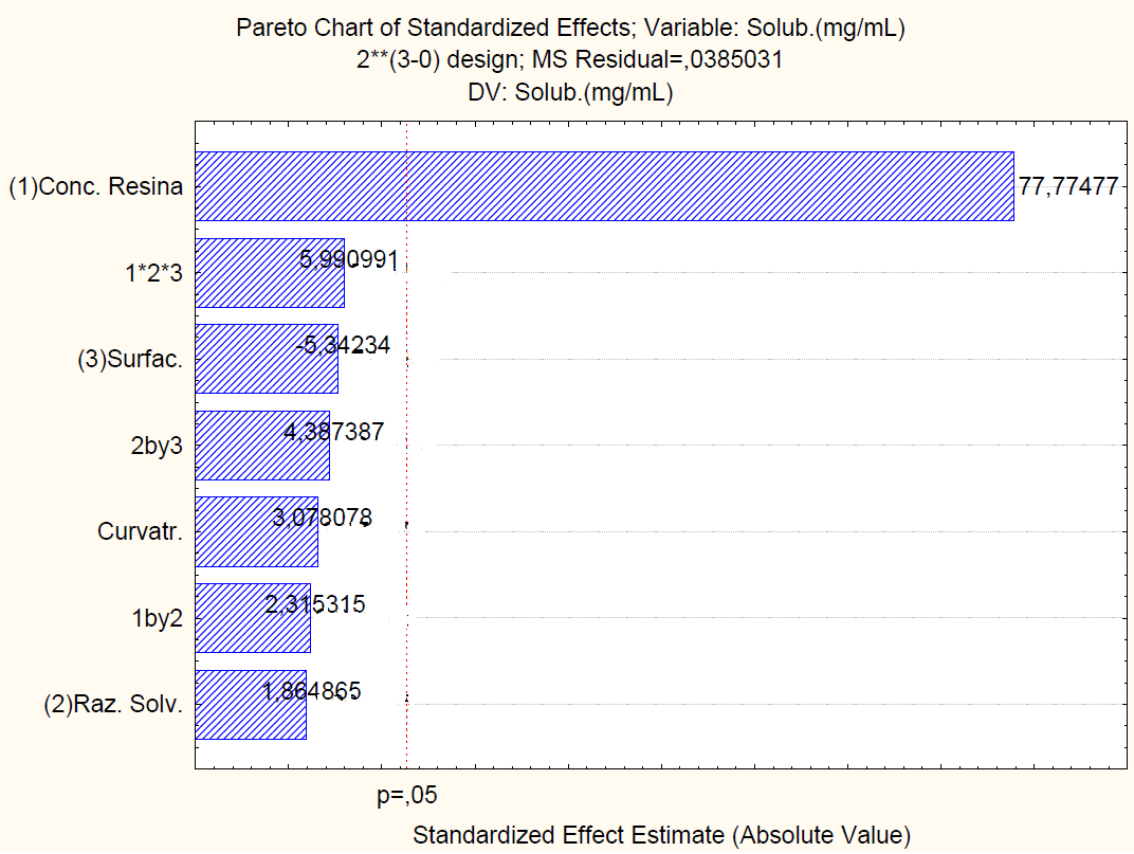


Figura 4.33: Gráfico de Pareto para Resina R_3CN

A superfície de contorno para R_3CN está na Figura 4.34.

Analisando-se a Figura 4.34 nota-se que a solubilidade aumenta significativamente com a concentração de resina e nesse caso, a razão de solvente não tem influência. A adição de surfactante influenciou negativamente na solubilidade da mistura.

Logo, a redução de surfactante e da razão de solvente, assim como a aumento da concentração de resina, melhora a quantidade solubilizada. Este resultado corrobora com o planejamento experimental n°12.

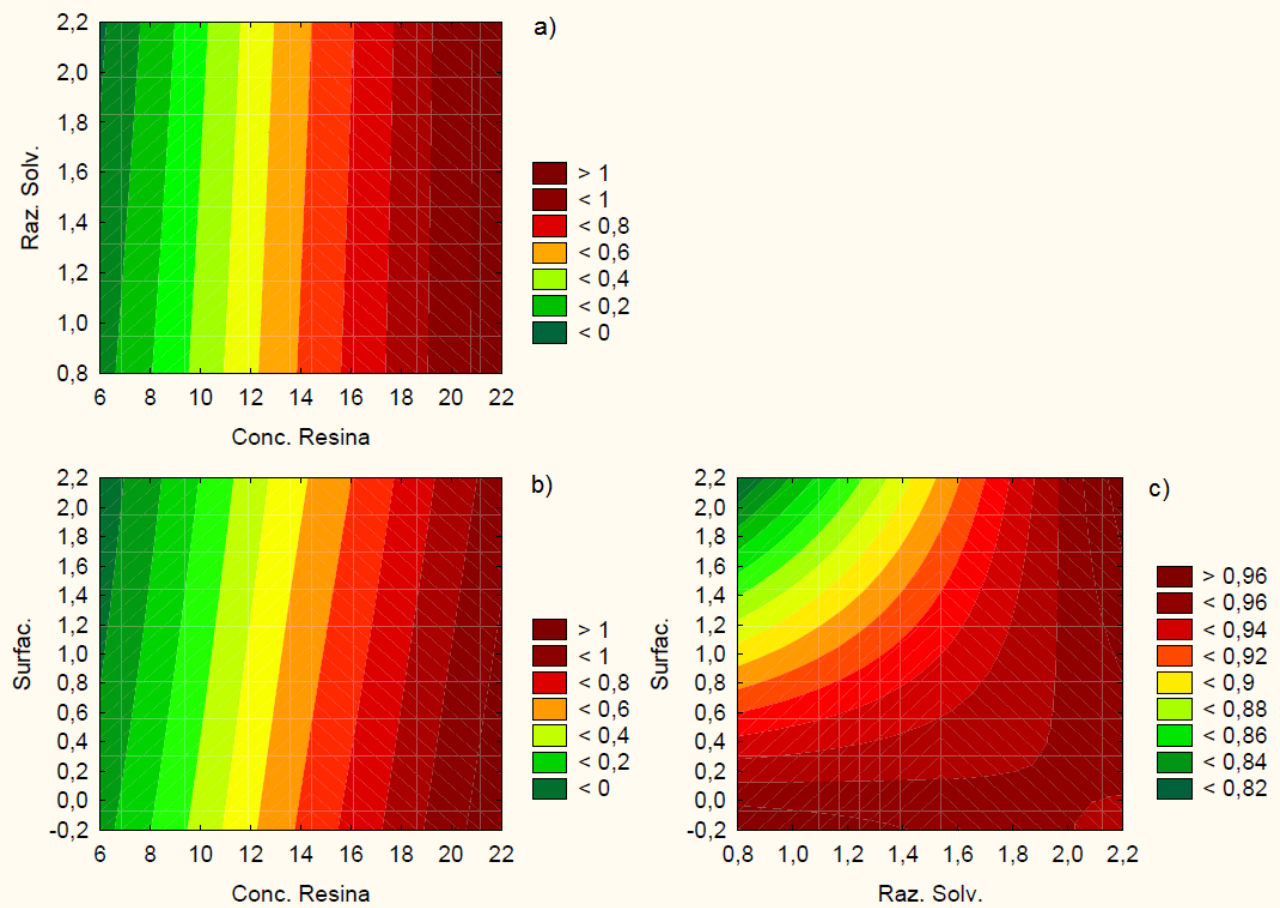


Figura 4.34: Superfícies de contorno do planejamento experimental para R3CN: a) Razão de solventes versus conc. de resina; b) Surfactante versus conc.resina; c) Surfactante versus Razão de Solventes.

O tratamento dos dados da formulação gerou o modelo matemático (4.3) considerando o intervalo de probabilidade de 95% de confiança.

$$\textit{Solubilidade} = 2{,}14 - 0{,}91R + 0{,}74\,CR - 1{,}28S + 0{,}04\,RC + 0{,}52\,RS + 0{,}006\,RCS \quad (4.3)$$

Sendo: R= razão molar etanol/tolueno; C= concentração de resina; S= presença de surfactante.

O resultado experimental para a solubilidade desta formulação foi de 17,37, já o modelo matemático gerou uma resposta de 16,80. Este resultado foi mais próximo aos obtidos pela resina RFORCN.

Na Tabela 4.13 são apresentados os valores dos efeitos e seus respectivos erros padrão para R_3CN.

Tabela 4.13: Efeitos das variáveis e suas interações para R_3CN

Factor	Effect Estimates; Var.:Solub.(mg/mL); R-sqr=,99984; Adj:,9987 (Tabela Resina 2.sta) 2**(3-0) design; MS Residual=,0385031 DV: Solub.(mg/mL)									
	Effect	Std.Err.	t(1)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	11,10438	0,069375	160,0631	0,003977	10,22288	11,98587	11,10438	0,069375	10,22288	11,98587
Curvatr.	1,28125	0,416250	3,0781	0,199976	-4,00771	6,57021	0,64063	0,208125	-2,00385	3,28510
(1)Conc. Resina	10,79125	0,138750	77,7748	0,008185	9,02826	12,55424	5,39563	0,069375	4,51413	6,27712
(2)Raz. Solv.	0,25875	0,138750	1,8649	0,313351	-1,50424	2,02174	0,12938	0,069375	-0,75212	1,01087
(3)Surfac.	-0,74125	0,138750	-5,3423	0,117802	-2,50424	1,02174	-0,37062	0,069375	-1,25212	0,51087
1 by 2	0,32125	0,138750	2,3153	0,259554	-1,44174	2,08424	0,16062	0,069375	-0,72087	1,04212
2 by 3	0,60875	0,138750	4,3874	0,142665	-1,15424	2,37174	0,30437	0,069375	-0,57712	1,18587
1*2*3	0,83125	0,138750	5,9910	0,105292	-0,93174	2,59424	0,41562	0,069375	-0,46587	1,29712

Os dados da Tabela 4.13 mostram que a concentração de resina é a variável mais importante quantitativamente e adição de surfactante apresentou um efeito negativo sobre a solubilidade, sendo dificultada quando há uma variação do nível inferior para o nível superior. Os valores de efeito estimado encontram-se entre os limites de 95% de confiança, para concentração de resina e $p<0,05$.

Mediante os resultados encontrados tanto pelo Planejamento Experimental quanto ensaio visual, decidiu-se realizar os ensaios de estabilidade apenas com a resina R_3CN.

4.5. AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE DISPERSÕES DE ASFALTENOS

A estabilidade do inibidor desenvolvido nesta Tese com as moléculas asfaltênicas foi avaliada utilizando as técnicas de Infravermelho Próximo (NIR) e Condutividade Elétrica. O desenvolvimento deste inibidor foi comparado com um inibidor comercial (I - N_3). Uma solução-modelo de 4g/L (0,04% p/v) foi preparada para o experimento.

4.5.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)

A espectroscopia de Infravermelho Próximo foi utilizada para avaliar o ponto de início de precipitação dos asfaltenos extraídos por diferentes técnicas como também a estabilidade desses asfaltenos em presença de inibidores.

Segundo a literatura, na faixa de 780 a 2500 nm, um sistema com agregados de asfaltenos pode se submeter a transições eletrônicas bem como transições vibracionais (ASKE *et al*, 2002), possibilitando assim, a análise do teor de asfaltenos e resinas em solução. A técnica também tem sido utilizada para estudar sistemas de petróleo não sendo necessária a diluição da amostra (FALLA *et al*., 2006). Deste modo, utilizando-se esta técnica, os resultados obtidos de precipitação de petróleo puro, petróleo diluído e asfaltenos dispersos em solventes podem ser comparados.

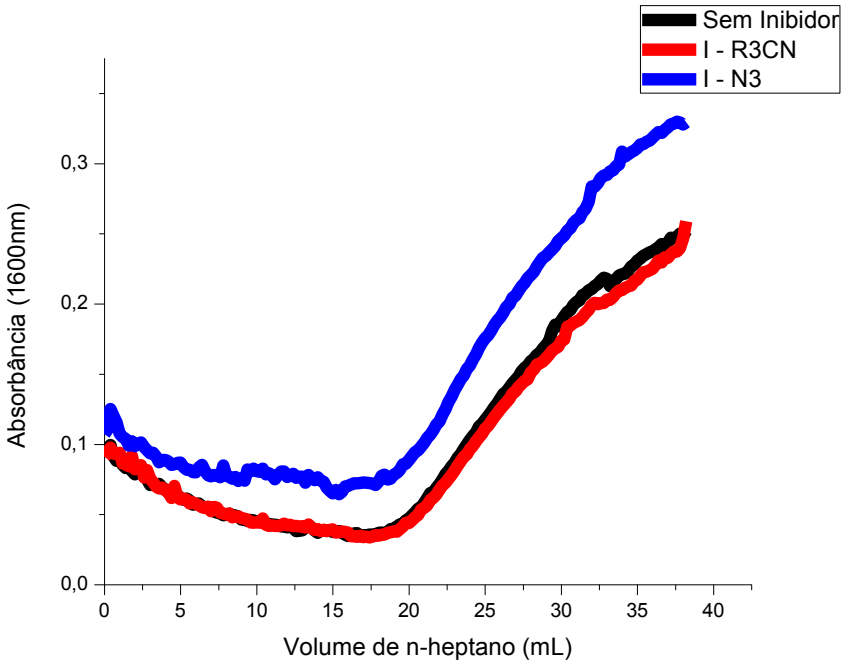
A solução modelo composta pelas amostras de asfaltenos em tolueno foi titulada com um agente precipitante. À medida que se adiciona o floculante espera-se que os valores de intensidade de absorção decresçam pelo efeito de diluição do sistema. Entretanto, quando a quantidade de floculante é suficiente para induzir a precipitação dos asfaltenos, a presença desses precipitados faz com que a intensidade de absorção aumente. Dessa forma, o ponto de início de precipitação corresponde ao ponto de valor mínimo de intensidade de absorção da curva.

No comprimento de onda de 1600 nm é possível a análise de petróleo puro e frações contendo moléculas aromáticas (OH, *et al.,* 2004, FOSSEN, *et al*., 2007, GARRETO, 2011) que sofre variação significativa no comportamento da curva quando ocorre a precipitação.

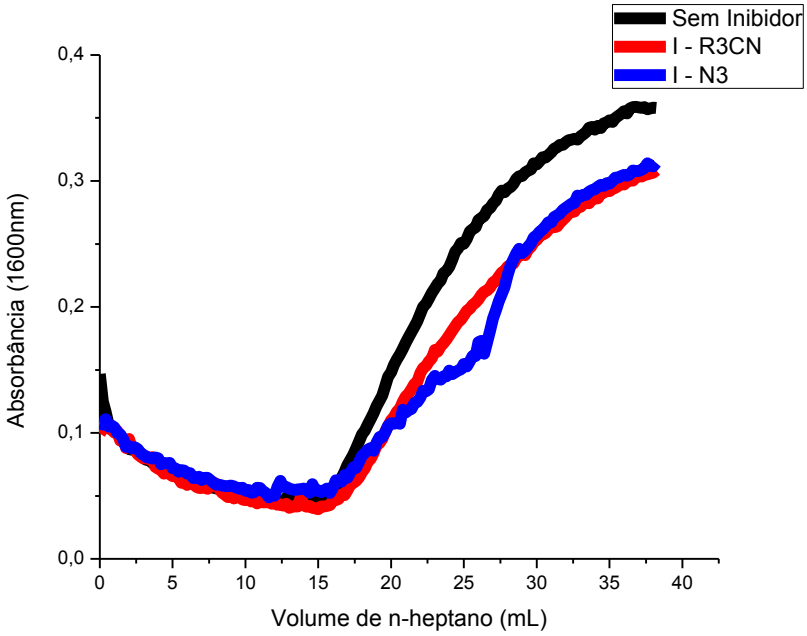
Os gráficos da absorbância em função do volume de agente floculante, n-heptano, das soluções dos asfaltenos AA, AB e AC, na presença dos inibidores testados são mostrados nas Figuras 4.35 a 4.37. Todos os ensaios foram conduzidos com uma solução de asfaltenos com concentração de 4g/L e 2000 ppm de inibidor.

Para avaliar a atuação dos inibidores I – R_3CN e I – N_3 fez-se necessário verificar o ponto de *onset* no qual ocorre o início da precipitação na ausência dos inibidores. A partir das curvas da Figura 4.35 pode-se determinar o ponto

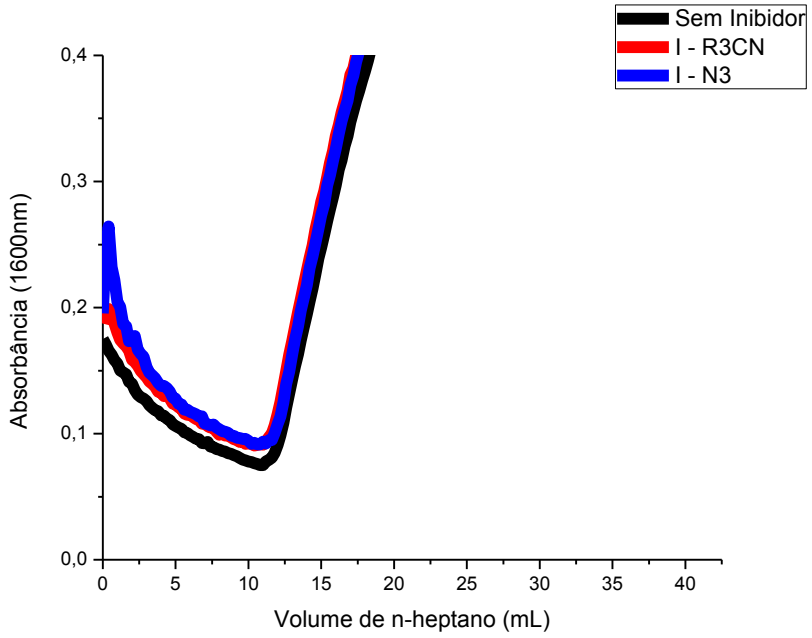
mínimo de intensidade de absorção para as amostras de asfaltenos AA extraídos por diferentes técnicas: NP_1, NP_2 e IP-143.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.35: Avaliação da precipitação por NIR dos asfaltenos AA extraídos por: (a) NP_1; (b) NP_2; (c) IP-143.

Analisando-se primeiramente as amostras sem inibidor, têm-se os valores de 17,2mL de n-heptano para NP_1; 15,6 mL de n-heptano para NP_2 e 11,0 mL de precipitante para IP-143. Isso mostra que os resultados são muito próximos para as técnicas NP_1 e NP_2, e sua principal diferença em relação ao método padrão IP-143 pode estar relacionada à variação da estrutura da molécula obtida, corroborando com os resultados de RMN de ^1H, mas pode-se considerar que a nova metodologia proposta por esta Tese poderia vir a substituir o método padrão. Outro ponto que pode ser levado em consideração nas diferentes metodologias de extração seria em relação à quantidade de resina residual presente nas amostras o que poderia justificar o *onset* nas amostras extraídas por NP_1 e NP_2 localizar-se acima do encontrado para o IP-143. Novas técnicas deverão ser realizadas a fim de averiguar e quantificar a influência dessas resinas na amostra analisada.

Conforme esperado, os valores de ponto de *onset* de precipitação para os sistemas-modelo preparados com asfaltenos NP_2 (n-heptano) são menores que os obtidos para os sistemas contendo asfaltenos NP_1 (n-pentano). Os mesmos resultados foram encontrados por Garreto (2011) e Gonzalez *et al*. (2006). Este fato está relacionado às diferenças entre os parâmetros de solubilidade das frações de asfaltenos, ou seja, a fração de asfaltenos obtidos com n-heptano apresentou um caráter polar maior que a fração obtida de n-pentano (LONG (1981), *apud* WANG, 2000).

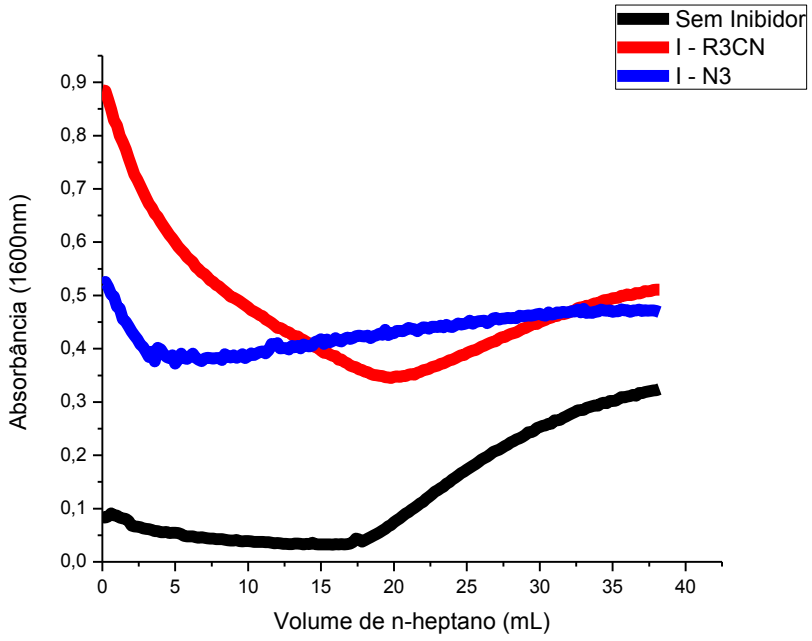
Para AA – NP_1 observa-se que o ponto de *onset* para I-R_3CN foi em 18,2 mL e de 15,8 mL para I-N_3. Dessa forma, tem-se um deslocamento do *onset* de 1mL para I-R_3CN e enquanto que o I-N_3 agiu como precipitante.

O inibidor sintetizado apresentou melhor desempenho para retardar o início da precitação da amostra. Embora possa não ter apresentado resposta expressiva para inibição, o inibidor proposto por esta Tese apresenta potencial para tal, podendo ser posteriormente otimizado.

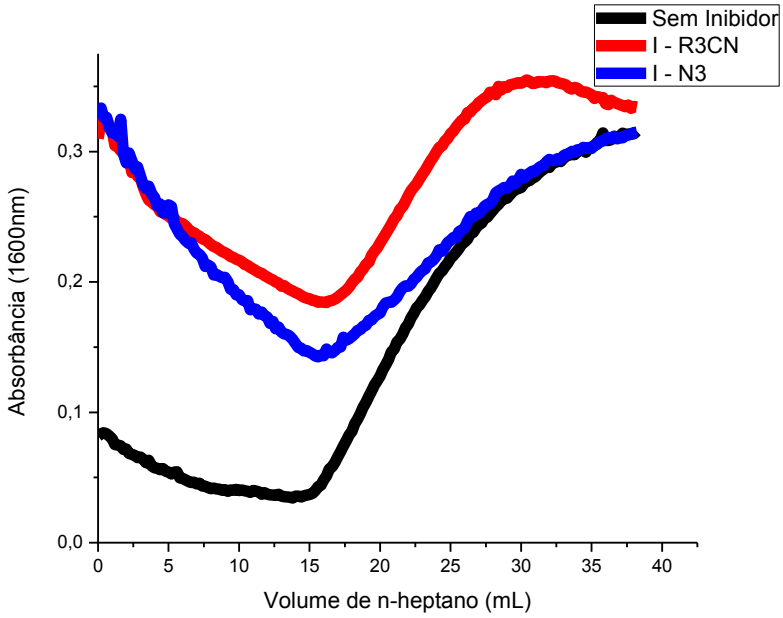
Nas amostras AA – NP_2, tanto o inibidor comercial quanto I-R_3CN apresentaram os mesmos resultados (16,6 mL de n-heptano), retardando o *onset* em 1 mL.

Os resultados para estabilidade das amostras AA-IP-143 na presença de diferentes inibidores se mantiveram praticamente iguais, ambos inibidores testados permitiram retardar a precipitação dos asfaltenos em apenas 0,6 mL (11,6 mL de n-heptano para cada inibidor).

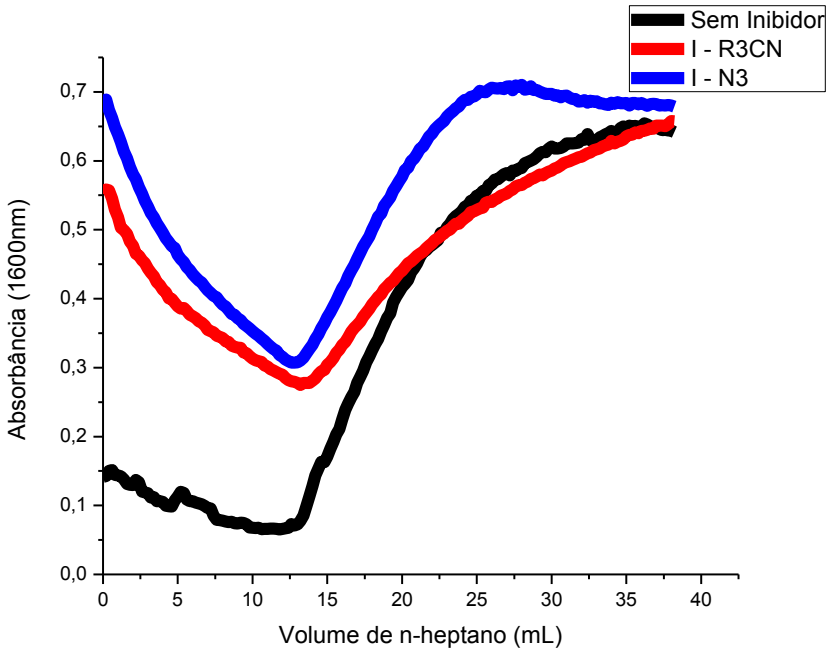
Na Figura 4.36 são apresentados os resultados obtidos para determinação do *onset* das amostras de asfaltenos AB.


Sem Inibidor
I - R3CN
I - N3
Absorbância (1600nm)
0,0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
0
5
10
15
20
25
30
35
40
Volume de n-heptano (mL)

(a)


Sem Inibidor
I - R3CN
I - N3
Absorbância (1600nm)
0,0
0,1
0,2
0,3
0
5
10
15
20
25
30
35
40
Volume de n-heptano (mL)

(b)



(c)

Figura 4.36: Avaliação da precipitação por NIR dos asfaltenos AB extraídos por: (a) NP_1; (b) NP_2; (c) IP-143.

A partir da análise da Figura 4.36, é nítida a diferença no comportamento dos asfaltenos AB frente aos inibidores. Em relação aos dados referentes ao ponto de *onset* das amostras sem inibidor, os resultados encontrados foram 16,6 mL, 14,8 mL e 11,2mL de n-heptano para NP_1, NP_2 e IP-143, respectivamente.

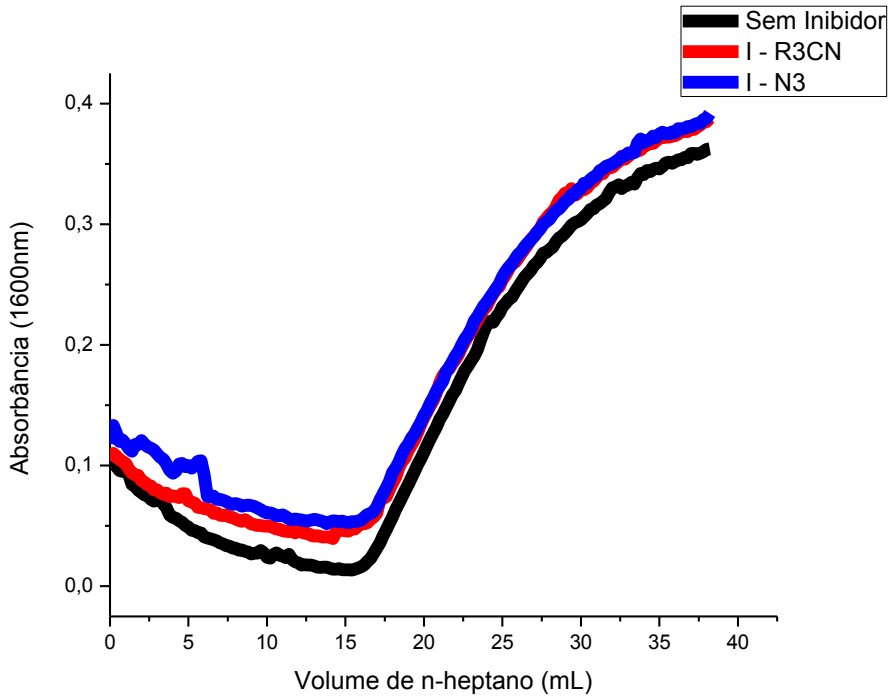
O inibidor I-R_3CN, para NP_1, apresentou um grande potencial na capacidade de inibição da precitação dos asfaltenos. Para tal amostra, foi necessária a adição de 20,8mL de n-heptano para provocar a floculação da amostra. Interessante ressaltar que ao final da análise era possível notar visualmente a formação de duas fases, nas quais a fase superior encontrava-se totalmente incolor e os asfaltenos todos precipitados ao fundo do copo. Neste caso, houve deslocamento do *onset* em 4,2 mL de agente precipitante. Para I- N_3, o início da precitação foi novamente antecipado, ocorrido em 5,2 mL, agindo como agente precipitante da amostra.

Para AB – NP_2, o inibidor sintetizado nesta Tese necessitou de 17,0 mL de n-heptano que houvesse a precipitação sendo necessários 2,2 mL a mais para precipitação. Para o inibidor comercial, foram necessários 15,6 mL de n-heptano.

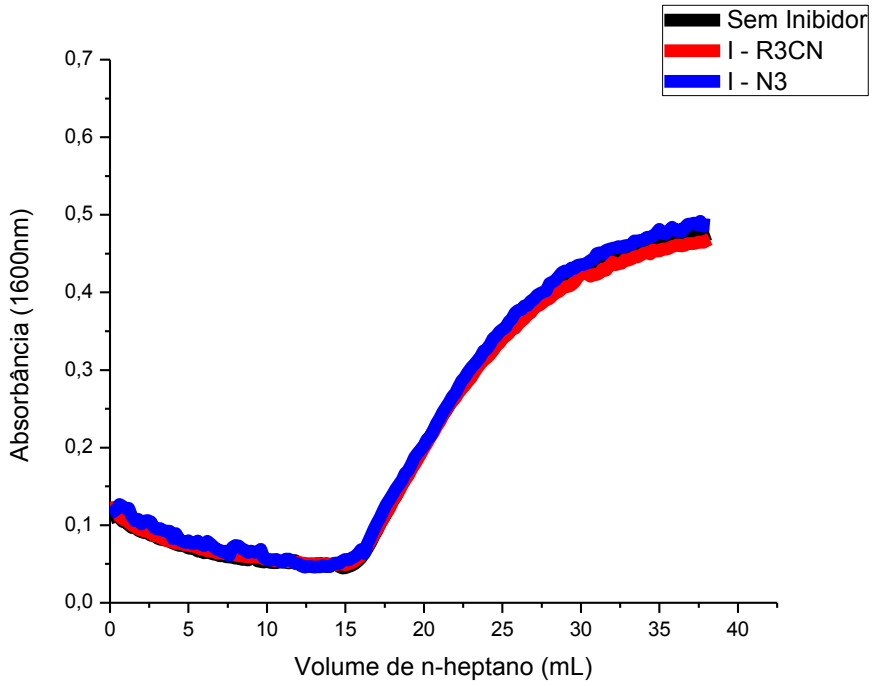
A estabilidade dos asfaltenos AB – IP-143 também apresentou melhoria frente ao I- R_3CN (14,0 mL de floculante) em relação à amostra sem inibidor enquanto para I-N_3 foi necessário adição de 12,8 mL de n-heptano.

Provavelmente por esta amostra de resíduo de vácuo ser oriunda de um petróleo considerado médio, os asfaltenos apresentam melhor interação com o inibidor R_3CN do que os asfaltenos oriundos de petróleo pesado, RV-A.

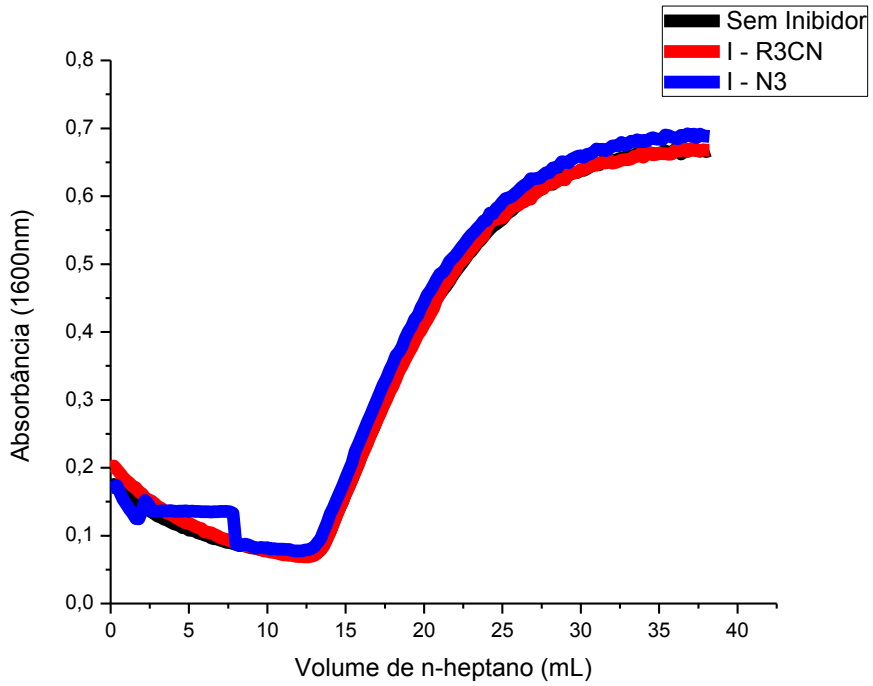
A Figura 4.37 mostra os resultados obtidos para os asfaltenos AC na presença dos inibidores I-R_3CN e I-N_3, respectivamente.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.37: Avaliação da precipitação por NIR dos asfaltenos AC extraídos por: (a) NP_1; (b) NP_2; (c) IP-143.

Os testes de precipitação dos asfaltenos realizados para os asfaltenos AC – NP_1 não apresentaram efeitos de inibição na presença de I-R_3CN e I-N_3. O volume de n-heptano necessário para provocar o início da floculação dos asfaltenos na solução-modelo foi de 14,2 mL e 13,8 mL de n-heptano, respectivamente, ambos atuaram como precipitante. Para AC-NP_2, houve pequena alteração no *onset* para I-R_3CN e nenhuma influência para I-N_3. O mesmo resultado foi encontrado para IP-143.

Para facilitar a visualização dos resultados para estabilidade das amostras por NIR, construiu-se a Tabela 4.14.

Tabela 4.14: Valores obtidos para *onset* dos asfaltenos AA, AB e AC por meio da técnica de Infravermelho Próximo.

Asfaltenos	**Metodologia de extração**	**Volume de n-heptano (mL) - Onset**			**Percentual de Inibição (%)**	
		Sem Inibidor	**I - R_3CN**	**I - N_3**	**I - R_3CN**	**I - N_3**
AA	NP_1	17,2	18,2	15,8	5,5	-
	NP_2	15,6	16,6	16,6	6,02	6,02
	IP-143	11,0	11,6	11,6	5,2	5,2
AB	NP_1	16,6	20,8	5,2	20,2	-
	NP_2	14,8	17,0	15,6	12,9	5,1
	IP-143	11,2	14,0	12,8	20,0	12,5
AC	NP_1	15,4	14,2	13,8	-	-
	NP_2	14,8	15,0	14,2	1,3	-
	IP-143	12,6	13,0	12,2	3,07	-

Observando-se tanto as Figuras 4.35- 4.37 quanto a Tabela 4.14, é possível perceber que o inibidor desenvolvido nesta Tese apresenta potencial para se tornar um inibidor comercial de asfaltenos, ecologicamente favorável e com desempenho efetivo em retardar o início de precipitação dos asfaltenos.

Os resultados obtidos para os asfaltenos AB extraídos pelas técnicas NP_1 e IP-143, na presença do inibidor I-R_3CN, foram comparados (Tabela 4.15) aos encontrados por Loureiro *et al* (2012) utilizando o aditivo comercial AI4 na concentração de 0,05% v/v, considerado de melhor eficiência.

Tabela 4.15: Comparação entre os resultados de *onset* de precipitação dos asfaltenos AB e os extraídos por Loureiro *et al* (2012)

Amostra	**Método de Extração**	**Inibidor testado**	**Volume de n-heptano (mL) - *Onset***	**Volume de n-heptano (mL) - *Onset***	**Percentual de Inibição (%)**
			Sem Inibidor	**Com Inibidor**	
AB	NP_1	I-R_3CN	16,6	20,8	20,2
	IP-143	I-R_3CN	11,2	14,0	20,0
A-RASF*	IP-143	AI4	16,6	21,4	22,4

A Tabela 4.15 mostra que o percentual de inibição atingido pelo inibidor I-R_3CN foi próximo ao obtido pelo aditivo comercial AI4, com mesma ordem de grandeza, o que pode ajudar a ratificar a eficiência do I-R_3CN como um inibidor de deposição de asfaltenos.

Para avaliar e comparar a interação dos asfaltenos presentes na solução modelo com os inibidores testados utilizou-se a técnica de condutividade elétrica.

4.5.2 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Alguns pesquisadores utilizaram a condutividade elétrica por corrente contínua para a determinação da concentração crítica de nanoagregados de asfaltenos (ZENG *et al*, 2009), e conhecer algumas das propriedades dos asfaltenos e para prever a sua capacidade de adsorção em superfícies sólidas (GOUAL *et al*, 2011). Estes autores utilizaram células condutimétricas nas quais a condutividade é determinada indiretamente.

Soluções de asfaltenos são capazes de conduzir correntes elétricas devido não só ao fato de apresentar metais em sua estrutura como também elétrons presentes nas nuvens eletrônicas das ligações π existentes em suas moléculas. Devido a esse fato, foi adotada neste trabalho, uma metodologia para a realização de testes de inibição de asfaltenos, utilizando-se valores de condutividade das soluções de asfaltenos-tolueno, medidas a partir de um condutivímetro. A técnica se mostrou satisfatória para a comparação de soluções de asfaltenos de diferentes concentrações, para a observação da mudança de comportamento da solução com a adição de um agente precipitante e para avaliar a interação das amostras de asfaltenos com os inibidores selecionados por meio da variação da condutividade, porém não foi possível visualizar o ponto de *onset* por esta metodologia.

4.5.2.1 Influência da Concentração

Esta etapa foi realizada com amostras de asfaltenos AA obtidos pelo método IP-143. Conforme citado na Seção 3.6.2, uma solução modelo de asfaltenos em tolueno com concentração de 5,16g/L foi preparada e diluída nas concentrações de 0,5g/L, 1,0g/L, 2,0g/L, 3,0g/L e 4,0g/L.

A Figura 4.38 apresenta o gráfico da influência de concentração de asfaltenos AA pelo método IP-143. As amostras contendo asfaltenos AB e AC apresentaram comportamento similar.

Verifica-se na Figura 4.38 que a condutividade aumenta com o aumento da concentração da amostra. Este comportamento era esperado e também foram obtidos por Goual *et al.* (2011). Com a diluição da amostra essa condutividade diminui de forma a chegar num valor mínimo, que equivale à condutividade do solvente puro. Também é possível notar que a concentração de 4g/L adotada para os ensaios de NIR coincide com o ponto no qual ocorre estabilidade da condutividade.

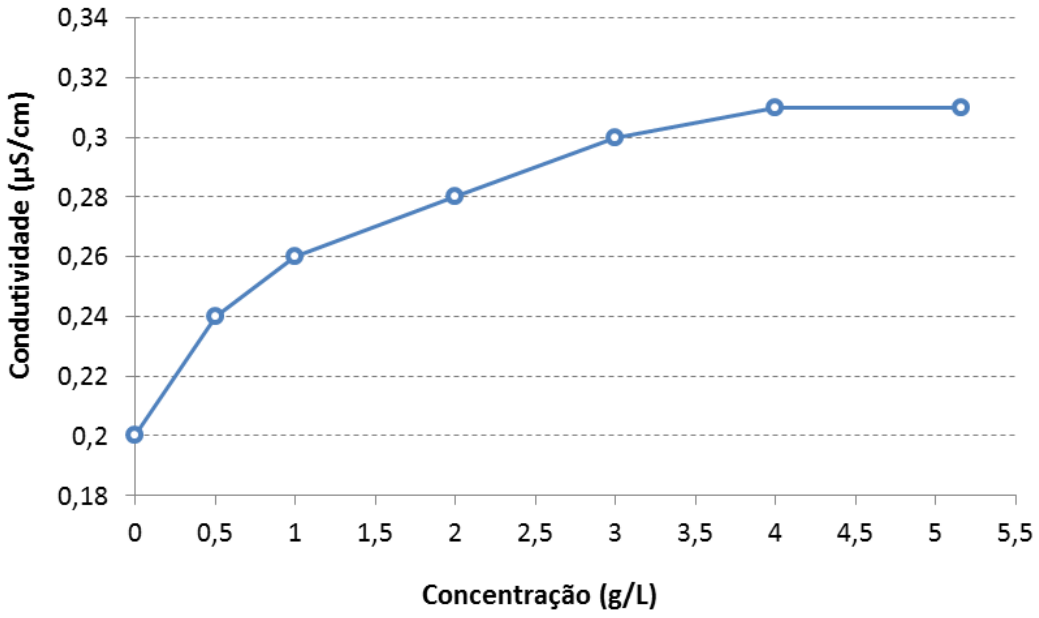


Figura 4.38: Variação da condutividade em função da concentração de asfaltenos AA.

A condutividade aumenta com o aumento da concentração de asfaltenos devido ao aumento da mobilidade de íons, com o aumento da concentração de asfaltenos uma maior quantidade de núcleos aromáticos estão presentes em solução, o que contribui para maior dispersão das cargas em solução, uma vez que o tolueno não é um bom condutor (GOUAL *et al*., 2011).

O mecanismo de transporte de cargas em solução de asfaltenos além de estar relacionado com os núcleos poliaromáticos, é também favorecido pela presença de aglomerados de sais organometálicos e de grupos funcionais ionizados tais como, aminas e ácidos carboxílicos naftênicos (FOTLAND *et al*, 1993).

4.5.2.2 Influência do Agente Precipitante

A Figura 4.39 mostra a influência da adição do agente precipitante (n-heptano) na medida da condutividade do tolueno.

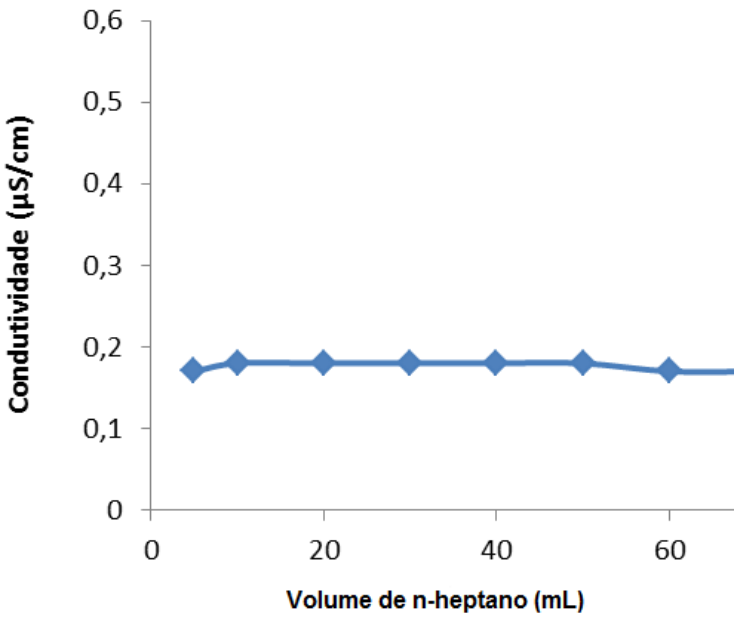


Figura 4.39: Influência da adição de n-heptano em tolueno puro

Na Figura 4.39 vê-se que a condutividade do tolueno praticamente se manteve constante com a adição de n-heptano, o que sugere que a presença de n-heptano e de tolueno pouco influencia na medida da condutividade dos asfaltenos. O tolueno e o n-heptano apresentam condutividade de 0,17 µS/cm e 0,16 µS/cm, respectivamente (LESAINT *et al*, 2010). Assim, qualquer alteração na condutividade da solução-modelo de asfaltenos será atribuída a presença dos mesmos.

A variação da condutividade em função da adição de n-heptano é mostrada na Figura 4.40. Nota-se que a adição do n-heptano além de forçar a precipitação de asfaltenos, também contribui para a diluição da amostra. Essa diluição se mostra relevante na medida em que a adição de n-heptano reduz de forma considerável a condutividade da solução. O percentual de redução da condutividade foi de 26,5%.

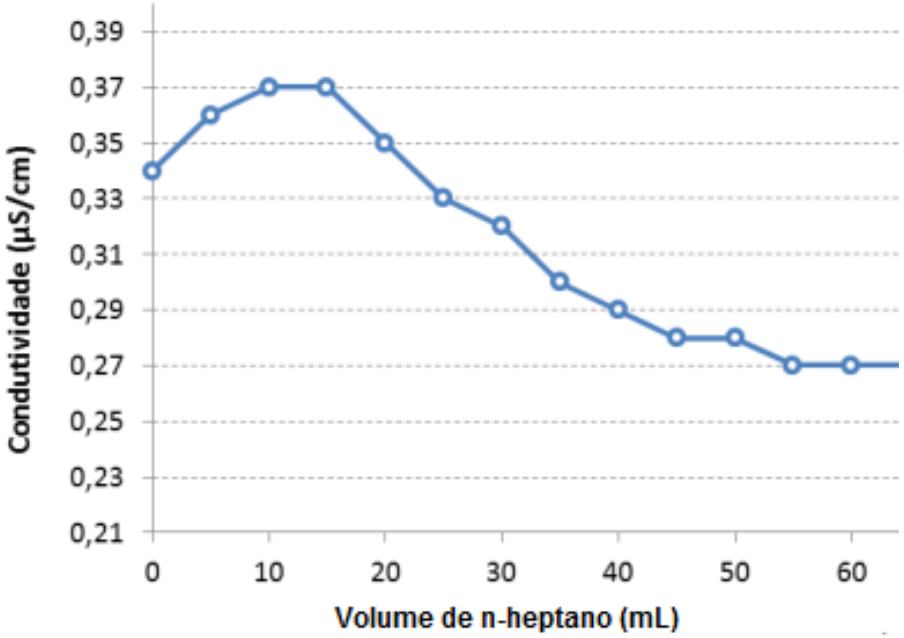


Figura 4.40: Variação da Condutividade de asfaltenos AA, do método IP-143, em função da concentração de n-heptano.

4.5.2.3 Influência do Inibidor na Condutividade de Asfaltenos

As Tabelas 4.16 – 4.18 apresentam os resultados obtidos para variação da condutividade em presença dos inibidores I – R_3CN (sintetizado) e I - N_3 para asfaltenos AA, AB e AC, respectivamente, obtidos por diferentes técnicas de extração. Portanto para compreender o comportamento apresentado após a adição dos inibidores é preciso analisar a interação dos asfaltenos da solução modelo com os inibidores estudados.

Quando as ligações entre o inibidor e as moléculas de asfaltenos acontecem, pode-se presumir que esse inibidor possua uma interação forte com a molécula a qual se associou. Dessa forma, tanto os elétrons da nuvem π do anel aromático quanto os elétrons presentes em ligações duplas das moléculas de asfaltenos, que antes eram livres e poderiam contribuir para um aumento da condutividade. Após a adição do inibidor, esses elétrons deixariam de ser livres e passariam a interagir com os elétrons da molécula de inibidor, não estando mais disponíveis para condução de corrente elétrica e diminuindo

assim a condutividade da solução. Quanto mais forte é a interação do asfaltenos com o inibidor, menor é a condutividade da solução analisada.

Tabela 4.16: Variação da condutividade das frações de asfaltenos AA na presença dos inibidores I-R_3CN e I-N_3, conforme a adição de n-heptano.

Volume de n-heptano (mL)	Condutividade µS/cm*								
	AA - NP_1			AA - NP_2			AA - IP-143		
	Sem Inibidor	I-R_3CN	I-N_3	Sem Inibidor	I-R_3CN	I-N_3	Sem Inibidor	I-R_3CN	I-N_3
0	0,21	0,20	0,22	0,35	0,21	0,22	0,30	0,20	0,22
5	0,22	0,22	0,23	0,32	0,20	0,23	0,33	0,21	0,23
10	0,24	0,21	0,21	0,31	0,20	0,22	0,30	0,20	0,22
15	0,30	0,21	0,21	0,30	0,19	0,22	0,29	0,20	0,22
20	0,27	0,20	0,20	0,25	0,19	0,22	0,28	0,19	0,22
25	0,27	0,20	0,20	0,25	0,19	0,21	0,28	0,19	0,21
30	0,23	0,20	0,19	0,24	0,20	0,20	0,25	0,19	0,21
35	0,21	0,20	0,18	0,24	0,20	0,20	0,25	0,19	0,20
40	0,18	0,19	0,18	0,22	0,19	0,20	0,22	0,18	0,20

*Erro de 1%.

Por tendência, nota-se na Tabela 4.16 um aumento inicial da condutividade no começo da titulação com n-heptano até um momento em que o efeito de aumento da mobilidade é menor do que da diluição de heptano, e é atingido um máximo. Após este máximo, com a diluição da amostra ocorre redução da condutividade de forma a chegar num valor mínimo, que equivale à condutividade da mistura n-heptano e tolueno. Resultados semelhantes foram obtidos por Fotland (1993).

De acordo com este autor, o ponto de *onset* é caracterizado pela mudança de comportamento da curva, porém neste trabalho não foi possível observar este ponto pelo equipamento utilizado. O valor correspondente ao *onset* varia muito em relação ao observado pelo NIR, que está mais coerente com os dados encontrados na literatura.

Para as amostras AB (Tabela 4.17) nota-se que a condutividade inicial é menor em relação à AA, tanto para as amostras sem inibidor quanto na presença de I-R_3CN e I-N_3. Isto pode estar relacionado a fato dessa amostra ser oriunda de óleo médio, provavelmente menos propícia a agregação.

A presença de I-R_3CN proporcionou maior redução da condutividade, mantendo-se mais constante, quando comparada ao branco e seguindo a mesma tendência mostrada para as amostras AA, aumento inicial e posterior redução da condutividade até a mesma se apresentar próximo a mistura dos solventes.

Tabela 4.17: Variação da condutividade das diferentes frações de asfaltenos AB na presença dos inibidores I-R_3CN e I-N_3, conforme a adição de n-heptano.

Volume de n-heptano (mL)	Condutividade µS/cm								
	AB - NP_1			AB - NP_2			AB - IP-143		
	Sem Inibidor	I-R_3CN	I-N_3	Sem Inibidor	I-R_3CN	I-N_3	Sem Inibidor	I-R_3CN	I-N_3
0	0,18	0,16	0,18	0,22	0,16	0,19	0,19	0,16	0,17
5	0,20	0,18	0,19	0,22	0,17	0,20	0,17	0,19	0,18
10	0,19	0,18	0,18	0,21	0,16	0,19	0,16	0,18	0,15
15	0,19	0,18	0,18	0,20	0,16	0,19	0,16	0,18	0,15
20	0,18	0,18	0,18	0,20	0,16	0,19	0,16	0,17	0,16
25	0,17	0,17	0,18	0,20	0,16	0,18	0,16	0,17	0,16
30	0,18	0,17	0,17	0,20	0,16	0,17	0,16	0,17	0,16
35	0,18	0,17	0,17	0,20	0,16	0,17	0,16	0,17	0,16
40	0,18	0,17	0,17	0,19	0,16	0,17	0,16	0,17	0,15

Esta melhor interação inibidor-solução foi observada na análise NIR, nas quais foi possível obter maior deslocamento do *onset*, com até 20% de redução da precipitação.

O comportamento dos asfaltenos oriundos do petróleo extrapesado P-C, diferentemente dos asfaltenos de AA e AB, não apresentou um aumento inicial

da condutividade com adição do n-heptano, como pode ser visto na Tabela 4.18.

O inibidor I-N_3 apresentou uma menor condutividade inicial em relação ao inibidor I-R_3CN, exceto para amostra de IP-143. Além disso, o efeito de mobilidade no início da titulação só foi observado para o inibidor I-R_3CN na amostra de IP-143, nas demais amostras ocorrendo apenas o efeito da diluição da amostra.

Tabela 4.18: Variação da condutividade das diferentes frações de asfaltenos AC na presença dos inibidores I-R_3CN e I-N_3, conforme a adição de n-heptano.

Volume de n-heptano (mL)	**Condutividade µS/cm**								
	AC - NP_1			**AC - NP_2**			**AC - IP-143**		
	Sem Inibidor	**I-R_3CN**	**I-N_3**	**Sem Inibidor**	**I-R_3CN**	**I-N_3**	**Sem Inibidor**	**I-R_3CN**	**I-N_3**
0	0,21	0,21	0,18	0,22	0,21	0,18	0,24	0,17	0,18
5	0,20	0,17	0,16	0,24	0,20	0,17	0,25	0,18	0,18
10	0,20	0,19	0,17	0,23	0,19	0,16	0,23	0,17	0,17
15	0,19	0,18	0,16	0,22	0,18	0,16	0,23	0,19	0,17
20	0,19	0,18	0,16	0,22	0,18	0,16	0,23	0,19	0,17
25	0,19	0,17	0,15	0,21	0,17	0,16	0,22	0,18	0,17
30	0,19	0,17	0,15	0,21	0,17	0,15	0,22	0,18	0,17
35	0,19	0,17	0,15	0,21	0,17	0,15	0,22	0,18	0,16
40	0,19	0,17	0,14	0,21	0,17	0,15	0,21	0,17	0,16

Assim, para os asfaltenos AA e AB, o I-R_3CN desenvolvido nesta Tese teria alguma atuação em efeito de interação e estabilização dos asfaltenos. Para AC, da mesma maneira que observada com o NIR, houve menor interação com percentuais de apenas 1 – 3 % de inibição.

Em geral, observa-se que a condutividade tende a reduzir com a adição de inibidor, exceto para AA-NP_1 na presença de I-N_3 e a ordem de decréscimo

é maior para I-R_3CN, menos para AC-NP_1 e AC-NP_2. A condutividade dos asfaltenos AA foram maiores que AB e semelhantes a AC.

Para se compreender de forma mais efetiva os experimentos realizados, comparou-se os dados de condutividade obtidos para as soluções modelo das amostras AA, AB e AC, com diferentes inibidores, com a adição de n-heptano. Os dados obtidos estão expressos na Tabela 4.19, juntamente com o percentual de redução de condutividade.

Tabela 4.19: Percentual de redução da condutividade

Inibidor	**Percentual de Redução da condutividade (%)**								
	AA			**AB**			**AC**		
	NP_1	NP_2	IP-143	NP_1	NP_2	IP-143	NP_1	NP_2	IP-143
I - R_3CN	5,0	67,0	50,0	12,5	37,5	18,7	0	4,7	41,2
I - N_3	-	59,0	36,4	0	16,0	11,7	16,6	22,2	33,3

Na Tabela 4.19 é possível notar que, os maiores percentuais de redução obtidos foram para o inibidor I-R_3CN, exceto para AC. A melhor interação com inibidor I-R_3CN pode ter ocorrido devido à presença de uma cauda alquil, que faz com que esta parte da molécula interaja mais com a porção menos polar, e um núcleo aromático com um grupo cabeça polar, que faz com que esta porção seja compatível com os asfaltenos polares e altamente aromáticos. Devido a falta de informação sobre os grupos funcionais pertencentes ao inibidor I-N_3, não é possível propor uma explicação para este resultado.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

- Os resultados mostraram que o método EQ/NP_1 (ciclohexano/n-pentano) apresenta maior seletividade na extração das frações pesadas de asfaltenos do que EQ/NP_2 (ciclohexano/n-heptano).

- Embora a metodologia EQ/NPx tenha apresentado menor percentual de asfaltenos para as amostras RV – B e P – C, comparada à metodologia padrão IP-143, esta técnica apresenta algumas vantagens como: menor tempo para extração, não utiliza aquecimento reduzindo os custos energéticos e o gasto com solventes é menor, além de não ser utilizado solvente aromático como o tolueno.

- A análise elementar revelou que as amostras de asfaltenos obtidas pela técnica IP-143 apresentaram maior relação C/H sugerindo uma maior condensação dos anéis aromáticos.

- As análises de RMN de ^{1}H para asfaltenos mostraram que as espécies químicas extraídas por diferentes métodos são muito semelhantes, uma vez que os grupos funcionais moleculares e as proporções relativas dos hidrogênios, β e γ foram muito próximas, indicando uma alta seletividade.

- Os asfaltenos extraídos utilizando-se as diferentes técnicas exibiram comportamento térmico semelhante, com picos médios de velocidade máxima de decomposição em aproximadamente 486°C e percentuais médios de coque de 43% em conformidade com dados da literatura.

- A caracterização microscópica utilizando técnica de MEV mostrou que os asfaltenos extraídos pela metodologia EQ/NPx possuem maior porosidade que os obtidos pela técnica IP-143, o que sugere a presença

de resinas e necessidade de uma etapa de purificação. A técnica EQ/NP_1 (n-pentano) arrasta maior quantidade de resinas do que EQ/NP_2 (n-heptano).

- Com base nas análises realizadas neste trabalho é possível concluir que a técnica EQ/NPx proposta apresenta grande potencial em substituir a metodologia padrão. A realização de novas análises como RMN de ^{13}C e modelagem molecular, pode ajudar a propor as estruturas moleculares dos asfaltenos e assim, ratificar as particularidades desta técnica com a IP-143.

- Nesta Tese foi possível sintetizar novas resinas fenólicas a partir de LCC e cinamaldeído ou mistura de formaldeído e cinamaldeído com rendimentos na faixa de 65%.

- As resinas fenólicas de LCC com diferentes aldeídos apresentaram comportamento térmico semelhante com três etapas distintas de degradação.

- A etapa de desenvolvimento de formulações inibidoras de resinas de LCC foi realizada com base num Planejamento de Experimento fatorial, cujos resultados indicaram uma formulação com concentração de 20 g/L de resina de LCC em uma mistura de etanol:tolueno (1:1 v/v).

- A capacidade de inibição de uma resina fenólica de LCC e cinamaldeído (I-R_3CN) frente a um inibidor comercial (I-N_3) foi analisada por técnica de Infravermelho Próximo (NIR). Os resultados mostraram que a resina de LCC tem potencial de inibição para os asfaltenos comparável ou superior ao do inibidor comercial.

- O desempenho do inibidor de LCC foi melhor para as dispersões de asfaltenos oriundas de óleo médio, cuja eficiência de inibição foi de até

20% maior que com os asfaltenos obtidos de óleos pesado e extrapesado.

- Os ensaios de condutividade elétrica mostraram-se satisfatórios na avaliação da interação asfaltenos-inibidores, uma vez que a variação da condutividade tende a reduzir com a adição de inibidor.

- A partir dos dados da Condutividade e Infravermelho Próximo foi possível comprovar a eficiência do inibidor “verde” de LCC e cinamaldeído como estabilizante de asfaltenos.

- Embora as técnicas de NIR e condutividade possam ser utilizadas para avaliar o comportamento de dispersões asfaltênicas em presença de inibidores, outras técnicas de caracterização composicional e de massa molar como também, o uso de modelagem molecular fazem-se necessárias para o melhor entendimento dos mecanismos de interação e estabilização do par inibidor-asfaltenos.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir são apresentadas algumas sugestões de prosseguimento deste trabalho:

- Caracterizar os asfaltenos por outras técnicas como RMN de ^{13}C e Espectrometria de Massa por Dessorção de Laser (LD-MS) para que, juntamente com RMN de ^{1}H, possa determinar mais precisamente a estrutura dessas moléculas.

- Efetuar análise de Difração de Raios X (DR-X) para asfaltenos com o objetivo de melhor entender as diferenças nas estruturas dos constituintes das frações de asfaltenos.

- Utilizar um sistema de cromatografia por absorção em argila-sílica gel para quantificar o teor de resinas nos asfaltenos obtidos pelos diferentes métodos de extração.

- Estudar a otimização da metodologia EQ/NPx de modo garantir a ausência de resinas nas amostras de asfaltenos.

- Estudar novas proporções (naftênicos:parafínicos) das misturas de solventes e avaliar o teor de asfaltenos obtidos.

- Empregar a Modelagem Molecular para estimar a estrutura mais provável dos asfaltenos e o mecanismo de interação inibidor-asfaltenos.

- Utilizar outras técnicas para estudar a estabilidade dos asfaltenos tais como: Microscopia Óptica, Espectroscopia de Ultravioleta Visível e Microcalorimetria.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACEVEDO, S.; CASTRO, A.; VASQUEZ, E.; MARCANO, F.; RANAUDO, M. A. Investigation of Physical Chemistry Properties of Asphaltenes Using Solubility Parameters of Asphaltenes and Their Fractions A1 and A2. **Energy & Fuels**, 24, pp. 5921–5933, 2010.

AHMED, E.I.; HESP, S. A.M.; SAMY, S. K. P.; RUBAB, S. D.; WARBURTON, G. Effect of warm mix additives and dispersants on asphalt rheological, aging, and failure properties. **Construction and Building Materials**, 37, pp. 493–498, 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS E BIOCOMBUSTÍVEIS. Portaria nº 09/2000. Disponível em: www.anp.com.br. Acesso em: abril de 2013.

ALI, L.H.; GHANNAM, K.A.; RAWI, J.M.. Chemical structure of asphaltenes in heavy crude oils investigated by NMR. **Fuel**. 69, p. 519-521, 1990.

ALI, M. A.; SIDDIQUI, A. B.; ZAIDI, S. M. J. Thermal Analysis of Crude Oil and Comparison with SIMDIST and TBP Distillation Data. **Journal of Thermal Analysis**, V.51, p.307-19, 1998.

ANCHEYTA, J.; CENTENO, G.; TREJO, F.; MARROQUIN, G.; GARCIA, J.A.; TENORIO, E.; TORRE, A. Extraction and Characterization of Asphaltenes from Different Crude Oils and Solvents. **Energy & Fuels**, V. (16), pp 1121 – 1127, 2002.

ANCHEYTA, J.; CENTENO, G.; TREJO, F. Precipitation, Fractionation and Characterization of Asphaltenes from Heavy and Light Crude Oils. **Fuel**, V.(83), 2169-2175, 2004.

ANCHEYTA, J.; TREJO, F.; RANA, M.S. Chemical Transformation during Hydroprocessing of Heavy Oils. Chapter 4, **CRC Press**, 205–283, 2010.

ANDERSEN, S. I. Concentration Effects in HPLC-SEC Analysis of Petroleum Asphaltenes**. Journal of Liquid Chromatography**. V. 17 Issue 19 4065-4079, 1994.

ANDRADE, A. R. **Hidratos no âmbito da perfuração: histórico, mecanismos de inibição e técnicas para análises de hidrato.** Monografia da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-Rio, 2009.

ASKE, N., KALLEVIK, H., SJÖBLOM, J. Determination of saturate, aromatic, resin and asphaltenic (SARA) components in crude oils by means of infrared and near-infrared spectroscopy. **Energy & Fuels**, v. 15, p. 1304-1312, 2001.
ASKE, N., KALLEVIK, H., SJOBLOM, J. Water-in-crude oil emulsion stability studied by critical electric field measurements. Correlation to physico-chemical parameters and near-infrared spectroscopy. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. V. 36, p. 1–17, 2002.

ASTM 6560 ou IP 143/90. "Asphaltene (Heptane Insolubles) in Petroleum Products", in "Standards for Petroleum and its Products", pp. 143.1-143.7, Institute of Petroleum, London, UK, 1989.

ARTOK, L.; SU, Y.; HIROSE, Y.; HOSOKAWA, M.; MURATA, S.; NOMBRA, M. Structure and Reactivity of Petroleum-Derived Asphaltene. **Energy & Fuels**, 13 (2), 287-296, 1999.

BADRE, S.; GONÇALVES, C.C.; NORINAGA, K.; GUSTAVSON, G.; MULLINS, O.C. Molecular size and weight of asphaltene and asphaltene solubility fractions from coals, crude oils and bitumen. **Fuel**. V 85, p. 1-11, 2006.

BANNWART, A. C.; TREVISAN, O. V.; **Óleos Pesados: Oportunidades e Desafios para a Pesquisa**. DEP/FEM/UNICAMP - Campinas, 2006. -. Disponível em: cepetro.unicamp.br - Acesso em abril de 2011.

BARBOSA, J. M. D. **Influência da areia argilosa na recuperação de petróleo por injeção de vapor**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

BERNA, S. A. C.; MORAN, V. C. Asphaltene Aggregation from Vacuum Residue and Its Content of Inorganic Particles. **Petroleum Science and Technology**, V.(24), pp.1055-1066, 2006.

BILLMEYER, J. F. W. Textbook of Polymer Science, 3ª Ed, **John Wiley & Sons**, Cingapura, 1984.

BODUSZYNSKI, M. M.; ALTGELT, K. H. Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions. **CRC Press**. New York, NY, 1994.

BOMBARDELLI, C. **Monitoração Eletrônica da Incrustação de Coque no Processamento do Petróleo**. Tese de Doutorado da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

BOMBARDELLI, C.; ASSIS, L.M.; KALINOWSKI, H.J. Tracking aromaticity changes in heavy hydrocarbon processing by monitoring changes in eletrical resistivity. **Fuel**. V. 89, p. 3730 – 3734, 2010.

BORGES, S.G. **Síntese e Caracterização de Resinas Fenólicas Líquidas do Tipo Novolaca Aplicáveis no Processo de Pultrusão**. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,

Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

BUENROSTRO, E.; GROENZIN, H.; LIRA-GALEANA, C.; MULLINS, O. C. The Overriding Chemical Principles that Define Asphaltenes. **Energy & Fuels**, 15, 972-978, 2001.

CALDAS, J N. **Estudo Experimental e modelagem termodinâmica da floculação de asfaltenos**. Tese Doutorado em Ciências – Universidade Federal do Rio de Janeiro/Escola de Química, Rio de Janeiro, 1997.

CALEMMA, V.; IWANSKI, P.; NALI, M.; SCOTTI, R.; MONTANARI, L. Structural Characterization of Asphaltenes of Differents Origins. **Energy &Fuels**, V.(9), pp. 225-230, 1995.

CALEMMA, V.; RAUSA, R.; D'ANTONA, P.; MONTANARI, L. Characterization of Asphaltenes Molecular Structure. **Energy Fuels**, 12 (2), 422-428; 1998.

CARAUTA, A.N.M. ; SEIDL, P.R.; CHRISMAN, E.C.A.N.; CORREIA, J.C.G.; MENECHINI, P.O.; SILVA, D.M.; LEAL, K.Z.; MENEZES, S.M.C.; SOUZA, W.F.; TEIXEIRA, M.A.G. Modeling Solvent Effects On Asphaltene Dimers. **Energy & Fuels**. V. 19, p. 1245-1251, 2005.

CARAUTA, A.N.M.; CORREIA, J.C.G.; SEIDL, P.R.; SILVA, D.M. Conformational search and dimerization study of average structures os asphaltenes. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**. V. 755, p. 1-8, 2005.

CARBOGNANI, L.; OREA, M.; FONSECA, M. Complex Nature of Separated Solid Phases from Crude Oils. **Energy & Fuels**, 13 (2), pp. 351-358, 1999.
CARDOZO FILHO, A. **Avaliação de propriedades de correntes oleosas da indústria e petróleo via condutivimetria**. Universidade Tiradentes – UNIT, Aracaju, 2007.

CARNEIRO, E. A.; LOPES, A. A. S.; FILHO, J. J. H.; MAZZETTO, S. E.; CARIOCA, J. O. B. **Síntese, Caracterização e Análise Termogravimétrica de Aditivo oriundo de fonte natural e renovável**. 3° Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2004.

CASTRO, A.K. **Parâmetros de Solubilidade de Hildebrand dos Petróleos e da Mistura Petróleo-Heptano no Limiar da Precipitação dos Asfaltenos empregando Microscopia Ótica e Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR)**. Dissertação de Mestrado da universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2009.

CELIS, C.A.G. **Valoração dos produtos ultrapesados Provenientes da destilação molecular do petróleo**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2011.

CHANG, C.; FOGLER, H. S. Stabilization of Asphaltenes in Aliphatic Solvents Using Alkylbenzene-Derived Amphiphiles. 1. Effect of the Chemical Structure of Amphiphiles on Asphaltene Stabilization. **Langmuir**, 10, p.1749-1757, 1994.

CHANG, T. Worldwide refining capacity creeps upward, most growth in Asia-Pacific. **Oil & Gas Journal**, v. 97, n. 51, p. 41-44, 1999.

COSULTCHI, A.; GARCIA-FIGUEROA E.; MAR B.; GARCIA-BORQUEZ A.; LARA V.H.; BOSCH P. Contribution of organic and mineral compounds to the formation of solid deposits inside petroleum wells. **Fuel.** V. 81 p 413-421, 2002.

CREEK, J. L.; WANG, J.; BUCKLEY, J. S. Verification of Asphaltene-Instability-Trend (ASIST) Predictions for Low-Molecular- Weight Alkanes. **SPE Journal** - 125203, 2009.

CREPLIVE, M.R. **Remoção de vanádio a partir de catalisadores termodinamicamente estáveis**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

DANTAS, M.S.G. **Obtenção de novos derivados de β-Naftol e cardanol hidrogenado e avaliação dos seus efeitos antioxidativos em gasolina automotiva.** Tese de Doutorado da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2005.

DELGADO, J. G. **Asfaltenos: Composición, agregación, precipitación**. Escuela de Ingenieria Química, Universidad de Los Andes, Venezuela, 2006.

DEP – Departamento de Engenharia de Petróleo. UNICAMP. Disponível em: http://www.dep.fem.unicamp.br. Acesso em agosto de 2013.

DOMIN, M.; HEROD, A.; KANDIYOTI, R.; LARSEN, J. W.; LAZARO, M-J.; LI, S.; RAHIMI, P. A. Comparative Study of Bitumen Molecular-Weight Distributions. **Energy & Fuels**, 13, 552-557, 1999.

DONAGGIO,F.; CORRERA,S.;LOCKHART, P. Precipitation Onset and Physical Models of Asphaltene solutions behavior. **Petroleum Science and Technology** 19, 129 – 142, 2001.

DONOSO, J. P. **Curso de Espectroscopia Física Ressonância Magnética Nuclear,** Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
DWIGGINS C. W. J. A Small angle x-ray scattering study of the colloidal nature of petroleum. **The Journal of Physical Chemistry**. V. 69, p 3500 – 3506, 1966.

DICKIE JP, YEN TF. Macrostrucutres of asphaltic fractions by various instrumental methods. **Analytical Chemistry**. V. 39, 1847–1852, 1967.

EVDOKIMOV, I. N.; YU, N.; ELISEEV; BULAT, R. A. Initial stages of asphaltene aggregation in dilute crude oil solutions: studies of viscosity and NMR relaxation. **Fuel,** Vol. 82, Issue 7, 817-823, 2003.

FALLA, F.S., LARINI, C., LE ROUX, G.A.C., QUINA, F.H., MORO, L.F.L., NASCIMENTO, C.A.O. Characterization of crude petroleum by NIR. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. V. 51, p. 127– 137, 2006.

FARAH, M. A. **Caracterização do petróleo e seus derivados**. Petróleo e Combustíveis, Comunicação interna PETROBRAS S.A, 2000.

FENISTEIN D., BARRE´L. C, BROSETA, D., ESPINAT, D., LIVET, A., ROUX, J. SCARSELLA M**.** Viscosimetric and neutron scattering study of asphaltene aggregates in mixed toluene/heptane solvents. **Langmuir**. V. 14, p. 1013-1020, 1998.

FENISTEIN, D.; BARRÉ L. Experimental measurement of the mass distribution of petroleum asphaltene aggregates using ultracentrifugation and small-angle X-Ray scattering. **Fuel**. V. 80, n. 2, p. 283-287, 2001.

FERNANDES, P. R. N. **Caracterização de Ligante Asfáltico Brasileiro e Avaliação da Presença de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, 2007.

FERREIRA, M.; CAETANO, W.; ITRI, R.; TABAK, M.; JUNIOR, O. N. O. **Técnicas de caracterização para investigar interações no nível molecular em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB).** Quím. Nova vol.28 n°.3 São Paulo, 2005.

FEUSTEL, M.; J. PADILLA; RICHARDS, G.: Asphaltene Dispersants for the Improvements on Combustion. **2nd International Symposium on Colloidal Chemistry in Oil Production** ISCOP97, Rio de Janeiro, 1997.

FOSSEN M., KALLEVIK ,H., KNUDSEN , K. D., SJO¨BLOM, J. Asphaltenes Precipitated by a Two-Step Precipitation Procedure. 1. Interfacial Tension and Solvent Properties, **Energy & Fuels** , v. 21, p. 1030-1037, 2004.

FOTLAND, P., ANFIDSEN, H., FADNES, F.H. Detection of asphaltene precipitation and amounts precipitated by measurement of electrical conductivity**. Fluid Phase Equilibria**. V. 82, p. 157, 1993.

GARRETT, R. Cinamaldeído. **Sociedade Brasileira de Química (SBQ)** - Ano Internacional da Química (AIQ). Disponível em: Acessado em: março de 2013.

GARRETO, M.S.E. **Determinação do Início de Precipitação dos Asfaltenos em Petróleos Brasileiros e Implicações na Estabilidade de Misturas de Petróleos**. Dissertação de Mestrado da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2006.

GARRETO, M.S.E.; ROLEMBERG, M.P.; ZILIO, E.L.; SANTOS, M.F.P.; PASCHOAL, C.W.A.; CASTRO JR, M.C. RAMOS, A.C. S. **Medidas da Viscosidade, Microscopia Ótica e Impedância Elétrica na Determinação da Precipitação de Asfaltenos em Petróleos Brasileiros.** 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ, Águas de Lindóia – São Paulo, 2006.

GARRETO, M. S. E. **Influência do Parâmetro de Solubilidade Sobre a Estabilidade de Asfaltenos no Petróleo.** Tese de doutorado da Universidade Federal do Rio de Janeiro/IMA, Rio de Janeiro, 2011.
GARRETO, M.S.E.; MANSUR, C.R.E.; LUCAS, E.F. A model system to assess the phase behavior of asphaltenes in crude oil. **Fuel**, 2013.

GAUTHIER, T.; DANIAL-FORTAIN, P.; MERDRIGNAC, I.; GUIBARD, I.; ANNE-AGATHE, Q. Studies on the evolution of asphaltene structure during hydroconversion of petroleum residues. **Catalysis Today**, V.130, 429–438, 2008.

GEDAM, P. H.; SAMPATHKUMARAN, P;S. Cashew nut shell liquid: Extraction, chemistry and applications. **Progress in Organic Coatings** Volume 14, Issue 2, Pages 115-157, 1986.

GONÇALVES, M.L.A.; RIBEIRO, D.A.; TEIXEIRA, A.M.R.F.; TEIXEIRA, M.A.G. Influence of asphaltenes on coke formation during the thermal cracking of different Brazilian distillation residues. **Fuel**, V. 86 (4), 619-623, 2007.

GONZÁLEZ, G.; MIDDEA, A. Peptization of asphaltene by various oil soluble amphiphiles. **Colloids and Surfaces**. V. 52, p.207-217, 1991.

GONZÁLEZ, G.; SOUSA, M.A.; LUCAS, E.F. Asphaltenes precipitation from crude oil and hydrocarbon media. **Energy & Fuels**, 20, 2544-2551, 2006.

GOUAL, L.; FIROOZABADI, A. Measuring Asphaltenes and Resins, and Dipole Moment in Petroleum Fluids. **AIChE Journal.** V. 48(11), 2646 – 2663, 2002.

GOUAL, L.; ABUDU, A. Predicting the Adsorption of Asphaltenes from Their Electrical Conductivity. Energy & Fuels, V.(24), pp. 469-474, 2010.

GOUAL, L. ; SEDGHI, M. ; ZENG, H. ; MOSTOWFI, F. ; McFARLANE, R. ; MULLINS, O. C. On the formation and properties of asphaltenes nanoaggregates and clusters by DC-conductivity and centrifugation. **Fuel**. V.90, p. 2480-2490, 2011.

GRAY, M. **Oilsands and the role of Asphaltenes at the Interface**. Centre for Oilsands Innovation at the Universuty of Alberta. Department of Chemical and Materials Engineering, 2011.

GROENZIN, H.; MULLINS, O. C. J. Asphaltene Molecular Size and Structure. **J. Phys. Chem. A**, 103 (50), 11237-11245, 1999.

GROENZIN, H.; MULLINS, O. C. Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources. **Energy & Fuels,** 14, 677-384, 2000.

GUILIANO, M.; BOUKIR, A.; DOUMENQ, P.; MILLE, G.; CRAMPON, C.; BADENS, E.; CHARBIT, G. Supercritical Fluid Extraction of Bal 150 Crude Oil Asphaltenes. **Energy & Fuels**, 14, 89-94, 2000.

GUIMARÃES, R. C.; PINTO, U. B. **Curso de Caracterização e Análise de Petróleo**. CENPES/PDP/TPAP – PETROBRAS, p. 99. Rio de Janeiro - RJ, 2007.

GUTIÉRREZ, L. B.; RANAUDO, M. A.; MÉNDEZ, B.; ACEVEDO. S. Fractionation of Asphaltene by Complex Formation with p-Nitrophenol. A Method for Structural Studies and Stability of Asphaltene Colloids. **Energy & Fuels,** 15, 624-628, 2001.

HASSAN, M. U.; ALI, M. F.; BUKHARI, A. Structural Characterization of Heavy Saudi Arabian Crude by N.M.R. Spectroscopy. **Fuel**. Vol.62, 518-523, 1983.

HASHMI, S.M.; FIROOZABADI, A. Self-assembly of resins and asphaltenes facilitates asphaltene dissolution by an organic acid. **Journal of Colloid and Interface Science**, 394, pp.115–123, 2013.

HASNAOUI, N.; ACHARD, C.; ROGALSKI, M.; BÉHAR, E. Study of Asphaltene Solutions by Electrical Conductivity Measurements. **Revue de L'institut Français du Pétrole.** Vol. 53, N° 1, 1998.

HAUPTT, R. A.; SELLERS, T. JR. Characterizations of Phenol-Formaldehyde Resol Resins**. Ind. Eng. Chem.**, 33, 693-697, 1994.

HERNÁNDEZ, M.; ALBERTO, J.; JORGE, A. Current Knowledge and Potential Applications of Ionic Liquids in the Petroleum Industry, Ionic Liquids: Applications and Perspectives, Prof. Alexander Kokorin (Ed.), ISBN: 978-953-307-248-7, **InTech**, 2011.

HENRIQUES, C. B. **Espectrometria de raios-X aliada a quimiometria na determinação de parâmetros de petróleo.** Dissertação de Mestrado em Engenharia química - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2008.

HENRIQUES, C.B.; WINTER, A.; KOROISHI, E. T.; FILHO, R.M.; BUENO, M. I. M. S. **Estudo da Influência dos Particulados no Fenômeno de Agregação dos Asfaltenos por Espectrometria de Varredura Óptica.** Química Nova. V. 34, n° 3, p. 424-429, 2011.

HENRIQUES JÚNIOR, M.F.; SZKLO, A.S.; SCHAEFFER, R. **Processamento de petróleos não-convencionais – perspectivas e desafios.** 4° PDPETRO, Campinas, SP, 2007.

HERNÁNDEZ, R. P.; ANAYA, D. M.; GALICIA, G. M.; ESPINOSA, M. E.; LUGO, V. R.; LOZADA, M.; ALATORRE, J. A. Microstructural Study of Asphaltene Precipitated with Methylene Chloride and *n*- Hexane. **Fuel**, 82, 977-982, 2003.

HILDEBRAND, J. H.; PRAUSNITZ, J. M.; SCOTT, R. L. **Regular Solutions**. Van Nostrand-Reinhold, New York, 1970.

HOLMES, J. W. e BULLIN, J. A., **Hydrocarbon Processing**, 101-103, 1983.

Instituto de Petróleo, Londres (UK) – **STANDARD METHODS FOR ANALYSIS AND TESTING OF PETROLEUM AND RELATED PRODUCTS**, 1989.

IGOR N., EVDOKIMOV, NIKOLAY YU. ELISEEV AND BULAT R. AKHMETOV Initial stages of asphaltene aggregation in dilute crude oil solutions: studies of viscosity and NMR relaxation. **Fuel,** Vol. 82, Issue 7, 817-823,2003.

JOHANSSON, B., FRIMAN, R., HAKANPÄÄ-LAITINEN, H., AND J. B. ROSENHOLM, J. B. Solubility and interaction parameters as references for solution properties II: Precipitation and aggregation of asphaltene in organic solvents, **Advanced Colloid Interface Science**, V. 147–148, p. 132–143, 2009.

JOSHI, N. B.; MULLINS, O. C.; JAMALUDDIN, A.; CREEK, J.; MCFADDEN, J. Asphaltene Precipitation from Live Crude Oil. **Energy & Fuels**, 15, 976-986, 2001.

JUYAL, P.; MCKENNA, A.M.; FAN, T.; CAO, T.; VEL S UEZ, R.I.R.; FITZSIMMONS,J.E.; YEN, A.; RODGERS, R.P.; WANG, J.; BUCKLEY, J.S.; GRAY, M.R.; ALLENSON,S.J.; CREEK, J. Joint Industrial Case Study for Asphaltene Deposition. **Energy Fuels**, 27 (4), pp 1899–1908, 2013.

KALLEVIK, H., KVALHEIM, O. M., SJOBLOM, J. Quantitative Determination of Asphaltenes and Resins in Solution by Means of Near-Infrared Spectroscopy. Correlations to Emulsion Stability. **Journal of Colloid and Interface Science**. V. 225, p. 494–504, 2000.

KARACAN, O. and KOK, M.V. Pyrolysis Analysis of Crude Oils and Their Fractions. **Energy & Fuel**, v.11, p.385, 1997.

KARIMI, A.; QIAN, K.; OLMSTEAD, W. N.; FREUND, H.; YUNG, C.; GRAY, M. R. Quantitative Evidence for Bridged Structures in Asphaltenes by Thin Film Pyrolysis. Energy Fuels, 25 (8), pp 3581–3589, 2011.

KHARRAT, A. M.; ZACHARIA, J.; CHERIAN, V. J.; ANYATONWU, A. Issues with Comparing SARA Methodologies. **Energy & Fuels**, 21, 3618–3621, 2007.

KELLAND, M. A. Production Chemicals for the Oil and Gas Industry. 1. ed. CRC Press: s.n., v. 72, Chapter 4. Asphaltene Control, 2009.

KILPATRICK, P. K.; SPIECKER, P. M.; GAWRYS, K. L. Aggregation and solubility Behavior of Asphaltenes and Their Subfractions. **Journal of Colloid and Interface Science**. V. 267, 178-193, 2003.

KNAPP, D. Competitiveness relative to conventional oil. In: IEA Conference on non-conventional oil: prospects for increased production, Calgary, 2002.

KNOP, A.; BÖHMER, V.; PILATO, L. A. **Comprehensive Polymer Science-The Synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers.** 1ed. v.5, Pergamon Press, p. 968, 1989.

KOKAL, S. L.; SAYEGH, S. G. Asphaltenes: The Cholesterol of Petroleum. **SPE Journal**, 29787, 1995.

KOWALEWSKI, I.; VANDENBROUCKE, M.; HUC, A. Y. Preliminary results on molecular modeling of asphaltenes using structure elucidation programs in conjuction with molecular simulation programs. **Energy & Fuels,** 10(1), p. 97-107, 1996.

KUMAR, P. P.; PARAMASHIVAPPA, R.; VITHAYATHIL P. J.; RAO, P. V. S.; RAO, A. S. Process for Isolation of Cardanol from Technical Cashew (*Anacardium occidentale* L.) Nut Shell Liquid. **Journal of Agricultural and Food Chemistry***.* V. 50 (16), p. 4705–4708, 2002.

LANG, J.; CORNICK, M. Phenolic Resins: A Century of Progress. Editor Louis Pilato, **Springer**, pp. 139 -146, 2010.

LECHUGA, F. C.; SEIDL, P. R.; GUIMARAES, M.J.O.C.; LUCAS, E.F., **Avaliação econômica de tratamentos de inibição de deposição orgânica – Estudos de Casos**. Rio Oil & Gas Expo and Conference, Rio de janeiro - setembro de 2008.

LEITE, L.F., **TN Petróleo**, v 14, p 60, 2000.

LEON, O., ROGEL, E.; ESPIDEL, J. Asphaltenes: Structural Characterization, Self Association and Stability Behavior. **Energy & Fuels** V.14, 6-10, 2000.

LEÓN, O.; ROGEL, E.; ESPIDEL, J.; TORRES, G. Asphaltenes: Structural Characterization, Self-Association, and Stability Behavior. Energy Fuels, 14 (1), 6-10, 2000.

LEÓN, V. Composición y Estructura de un Crudo Pesado. **Codicic.** V.2, p36-45, 2000.

LEÓN, O.; ROGEL, E.; CONTRERAS, E. Amphiphile Adsorption on Asphaltenes Particles: Adsorption Isotherms and Asphaltene Stabilization. **Colloids and Surfaces**. V. 189, 123-130, 2001.

LEONTARITIS, K. J.; MANSOORI, G. A. Asphaltene flocculation during oil production and processing: a thermodynamic colloidal model. **International Symposium On Oilfield Chemistry – SPE**. San Antonio. Texas: p. 149-158. SPE 16258, 1987.

LESAINT, C.; SPETS, O.; GLOMM, W.R.; SIOMN, S.; SJÖBLOM, J. Dielectric response as a function of viscosity for two crude oils with diferente conductivities. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**. V. 369, p. 20-26, 2010.

LEYVA, C.; ANCHEYTA, J.; BERRUECO, C.; MILLÁN, M. Chemical characterization of asphaltenes from various crude oils. **Fuel Processing Technology**, V. 106, pp. 734–738, 2013.

LIMA, V.S. **Avaliação da influência da temperatura de corte sobre as frações asfaltênicas**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

LIMA, A.F.; ELIAS, C.R.E; LUCAS, E.F.; GONZALEZ, G. Polycardanol or sulfonated polystyrene as flocculant for asphaltenes dispersion. **Energy & Fuels.** V. 24, p. 2369-2375, 2010.

LONG, B. R. The Concept of Asphaltenes, in Chemistry of Asphaltenes. **American Chemical Society.** J.W. Bunger and N.C. Li Editors. Washington, p. 17-27, 1981.

LOUREIRO, T.; SPINELLI, L.; LUCAS, E.; FERREIRA, S. Avaliação do comportamento de fase de macromoléculas asfaltênicas na presença de aditivos comerciais. 52° Congresso Brasileiro de Química, Recife, 2012.

LUO, P.; WANG, X.; GU, Y. Characterization of asphaltenes precipitated with three light alkanes under different experimental conditions. **Fluid Phase Equilibria**, V. (291), pp. 103–110, 2010.

MACEDO, A. O. A. **Síntese e Caracterização de Resinas Fenólicas a partir do Líquido da Castanha de Caju**. Universidade Federal do Piauí - Monografia de Especialização, Departamento de Química, UFPI, 1996.

MAIA FILHO, D. C. **Efeito do envelhecimento sobre as características de emulsões de petróleo do tipo água-em-óleo**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromóleculas Professora Eloísa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - RJ, 2010.

MALAGUETA, D.C. **A Dimensão ambiental na delimitação das reservas de Óleos Não Convencionais – Os casos do Canadá e do Ártico**. Dissertação de Mestrado. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.

MANSOORI, G.A. Physicochemical Basis of Arterial Blockage/Fouling Prediction and Prevention. Department of Chemical Engineering, University of Chicago, 2001.

MANSUR, C.R.E.; GUIMARÃES, A.R.S.; GONZÁLEZ. G.; LUCAS, E.F. Determination of the Onset of Asphaltene Precipitation by Visible Ultraviolet Spectrometry and Spectrofluorimetry. **Analytical Letters**, pp. 2648-2664, V. 42 (16), 2009.

MARZEC. A., CZAJKOWSKA, S., MOSZYNSKI, J., Electrical resistivity of carbonized coals, **Energy & Fuels**, Vol. 8, 1296-1303, 1994.

MAZZEO, C. P. P. **Desenvolvimento de polímeros para floculação de asfaltenos de petróleo.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D.; MELE, G. **Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial**. Química Nova*,* 2009.

McCLURE, W.F. Near-infrared spectroscopy. **Spectroscopy Technology Food Analytica**, 13-57, 1994.

McKENNA, A. M.; BLAKNEY, G. T.; XIAN, F.; GLASER, P. B.; RODGERS, R.P.; MARSHALL, A.G. Heavy Petroleum Composition. 2. Progression of the Boduszynski Model to the Limito f Distillation by Ultrahigh-Resolution FT-ICR Mass Spectrometry. **Energy & Fuels**. V. 24, p. 2939 – 2946, 2010.

MECOL – Metalurgica Cobica LTDA. Disponível em: www.mecol.com.br - Acesso em maio de 2011.

MENON, A. R. R.; PILLAI, C. K. S.; SUDHA, J. D.; MATHEW, A. G. Cashew nut shell liquid-its polymeric and other industrial products. **Journal of Scientific and Industrial Research**. V. 44, 2381-2383, 1985.

MERDRIGNAC I., ESPINAT D. Physicochemical Characterization of Petroleum Fractions: the State of the Art. **Oil & Gas Science and Technology** – Rev. IFP, Vol. 62, N°. 1, pp. 7-32, 2007.

MIDDEA, A. **Estudo da influência do meio solvente sobre o fenômeno da agregação de macromoléculas asfaltênicas e determinação de sua massa molar**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

MILLER, J. T.; FISHER, R. B.; THIYAGARAJAN, P.; WINANS, R. E.; HUNT, J. E. Subfractionation and Characterization of Mayan Asphaltene. **Energy & Fuels**, 12 (6), 1290-1298, 1998.

MOHAMED, R.S.; LOH, W.; RAMOS, A.C.; DELGADO, C.C.; ALMEIDA, V.R. Reversibility and Inhibition of Asphaltene Precipitation in Brazilian Crude Oils. **Petroleum Science and Technology**. V.17, 7 – 8, 877 – 896, 1999.

MOREIRA, L. F. B.; GONZÁLEZ, G.; e LUCAS, E. F. **Estudo da Interatividade entre Macromoléculas Asfaltênicas e Compostos Estabilizantes: LCC e Cardanol.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, 1998.

MORGAN, T.J.; GEORGEB, A.; ALVAREZ-RODRIGUEZ, P.; MILLANA, M.; HERODA, A.A.; KANDIYOTIA, R. Estimating molecular masses of petroleum-derived fractions: High mass (>2000 u) materials in maltenes and asphaltenes from Maya crude oil. **Journal of Chromatography A**, 1217, pp. 3804–3818, 2010.

MOURA, M. B. R., GUIMARÃES, M. J. O. C., SEIDL, P. R., QUINTERO, L. C. N.; JUNIOR, L. C. Extração de Resíduo de Vácuo Utilizando Blends de Solventes Naftênicos e Parafínicos. Revista **Petro & Química**, edição 316, 2009.

MOUSAVI-DEHGHANIA, S.A., RIAZIB, M.R., VAFAIE-SEFTIC, M. MANSOORI, G. A. An analysis of methods for determination of *onset*s of asphaltene phase separations. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. V. 42, p. 145-156, 2004.

MULLINS, O. C.; GROENZIN, H.; BUCH, L.; GONZALEZ, E. B.; ANDERSEN, S. I.; GALEANA, C. L., Molecular Size of Asphaltene Fractions Obtained from Residuum Hydrotreatment. **Fuel**. V 82, 1075-1084, 2003.

MULLINS, O.C.; BETANCOURT, S.S.; CRIBBS, M.E.; DUBOST, F.X.; CREEK, J.L.; ANDREWS, A.B.; VENKATARAMANAN, L. The Colloidal Structure of Crude Oil Reservoirs. **Energy & Fuels,** 21, p. 2785-2794, 2007.

MULLINS, O; SHEU, E.; HAMMAMI, A.; MARSHALL, A. Asphaltenes, heavy Oils, and Petroleomics. **Springer LLC**. Cap. 14-15, New York, 2007.

MULLINS, O. C.; MARTÍNEZ-HAYA, B.; MARSHALL, A. G. Contrasting Perspective on Asphaltene Molecular Weight. **Energy & Fuels**. V. 22, p.1765–1773, 2008.

MULLINS, O. C. Review of the Molecular Structure and Aggregation of Asphaltenes and Petroleomics. **SPE Journal**. V. 13, N° 1, pp. 48-57, 2008.

MULLINS, O. C. The Modified Yen Model. **Energy & Fuels**. V. 24, p. 2179-2207, 2010.

MULLINS, O.C.; SABBAH,H.; EYSSAUTIER, J.; POMERANTZ, A. E .; BARRÉ, L.; ANDREWS, A.B.; MORALES, Y.R.; MOSTOWFI, F.; MCFARLANE, R.; GOUAL, L.; LEPKOWICZ, R.; COOPER, T.; ORBULESCU, J.; LEBLANC, R.M.; EDWARDS, J.; ZARE, R.N. Advances in Asphaltene Science and the Yen−Mullins Model. **Energy & Fuels**,V. 26 (7), 3986−4003, 2012.

MURGICH, J. RODRIGUEZ, J. ARAY, Y. Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins. **Energy & Fuels**, v10, p68-76, 1996.

MURGICH, J.; ABANERO, J.; STRAUSZ, O. Molecular Recognition in Aggregates Formed by Asphaltene and Resin Molecules from Athabasca Oil Sand. **Energy & Fuels**, v.13, p 278-286. 1999.

MURGICH, J. Intermolecular Forces in Aggregates of Asphaltenes and Resins. Petroleum Science and Technology, v.20, 1029-1043, 2002.

MURGICH, J. Curso: **Fisioquímica de Asfaltenos e outras frações pesadas do Petróleo. Escola de Química**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

MURUGAN, P.; MAHINPEY, N.; MANI, T. Thermal cracking and comustion kinetics of asphaltenes derived from Fosterton oil. **Fuel Processing Technology**, V. 90 (10), 1286-1291, 2009.

MUTELET, F., EKULU, G., SOLIMANDO, R., ROGALSKI, M. Solubility Parameters of Crude Oils and Asphaltenes. **Energy & Fuels**. V. 18, p. 667-673, 2004.

MYTHILI, C.V.; RETNA, A. M.; GOPALAKRISHNAN, S. Synthesis, mechanical, thermal and chemical properties of polyurethanes based on cardanol. **Bulletin of Materials Science**, Vol. 27, pp 235-241, N°. 3, 2004.

NAVARRO, L.C.; SEIDL, P.R.; SILVA, F.B.; GUIMARÃES, M.J.O.C,; TASIC, L.; LEAL, K.Z.; MENEZES, S.M.C. Fractionation of constituents of asphaltene residues. **Petrophase**, P-79, 2012.

NAZAR, A. R.; RAHIMI, H.. Dynamic determination of asphaltene aggregate size distribution in shear induced organic solvents. **Energy & Fuels,** 2008.

OH, K., TERRY A. R., DEO, M. D. Asphaltene aggregation in organic solvents, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 271, p. 212–219, 2004.

OLIVEIRA, G. E., MANSUR, C. R. E., GONZÁLEZ, G., LUCAS, E. F. **Avaliação da Estabilização de Macromoléculas Asfaltênicas por Compostos Alquilbenzênicos.** 2° Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás. Rio de Janeiro, 2003.

OLIVEIRA, G. E. **Comportamento de Fases de Parafinas, Asfaltenos e Ácidos Naftênios de Petróleo e Influência da Presença de Aditivos Poliméricos**. Tese de Doutorado da Universidade Federal do Rio de Janeiro/Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, Rio de Janeiro, 2006.

OLIVEIRA, L.D.M. **Síntese, Caracterização e Funcionalidade de Aditivos de Lubricidade, Derivados do LCC.** Dissertação de Mestrado da Universidade Federal do Ceará – Fortaleza, 2007.

OLIVEIRA, F. B. **Utilização de matéria-prima obtida de fonte renovável na preparação de compósitos de matriz do tipo fenólica**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, 2008.

PACHECO, V. F. **Desestabilização de emusões de petróleo: Avaliação da influência do meio solvente para os aditivos.** 2009. Dissertação de Mestrado da Universidade Federal do Rio de Janeiro – IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.

PARAMSHIVAPPA, R.; KUMAR, P. P.; VITHAYATHIL, P. J., RAO, S. A. Novel method for isolation of major phenolic components from cashew (Anacardium occidentale L.) nut shell liquid. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. V. 49, 2548-2551, 2001.

PFEIFFER J.; E SAAL R. Asphaltic Bitumen As Colloid System. **Journal of Physics Chemistry,** v44, p139, 1940.

PRABHAKARAN, K.; NARAYANAN, A.; PAVITHRAM, C. Cardanol as a dispersant plasticizer for an alumina/toluene tape casting slip. **Journal of European Ceramic Society**. V. 21, p. 2873-2878, 2001.

PERAMANU, S.; CLARKE, P.F.; PRUDEN, B.B. Flow loop apparatus to study the effect of solvent, temperature and additives on asphaltene precipitation. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 23,133–143, 1999.

PERAMANU, S; PRUDEN, B; RAHIMI, P. Molecular Weight and Specific Gravity Distributions for Athabasca and Cold Lake Bitumen and Their Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltene Fractions. **Industrial. Engineering. Chemistry Research**. V. 38, p.3121-3130, 1999.

PESARINI, P. F. **Fotoquímica de Asfaltenos**. Tese de Doutorado em Química Orgânica - Instituto de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.
PETROBRAS - Bacia de Campos comemora 35 anos pronta para os desafios do futuro. Fatos e Dados, 2012. Disponível em: www.fatosedados.blogspetrobras.com.br. Acesso em: Junho de 2013.

PILATO, L. Phenolic Resins: A Century of Progress **Springer**, 2010.

PRUNELET, A., FLEURY, M., COHEN-ADDAD, J.-P. Detection of asphaltene flocculation using NMR relaxometry. **Comptes Rendus Chimie,** v. 7, n. 3-4, p. 283-289, 2004.

QUINTERO, L.C.N.; SEIDL, P.R.; TASIC, L.; LEAL, K.Z.; MENEZES, S.M.C.; NUNES, E.C.A. **Caracterização de subfrações de asfaltenos de resíduos de vácuo obtidas usando misturas heptano–tolueno (Heptol)**. 4º PDPETRO. Campinas, SP, 2007.

QUINTERO, L.C.N. **Fracionamento e análise de asfaltenos extraídos de petróleos brasileiros**. Tese de Doutorado da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

RAHIMI, P. M.; GENTZIS, T. Thermal Hydrocraking of Cold Lake Vacuum Bottoms Asphaltenes and Their Subcomponents. **Fuel Processing Technology**, V. 80, 69-79, 2003.

RAMÍREZ, F.A.; MORALEZ, Y.R. Island versus Archipelago Architecture for Asphaltenes: Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Dimer Theoretical Studies. **Energy Fuels**, 27 (4), pp 1791–1808, 2013.

RAMOS, A. C. S. **Asfaltenos em Petróleos Brasileiros: agregação em solventes aromáticos, desenvolvimento de aditivos e estabilização de emulsões**. Tese de Doutorado da Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2001.

RAMOS, A. C.S.; HARAGUCHI, L.; NOTRISPE, F.R.; LOH, W,; MOHAMED, R. S. Interfacial and colloidal behavior of asphaltenes obtained from Brazilian crude oils. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 32, pp. 201– 216, 2001.

RANJBAR, M.; PUSCH, G. J. Pyrolysis and combustion kinetics of crude oils, asphaltenes and resins in relation to thermal recovery processes. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, V.(20), pp. 185-196, 1991.

RIBEIRO, D.A.; GONÇALVES, M.L.A.; TEIXEIRA, A.M.R.F.; MOTA, D.A.P.; TEIXEIRA, M.A.G. **Estudos Por Análise Térmica Da Influência Dos Asfaltenos no Craqueamento de Resíduo de Destilação Atmosférica de Petróleos Brasileiros**. 3° Congresso brasileiro de petróleo e gás – PDPETRO, 2004.

RIVAS, O. Desarrollo de una Metodología Sistemática para el Control de la Precipitación de Asfaltenos. **Visión Tecnológica**. V. 2, p4-17, 1995.

RODRIGUES, F. H. A**. Ação Antioxidante de derivados do Líquido da Castanha de Caju (LCC) sobre a degradação termooxidativa do Poli (1,4-Cis-Isopreno)**. Tese de Doutorado da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

RODRIGUES FILHO, M. G. **Cardanol e Eugenol Modificados – Uso Como Antioxidantes no Controle do Processo Oxidativo do Biodiesel Etílico de Algodão.** Tese de Doutorado. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

ROGEL, E.J. Simulation of Interactions in Asphaltenes Aggregates. **Energy & Fuels.** V. 14, 566-574, 2000.

ROGEL, E.; LEÓN, O.; Y. ESPIDEL, PDVSA-INTEVEP, GONZÁLEZ, Y.; METROPOLITANA, U. Asphaltene Stability in Crude Oils. **SPE Production & Facilities**. V. 16(2), 84-88, 2001.

ROGEL, E.; CARBOGNANI, L. Density Estimation of Asphaltenes Using Molecular Dynamics Simulations. **Energy & Fuels**. V.17, p378, 2006.

ROGEL, E. J.; OVALLES, C.; MOIR, M. Asphaltene Stability in Crude oils and Petroleum materials by Solubility Profile Analyses. **Energy Fuels**, v.24 (8), p.4369 – 4374, 2010.

ROGNER, H. **Energy Resources. In: World Energy Assessment**, Chapter 5, UNDP/UNDESA/WEC, New York, 135-171, 2000.

SABBAH, H.; MORROW, A.L.; POMERANTZ, A.E.; ZARE, R.N. Evidence for Island Structures as the Dominant Architecture os Aspahltenes. **Energy & Fuels**, V. (25), pp. 1597-1604, 2011.

SALADINO, R.; NERI, V.; MINCIONE, E.; MARINI, S.; COLETTA, M.; FIORUCCI, C.; FILIPPONE, P. A new and efficient synthesis of *ortho*- and *para*-benzoquinones of cardanol derivatives by the catalytic system $MeReO_3$–H_2O_2. Journal of the Chemical Society**, Perkin Transactions 1,** 581- 586, 2000.

SANTOS, L. **Utilização dos lipídeos fenólicos não-isoprenóides de *Anacardium occidentale* como precursores de substâncias bioativas**. Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2005.

SANTOS, P.C. **Desafios para a Implantação de uma Refinaria Petroquímica no Brasil.** Projeto de Final de Curso da Universidade Federal do Rio de Janeiro/ Escola de Química, Rio de Janeiro, 2006.

SANTOS, A.R.; SILVA, R.J. Comparação entre o processamento de petróleos convencionais e não convencionais e os impactos causados no segmento de refino. **Revista Ceciliana**, ISSN 1517-6363, Nº. 30, pp. 85-104, 2008.

SATO, S.; TAKANOHASHI, T.; TANAKA, R. Structural Analysis of a Fused Aromatic Ring System by the Combination of 13C-NMR and DEPT Techniques. 222nd ACS National Meeting, **Fuel Chemistry Division Preprints**, v.46 (2), 353-354, 2005.

SCHABRON, J. F.; R., JOSEPH, F. JR. On-column precipitation and re-dissolution of asphaltenes in petroleum residua. **Fuel,** v. 87, 165–176, 2008.

SEKI, H.; KUMATA, F. Structural Change of Petroleum Asphaltenes and Resins by Hydrodemetallization. **Energy & Fuels**. V.14, p 980, 2000.

SEIDL, P.R.; SILVA, F.B.; GUIMARÃES, M.J.O.C.; COSTA, M.P.M.; NASSER, S. Selective extraction of asphaltene from Brazilian heavy oils by solvent blends, **PETROPHASE**, 2010.

SEREDA, L; LOPES, L; NUNES, R.C.R; VISCONTE, L. L. Y. Efect of CNSL resin on the crystallinity of polypropylene in PP/NBR mixtures. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, Volume 40, Issue 3, 2001.

SHARMA, A.; GROENZIN, H.; TOMITA, A.; MULLINS, O. C. Probing Order in Asphaltenes and Aromatic Ring Systems by HRTEM. Energy & Fuels, 16, 490-496, 2002.

SHEU, E. MULLINS, O. Asphaltenes, fundamentals and applications. **Plenum Press**. New York / London, 1995.

SHEU, E.Y. Petroleum asphaltene properties, characterization and issues. **Energy & Fuels**, 16, 74 – 82, 2002.

SHIROKOFF, J. W.; SIDDIQUI, M. N.; ALI, M. F. Characterization of the Structure of Saudi CrudenAsphaltenes by X-Ray Diffraction. Energy & Fuels, 11, 561-565, 1997.

SHKALIKOV, N.V.; VASIL'EV, S. G.; SKIRDA, V. D. Peculiarities of Asphaltene Precipitation in *n*_Alkane–Oil Systems**. Colloid Journal**,Vol. 72 (1), pp. 133–140, 2010.

SEIDL, P. R. ; CHISMAN, E. C. A. N. ; CARVALHO, C. C. V. ; LEAL, K. Z. ; MENEZES, S. M. C. NMR analysis of asphaltenes separated from vacuum residues by selected solvents. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 25 (3), p. 349-353, 2004.

SEIDL, P.R.; SILVA, F.B.; GUIMARÃES, M.J.O.C.; COSTA, M.P.M.; NASSER, S. Selective extraction of asphaltene from Brazilian heavy oils by solvente blends, Abstract P2-43, **Petrophase**, 2010.

SEIDL, P. R.; SILVA, F. B.; GUIMARAES, MARIA JOSÉ O. C. ; LEAL, K. Z. . Analysis of Asphaltenes Extracted from a Heavy Brazilian Crude Oil by Solvent Mixtures. **Petrophase**, v. 1. p. 63-64, 2011.

SILVA, S. M. C. **Estudo Experimental do Tamanho de Asfaltenos Dispersos em Meios Solventes e Petróleo**. Tese de Doutorado em Ciências – Universidade Federal do Rio de Janeiro/Escola de Química, Rio de Janeiro, 2003.

SILVA, R.C. **A geração de estruturas de asfaltenos de resíduos de vácuo a partir de dados analíticos.** Tese de Doutorado da Universidade Federal do Rio de Janeiro – Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.

SILVA, F. B., SILVA, F.C., GUIMARÃES, M.J.O.C., SEIDL. Deposição, Remoção e Inibição de Asfaltenos: Estudo de Prospecção Tecnológica. **Rio Oil & Gas Expo and Conference**, Rio de Janeiro, 2010.

SILVA, F. B.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; SEIDL, P. R.; LEAL, K. Z. Extração seletiva de constituintes de petróleos pesados brasileiros. **Petro & Química**, v. 327, p. 64-66, 2010.

SILVA, F. B.; FIORIO, P.G.P.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; SEIDL, P. R.; LEAL, K. Z. Comparative Study of Brazilian Heavy Oil By Proton Nuclear Magnetic Resonance, 13th Nuclear Magnetic resonance Users Meetins – **AUREMN**, 2011.

SILVA, F. B.; FIORIO, P.G.P.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; SEIDL, P. R. Análise de Asfaltenos Oriundos de Petróleos Não-Convencionais. **Rio Oil & Gas**, 2012.

SILVEIRA, C. P., SEIDL, P. R, SILVA, F.B., RODRIGUES, F. H. S., TASIC L., MENEZES, S.M.C., GUIMARÃES, M.J.O.C. *Application of NMR Analysis to the study of Asphaltenes.* 13 th Nuclear Magnetic Resonance Users Meeting – **AUREMN**, 2011.

SILVEIRA, C. P., SEIDL, P. R, TASIC L., SILVA, F.B.; GUIMARÃES, M.J.O.C. NMR analysis of asphaltenes extracted from field deposits. 18th **ISMAR** 2013/14th NMR Users Meeting, pp.98, Rio de Janeiro, 2013.
SIROTA, E. B. Physical structure of asphaltenes. **Energy & Fuels**. V. 19, p. 1290-1296, 2005.

SISKIN, M.; KELEMEN, S. R.; EPPIG, C. P.; BROWN, L. D.; AFEWORKI, M. Asphaltene Molecular Structure and Chemical Influences on the Morphology of Coke Produced in Delayed Coking. **Energy & Fuels**, v.20 (3), 1227-1234, 2006.

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

SKOOG, D.A.; HOOLER, F.G.; NIEMAN, T.A. **Princípios de Análise Instrumental**. Bookman, 5ª edição, Porto Alegre, 2002.

SOUSA, M. A.; SALES, F. A. M. Estudy of Antioxidant Properties of 5 – n – Pentadecyl – 2 – tert – Amyphenol. **Energy & Fuels**, 23, 2517, 2009.

Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. Disponível em: http://sdbs.riodb.aist.go.jp. Acesso em setembro de 2013.

SPEIGHT, J.G. The Chemist and Technology of Petroleum. **Marcel-Dekker**, New York, 1980.

SPEIGHT, J.G.; WERNICK, D.L.; GOULD, K.A.; OVERFIELD, R.E.; RAO, B.M.L.; SAVAGE, D.W. Molecular Weight and Association of Asphaltenes: A critical review. **Oil & Gas Science and Technology - Revue de L'Institut Français du Pétrole**. V 40, n° 1, p. 51-61, 1985.

SPEIGHT, J.G. Developments in Petroleum Science, In: Asphaltenes and Asphalts, Yen, T. F.; Chilingarian, G. V. (Editores), **Elsevier**, Amsterdam, Cap. 2, p 40, 1994.

SPEIGHT, J. G.; ANDERSEN, S. I., Thermodynamic Models for Asphaltene Solubility and Precipitation. **Journal of Petroleum Science and Engineering.** V. 22, 53-66, 1999.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of petroleum analysis**. John Wiley and Sons: New York; pp 343-368, 2001.

SPEIGHT, J.G. The Chemistry and Technology of Petroleum. **Chemical Industries CRC Press.** 4ª edição, p. 984, 2006**.**

SPIECKER, M. P.; KEITH, L.; GAWRYS, P. K.; KILPATRICK. Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions. **Journal of Colloid and Interface Science**. V. 267, n° 1, p. 178-193, 2003.

STORM, D. A.; DECANIO, S. J.; DETAR, M. M.; NERO, V. P. Upper bound on number average molecular weight of asphaltenes. **Fuel**. V. 69, n. 6, p. 735-738, 1990.

STORM, D. A., SHEU, E. Y., DETAR, M. M., BARRESI, R. J. A comparison of the macrostructure of ratawi asphaltenes in toluene and vacuum residue. **Energy & Fuels**, v. 8, p. 567-569, 1994.

STRAUSZ, O.P. Special Section on Asphaltenes. **Energy Fuels**, v.13 (2), 205-541, 1999.

STUART, B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, Ltd. 2004.

SULLIVAN, A.P.; KILPATRICK, P.K. The effects of inorganic solid particles on water and crude oil emulsion stability. **Industrial. Engineering. Chemistry Research**. V. 41 (14), 3389 – 3404, 2002.

SZKLO, A.S. **Fundamentos do Refino do Petróleo**. Editora Interciência. Rio de Janeiro - RJ, PETROBRAS, 2005.

TANAKA, R.; SATO, S.; TAKANOHASHI, J.E; WINANS, R.E. Analysis of the Molecular Weight Distribution of Petroleum Asphaltenes Using Laser Desorption-Mass Spectrometry. **Energy Fuels**, 18 (5), 1405-1413, 2004.

THOMAS, J.E. (ORGANIZADOR). **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Editora Interciência. Rio de Janeiro - RJ, PETROBRAS, 2001.

THOMPSON, M. CHNS Elemental Analysers. AMC Technical Briefs. **The Royal Society of Chemistry**, 2008.

TREJO, F.; ANCHEYTA, J. Characterization of Asphaltene Fractions from hidrotreated Maya Crude Oil. Ind. **Eng. Chem. Res**., 46, 7571-7579, 2007.

TREJO, F. ANCHEYTA, J.; MORGAN, T. J.; HEROD, A. A.; KANDIYOTI, R. Characterization of asphaltenes from hydrotreated products by SEC, LDMS, MALDI, NMR and XRD. **Energy & Fuels**, 21, 2121-2128, 2007.

TREJO, F.; RANA, M.S.; ANCHEYTA, J. Thermogravimetric determination of coke from asphaltenes, resins and sediments and coking kinetics of heavy crude asphaltenes. **Catalysis Today**, V. 150 (2-3), 272-278, 2010.

TYMAN, J. H. P.; KIONG, L. S. Long-chain phenols. Part 18. Conversion of anacardic acid into urushiol. **Journal of the Chemical Society**, Perkin Transaction 1, 1942-1952, 1981.

TYMAN, J. H. P. **Purification of cardanol**. U.S. Patent application 2152925A, 1985.

VIEIRA, V. C. C.; **Micro-estruturas de filmes de petróleo na interface ar-água: efeitos da irradiação luminosa e de agentes tensoativos sobre as propriedades interfaciais**. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
WANG, J.X., BROWER, K.R., BUCKLEY, J.S. Observation of asphaltene destabilization at elevated temperature and pressure. **SPE Journal.** V.5, n.4, 2000.

WANG, X.; GU, Y. Characterization of Precipitated Asphaltenes and Deasphalted Oils of the Medium Crude Oil-CO_2 and Medium Crude Oil-n-Pentane Systems. **Energy & Fuels**, V(25), pp. 5232 – 5241, 2011.

WERNER, A.; BEHAR, F.; HEMPTINNE, J. C.; BEHAR. Viscosity and phase behaviour of petroleum fluids with high asphaltene contents. **Fluid Phase Equilibria**. V. 147, n° 1- 2, p. 343-356, 1998.

WIEHE, I.A.; KENNEDY, R. The Oil Compatibility Model and Crude Oil Incompatibility. **Energy & Fuels**. V. 14, p. 56-59, 2000.

WONG, G. K.; YEN, T. F. J. An electron spin resonance probe method for the understanding of petroleum asphaltene macrostructure. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, V. 28 (1-2), 55-64, 2000.

YARRANTON, H. W.; ALBOUDWAREJ, H.; JAKHER, R. Investigation of Asphaltene Association with Vapor Pressure Osmometry and Interfacial Tension Measurements. **Industrial Engineering Chemistry Research**. V. 39, p. 2916-2924, 2000.

YARRANTON, H. W. et al. Sensitivity of asphaltenes properties to separation techniques. **Energy & Fuels,** 16, p. 462-469. 2002.

YASAR, M., CERCI, F.E, GULENSOY, H. J. Effect of asphaltenes on pyrolysis kinetics of saturates. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, V.(56), pp. 219-228, 2000.

YASAR, M.; AKMAZ, S.; GURKAYNAK, A. M. Investigation of glass transition temperatures of Turkish asphaltenes. **Fuel,** v.86, p. 1737–1748, 2007.

YEN, T. F., ERDMAN, J. G. Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes and Related Substances by Infrared Analyses. **Am. Chem. Soc.,** Petroleum Chemistry Div**. ,** Preprints, Vol. 7(1) 5-18, 1962.

YEN, A. **Asphaltene Inhibition Chemical and Applications**, Seminário fornecido à escola de Química em 10/01/2009.

YEN, T.F.; MULLINS O.C.; SHEU E.Y. Structures and Dynamics of Asphaltenes. **Plenum Press**. New York. p. 6, 1998.

YEN, A.; YIN, R.; ASOMANING, S. Evaluating Asphaltene Inhibitors: Laboratory Tests and Field Studies. Society of Petroleum Engineers Inc. **SPE** 65376, 2001.

YONG-JUN, L. Microstructure Characterization os Asphaltenes from atmospheric residue before and after Hydroprocessing. **Journal Fuel Chemistry Technology**, v. 40 (9), 1086-1091, 2012.

ZAJAC, G. W.; SETHI, N. K. JOSEPH, J. T. Molecular Imaging of Petroleum Asphaltenes by Scanning Tunneling Microscopy: Verification of Structure from ^{13}C and Proton Nuclear Magnetic Resonance Data. **Scanning Microscopy**, V.8, 463-470, 1994.

ZBIK, M. S., FROST, R. L. PDMS spreading morphological patterns on substrates of different hydrophilicity in air vacuum and water. **Journal of Colloid and Interface Science**, 344, pp. 563–574, 2010.

ZHANG, Y.; TAKANOHASHI, T.; SATO, S.; KONDO, T.; SAITO, I. Dissolution and Dilution of Asphaltenes in Organic Solvents, **Energy & Fuels**. V. 17, p. 101-106, 2003.

ZENG, H.; SONG, Y.Q.; JOHNSON, D.L.; MULLINS, O. C. Critical Nanoaggregate concentration of Asphaltenes by Direct-Curreent (DC) Electrical Conductivity. **Energy & Fuels**, V.(23), pp. 1201-1208, 2009.

ANEXOS

ANÁLISE DO TEOR DE ASFALTENOS OBTIDOS PELAS DIFERENTES TÉCNICAS

A Tabela A.1 apresenta os teores de asfaltenos extraídos pelo Método EQ/NPx e a Tabela A.2 mostra os resultados obtidos pelo Método IP-143.

Tabela A.1. Percentual de constituintes extraídos pelo Método EQ/NPx

Amostras	Solventes	Percentual de Asfaltenos (%)
RV-A	EQ/NP_1	12,5 (± 0,9)
	EQ/NP_2	5,4 (± 0,5)
RV-B	EQ/NP_1	7,0 (± 0,8)
	EQ/NP_2	1,8 (± 0,2)
P-C	EQ/NP_1	5,2 (± 0,4)
	EQ/NP_2	1,9 (± 0,2)

* δ = Parâmetro de solubilidade determinado por: $\delta_{blenda} = \delta_A \phi_A + \delta_B \phi_B$
(ϕ = fração de volume do solvente).

Tabela A.2. Percentual de constituintes extraídos pelo Método padrão IP-143

Amostras	Percentual de Asfaltenos (%)
RV-A	11,9 (±0,4)
RV-B	9,3 (±0,5)
P-C	9,7 (±1,6)

ANÁLISE DE RMN DE ^{1}H PARA AMOSTRAS DE ASFALTENOS OBTIDOS PELAS DIFERENTES TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO

Os dados referentes a análise de RMN de ^{1}H dos asfaltenos estão na Tabela A.3.

Tabela A.3: Resultados da análise de RMN de ^{1}H das frações extraídas

Tipos de Hidrogênio	**Porcentagem***		**Porcentagem***		**Porcentagem***		**Porcentagem* (%) IP - 143**		
	(%) RV-A		**(%) RV-B**		**(%) P-C**				
	EQ/NP$_1$	**EQ/NP$_2$**	**EQ/NP$_1$**	**EQ/NP$_2$**	**EQ/NP$_1$**	**EQ/NP$_2$**	**RV-A**	**RV-B**	**P-C**
H aromático	21,9	30,7	22,9	22,5	21,4	19,0	27,8	24,6	19,0
Hα	**17,6**	**17,2**	**17,4**	**20,7**	**15,7**	**16,5**	**20,3**	**22,7**	**14,1**
Hβ	**31,0**	**38,0**	**28,7**	**29,4**	**27,5**	**26,1**	**33,1**	**34,2**	**23,1**
Hγ	**29,5**	**14,1**	**31,0**	**27,4**	**35,4**	**38,4**	**18,8**	**18,6**	**43,8**
Total saturado	78,1	69,3	77,1	77,5	78,6	81,0	72,2	75,4	81,0

**Equivalente à normalização da área do pico.*

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG) DAS AMOSTRAS DE ASFALTENOS

Os gráficos da Análise Termogravimétrica realizada para as amostras RV-B e IP-C pelas diferentes técnicas de extração estão nas Figuras A1- A6.

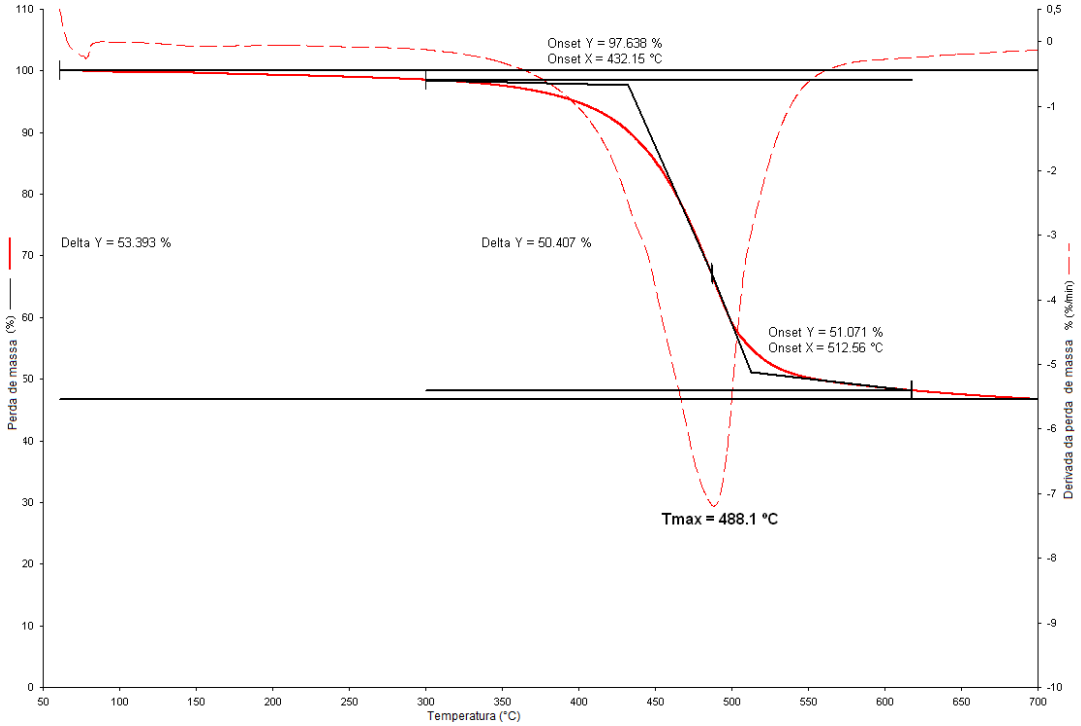


Figura A.1: Curvas termogravimétricas dos asfaltenos de RV-B / IP-143.

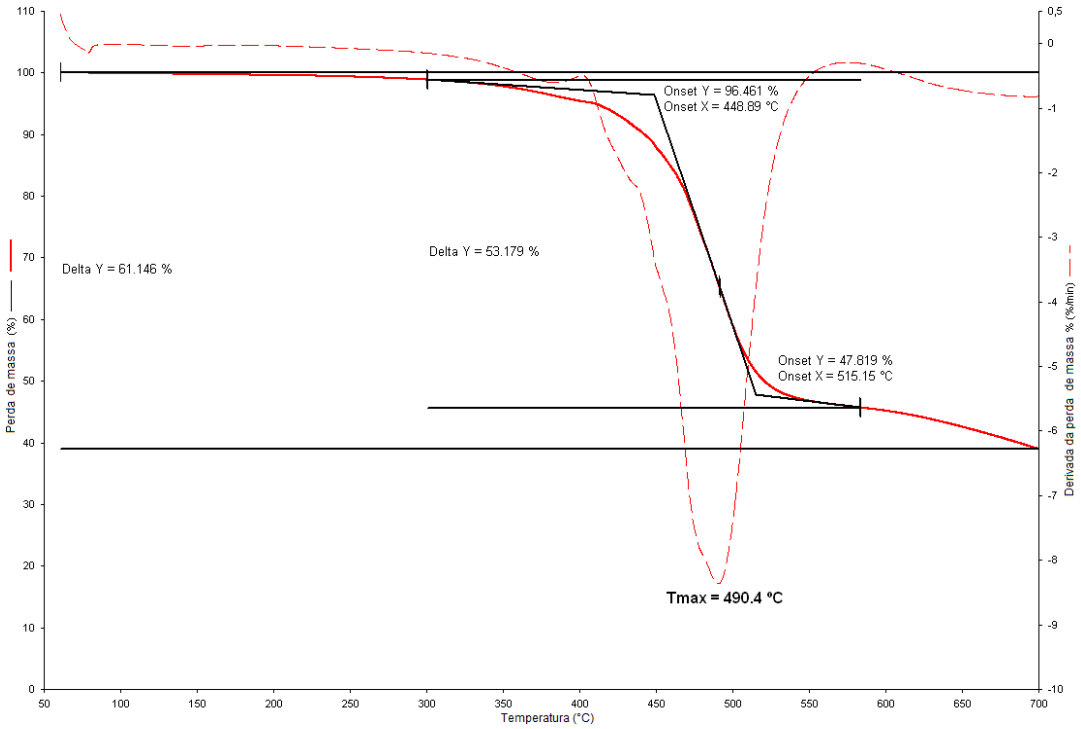


Figura A.2: Curvas termogravimétricas dos asfaltenos de RV-B / NP_1

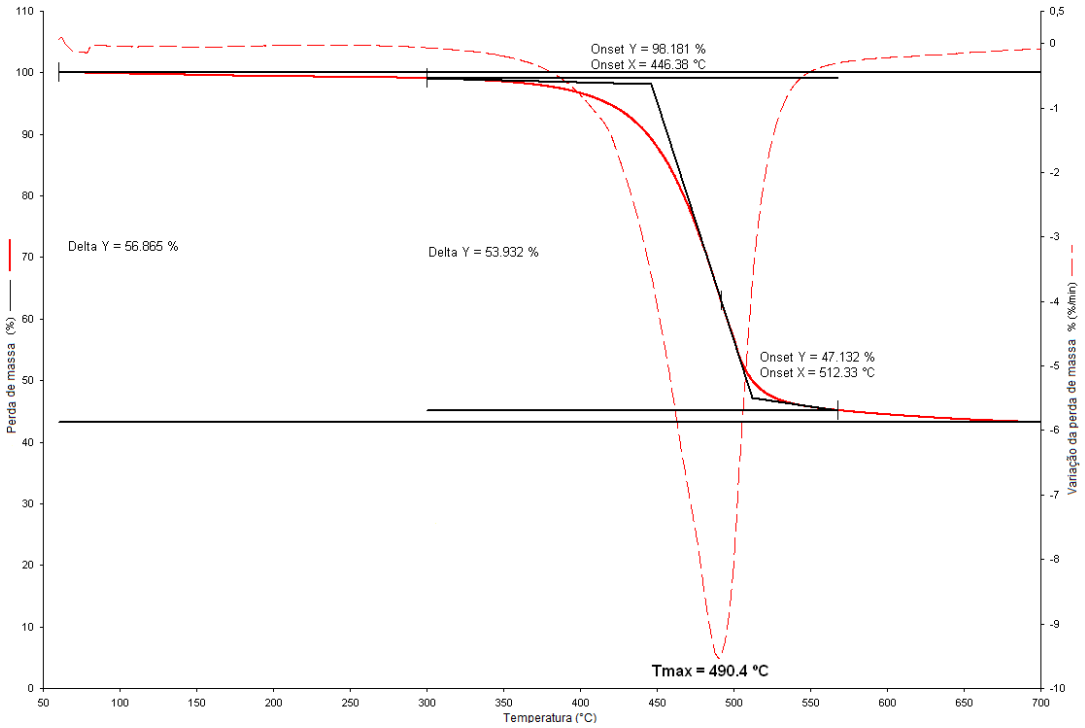


Figura A3: Curvas termogravimétricas dos asfaltenos de RV-B / NP_2

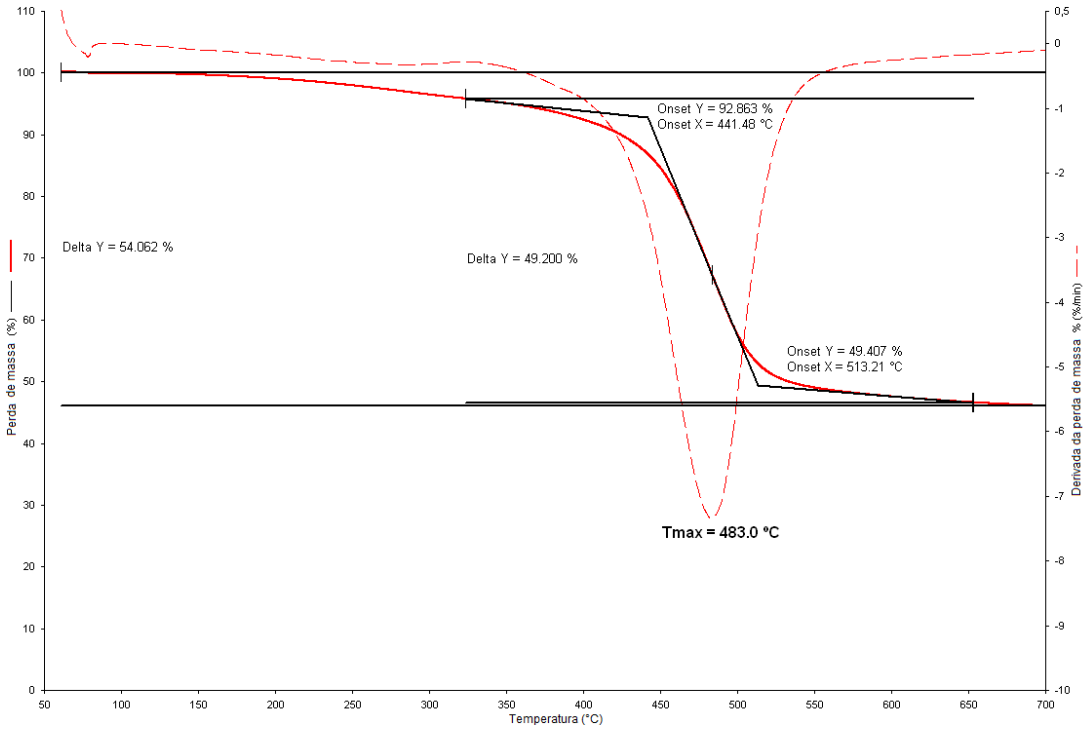


Figura A.4: Curvas termogravimétricas dos asfaltenos de P-C / IP-143

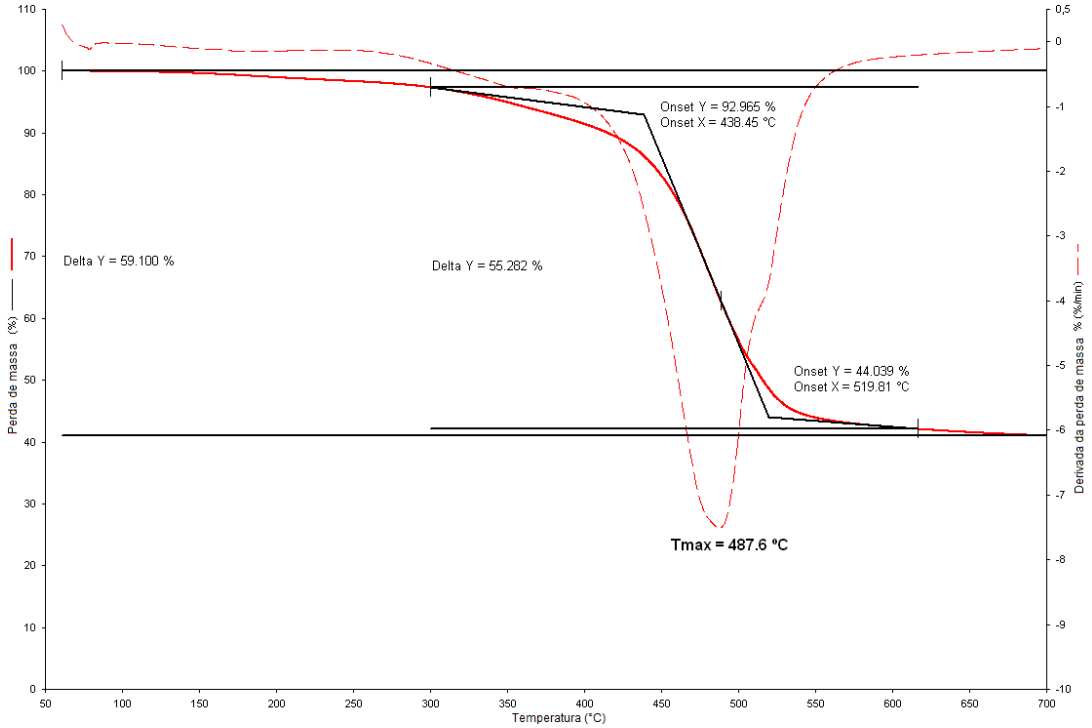


Figura A.5: Curvas termogravimétricas dos asfaltenos de P- C / NP_1

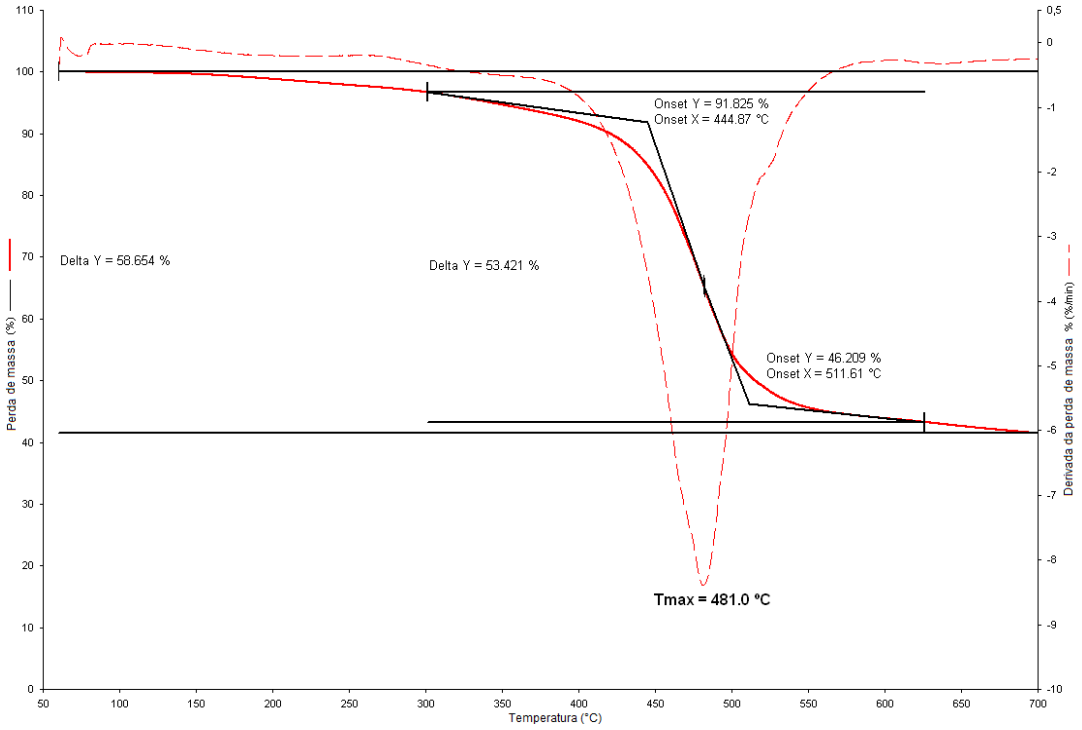


Figura A.6: Curvas termogravimétricas dos asfaltenos de P-C / NP_2

RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (RMN de ^{1}H) PARA RESINAS FENÓLICAS

As Figuras A.7 e A.8 apresentam os espectros de RMN de ^{1}H referentes às demais resinas sintetizadas neste trabalho.

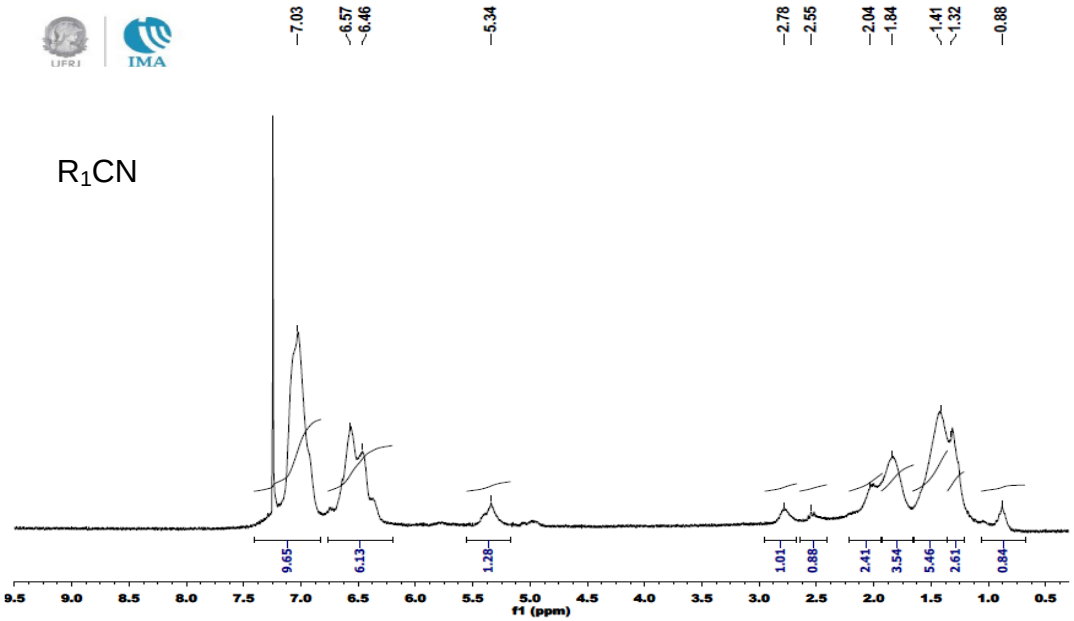


Figura A.7: Espectro de RMN de ^{1}H (300 MHz, $CDCL_3$) para R_1CN

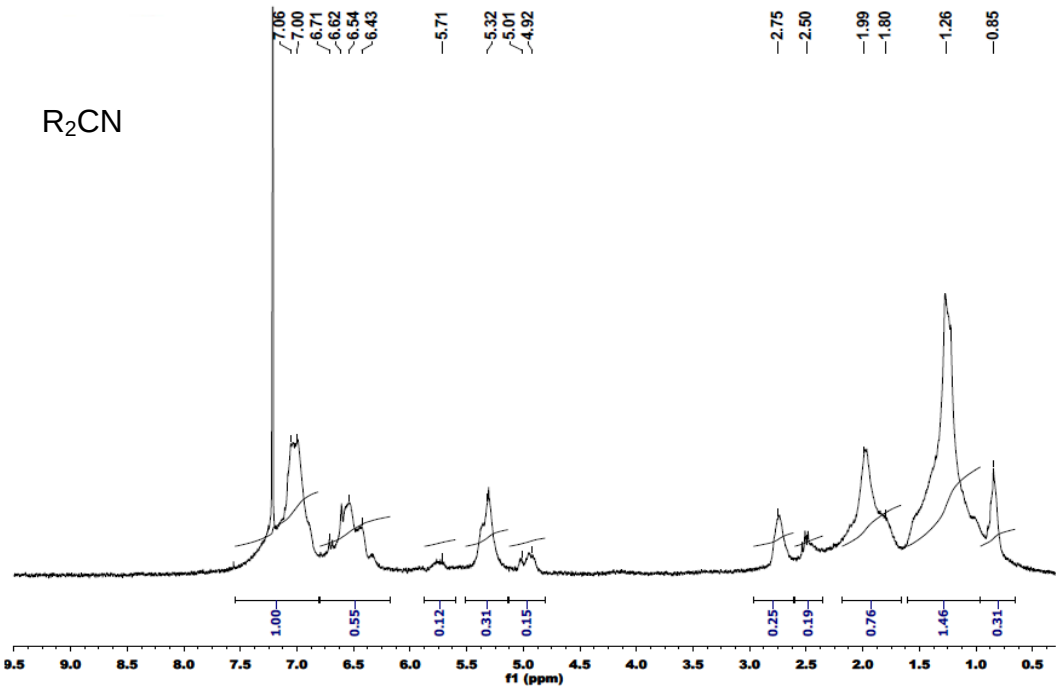


Figura A.8: Espectro de RMN de ^{1}H (300 MHz, $CDCL_3$) para R_2CN.