



Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA

Influência do Parâmetro de Solubilidade Sobre a Estabilidade de Asfaltenos no Petróleo

Maria do Socorro Evangelista Garreto

Tese em Ciência e Tecnologia de Polímeros, submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros, sob orientação da Professora Elizabete Fernandes Lucas e co-orientação da Professora Claudia Regina Elias Mansur.

Rio de Janeiro
2011

MARIA DO SOCORRO EVANGELISTA GARRETO

**INFLUÊNCIA DO PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE DE ASFALTENOS NO
PETRÓLEO**

Tese apresentada à Universidade Federal do Rio de Janeiro - Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (DSc), em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Orientadora: Prof. Dr^a. Elizabete Fernandes Lucas
Co-orientadora: Claudia Regina Elias Mansur

Rio de Janeiro
2011

Garreto, Maria do Socorro Evangelista.

Influência do parâmetro de solubilidade de asfaltenos no Petróleo / Maria do Socorro Evangelista Garreto. – Rio de Janeiro, 2011.

xxiii 259f.: il.; 30 cm.

Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) - Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2011.

Orientador: Elizabete Fernandes Lucas.

Co-orientador: Claudia Elias Regina Mansur

1. Parâmetro de solubilidade. 2. Petróleo. 3. Asfaltenos. 4. Início de precipitação. 5. Deposição orgânica. 6. microcalorimetria I. Lucas, Elizabete Fernandes (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano. III. Título.

Tese de Doutorado:

Influência do Parâmetro de Solubilidade Sobre a Estabilidade de Asfaltenos no Petróleo

Autor: Maria do Socorro Evangelista Garreto

Orientador: Elizabete Fernandes Lucas

Co-orientador: Claudia Regina Elias Mansur

Data da defesa: 28/02/2011

Aprovada por:

Professora Elizabete Fernandes Lucas
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ
Orientadora/Presidente da Banca Examinadora

Professora Claudia Regina Elias Mansur
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ
Co-orientadora

Professor Paulo Henrique de Souza Picciani
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

Professor Ricardo Cunha Michel
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

Professora Elizabeth Roditi Lachter
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Professor Antonio Carlos da Silva Ramos
Universidade Federal de Pelotas

Rio de Janeiro
2011

Esta tese de Doutorado foi desenvolvida nos Laboratórios do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio Janeiro, com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e do Conselho Nacional de Pesquisas (CNPq).

Dedico este trabalho, assim como todos que já foram e serão realizados por mim, à minha FAMÍLIA que é tudo de mais especial que tenho. Sem eles eu não teria alcançado tal capacidade para concretizar mais este sonho. A eles dedico tudo que sou e o que faço.

AGRADECIMENTOS

A DEUS, Autor da minha vida, que, mesmo não merecendo, me deu a oportunidade de iniciar este curso e forças para concluí-lo. Porque, Dele, por Ele e para Ele são todas as coisas, inclusive minha vida. À minha família, pais e irmãos, pela felicidade de tê-los comigo mesmo quando estão longe; pelo amor a mim dedicado, por tudo. Sem eles não alcançaria tanto quanto alcancei

A Prof. Dr^a. Elizabete F. Lucas pela paciência dedicada a mim nos momentos de fraqueza. Pelo apoio indispensável ao longo do desenvolvimento desta tese e comprometimento mantido nas etapas finais de concretização do meu sonho. A professora Claudia Elias pela grandiosa colaboração científica, cedida por meio das análises realizadas por sua equipe, que contribuiu para melhor qualidade da Tese.

Ao meu amigo Dr. Yure Gomes pela amizade, companheirismo e compreensão dedicados. Pelo apoio indispensável nos momentos difíceis que enfrentei ao longo desses quatro anos de trabalho. Pela força e sábias palavras de incentivo e apoio quando, por momentos, pensei em desistir de alcançar meu sonho. E, ao meu amigo Rodrigo por todas as vezes que pronunciou a frase “Parabéns minha “paixão”, estou orgulhoso de você!” meus sinceros agradecimentos. Obrigada meus amigos!

Ao senhor Wilson, da equipe de segurança do IMA, por ter me abençoado a cada manhã dos dias de trabalho. Bênçãos que me levavam a momentos de reflexão e me encheram de esperança ao longo de cada dia.

Às amigas Alcione Rodrigues e Larissa Baruque que me acolheram em seu lar no período essencial para início e finalização desta Tese. Às Raquel Santos e Janaína Barbosa pela parceria na realização das análises por microcalorimetria e amizade ao longo do convívio dentro e fora do laboratório. Aos amigos do laboratório LMCP, em especial, Mônica, Hélida, Roberta, Juliana, Nataly, Fernando que contribuíram durante muito tempo e participaram desses inesquecíveis momentos de alegria.

Ao CNPq/-UFRJ pelo apoio financeiro durante o curso de pós-graduação. À Universidade Federal do Rio de Janeiro, em especial ao Instituto de Macromoléculas e ao Laboratório de Moléculas e Colóides do Petróleo

A todos os professores do Instituto de Macromoléculas, que muito contribuíram para aquisição de conhecimento que me levaram ao desenvolvimento e crescimento pessoal e profissional. Muito obrigada a todos!

A natureza da vida é mudar, O objetivo é crescer. O segredo é ousar. O desafio é superar. A aventura é aprender; Só quem se arrisca a ir longe demais descobre o quão longe se pode ir.

William Arthur e T.S. Eliot

Resumo da Tese apresentada ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.) em Ciência e Tecnologia de Polímeros

INFLUÊNCIA DO PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE SOBRE A ESTABILIDADE DE ASFALTENOS NO PETRÓLEO

Maria do Socorro Evangelista Garreto

Orientadoras: Elizabete Fernandes Lucas

Claudia Regina Elias Mansur

RESUMO

A presença de depósitos de asfaltenos nos reservatórios, linhas de escoamento, equipamentos de refino e tanques de estocagem tem gerado impactos negativos à produção de petróleo. A deposição de asfaltenos pode ser induzida pela variação de pressão, temperatura, composição do petróleo e misturas de diferentes correntes produzidas. A predição do potencial de deposição dos asfaltenos sob diferentes condições é de grande relevância para se evitar a queda da produção. O objetivo principal desta Tese é avaliar a influência do parâmetro de solubilidade (δ) do meio sobre o comportamento de fases dos asfaltenos no petróleo. Para tanto, o petróleo é visualizado como um sistema de asfaltenos dispersos em uma fase constituída dos demais componentes, a qual é denominada nesta Tese como meio petróleo que dispersa os asfaltenos – MPDA. Nesta Tese foram realizados ensaios de precipitação de: asfaltenos no petróleo; asfaltenos no petróleo diluído com solventes-modelo; e sistemas-modelo constituídos de asfaltenos, extraídos do petróleo, e dispersos em solventes-modelo. Diversos solventes-modelo apresentando parâmetros de solubilidade distintos foram utilizados. Os resultados mostraram que a adição de solvente ao petróleo afeta o comportamento de fases dos asfaltenos, a menos que seja adicionado um sistema-solvente de parâmetro de solubilidade igual ao do MPDA. Nesta Tese, foi estabelecida uma metodologia para determinação do δ do MPDA. O uso de solvente-modelo com δ igual ao MPDA somente reproduziria o mesmo comportamento do petróleo se a este solvente fossem adicionados asfaltenos extraídos do petróleo com n-alcenos do tipo “C₀-C₁”, isto é, as chamadas resinas também deveriam estar presentes no sistema-modelo. Além disso, também foi estabelecida uma metodologia de determinação de δ de frações de asfaltenos e de petróleo por microcalorimetria.

Palavras-chave: parâmetro de solubilidade. petróleo. asfaltenos. início de precipitação. deposição orgânica. microcalorimetria.

Abstract of Thesis submitted to the Institutp de Macromoléculas Professora Eloisa Mano of Universidade Federal do Rio de Janeiro as partial fulfillment for the degree of Doctor in Science (D.Sc.), in Science and Technology of Polymers.

INFLUENCE OF SOLUBILITY PARAMETER ON THE STABILITY OF CRUDE OIL ASPHALTENES

Maria do Socorro Evangelista Garreto

Directors: Elizabete Fernabdes Lucas

Claudia Regina Elias Mansur

ABSTRACT

The deposition of asphaltenes in the reservoirs, flow lines, refine equipments and storage tanks has create a negative impact on petroleum production. Such deposition can be induced by pressure, temperature and oil composition changes and also by mixtures of different produced oil flowing. The prediction of asphaltenes deposition potential, under different conditions, is quite important to avoid the production decreasing. The main aim of this Thesis is to evaluate the influence of the solubility parameter (δ) on the phase behavior of the asphaltenes in the crude oil. So, the crude oil is seen as a system of asphaltenes dispersed in a phase constituted by the other crude oil components, which is called in this Thesis as petroleum medium that disperse asphaltenes – PMDA. In this Thesis, it was carried out precipitation tests of: asphaltenes in crude oil; asphaltenes in crude oil diluted with model-solvents; and, model-systems constituted of asphaltenes, extracted from crude oil, and dispersed in model-solvents. Several model-solvents, presenting dissimilar solubility parameter were used. The results showed that the addition of the solvent to the crude oil affects the asphaltenes phase behavior, unless it is added a solvent system presenting a solubility parameter equal to the PMDA. In this Thesis, it was established a methodology to determine δ of the PMDA. By using the model-solvent with δ equal to the PMDA it is possible to reproduce the same crude oil behavior only if it were added to this solvent the asphaltenes extracted from the crude oil by n-alkanes like “C₀-C₁”, that is, the fraction called resins should also be added to the model-system. Besides, it also was established a methodology to determine δ of the asphaltenes fractions and crude oil by microcalorimetry.

Keywords: solubility parameter. crude oil. asphaltenes. precipitation onset. organic deposition. microcalorimetry.

Parte desta Tese foi publicada no seguinte periódico:

Chemistry and chemical technology

Looking for a model solvent to disperse asphaltenes

Autores: Garreto, M.S.E.; Gonzales, Gaspar; Ramos, A.C.S.; Lucas, Elizabete F.;

Natureza:Trabalho Completo; Título do periódico:Chemistry & Chemical Technology;

ISSN:1996-4196; Nome da editora:Lviv Polytechnic National University; Volume:4;

Fascículo:4; Número da página inicial:317; Número da página final:323;

Parte desta Tese foi apresentadas nas seguintes reuniões científicas:

1- 10th Annual International Conference - Petroleum Phase Behavior and Fouling - PETROPHASE2009

Looking for a model solvent to disperse asphaltenes

Autores: Garreto, M.S.E.; Lucas, Elizabete F.;

Natureza:Resumo; Edição / Número:1; Volume:1; Fascículo:1; Série:IBP; Número da

página inicial:523; Cidade do evento:Rio de Janeiro; País:BRASIL; Idioma:Inglês;

Divulgação:Meio digital; Nível:Internacional

2- 31a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Determinação do parâmetro de solubilidade do meio dispersante de asfaltenos em solvente-modelo

Autores: Garreto, M.S.E.; Lucas, Elizabete F.;

Natureza: Resumo; Volume:1; Número da página inicial:1; Número da página final:1;

Nome do evento;; Cidade do evento:Águas de Lindóia; País:BRASIL;

Idioma:Português; Divulgação:Impresso; Nível:Nacional

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 -Modelo de moléculas de asfalto (a) e de resina (b) (MURGICH et al., (1996))..... | 6 |
| Figura 2 - Relação entre a precipitação dos asfaltenos e o comprimento da cadeia do floculante utilizado (Wang, 2000)..... | 7 |
| Figura 3- Relação entre a precipitação dos asfaltenos e o tempo de contato com o floculante utilizado (Wang, 2000)..... | 8 |
| Figura 4- Relação entre a precipitação dos asfaltenos e a razão precipitante /óleo utilizado (Wang, 2000)..... | 8 |
| Figura 5 - Modelo físico do petróleo (WIERE E KENNEDY, 2000a)..... | 13 |
| Figura 6-Esquema do sistema de aquisição de dados de IP e onset por espectroscopia de ultravioleta visível..... | 44 |
| Figura 7 - Esquema da célula de mistura do microcalorímetro MDSCIII..... | 49 |
| Figura 8 -Micrografias do petróleo A puro (a), no início de precipitação com 11mL(b) e depois do início de precipitação com 15mL (c) com aumento de 200X..... | 53 |
| Figura 9 - Curvas de intensidade de absorção de soluções de petróleo / ciclohexano na composição 1:5 geradas em experimentos com método de leitura individual e automático a 850 nm..... | 60 |
| Figura 10 -Curvas de intensidade de absorção do petróleo A diluído em ciclohexano em diferentes proporções, a 850 nm..... | 62 |
| Figura 11 -Curvas de intensidade de absorção determinada a partir da diluição do petróleo A com os diferentes solventes a 850nm..... | 67 |
| Figura 12 -Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano em sistemas contendo petróleo A diluído em solvente-modelo..... | 68 |
| Figura 13 - Curvas de intensidade de absorção em função do comprimento de onda para o petróleo A contendo (a) diferentes quantidades de n-heptano e (b) o volume de n-heptano aproximado necessário para induzir a precipitação dos asfaltenos..... | 79 |
| Figura 14 -Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano do petróleo A puro, a 1600nm..... | 82 |
| Figura 15 - Curvas de intensidade de absorção do petróleo A diluído em ciclo-hexano em diferentes proporções a 1600nm..... | 83 |
| Figura 16 - Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano em sistemas contendo petróleo A diluído em tolueno e solvente-modelo na proporção de 1:1g de petróleo:mL de solvente..... | 89 |
| Figura 17 - Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano em sistemas contendo petróleo A diluído em tolueno e solvente-modelo na proporção de 1:3 g de petróleo:mL de solvente..... | 89 |

| | |
|---|-----|
| <i>Figura 18 - Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano em sistemas contendo petróleo A diluído em tolueno e solvente-modelo na proporção de 1:5 g de petróleo:mL de solvente.....</i> | 90 |
| <i>Figura 19 - Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano em sistemas contendo petróleo A diluído em tolueno e solvente-modelo na proporção de 1:7g de petróleo:mL de solvente.....</i> | 90 |
| <i>Figura 20 - Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano em sistemas contendo asfaltenos C5I dispersos em solventes-modelo.....</i> | 102 |
| <i>Figura 21 - Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano em sistemas contendo asfaltenos C7I dispersos em solventes-modelo.....</i> | 103 |
| <i>Figura 22 - Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano em sistemas contendo asfaltenos C5I diluídos em solvente-modelo.....</i> | 110 |
| <i>Figura 23 - Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano em sistemas contendo asfaltenos C5I dispersos em solventes-modelo.....</i> | 114 |
| <i>Figura 24 - Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano em sistemas contendo asfaltenos C7I dipersos em solventes -modelo.....</i> | 114 |
| <i>Figura 25 - Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano em sistemas contendo mistura de asfaltenos C5I+C7I dipersos em solventes-modelo.....</i> | 115 |
| <i>Figura 26 - Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano em sistemas contendo mistura de asfaltenos C6I, C8I e C10I dispersos em DTC (10 65 25).....</i> | 121 |
| <i>Figura 27 - Curvas de nº de carbono da cadeia do floculante versus início de precipitação dos asfaltenos em sistemas contendo asfaltenos C5I, C6I, C7I, C8I e C10I diluídos em DTC (10 65 25).....</i> | 125 |
| <i>Figura 28 - Micrografias do petróleo B puro (a), no início de precipitação com 13,2mL (b) e depois do início de precipitação com 13,6mL (c), com aumento de 200X.....</i> | 128 |
| <i>Figura 29 - Curvas de intensidade de absorção determinada a partir da diluição do petróleo B com os diferentes solventes a 850nm.....</i> | 129 |
| <i>Figura 30- Curvas de intensidade de absorção em função do comprimento de onda para o petróleo A contendo (a) diferentes quantidades de n-heptano e (b) o volume de n-heptano aproximado necessário para induzir a precipitação dos asfaltenos.....</i> | 131 |
| <i>Figura 31 -Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano do Petróleo B puro a 1600nm.....</i> | 133 |
| <i>Figura 32 - Curvas de intensidade de absorção do petróleo B diluído em ciclo-hexano em diferentes proporções a 1600nm.....</i> | 135 |
| <i>Figura 33 - Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano em sistemas contendo petróleo B diluído em tolueno e solventes-modelo na proporção de 1:1 g de petróleo:mL de solvente.....</i> | 139 |

| | |
|---|-----|
| <i>Figura 34- Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano em sistemas contendo petróleo B diluído em tolueno e solventes-modelo DTCDi na proporção de 1g:1mL de petróleo:mL de solvente.....</i> | 140 |
| <i>Figura 35- Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano em sistemas contendo petróleo B diluído em tolueno e solventes-modelo DTC na proporção de 1:5 g de petróleo:mL de solvente.....</i> | 140 |
| <i>Figura 36- Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano em sistemas contendo petróleo B diluído em tolueno e solventes-modelo DTCDi, CTC e ETC na proporção de 1:5 de petróleo:mL de solvente.....</i> | 141 |
| <i>Figura 37 - Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano em sistemas contendo asfaltenos C5I e C7I diluídos em soluções-modelo.....</i> | 150 |
| <i>Figura 38 - Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano em sistemas contendo asfaltenos em DTCDi(58 42%).....</i> | 152 |
| <i>Figura 39 - Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano em sistemas contendo asfaltenos em DTCDi(54 46%).....</i> | 153 |
| <i>Figura 40 - Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano diluídos nos sistemas contendo asfaltenos C5I diluídos em solvente-modelo.....</i> | 158 |
| <i>Figura 41 - Curvas de nº de carbono da cadeia do floculante versus início de precipitação dos asfaltenos em sistemas contendo asfaltenos C5I, C7I, C8I e C10 dispersos em DTCDi(58 42%).....</i> | 163 |
| <i>Figura 42 - Curvas de nº de carbono da cadeia do floculante versus início de precipitação dos asfaltenos em sistemas contendo asfaltenos C5I, C7I, C8I e C10I dispersos em DTCDi(54 46%).....</i> | 164 |
| <i>Figura 43 - Intensidade de absorção versus tempo de agitação de soluções de petróleo/hextol 50% e asfaltenos C5I dispersos em tolueno puro a 850nm....</i> | 167 |
| <i>Figura 44 - Intensidade de absorção versus parâmetro de solubilidade do solvente adicionado ao petróleo, fração de asfaltenos C5I e fração de asfaltenos C7I, a 850nm.....</i> | 170 |
| <i>Figura 45 - Gráfico de variação da entalpia de solubilização em função do parâmetro de solubilidade do solvente adicionado à amostra de petróleo A.....</i> | 173 |
| <i>Figura 46 - Gráfico de variação da entalpia de solubilização em função do parâmetro de solubilidade do solvente adicionado à amostra de asfaleno-C7I proveniente do Petróleo A.....</i> | 174 |
| <i>Figura 47 - Gráfico de variação da entalpia de solubilização em função do parâmetro de solubilidade do solvente adicionado à amostra de asfaleno-C7I proveniente do Petróleo B.....</i> | 174 |
| <i>Figura 48 - Gráfico de variação da entalpia de solubilização em função do parâmetro de solubilidade do solvente adicionado à amostra de asfaltenos-C5I proveniente do petróleo A</i> | 175 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| <i>Tabela 1: Separação do petróleo de acordo com o faixa de ebulição dos compostos....</i> | 5 |
| <i>Tabela 2: Constituição elementar do petróleo típico (THOMAS, 2001).....</i> | 5 |
| <i>Tabela 3: Métodos padrões para precipitação dos asfaltenos.....</i> | 30 |
| <i>Tabela 4: Características químicas dos asfaltenos.....</i> | 51 |
| <i>Tabela 5: Resultado aproximado dos valores de parâmetro de solubilidade do meio de dispersão (ciclohexano + n-heptano) no ponto de precipitação dos asfaltenos. O erro da medida de IP é igual a $\pm 0,2$.....</i> | 63 |
| <i>Tabela 6: Valores de início de precipitação de asfaltenos no petróleo A diluídos em diferentes sistemas solventes e floculados com n-heptano, determinados por UV-Vis e microscopia óptica e valores dos parâmetros de solubilidade de Hildebrand e Hansen dos sistemas solvente.....</i> | 69 |
| <i>Tabela 7: Valores de parâmetro de solubilidade da mistura de solventes que precipita os asfaltenos, considerando-se a fração volumétrica e parâmetro de solubilidade dos componentes da mistura.....</i> | 71 |
| <i>Tabela 8: Valores de onset para asfaltenos C5I e C7I em diferentes sistemas solventes, determinados por UV-VIS e MO e parâmetros de solubilidade de Hildebrand e Hansen dos sistemas solventes.....</i> | 73 |
| <i>Tabela 9: Valores de parâmetro de solubilidade da mistura de solventes que precipita os asfaltenos do tipo C5I, considerando-se a fração volumétrica e parâmetro de solubilidade dos componentes da mistura.....</i> | 75 |
| <i>Tabela 10: Valores de parâmetro de solubilidade da mistura de solventes que precipita os asfaltenos do tipo C7I, considerando-se a fração volumétrica e parâmetro de solubilidade dos componentes da mistura.....</i> | 76 |
| <i>Tabela 11: Volume, densidade e massa do ciclohexano e volumes de heptano utilizado na análise e no ponto de precipitação dos asfaltenos determinados nas análises por UV-Vis e NIR.....</i> | 84 |
| <i>Tabela 12: Resultado aproximado dos valores de parâmetro de solubilidade do meio de dispersão no ponto de precipitação dos asfaltenos baseados na Equação 5.....</i> | 85 |
| <i>Tabela 13: Valores aproximados de parâmetro de solubilidade do meio de dispersão no ponto de precipitação dos asfaltenos, calculados a partir de resultados obtidos por MO e NIR.....</i> | 86 |
| <i>Tabela 14: Solventes-modelo e respectivos parâmetros de solubilidade de Hildebrand e Hansen e densidades.....</i> | 87 |
| <i>Tabela 15: Valores de início de precipitação dos asfaltenos em, diferentes soluções-modelo, corrigidos pela densidade, determinados por NIR.....</i> | 92 |
| <i>Tabela 16: Valores de início de precipitação dos asfaltenos dissolvidos em diferentes sistemas-modelo, determinados por NIR e respectivos parâmetros de solubilidade de Hildebrand e Hansen.....</i> | 94 |

| | |
|---|-----|
| <i>Tabela 17: Valores de fração volumétrica e parâmetro de solubilidade da mistura no ponto de início de precipitação em diferentes sistemas solventes, determinados por NIR.....</i> | 97 |
| <i>Tabela 18: Valores de fração volumétrica e parâmetro de solubilidade da mistura no ponto de início de precipitação em diferentes sistemas solventes, determinados por NIR.....</i> | 98 |
| <i>Tabela 19: Valores e variação de parâmetro de solubilidade do meio solvente dispersante de asfaltenos (□MSDA) no início de precipitação dos asfaltenos em diferentes sistemas solventes, determinados por NIR.....</i> | 99 |
| <i>Tabela 20: Valores de início de precipitação dos asfaltenos em diferentes soluções-modelo, determinados por NIR e respectivos parâmetros de solubilidade de Hildebrand e Hansen para os solventes-modelo, decano, tolueno, ciclohexano e clorofórmio.....</i> | 100 |
| <i>Tabela 21: Valores de fração volumétrica e parâmetro de solubilidade da mistura no ponto de início de precipitação em diferentes sistemas solventes, determinados por NIR.....</i> | 101 |
| <i>Tabela 22: Valores de onset para asfaltenos C5I e C7I dispersos em diferentes sistemas-solventes, determinados por UV-VIS, MO e NIR e parâmetros de solubilidade de Hildebrand e Hansen dos sistemas-solventes.....</i> | 104 |
| <i>Tabela 23:Valores de fração volumétrica e parâmetro de solubilidade da mistura solvente/floculante no ponto de início de precipitação dos asfaltenos C5I e C7I extraídos do petróleo e dispersos em diferentes sistemas solventes, determinados por NIR.....</i> | 108 |
| <i>Tabela 24:Valores de início de precipitação dos asfaltenos em diferentes solventes-modelo, determinados por NIR e respectivos parâmetros de solubilidade de Hansen e de Hildebrand calculados a partir dos valores de cada componente.....</i> | 111 |
| <i>Tabela 25: Valores de onset para asfaltenos C5I e C7I em diferentes sistemas solventes, determinados por UV-VIS, MO e NIR e parâmetros de solubilidade de Hildebrand e Hansen dos sistemas-solventes.....</i> | 116 |
| <i>Tabela 26:Valores de fração volumétrica e parâmetro de solubilidade da mistura no ponto de início de precipitação em sistemas contendo asfaltenos diluídos em soluções-modelo como simulação de petróleo, determinados por NIR..</i> | 119 |
| <i>Tabela 27:Valores de fração volumétrica e parâmetro de solubilidade da mistura solvente-floculante no ponto de início de precipitação em sistemas contendo asfaltenos dispersos em solventes-modelo como simulação de petróleo, determinados por NIR.....</i> | 122 |
| <i>Tabela 28: Valores de início de precipitação em sistemas contendo asfaltenos diluídos em soluções-modelo e como simulação de petróleo, determinados por NIR.....</i> | 126 |
| <i>Tabela 29: Resultado aproximado dos valores de parâmetro de solubilidade do meio de dispersão no ponto de precipitação dos asfaltenos do petróleo B.....</i> | 135 |

| | |
|---|-----|
| <i>Tabela 30: Valores aproximados de parâmetro de solubilidade do meio de dispersão no ponto de precipitação dos asfaltenos do petróleo B, calculados a partir de resultados obtidos por MO e NIR.....</i> | 137 |
| <i>Tabela 31: Soluções-modelo e respectivos parâmetros de solubilidade de Hildebrand e Hansen.....</i> | 138 |
| <i>Tabela 32: Valores de início de precipitação dos asfaltenos diluídos nos diferentes solventes-modelo corrigidos pela densidade, determinados para o petróleo B por NIR.....</i> | 142 |
| <i>Tabela 33: Valores de início de precipitação dos asfaltenos diluídos nos diferentes solventes-modelo corrigidos pela densidade, determinados para o petróleo B por NIR.....</i> | 143 |
| <i>Tabela 34: Valores de início de precipitação dos asfaltenos diluídos nos diferentes solventes-modelo, determinados por NIR e respectivos parâmetros de solubilidade de Hildebrand e Hansen.....</i> | 144 |
| <i>Tabela 35: Valores de fração volumétrica e parâmetro de solubilidade da mistura no ponto de início de precipitação dos asfaltenos diluídos em diferentes sistemas solventes, determinados por NIR para o petróleo B.....</i> | 146 |
| <i>Tabela 36: Valores de fração volumétrica e parâmetro de solubilidade da mistura no ponto de início de precipitação dos asfaltenos diluídos em diferentes sistemas solventes, determinados por NIR para o petróleo B.....</i> | 147 |
| <i>Tabela 37: Valores de início de precipitação dos asfaltenos diluídos nos diferentes solventes-modelo, determinados por NIR e respectivos parâmetros de solubilidade de Hildebrand e Hansen.....</i> | 148 |
| <i>Tabela 38: Valores de início de precipitação dos asfaltenos dispersos nos diferentes sistemas-modelo corrigidos pela densidade de cada solvente, determinados para o petróleo B por NIR.....</i> | 151 |
| <i>Tabela 39: Valores de onset para asfaltenos C5I e C7I diluídos nos diferentes sistemas solventes, determinados por NIR e respectivos parâmetros de solubilidade de Hildebrand e Hansen dos sistemas-solventes.....</i> | 154 |
| <i>Tabela 40: Valores de fração volumétrica e parâmetro de solubilidade da mistura no ponto de início de precipitação dos asfaltenos C5I, C6I, C7I e C10I extraídos do petróleo B e diluídos nos diferentes sistemas solventes, determinados por NIR.....</i> | 156 |
| <i>Tabela 41: Valores de onset para asfaltenos C5I e C7I em diferentes sistemas solventes, determinados por NIR e parâmetros de solubilidade de Hildebrand e Hansen dos sistemas-solventes.....</i> | 159 |
| <i>Tabela 42: Valores de fração volumétrica e parâmetro de solubilidade da mistura no ponto de início de precipitação dos asfaltenos nos sistemas contendo asfaltenos diluídos em solventes-modelo como simulação de petróleo, determinados por NIR.....</i> | 161 |

| | |
|---|------------|
| <i>Tabela 43: Valores de fração volumétrica e parâmetro de solubilidade dos solventes componentes da mistura, parâmetro de solubilidade da mistura e variação de parâmetro de solubilidade entre as misturas.....</i> | <i>169</i> |
|---|------------|

LISTA DE SIGLAS

- C/TC – mistura de clorofórmio, tolueno e ciclohexano
cpm – ciclos por minuto
DTC – misturas de decano, tolueno e ciclohexano
DTCDi – mistura de decano, tolueno, ciclohexano e dioxana
hextol – mistura de n-hexano com tolueno
MO – microscopia óptica
MPDE – meio petróleo dispersante de asfaltenos
NIR – espectroscopia no infravermelho próximo
nm – nanômetros (unidade de comprimento de onda)
rpm – rotação por minuto
tolunol – mistura de etanol com tolueno
UV-Vis - espectroscopia no ultravioleta visível
 δ_D – parâmetro de solubilidade das forças de dispersão (Hansen)
 δ_H – parâmetro de solubilidade das forças de ligação de hidrogênio (Hansen)
 δ_{MPDE} - parâmetro de solubilidade do meio petróleo dispersante de asfaltenos
 δ_P – parâmetro de solubilidade das forças de polaridade (Hansen)
 δ_T – parâmetro de solubilidade total (Hildebrand)
 δ – parâmetro de solubilidade

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2 | OBJETIVOS..... | 3 |
| 3 | REVISÃO DA LITERATURA..... | 4 |
| 3.1 | ASFALTENOS NO CONTEXTO DO PETRÓLEO..... | 4 |
| 3.2 | ESTABILIDADE DOS ASFALTENOS NO PETRÓLEO..... | 10 |
| 3.3 | PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE..... | 14 |
| 3.4 | MODELOS MATEMÁTICOS EMPREGADOS PARA AVALIAÇÃO DA SOLUBILIDADE DOS ASFALTENOS..... | 20 |
| 3.5 | SÍNTESE DOS MÉTODOS DE SEPARAÇÃO E TÉCNICAS EMPREGADAS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS ASFALTENOS..... | 29 |
| 3.5.1 | Métodos de separação dos asfaltenos..... | 29 |
| 3.5.2 | Técnicas para caracterização e análise de precipitação dos asfaltenos..... | 31 |
| 4 | MATERIAIS E MÉTODOS..... | 35 |
| 4.1 | PRODUTOS QUÍMICOS..... | 35 |
| 4.2 | EQUIPAMENTOS..... | 36 |
| 4.3 | METODOLOGIA..... | 37 |
| 4.3.1 | Etapas de desenvolvimento da Tese..... | 37 |
| 4.3.2 | Extração de asfaltenos do petróleo com n-alcano..... | 39 |
| 4.3.3 | Caracterização dos asfaltenos..... | 39 |
| 4.3.4 | Preparo das dispersões de asfaltenos..... | 42 |
| 4.3.5 | Determinação do início de precipitação de asfaltenos no petróleo (IP) e em solventes (onset)..... | 42 |
| 4.3.6 | Determinação do parâmetro de solubilidade dos asfaltenos e petróleo..... | 47 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 50 |
| 5.1 | SELEÇÃO DOS PETRÓLEOS E OBTENÇÃO DOS ASFALTENOS..... | 50 |

| | | |
|-------|---|-----------|
| 5.2 | CARACTERIZAÇÃO DOS ASFALTENOS..... | 50 |
| 5.3 | AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DOS ASFALTENOS DO PETRÓLEO A NO MEIO PETRÓLEO DISPERSANTE DE ASFALTENOS (MPDA) E EM SOLVENTES-MODELO POR MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)..... | 52 |
| 5.3.1 | Avaliação da estabilidade dos asfaltenos no meio Petróleo A dispersante de asfaltenos por medidas de IP determinadas por microscopia óptica (MO)..... | 53 |
| 5.3.2 | Avaliação da estabilidade dos asfaltenos do Petróleo A dispersos em solventes-modelo por medidas de IP determinadas por microscopia óptica (MO)..... | 54 |
| 5.4 | AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DOS ASFALTENOS NO MEIO PETRÓLEO A DISPERSANTE DE ASFALTENOS (MPDA) E EM SOLVENTES-MODELO POR ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)..... | 58 |
| 5.4.1 | Avaliação do método automático de diluição das soluções para análise por espectroscopia no ultravioleta visível UV-Vis..... | 59 |
| 5.4.2 | Avaliação da estabilidade dos asfaltenos do Petróleo A dispersos em sistemas com solventes-modelo por medidas de IP determinadas por espectroscopia no ultravioleta visível UV-Vis..... | 61 |
| 5.4.3 | Avaliação dos solventes-modelo como meio representativo do meio petróleo A dispersante de asfaltenos por medidas de IP determinadas por espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis)..... | 66 |
| 5.5 | AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DOS ASFALTENOS DO PETRÓLEO A NO MEIO PETRÓLEO DISPERSANTE DE ASFALTENOS (MPDA) E EM SOLVENTES-MODELO POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO..... | 77 |
| 5.5.1 | Determinação do comprimento de onda empregado para realização das análises por NIR..... | 78 |
| 5.5.2 | Avaliação da estabilidade dos asfaltenos do petróleo A no meio petróleo dispersante de asfaltenos por medidas de IP determinadas por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR)..... | 81 |
| 5.5.3 | Avaliação da estabilidade dos asfaltenos do petróleo A dispersos em solventes-modelo por medidas de IP por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR)..... | 83 |
| 5.5.4 | Avaliação dos solventes-modelo como meio representativo do meio petróleo A dispersante de asfaltenos por medidas de IP determinadas por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR)... | 86 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 5.5.5 | Determinação de início de precipitação dos asfaltenos em solvente-modelo como uma simulação do Petróleo A por NIR..... | 112 |
| 5.5.6 | Avaliação da estabilidade de frações asfálticas extraídas do Petróleo A empregando-se flocculantes com diferente número de carbono na cadeia..... | 120 |
| 5.6 | COMPARAÇÃO COM PETRÓLEO COM CARACTERÍSTICAS DISTINTAS (PETRÓLEO B)..... | 127 |
| 5.6.1 | Avaliação da estabilidade dos asfaltenos no meio Petróleo B dispersante de asfaltenos por medidas de IP determinadas por microscopia óptica (MO)..... | 127 |
| 5.6.2 | Determinação da diluição mínima que possibilita a realização das análises por espectroscopia de ultravioleta visível (UV-Vis)..... | 128 |
| 5.7 | AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DOS ASFALTENOS DO PETRÓLEO B NO MEIO PETRÓLEO DISPERSANTE DE ASFALTENOS (MPDA) E EM SOLVENTES-MODELO POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)..... | 130 |
| 5.7.1 | Determinação do comprimento de onda empregado para realização das análises por NIR..... | 130 |
| 5.7.2 | Avaliação da estabilidade dos asfaltenos do petróleo B no meio petróleo dispersante de asfaltenos por medidas de IP determinadas por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR)..... | 132 |
| 5.7.3 | Avaliação da estabilidade dos asfaltenos do petróleo B dispersos em solventes-modelo por medidas de IP por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR)..... | 134 |
| 5.7.4 | Avaliação dos solventes-modelo como meio representativo do meio Petróleo B dispersante de asfaltenos por medidas de IP determinadas por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR)..... | 137 |
| 5.7.5 | Determinação de início de precipitação dos asfaltenos em solvente-modelo como uma simulação do Petróleo B por NIR..... | 157 |
| 5.7.6 | Avaliação da estabilidade de frações asfálticas extraídas do Petróleo B empregando-se flocculantes com diferente número de carbono na cadeia..... | 163 |
| 5.8 | DETERMINAÇÃO DO PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE DO PETRÓLEO A E ASFALTENOS POR MEIO DA DISSOLUÇÃO EM SOLVENTES-MODELO..... | 165 |
| 5.8.1 | Avaliação da solubilidade do Petróleo A e asfaltenos por meio do agitador termostático do tipo Shaker e espectroscopia no UV-Vis..... | 166 |

| | | |
|-------|---|------------|
| 5.8.2 | Avaliação preliminar da solubilidade do Petróleo A e asfaltenos e determinação do parâmetro de solubilidade por microcalorimetria... | 172 |
| 6 | CONCLUSÕES..... | 177 |
| 7 | SUGESTÕES..... | 180 |
| | REFERÊNCIAS..... | 181 |
| | ANEXOS..... | 191 |

1 INTRODUÇÃO

Durante a produção de petróleo, frequentemente, ocorre a formação de depósitos sólidos nos reservatórios, linhas de escoamento, equipamentos de refino e tanques de estocagem (JAMIALAHMADI *et al.*, 2009). A deposição causa, sobretudo, impactos negativos à produção. Dentre estes podem ser citados: o bloqueio do reservatório e das linhas de escoamento, danos aos equipamentos durante o processamento de fluidos e operações de estocagem (PINEDA-FLORES E MESTA-HOWARD, 2001; VAFAIE-SEFTI E MOUSAVI-DEHGHANI, 2006) e, também, alteração na molhabilidade do reservatório que pode alterar, por exemplo, suas propriedades, prejudicando conseqüentemente os métodos de recuperação avançada de petróleo (AMIN, 2010)

Alguns trabalhos apontam os asfaltenos, fração poliaromáticas do petróleo, como o componente com grande potencial para a formação de depósitos (STORM, *et al.*, 1994; ROGEL *et al* 2000; PERAMANU, *et al*, 2001; VAFAIE-SEFTI E MOUSAVI-DEHGHANI, 2006; PAPADIMITRIOU *et al.*, 2007; JAMIALAHMADI, *et al.*, 2009; ALI, *et al.*, 2011). Ramos e colaboradores (2001) avaliaram a atividade interfacial de frações de petróleo (asfaltenos e resinas) em solventes aromáticos e mostraram que esta é um dos fatores associados à capacidade agregativa destas frações. Pesquisas realizadas com amostras de petróleo coletadas em importantes campos em produção no Brasil apontam para a adsorção como um fenômeno formador de depósitos (GARRETO, 2003).

De fato, o equilíbrio de fases dos asfaltenos no óleo cru revela-se bastante complexo e, embora esteja sendo estudado nos últimos 50 anos, devido, sobretudo, às implicações negativas nas operações de produção e processamento do petróleo, ainda não foi completamente elucidado. A natureza agregativa e estabilidade dos asfaltenos tem sido relacionada com propriedades interfaciais e coloidais (RAVEY, *et al.*, 1989; RITTER E GROVER, 2005; ROGEL *et al* 2010), e, ainda, ao parâmetro de solubilidade do meio em que estas frações estão dispersas e/ou solubilizadas principalmente nos estudos com solventes-modelo (KHRISTOV, *et al*, 2000; SPIECKER; *et al.*, 2003; GONCALVES, *et al* 2004; (SOUSA, *et al.*, 2004)).

Nos estudos empregando solvente-modelo o parâmetro de solubilidade muitas vezes é empregado para avaliação da precipitação dos asfaltenos e das interações asfaltenos-solvente pela hipótese de que a alteração do parâmetro de solubilidade, provocada pela mudança de composição do meio, por exemplo, pode suscitar a precipitação dos asfaltenos (SOUSA, *et al.*, 2004). Apesar de o parâmetro de solubilidade do sistema, no qual os asfaltenos estão dispersos, representar uma variável determinante no processo de estabilização, poucos estudos são encontrados na literatura a respeito da influência de tal parâmetro.

Um fator de avaliação da estabilidade dos asfaltenos é a determinação do início de precipitação dessas frações. Devido à natureza complexa do petróleo a avaliação da estabilidade dos asfaltenos é realizada em sistemas-modelo no qual a precipitação é induzida pela adição de um solvente hidrocarbônico (pentano, hexano, heptano etc.).

A importância da determinação do início de precipitação deve-se ao fato de que muitos dos modelos empregados para estimativa da precipitação dos asfaltenos baseiam-se nos dados de precipitação. Victorov e Firoozabadi (1996) ressaltaram a importância de uma boa aquisição experimental de dados relacionados a estes sistemas, sobretudo, baseados no fato de que, em geral, os dados experimentais são muito imprecisos devido à complexidade natural desses sistemas. Alguns parâmetros de entrada nos modelos, como, por exemplo, a massa molar, variam bastante em função da técnica experimental empregada para determinação desses parâmetros, da natureza do solvente e suas variáveis, por exemplo, do seu parâmetro de solubilidade, e da temperatura (HONG E WATKINSON, 2004). Estas variações geram erros significativos quando o resultados dos modelos são aplicados nas condições reais de produção do óleo (FOSSSEN, *et al.*, 2006).

Apesar de alguns trabalhos associarem a estabilidade dos asfaltenos no petróleo à capacidade de solvência do meio para estas frações (WANG, 2000, SOUSA, *et al.*, 2004), informações sobre a solubilidade do meio de solvatação ou dispersão dos asfaltenos, por exemplo, necessitam de uma descrição mais precisa. A revisão bibliográfica desta Tese descreve as informações sobre a definição, a problemática da estabilidade dos asfaltenos no petróleo, os fatores que afetam a estabilidade dessas frações bem como, os resultados de algumas pesquisas realizadas na

tentativa de elucidar questões relacionadas com as características e condições de precipitação dos asfaltenos com o intuito de contribuir para o entendimento da relação entre precipitação dos asfaltenos e parâmetro de solubilidade em solvente-modelo, esta tese apresenta resultados do estudo desenvolvido com petróleos de diferente natureza empregando sistemas-modelo.

2 OBJETIVOS

Esta Tese tem como objetivos principais avaliar a influência do parâmetro de solubilidade do meio de dispersão sobre a estabilidade de macromoléculas asfálticas do petróleo e desenvolver uma metodologia para produzir solventes-modelo que reproduzam o comportamento de fases dos asfaltenos no petróleo com relação ao início de precipitação.

Os objetivos específicos são:

- Determinar o parâmetro de solubilidade do meio dispersante de asfaltenos no petróleo (δ_{MPDA}) empregando medidas do *onset* de precipitação de asfaltenos em solvente-modelo;
- Encontrar um solvente-modelo que reproduza o comportamento de fases dos asfaltenos no petróleo;
- Desenvolver uma metodologia para determinar o parâmetro de solubilidade do meio que precipita os asfaltenos em petróleos pesados;
- Comparar as técnicas de microscopia óptica (MO), espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Visível) e infravermelho próximo (NIR) empregadas para determinação dos valores de início de precipitação (IP's) nos petróleos.
- Determinar o parâmetro de solubilidade dos asfaltenos e petróleo com medidas espectroscópicas no UV-vis;
- Desenvolver uma metodologia para determinação de parâmetro de solubilidade de asfaltenos e de petróleo, empregando a técnica de microcalorimetria;

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 ASFALTENOS NO CONTEXTO DO PETRÓLEO

Devido à importância do equilíbrio de fases do petróleo sobre a precipitação dos asfaltenos, torna-se indispensável uma descrição da constituição do petróleo, destacando a presença da fração asfáltica.

O petróleo no estado líquido é uma dispersão multicomponente, contendo substâncias sólidas (asfalto), líquidas (óleo cru) e gasosas (gás natural). Dentre seus componentes estão presentes substâncias com altos teores de carbono e hidrogênio (hidrocarboneto) e quantidades bem menores de oxigênio, nitrogênio e enxofre. Devido às inúmeras combinações de seus multicomponentes, torna-se uma substância muito complexa e alvo de interesse de vários pesquisadores. É caracterizado como sendo uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, que apresenta uma coloração variando entre o negro e o castanho claro, e ocorre normalmente em rochas sedimentares depositadas sob condições marinhas (THOMAS, 2001).

Por ser uma mistura de componentes com diferentes pontos de ebulição o petróleo pode ser separado em uma variedade de frações (Tabela 1). Uma vez que há uma variedade na constituição dos petróleos a proporção em que as diferentes frações ocorrem varia com a origem do óleo (WANG, 2000). Petróleos de origens diferentes apresentam características diferentes dependendo das condições de formação do petróleo com relação à composição da matéria orgânica depositada e do gradiente de temperatura, isto é, do gradiente geotérmico (THOMAS, 2001).

Estudos sobre o petróleo mostram uma elevada porcentagem de carbono e hidrogênio presente em sua composição (Tabela 2), revelando que o petróleo é formado principalmente por hidrocarbonetos. De acordo com a predominância dos hidrocarbonetos encontrados no óleo cru, o petróleo é classificado em parafínico, naftênico, misto (mistura de parafínico e naftênico), e aromático

Tabela 1: Separação do petróleo de acordo com o faixa de ebulição dos compostos (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 |
| asolina | 40 – 175 | C ₅ – C ₁₀ | Combustível de automóveis, solvente |
| Querosene | 175 – 235 | C ₁₁ – C ₁₂ | Iluminação, combustível 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 p/ lubrificantes |
| Lubrificantes | 400- 510 | C ₂₆ – C ₃₈ | Óleos lubrificantes |
| Resíduo | acima de 510 | C ₃₈ + | Asfalto, piche, impermeabilizantes |

Tabela 2: Constituição elementar do petróleo típico (THOMAS, 2001)

| Elemento | % em peso |
|------------|------------|
| Hidrogênio | 11 - 14 |
| Carbono | 83 - 87 |
| Enxofre | 0,06 - 8 |
| Nitrogênio | 0,11 - 1,7 |
| Oxigênio | 0,1 - 2 |
| Metais | Até 0,3 |

Como mostrado anteriormente (Tabela 1), o petróleo é constituído por hidrocarbonetos (lineares, ramificados e cíclicos) de tamanhos variados, separados segundo a faixa de destilação, e uma fração mais pesada, denominada resíduo. A fração mais pesada é constituída de não-hidrocarbonetos, que incluem compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, metálicos e, ainda, apresenta em sua composição as resinas e os asfaltenos, que são as frações mais pesadas e mais aromáticas do petróleo.

Durante a produção e o processamento do petróleo, alterações no equilíbrio de fases desta mistura (devida às mudanças de temperatura, pressão e composição) podem vir a comprometer a estabilidade de diversos componentes. Entre estes, os asfaltenos correspondem a uma das frações pesadas de petróleo com grande potencial para a formação de depósitos que podem acarretar no surgimento de uma fase sólida (ROGEL *et al* 2000; PERAMANU, *et al*, 2001; VAFAIE-SEFTI E

MOUSAVI-DEHGHANI, 2006; PAPADIMITRIOU *et al.*, 2007; JAMIALAHMADI, *et al.*, 2009; ALI, *et al.*, 2011).

Em geral, asfaltenos são frações de petróleo de elevada massa molar, formadas predominantemente de anéis aromáticos policondensados e cadeias alifáticas laterais, apresentando em menor proporção grupos funcionais ácidos e básicos que contêm heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre (Figura 1a). Em menor proporção verifica-se também a ocorrência de alguns metais, como vanádio e níquel (ZHAO, *et al.*, 2001; FOSSEM, *et al.*, 2007).

Outra classe presente no petróleo relacionada à problemática dos asfaltenos são as resinas que, por sua vez, consistem em um material claro ou escuro que pode ser segregado pelo fracionamento de óleos desasfaltenizados pela adição de n-propano (Figura 1b) e compreendem moléculas de estruturas semelhantes às dos asfaltenos apresentando, porém, menores polaridade e massa molar.

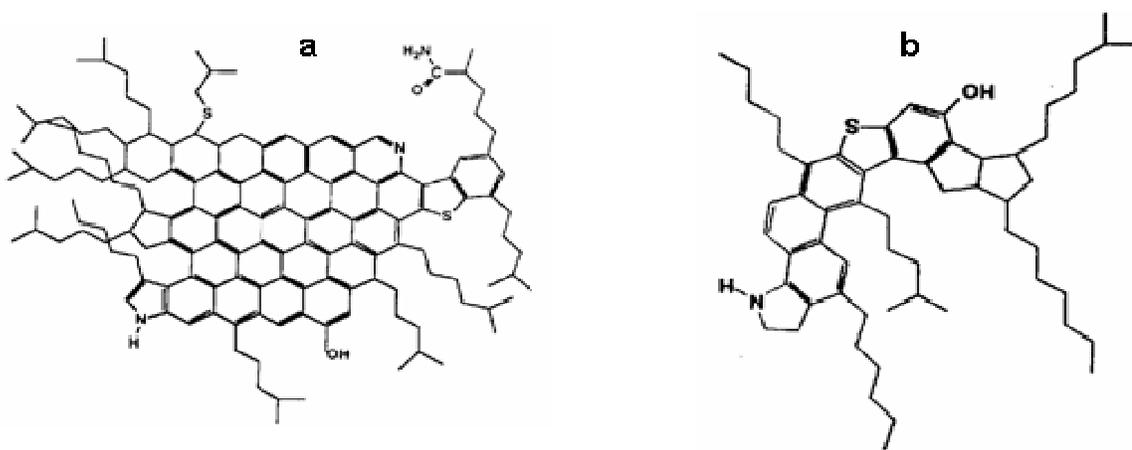


Figura 1 - Modelo de moléculas de asfalteno (a) e de resina (b) (MURGICH *et al.*, 1996)

De acordo com o Instituto do Petróleo em Londres (UK) e conforme descrito no “*STANDARD METHODS FOR ANALYSIS AND TESTING OF PETROLEUM AND RELATED PRODUCTS, 1989*”, através do procedimento relatado no método IP143/84, asfaltenos são definidos como um sólido amorfo, de coloração variando entre o marrom escuro e o preto, precipitado pela adição de excesso de n-heptano e

solúvel em tolueno ou em benzeno, a quente. Na prática, este procedimento é utilizado para separar diferentes frações de asfaltenos, empregando outros hidrocarbonetos de baixa massa molar, além do n-heptano (GARRETO *et al.*, 2006).

Em resumo, asfaltenos são, por definição, uma classe determinada em função da sua solubilidade que é precipitada, a partir do petróleo, pela adição de um excesso de hidrocarbonetos (SPEIGHT, 1994). É relatado na literatura que a quantidade de asfaltenos precipitada diminui com o aumento do tamanho da cadeia do hidrocarboneto precipitante (HOLDER *et al.*, 1996; VAZQUEZ E MANSOORI, 2000; HONG E WATKINSON, 2004) (Figura 2) porém, o tamanho médio das moléculas asfálticas aumenta. A precipitação dos asfaltenos também é uma função do tempo de contato do precipitante com o óleo (Figura 3) bem como da taxa óleo/precipitante (Figura 4) (ANDERSEN E SPEIGHT, 1999; CENTENO, *et al.*, 2004). Esse comportamento reflete características distintas para diferentes asfaltenos oriundos de um mesmo petróleo (FOSSEN *et al.*, 2007).

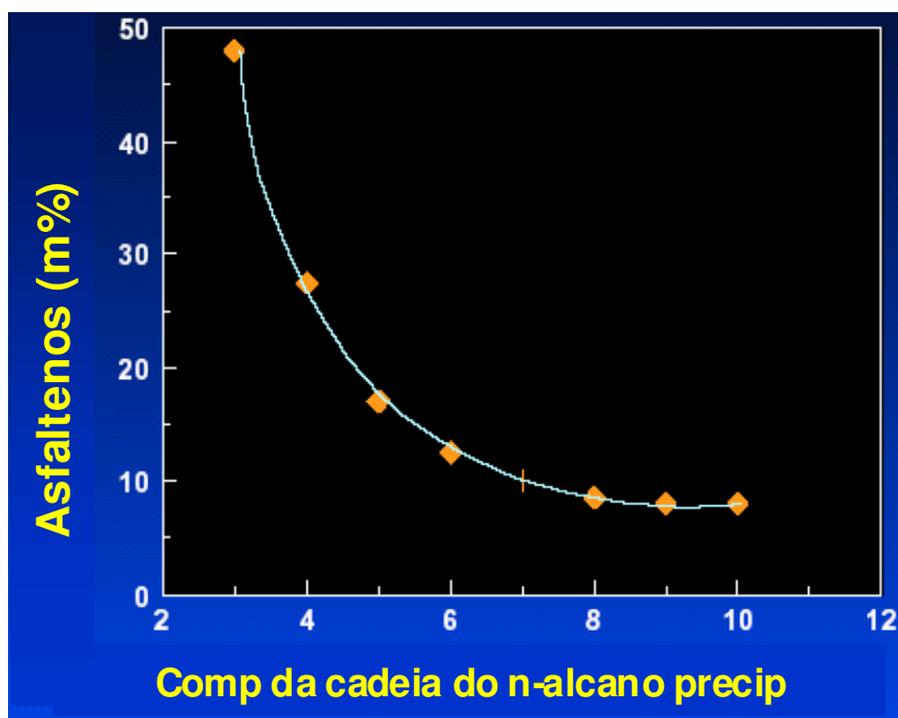


Figura 2 - Relação entre a precipitação dos asfaltenos e o comprimento da cadeia do flocculante utilizado (Wang, 2000)

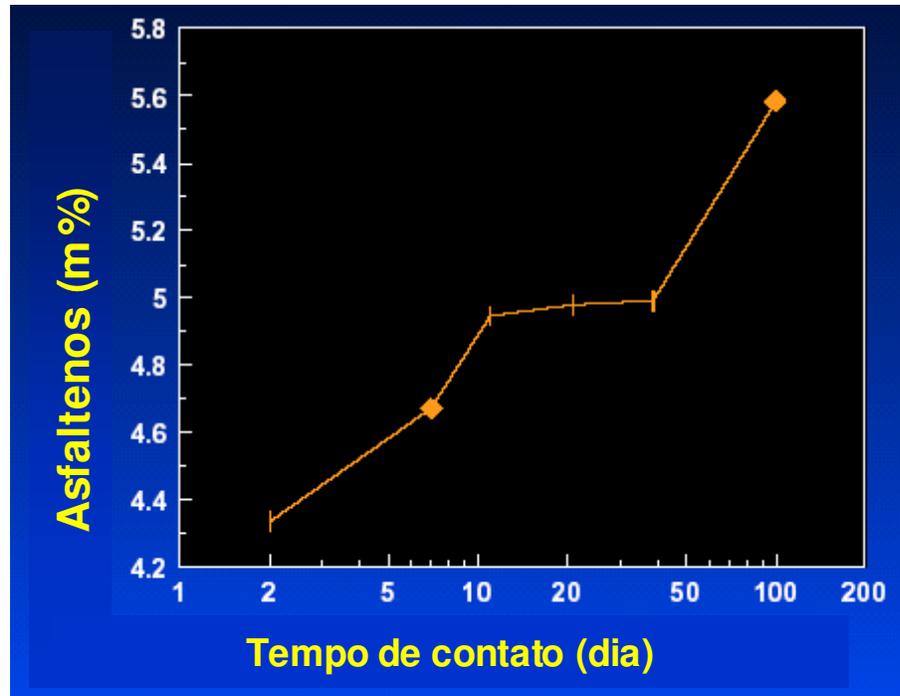


Figura 3- Relação entre a precipitação dos asfaltenos e o tempo de contato com o floculante utilizado (Wang, 2000)

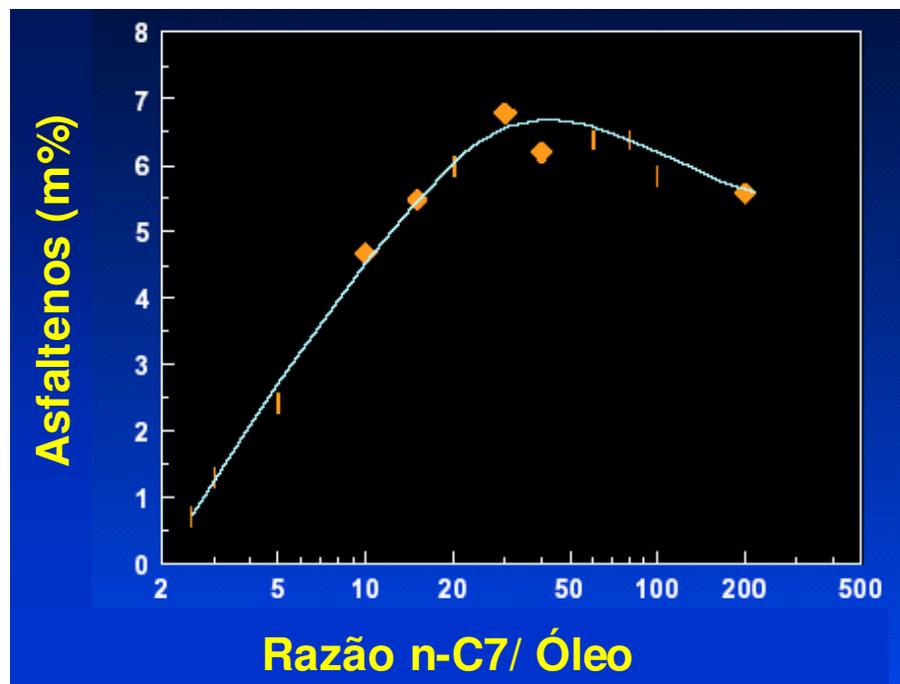


Figura 4- Relação entre a precipitação dos asfaltenos e a razão precipitante/óleo utilizado (Wang, 2000)

Com relação aos problemas relacionados à precipitação de asfaltenos a formação de depósitos, a formação de emulsões ea alteração da molhabilidade têm merecido

uma atenção especial devido às implicações negativas para a produção e o tratamento do petróleo. Ambos os fenômenos estão relacionados com a presença de frações pesadas no petróleo, principalmente asfaltenos e resinas. Segundo Amin e colaboradores (AMIN, 2010), quanto maior é a precipitação dos asfaltenos maior é a molhabilidade da rocha pelo óleo. Gastos significativos são direcionados para sanar os problemas operacionais gerados por essa deposição e, dependendo da extensão do fenômeno, pode ocorrer um sério comprometimento da produção de petróleo.

Emulsões de água de produção em óleo são comumente formadas durante a produção de petróleo e indesejavelmente estabilizadas devido à presença de surfatantes naturais do petróleo (asfaltenos e resinas) (ZAKI *et al.*, 2000; RAMOS, 2001; MADGE E GARNER, 2007). Tanto no fenômeno de adsorção sobre sólidos quanto no fenômeno de formação de emulsões é de fundamental importância uma melhor compreensão do comportamento interfacial e coloidal das frações pesadas de petróleos nas interfaces líquido-sólido e líquido-líquido.

A análise composicional de amostras de óleos de diversos campos, de grande importância no cenário brasileiro na produção de petróleo, revelou a presença significativa de asfaltenos. Informações obtidas de alguns campos brasileiros em produção, representando cerca de 32% em volume de todo o petróleo brasileiro (RAMOS, 2001), têm indicado um declínio significativo na produção de óleo, o que foi associado à presença dos asfaltenos. Nesta época, estes dados motivaram a realização de pesquisas buscando o desenvolvimento de uma metodologia de produção para evitar as condições de precipitação dos asfaltenos e garantir o escoamento de petróleos durante as operações de produção, transporte e refino. As etapas desenvolvidas consistiram em análises físico-químicas das amostras de óleo e da rocha reservatório. Estes trabalhos permitiram o conhecimento de algumas das propriedades dos asfaltenos nestes óleos e, a princípio, o desenvolvimento de modelos para a previsão das condições sob as quais a precipitação irá ocorrer (MOREIRA, 1993).

A dificuldade em correlacionar o comportamento dos asfaltenos com as diferentes origens dos petróleos foi apontada como uma restrição ao emprego de modelos de uso geral, já desenvolvidos. De fato, é extremamente difícil avaliar o comportamento

dos asfaltenos no petróleo devido a diversos fatores, dentre os principais, o caráter polidisperso e sua natureza química bastante variável.

3.2 ESTABILIDADE DOS ASFALTENOS NO PETRÓLEO

Devido à grande complexidade da mistura que compõe o petróleo, a estabilidade dos asfaltenos pode ser comprometida devido às mudanças na temperatura, pressão e composição (JAMIALAHMADI, *et al.*, 2009). Os asfaltenos podem agregar-se e adsorver-se a diferentes superfícies com as quais o óleo entra em contato durante o processamento. O fenômeno de deposição pode causar problemas significativos relacionados às etapas de processamento como entupimento de tubulações (MADGE E GARNER, 2007).

Muitas são as pesquisas desenvolvidas com intuito de compreender a problemática da deposição asfáltica no petróleo, mas de fato, ainda não se obteve um conhecimento desejável sobre a natureza dos asfaltenos: se representam uma classe solúvel, se coexistem com outras macromoléculas do petróleo formando um colóide estável, se interagem com outras macromoléculas do petróleo, ou associam-se mutuamente para formar partículas, ou ainda, se ocorrem naturalmente em vários estados de agregação (CHILINGARIAN E YEN, 2005; ALBOUDWAREJ, 2003; NGHIEM).

Segundo Madge e Garner (2007), moléculas asfálticas de grande tamanho e polaridade se formam quando as ligações entre os grupos de asfaltenos e moléculas de resinas são quebradas dentro de um óleo betuminoso. Essas ligações são resultado de uma associação das forças de van der Waals, que normalmente cria uma dispersão estável no óleo em vez de uma solução convencional. Neste caso, os asfaltenos são estabilizados no óleo por pequenas moléculas de resina que atuam como agente peptizante para emulsificação de partículas. Os asfaltenos têm a tendência de estabilizar emulsões no óleo e contribuem significativamente com o aumento da viscosidade do óleo. E quando as moléculas de resinas se separam dos asfaltenos estes podem precipitar (PEREIRA, *et al.*, 2007; JAMIALAHMADI, *et al.*, 2009). A elevada polidispersão dos asfaltenos garante o início da formação de nanoagregados dos asfaltenos a partir das frações moleculares menos solúveis, enquanto que as frações mais solúveis garantem a finalização do crescimento do

nanoagregado gerando, portanto, uma suspensão coloidal estável (ANDREATTA, *et al.*, 2005b).

Alguns trabalhos têm assumido um comportamento anfifílico para os asfaltenos e resinas, em que o processo de adsorção ocorre através de interações de grupos funcionais nas moléculas dos asfaltenos/resinas com as diversas superfícies (GONZALEZ E MIDDEA, 1991; GARRETO, 2006), semelhantemente ao comportamento de surfatantes clássicos em soluções aquosas. Loh *et al.* (1999). Entretanto, revelaram que há a tendência destas substâncias formarem agregados faciais, ou seja, as cadeias são capazes de se agregarem facialmente em solventes aromáticos. Estudos relacionados aos mecanismos de deposição de asfaltenos estão concentrados em dois aspectos: no crescimento de filmes interfaciais, pela adsorção de macromoléculas solúveis no petróleo, e na formação de fases sólidas, pela precipitação de frações pesadas em função de mudanças de temperatura, pressão e composição durante a produção (ORANGI, *et al.*, 2006; ALLI, *et al.*, 2011).

Fenistein e Baré (2001) relataram que as cadeias alifáticas induzem a uma repulsão estérica entre camadas aromáticas e previne o colapso das moléculas asfaltênicas. Este balanço entre interações atrativas e repulsivas em torno do núcleo aromático é considerado como a origem dos problemas de agregação coloidal dos asfaltenos. Dependendo do tipo de interações mútuas os colóides são considerados capazes de formar agregados de acordo com os processos relatados na literatura como, por exemplo, a agregação de aglomerados limitada por difusão (DLCA) e a agregação de aglomerados limitada por reação (RLCA). Estes modelos predizem o valor da dimensão fractal bem como a distribuição de massa e cinética de crescimento exibida pelo sistema (FENISTEIN E BARÉ, 2001). Nos processos de DLCA e RLCA os agregados resultam da aglomeração de unidades estruturais inicialmente não-associadas. O processo DLCA ocorre em sistemas com fortes interações atrativas entre as subunidades e o crescimento dos aglomerados é governado pela difusão Browniana, isto é, cada vez que as unidades estruturais e/ou aglomerados se encontram, por difusão, dá-se origem a um aglomerado maior. No processo RLCA, as unidades estruturais e/ou aglomerados também entram em contato por difusão, mas o potencial de interação interpartículas é dificultado pelo volume da unidade ou pequeno agregado que precisa ser superada para que as unidades se unam

(Fenistein, *et al.*, 1998; Yudin, *et al.*, 1998). Segundo Yudin e colaboradores (1998), que estudaram a floculação dos asfaltenos por espalhamento de luz, são considerados sistemas do tipo DLCA aqueles sistemas diluídos, em que a concentração é aproximadamente até 0,1%, e sistemas do tipo RLCA aqueles de regime concentrado, concentração aproximadamente igual a 1%.

Com os resultados dos estudos sobre estabilidade das macromoléculas asfálticas foram desenvolvidos vários modelos que descrevem o comportamento dessas frações. Os modelos existentes englobam dois enfoques que tentam modelar analiticamente o comportamento dos asfaltenos no óleo: (1) enfoque baseado em um modelo termodinâmico-molecular e (2) enfoque baseado no modelo termodinâmico-coloidal (MOREIRA, 1993).

Baseado no enfoque termodinâmico-molecular Hirschberg e colaboradores (HISCHBERG *et al* (1984 *apud* MOREIRA, 1996) e Moreira (1993), desenvolveram um modelo com a finalidade de descrever o comportamento dos asfaltenos e asfaltos sob condições de pressão, temperatura e composição diferentes. Para desenvolver esse modelo os autores partiram do pressuposto de que o processo de precipitação dos asfaltenos é um processo reversível, o que torna possível a utilização de um modelo termodinâmico, no qual os asfaltenos precipitados da solução líquida comportam-se como um pseudo-líquido e que o equilíbrio líquido-vapor comporta-se independentemente do equilíbrio líquido-líquido, isto é, a precipitação dos asfaltenos não altera o equilíbrio líquido-vapor já existente (MONTEAGUDO *et al.*, 2001). Hirschberg e colaboradores (1984 *apud* MOREIRA, 1996) consideram os asfaltenos como moléculas poliméricas monodispersas de forma que pudesse ser aplicada a teoria de solução polimérica desenvolvida por Flory-Huggins. Segundo Monteagudo e colaboradores (2001), existem alguns autores que questionam se o processo é reversível, uma vez que a completa redissolução dos asfaltenos precipitados não é possível. Baseado no enfoque termodinâmico-coloidal, Leontaritis (1989), fez uma abordagem física centrada no comportamento das resinas, embora o modelo seja voltado para a predição da floculação dos asfaltenos. Segundo Moreira (1993), o conceito básico do modelo desenvolvido por Leontaritis apresenta os asfaltenos existentes no óleo como partículas em suspensão coloidal (Figura 5), estabilizadas pelas resinas adsorvidas

em sua superfície em diversas camadas, devido a interações entre grupos polares das resinas e cargas superficiais dos asfaltenos. Neste caso, as resinas atuam como peptizantes dos asfaltenos em solução. Dependendo da composição, temperatura e pressão e devido ao processo de transferência das resinas da fase asfáltica para fase óleo e vice-versa, o sistema pode apresentar uma situação crítica na qual os asfaltenos sejam cobertos por uma única camada de resinas e isso representaria a iminência de precipitação dos asfaltenos

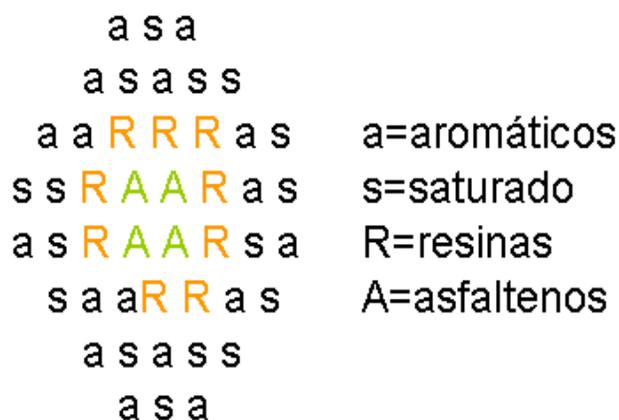


Figura 5 - Modelo físico do petróleo (WIENE E KENNEDY, 2000a)

Segundo este mecanismo, a porção polar da resina adsorve-se na superfície dos asfaltenos e projeta a parte apolar para a fase óleo, formando um agregado coloidal estável devido à repulsão dos grupos apolares entre os agregados. Esse sistema pode ser desestabilizado, por exemplo, pela adição de saturados ou pela remoção da própria resina, induzindo a coalescência entre partículas de asfaltenos, a formação de agregados maiores e, conseqüentemente, a precipitação (LEONTARITIS, 1989). A principal diferença entre os dois modelos é que no enfoque termodinâmico-molecular os asfaltenos estão dissolvidos no óleo enquanto no enfoque termodinâmico-coloidal os asfaltenos são partículas sólidas que estão estabilizadas no óleo na forma de suspensão coloidal. Porém os dois modelos utilizam a teoria desenvolvida por Flory-Huggins para soluções poliméricas.

Sirota (2005) relatou que um fenômeno que corrobora a idéia de que asfaltenos solubilizados são colóides é a aparência na forma fractal apresentada pelos agregados destas frações quando ocorre a separação de fases uma vez que, quando floculam, colóides freqüentemente apresentam estruturas com aspecto

fractal. Por este fato, os asfaltenos em solução são considerados colóides de tamanho submicroscópico.

Baseados nessas teorias de estabilidade dos asfaltenos no petróleo muitos modelos matemáticos foram desenvolvidos com o objetivo de avaliar as condições de estabilidade dos asfaltenos e prever o início de separação de fases desse sistemas. Em muitos desses modelos um dos parâmetros bastante avaliados é o parâmetro de solubilidade do meio no qual as frações asfálticas estão inseridas o qual pode influenciar significativamente, na separação de fases dessas frações do petróleo (OH, *et al.*, 2004; ORTEGA-RODRIGUEZ, *et al.*, 2006; FOSSEN, *et al.*, 2007).

Os dados de parâmetro de solubilidade são aplicados para avaliar a precipitação dos asfaltenos e as interações asfaltenos-solvente sendo empregado como parte essencial dos modelos para avaliação do seu comportamento de fases e, portanto, merece uma atenção especial.

3.3 PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE

O parâmetro de solubilidade é um tipo de parâmetro de coesão que descreve a interação em materiais condensados e fornece um fácil método numérico para uma predição rápida do grau de interação entre esses materiais, particularmente líquido e polímeros.

O termo parâmetro de solubilidade foi primeiramente abordado por Hildebrand e Scott com estudos em soluções de não-eletrólitos (HILDEBRAND E SCOTT, 1950 *apud* LEVIN, M. E REDELIUS, 2008). Hildebrand propôs que a raiz quadrada da densidade de energia coesiva pode ser entendida como um valor numérico que indica a capacidade de solvatação de um determinado solvente para um dado soluto, ou seja, descreve as forças intermoleculares (HILDEBRAND E SCOTT, 1962 *apud* LEVIN, M. E REDELIUS, 2008)

A teoria de Hildebrand tem sido vastamente utilizada em todos os campos de pesquisa de diversas indústrias, tais como de tintas, farmacêutica, polimérica ou petrolífera. O parâmetro de solubilidade é também chamado de parâmetro de energia de coesão porque ele é derivado a partir da energia necessária para

vaporizar 1 mol da substância envolvida. O fundamento básico deste parâmetro, para comportamento de solubilidade, em geral 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 (δ). 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 1 (MUTELET *et al.*, 2004).

Hildebrand e Scott (1962 *apud* LEVIN, M. E REDELIUS, 2008) definiram o parâmetro de solubilidade de um líquido como a raiz quadrada da densidade da energia coesiva (Equação 1), em que a energia coesiva de um líquido é a energia requerida para separar as moléculas presentes em 1cm^3 e, então, vaporizá-las.

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

Em que ΔH = a entalpia de vaporização, R é a constante dos gases, T é a temperatura, ΔE é a energia molar de vaporização e V é o seu volume molar. O ΔE de componentes voláteis pode ser derivado a partir do seu calor de vaporização.

Existem duas unidades usadas para expressar o parâmetro de solubilidade. Uma derivada da densidade de energia coesiva em calorias/cm e outra, conforme o sistema internacional de unidades (SI), que é derivada a partir da pressão coesiva em mega Pascal. O parâmetro de solubilidade pelo sistema internacional é cerca de duas vezes maior que o parâmetro padrão. As relações entre essas unidades são representadas nas Equações 2 e 3.

$$\delta/\text{cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2} = 0,48888 \times \delta/\text{MPa}^{1/2} \quad \text{Equação 2}$$

$$\delta/\text{MPa}^{1/2} = 2,0455 \times \delta/\text{cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2} \quad \text{Equação 3}$$

A densidade de energia coesiva para uma dada substância é um valor numérico que indica a energia de vaporização e reflete o grau com que as forças de van der Waals mantêm as moléculas de um líquido juntas, podendo ser expressa pela diferença

entre a energia interna de um material condensado e aquela de um gás ideal do mesmo material, na mesma temperatura (REDELIUS, 2000). A relação entre a energia de vaporização e as forças de van der Waals também traduzem a correlação entre vaporização e solubilidade porque a força de atração intermolecular que deve ser superada para vaporização de um líquido é a mesma que deve ser superada para dissolvê-lo (BURKE, 1984).

No modelo de Hildebrand existe uma inconsistência no que diz respeito aos sistemas que são regidos pelas forças de van der Waals como um todo. Nesses sistemas a explicação do parâmetro de solubilidade em termos de um único componente de polaridade torna-se incompleta. Teoricamente, líquidos com mesma densidade de energia coesiva deveriam ter as mesmas características de solubilidade, no entanto, o resultado desse tipo de análise não confirma essa teoria. A razão para essa diferença recai sobre os diferentes tipos de contribuições que caracterizam o parâmetro de solubilidade total. O uso do parâmetro de solubilidade de Hildebrand é justificado quando as interações são dominadas pelas forças dispersivas. Entretanto, este modelo é, freqüentemente, usado para prever a solubilidade de componentes polares. Neste caso, o parâmetro de solubilidade pode ser influenciado por outros tipos de interações.

Sabe-se que as forças de Van der Waals resultam de efeitos aditivos de diferentes tipos de componentes polares tais: forças de dispersão, forças polares e forças de ligações de hidrogênio. Se estes diferentes componentes são levados em consideração, quantificadas e introduzidas no parâmetro de solubilidade, a predição da solubilidade de determinada substância pode ser mais acurada.

A literatura relata que existem alguns modelos que levam em consideração o efeito causado pelas pontes de hidrogênio e modelos que levam em consideração as três componentes, entretanto o sistema de parâmetro de solubilidade mais aceito é o de três componentes, desenvolvido por Charles M. Hansen em 1966 (BURKE, 1984). O conceito de parâmetro de solubilidade de Hansen é baseado no fato de que as forças intermoleculares coesivas de uma substância podem ser expressas como a soma das três componentes, ou seja, neste sistema, o valor total do parâmetro de Hildebrand é constituído por três interações distintas: uma componente relacionada

à contribuição das forças de dispersão do tipo van der Waals (δ_D), uma componente relacionada à contribuição das ligações de hidrogênio (δ_H), e uma componente relacionada à contribuição das interações dipolo-dipolo (δ_p) (HANSEN, 2007).

Os parâmetros de Hansen não invalidam o de Hildebrand, apenas levam em conta diferentes contribuições e, por isso, são considerados mais adequados quando se necessita de uma melhor aproximação de comportamento. Os valores dos três parâmetros de Hansen estão relacionados ao parâmetro de Hildebrand segundo a Equação 4. E, embora o parâmetro de solubilidade de Hansen total seja correspondente ao parâmetro de solubilidade de Hildebrand, as duas medidas podem não ser iguais (LEVIN E REDELIUS, 2008).

$$\delta_T^2 = \delta_d^2 + \delta_H^2 + \delta_p^2 \quad \text{Equação 4}$$

Em que δ_T = parâmetro total de Hildebrand, δ_d = componente da dispersão, δ_H = componente da ligação de hidrogênio e δ_p = componente dipolo-dipolo.

De acordo com a teoria de Hildebrand, o parâmetro de solubilidade de um componente puro pode ser calculado a partir de suas propriedades físicas e químicas (Equação 1). O parâmetro de solubilidade de uma mistura é proporcional à fração de volume de cada componente, ou seja, pode ser calculado a partir da média ponderada dos valores de parâmetro de solubilidade de seus componentes puros em função dos respectivos volumes (Equação 9).

$$\delta_{mix} = \frac{(\delta_{comp1} * V_{comp1}) + (\delta_{comp2} * V_{comp2}) + \dots + (\delta_{compn} * V_{compn})}{100} \quad \text{Equação 5}$$

Como mencionado anteriormente, este parâmetro é usualmente calculado sob pressão atmosférica pela medida do calor de vaporização da molécula, entretanto, um sistema fluido complexo, tal como um óleo cru, não é totalmente volátil. Neste

caso, equações de estado podem ser comumente usadas, mas a descrição do comportamento do volume pode levar a uma estimativa duvidosa do parâmetro de solubilidade (VERDIER *et al.*, 2005).

Para materiais sólidos, como é o caso dos polímeros, e misturas mais complexas, como no caso do petróleo, não é possível determinar o parâmetro de solubilidade diretamente, sendo, portanto, necessário o uso de métodos indiretos. 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 o soluto apresentar maior interação.

O comportamento de fases do petróleo é complexo por causa da vasta mistura de moléculas e porque o petróleo apresenta algumas propriedades de uma dispersão coloidal e algumas propriedades de solução (WIEHE E KENNEDY, 2000). O petróleo pode ser visto como um sistema multicomponente, constituído de macromoléculas asfálticas dispersas em uma mistura de componentes variados. Sob esta óptica, a precipitação dos asfaltenos no petróleo, relacionada à sua solubilidade, também é regida pela relação entre o parâmetro de solubilidade da fração asfáltica e o parâmetro de solubilidade do restante do sistema no qual os asfaltenos encontram-se dispersos. Entretanto, o sistema petróleo agrega as duas dificuldades para determinação do parâmetro de solubilidade: (1) a determinação do δ de sólidos, no caso os asfaltenos, e (2) a determinação do δ do sistema solvente, no caso uma mistura de diversos componentes que variam em composição de petróleo para petróleo.

Os asfaltenos constituem uma fração de difícil determinação do parâmetro de solubilidade devido à sua grande complexidade molecular e elevada massa molar, como mencionado anteriormente. Uma vez que a determinação direta dos parâmetros é realizada a partir do calor de vaporização, para os asfaltenos é difícil a determinação experimental pelo fato de ter um calor de vaporização muito alto 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. Dessa forma, a utilização de misturas de solventes puros também é aplicada para determinar o parâmetro de solubilidade de os asfaltenos uma vez que, o parâmetro de solubilidade dessa mistura pode ser facilmente calculado aplicando-se a equação das misturas (Equação 5). Alguns pesquisadores relatam que as forças de interação que predominam na estabilização dos agregados de asfaltenos e resinas com os solventes, incluindo aqueles com capacidade para formação de pontes de hidrogênio, são as forças de van der Waals (ROGEL *et al.*, 2000; LU GUI-WU *et al.*, 2008). Segundo LU e colaboradores (2008) a energia de interação devida à interação eletrostática é relativamente mais fraca. A presença dos heteroátomos pode ser a maior razão para a agregação dos asfaltenos uma vez que as ligações π - π são as forças responsáveis pela agregação das moléculas asfálticas. Neste caso, justifica-se a aplicação do parâmetro de solubilidade de Hansen na avaliação da solubilidade dessas frações.

Há tempos o parâmetro de solubilidade vem sendo empregado para avaliação da estabilidade dos asfaltenos. Por exemplo, Rahimian (1986) determinou o parâmetro de solubilidade de um betumen em diferentes líquidos e correlacionou a solubilidade do betumen com o parâmetro de solubilidade de Hildebrand dos solventes. Ele descobriu certa faixa de parâmetro de solubilidade para o betumen, porém nem todos os solventes daquela faixa de parâmetro eram bons solventes para o betumen. Esse resultado mostrou que só o conhecimento sobre o parâmetro de solubilidade de Hildebrand não é suficiente para determinar o parâmetro de solubilidade de substâncias. Neste caso, as forças dispersivas entre as moléculas não é suficiente para explicar a solubilidade do betumen, uma vez que se observa a presença de outro tipo de interação, tais como forças polares e ligações de hidrogênio, que certamente atuam sobre o parâmetro de solubilidade como explicado por Hansen.

Com a adição de elevados volumes de não-solvente ao sistema contendo asfaltenos a fração mássica dos asfaltenos aumenta devido ao aumento da diferença de parâmetro de solubilidade entre os asfaltenos e o solvente. Na verdade, o parâmetro

de solubilidade age como uma força que induz a formação do precipitado (ZAHEDI *et al*, 2009). Nos últimos anos o parâmetro de solubilidade vem sendo vastamente aplicado nos estudos voltados para indústria petrolífera para correlacionar e prever a estabilidade dos componentes do petróleo, em geral, durante as etapas de transporte e processamento do óleo (MUTELET E EKULU, 2004; PAZUKI E NIKOOKAR, 2006; RIAZI E ROOMI, 2007; KRAIWATTANAWONG *et al.*, 2007; ZAHEDI *et al*, 2009; WANG *et al.*, 2009; JOHANSSON *et al.*, 2009) sendo, contudo, aplicado principalmente na elaboração de modelos criados com o intuito de descrever o comportamento agregativo das frações asfálticas na tentativa de prever o ponto inicial da floculação e/ou formação de depósitos durante as etapas de produção do petróleo seja na extração, transporte ou processamento do óleo (WANG E BUCKEY, 2001; MUTELET *et al*, 2004; SOUSA *et al*, 2004; MOFIDI E EDALAT, 2006 PAZUKI E NIKOOKAR, 2006 ; ZAEDI *et al.*, 2009).

Até o momento, não foi adquirido conhecimento suficiente e adequado sobre a estabilidade dos asfaltenos em petróleos de forma a se estabelecer metodologias mais eficientes e que possibilitem minimizar os efeitos da formação de depósitos. O estudo do parâmetro de solubilidade do petróleo tem sido apontado como uma forma de determinar a estabilidade dos asfaltenos. Entretanto, uma melhor compreensão das interações entre asfaltenos e os outros constituintes do petróleo, bem como asfaltenos e qualquer solvente, ainda é altamente desejável.

3.4 MODELOS MATEMÁTICOS EMPREGADOS PARA AVALIAÇÃO DA SOLUBILIDADE DOS ASFALTENOS

O efeito dos asfaltenos e sua solubilidade no óleo sobre a formação de sólidos têm sido frequentemente avaliados por meio dos vários modelos termodinâmicos e matemáticos criados na tentativa de avaliar e/ou prever a precipitação dessas frações (LEVIN E REDELIUS, 2008; ZAHEDI, *et al* 2009). Por exemplo, Ortega-Rodriguez e colaboradores (2006), recentemente, desenvolveram um modelo para calcular a energia de interação média e força de adesão entre asfaltenos do petróleo e algumas superfícies metálicas, baseados na teoria de potencial contínuo de aproximação planar.

Segundo Andersen e Speight (1999), os modelos desenvolvidos para descrever o comportamento dos asfaltenos, em termos de solubilidade, são divididos em duas classes: na primeira estão os modelos que envolvem o conceito de parâmetro de solubilidade de Hildebrand e na segunda estão os modelos que envolvem a aplicação de equações cúbicas de estado. A grande problemática desses modelos são as suposições que são feitas no intuito de facilitar a compreensão do comportamento de fases dos asfaltenos. Por exemplo, em modelos termodinâmicos a mistura de um pseudocomponente é comumente usada para simplificar os cálculos.

Outros modelos usam o conceito de polidispersão em termos de massa molar e tamanho, mas considera que os asfaltenos são frações de composição química uniforme. Para Andersen e colaborador (1999) todos esses conceitos são questionáveis por causa da natureza variável da estrutura dos asfaltenos, que depende de diversos fatores como, por exemplo, da origem.

O fato em comum em todos os modelos é que os asfaltenos em solução estão em equilíbrio com os asfaltenos insolúveis e, neste caso, o sistema é considerado como um sistema saturado (ANDERSEN E SPEIGHT, 1999). Os modelos que utilizam o conceito de parâmetro de solubilidade para estimar qualquer interação no sistema supõem que o petróleo é formado por duas fases: a fase asfáltica e a fase óleo desasfaltenizada. Neste caso, os asfaltenos são considerados estar suspensos ou dissolvidos no óleo (MOFIDI E EDALAT, 2006).

Dentro dessa abordagem existem alguns modelos que têm sido aplicados diretamente ou utilizados como base para o desenvolvimento de outros modelos e/ou equações de estado no estudo do comportamento dos asfaltenos em solução. Dentre eles destaca-se o modelo desenvolvido por Scatchard e Hildebrand (WANG *et al.*, 2009, JOHANSSON *et al.*, 2009), denominado Equação de Scatchard-Hildebrand (Equações 6 e 7), que é baseada na teoria de solução regular e apresenta a vantagem de calcular o parâmetro de solubilidade a partir das propriedades de um componente isolado.

$$\ln a_a = \ln x_a + M_a / RT\rho_a [\Phi_s^2(\delta_s - \delta_a)^2] \quad \text{Equação 6}$$

Assumido que asfaltenos insolúveis e em solução estão em equilíbrio, a atividade do soluto é igual a 1 e tem-se:

$$\ln x_a = -(M_a / RT\rho_a)(\delta_s - \delta_a)^2 \quad \text{Equação 7}$$

Em que a_a e x_a é a atividade e solubilidade do soluto, respectivamente, M é a massa molar, ρ é a densidade, Φ é a fração molar, δ é o parâmetro de solubilidade e os subscritos a e s denotam asfalto e solvente, respectivamente.

Outro modelo desenvolvido sob essa abordagem é o modelo de Flory e Huggins desenvolvido para avaliar a solubilidade de polímeros (Equação 8). Essa teoria leva em consideração a interação entre as moléculas vizinhas, ou seja, interação soluto-soluto, soluto-solvente e solvente-solvente e descreve o grau de interação entre as moléculas (WANG E BUCKLEY, 2001; MOFIDI E EDALAT, 2006; PAZUKI *et al.*, 2006; JOHANSSON, *et al.*, 2009; ZAHEDI *et al.*, 2009).

$$\ln \phi_{a,\max} = (V_a / V_s - 1)(\phi_s - X\phi_s^2) \quad \text{Equação 8}$$

Em que $\phi_{a,\max}$ é a fração volumétrica máxima de asfalto solúvel, V_a e V_s são o volume molar dos asfaltenos e do solvente, respectivamente, X é o parâmetro de interação de Flory-Huggins e ϕ_s é a fração volumétrica do solvente.

O parâmetro de interação de Flory-Huggins é uma variável de grande importância, pois mede o grau de interação entre as partículas e pode ser calculado pela Equação 9.

$$X = V_a / RT(\delta_a - \delta_s)^2 \quad \text{Equação 9}$$

Outra divisão dos modelos publicados é com relação às variáveis que são levadas em consideração as variáveis inerentes ao componente estudado. Segundo Wang e colaboradores (2009), os modelos publicados são divididos em três grupos: o

primeiro grupo leva em consideração apenas a massa molar como uma variável como, por exemplo, o modelo de Riazi e Al-Sahhat (1996 *Apud WANG et al.*, 2009) (Equação 10) e o modelo proposto por Chung e colaboradores (1991 *Apud WANG et al.*, 2009) (Equação 11).

$$\delta = 5,30789 + 0,48649 \ln M \quad \text{Equação 10}$$

$$\delta = 6,743 + 0,938 \ln M - 0,0395 (\ln M)^2 - 13,039 / \ln M \quad \text{Equação 11}$$

O segundo grupo apresenta modelos que levam em consideração a composição química ou informações sobre a estrutura molecular. Como exemplo tem-se os modelos de van Krevelen (1965 *Apud WANG et al.*, 2009), Equações 12 e 13, que levam em consideração as razões atômicas H/C, O/C, N/C e S/C, o fator aromático e a densidade, e o modelo desenvolvido por Laux e colaboradores (1997 *Apud WANG et al.*, 2009) (Equações 14 e 15).

$$\delta = \frac{\sum_i (N_i / C) F_i}{V_M / \text{carbono}} = \frac{68.5H / C + 3000 / C + 115N / C + 225S / C + 66.5f_a}{M_c / \rho} \quad \text{Equação 12}$$

Em que M_c pode ser calculado pela Equação 13:

$$M_c = 12.00 + 1.008H / C + 16.00O / C + 32.00S / C \quad \text{Equação 13}$$

Em que as letras H, O, N e S representam respectivamente hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre.

$$\delta = 16.55 + \left(0.00464 + \frac{3.2285}{n_c} \right) (Z_{R_a} - 2) + \Delta\delta_{He} \quad \text{Equação 14}$$

$$\Delta\delta_{He} = \rho \sum_i F \frac{y_i}{A_i} \quad \text{Equação 15}$$

Em que $\Delta\delta_{He}$ é a correção do heteroátomo, F é um valor adicional, y corresponde à fração mássica e A é a massa molar do heteroátomo de espécie i

O terceiro grupo inclui modelos empíricos que têm como variáveis a massa molar, a densidade e o ponto de ebulição, como, por exemplo, o modelo de Yang e Guo (1999 apud, WANG *et al.*, 2009) (Equação 16), em que T_b é a temperatura de ebulição em Kelvin.

$$\delta = 0.500765T_b^{0.982382} \left(\frac{\rho}{M} \right)^{0.482472} \quad \text{Equação 16}$$

É relatado na literatura que o início de floculação dos asfaltenos ocorre quando o parâmetro de solubilidade do solvente afasta-se o suficiente do valor característico de um dado óleo cru (Rogel *et al.*, 2000; RAMOS, 2001), ou seja, a mudança de composição afeta o parâmetro de solubilidade do meio solvente e, assim, provoca a precipitação das frações asfálticas.

Os modelos de parâmetro de solubilidade propostos, desenvolvidos em óleos pesados e betumem, apresentam vários graus de complexidade e, além disso, não descrevem adequadamente sistemas complexos como o petróleo. As limitações são devidas ao fato de que nenhum dos processos comerciais é operado no regime similar ao dos sistemas de pseudocomponentes. Quando ocorre a separação de fases no sistema de óleo real, cada fase é uma mistura de hidrocarbonetos de vários tamanhos e complexidade (WANG *et al.*, 2009).

Wang e seus colaboradores (2009) determinaram o parâmetro de solubilidade de algumas frações de um óleo do Canadá, pelo método de titulação, baseados na teoria de solução regular, e, comparam seus resultados com aqueles obtidos a partir de alguns outros modelos propostos na literatura. Os pesquisadores relataram que os parâmetros de solubilidade das frações são dependentes da pressão, temperatura e razão solvente/óleo, sendo este último devido à interação entre o solvente e o óleo. Eles relataram, ainda, que os modelos analisados superestimam ou são inconsistentes na predição do parâmetro de solubilidade do óleo estudado.

Pazuki e colaborador (2006) avaliaram um modelo de Flory-Huggins modificado (Equação 17) para previsão da precipitação dos asfaltenos em óleo cru. O modelo de Flory-Huggins foi modificado com a introdução do parâmetro de interação, que é definido baseado na razão entre a massa molar dos asfaltenos e do óleo. Segundo os autores, esse modelo é eficiente para previsão da quantidade de asfaltenos precipitado.

$$\frac{\mu_P - \mu_P^0}{RT} = \ln \phi_P + \left(1 - \frac{V_P}{V_S}\right) \phi_S + \frac{V_P}{RT} (\delta_P - \delta_S)^2 \phi_S^2 + 2\lambda_{PS} \delta_P \delta_S \quad \text{Equação 17}$$

Em que μ , ϕ , V e δ são potencial químico, fração de volume, volume molar e parâmetro de solubilidade, respectivamente. Os subscritos P e S representam fase polímero e solvente, respectivamente, e λ_{PS} representa a interação entre polímero e solvente. Como esta equação é genérica, a fase polímero, no caso do petróleo, corresponde aos asfaltenos.

Mutelet e colaboradores (2004) propuseram uma abordagem alternativa sobre o parâmetro de solubilidade dividindo o parâmetro global em varias contribuições que representam diferentes forças intermoleculares aplicando o conceito de relação de energia de solvatação linear (LSER), Equação 18. A aplicação do modelo LSER torna possível resolver o potencial global de interação e quantificar as contribuições relacionadas às várias forças moleculares. Portanto, o modelo permite comparar tanto as forças de dispersão presentes no óleo quanto sua polaridade e balanço basicidade/acidez.

$$\begin{aligned} \text{Log } SP &= \text{constante} \\ &+ F(\text{interação de dispersão efetiva}) \\ &+ F(\text{apolaridade/polaridade efetiva}) \\ &+ F(\text{basicidade de ponte de hidrogênio efetiva}) \\ &+ F(\text{acidez de ponte de hidrogênio efetiva}) \end{aligned}$$

Equação 18

Em que, SP corresponde ao parametro de solubilidade e F às forças de interação descritas na equação.

Em seu estudo, Mutelet e seus colaboradores compararam o modelo LSER com o parâmetro de solubilidade de Hildebrand. Os pesquisadores determinaram o parâmetro de solubilidade dos asfaltenos e do óleo cru usando dados de início de floculação dos asfaltenos aplicando a metodologia proposta por Donaggio e colaboradores (2002) que é baseado no conceito de condição teta que foi elaborado por Flory (1953 *Apud* MUTELET, *et al.*, 2004) e aplicando a técnica de cromatografia de fase reversa, que avalia a interação da fase fluida com a fase estacionária pelo tempo de retenção da amostra. Mutelet e colaboradores observaram que o parâmetro de solubilidade de Hildebrand é determinado principalmente pelas forças de dispersão que atuam no sistema, portanto as teorias de Flory e Hildebrand são modelos adequados para representar a floculação dos asfaltenos. No entanto, o modelo LSER oferece uma visão da intensidade e natureza das forças moleculares envolvidas no processo de floculação. A acidez e basicidade do óleo apresentam um papel secundário, mas não podem ser desprezados, pois um alto grau de basicidade diminui o parâmetro de solubilidade do óleo e aumenta a sua estabilidade com relação à floculação dos asfaltenos.

Kraiwattanawong e colaboradores (2007) avaliaram a estabilidade de asfaltenos em óleo cru aplicando a teoria de parâmetro de solubilidade de Hildebrand e relataram que o conceito termodinâmico de energia livre de Gibbs parcial de mistura pode ser usado com sucesso para determinar o parâmetro de solubilidade do óleo e dos asfaltenos.

Além de avaliar o comportamento agregativo propriamente dito, a teoria de parâmetro de solubilidade também é aplicada para avaliar a compatibilidade entre petróleos de diferentes origens (WIEHE E KENEDY, 2000a e b; WIEHE *et al.*, 2005). Wiehe e Kennedy (2000a) desenvolveram um modelo para avaliar a compatibilidade de óleos baseados na hipótese de que a fração asfalteno/resina apresenta o mesmo parâmetro de solubilidade de floculação, que é o parâmetro de solubilidade em que ocorre a floculação dos asfaltenos, estando o petróleo misturado a um líquido não-complexo ou com outro óleo.

Essa hipótese é desenvolvida com base nas observações de Buckley (1996 e 1999), que relatou que o início de precipitação dos asfaltenos ocorre em solução em uma

estreita faixa de índice de refração. Então, Wiehe e Kennedy perceberam que variando o parâmetro de solubilidade de solventes dentro de certa faixa seria esperado que todos os líquidos que apresentam o parâmetro de solubilidade abaixo de um dado parâmetro poderiam precipitar os asfaltenos, bem como aqueles líquidos que apresentam o parâmetro de solubilidade acima deste parâmetro poderiam dissolver o óleo completamente a uma dada concentração. Os autores perceberam que variando a razão volumétrica de óleo/solvente pode ser medido tanto o parâmetro de solubilidade do óleo quanto o parâmetro de floculação dos asfaltenos.

Neste caso, pela própria definição de asfaltenos, que são solúveis em tolueno e insolúveis em n-heptano, a escala de parâmetro de solubilidade de interesse é aquela entre o parâmetro de solubilidade do n-heptano e o parâmetro de solubilidade do tolueno. Baseados nesta hipótese Wiehe e Kennedy definiram o parâmetro de solubilidade reduzida, por eles denominado número de insolubilidade (I_N), que mede o grau de insolubilidade dos asfaltenos no óleo, e número de solubilidade de mistura (S_{BN}), que mede a solvência do óleo para os asfaltenos. O I_N e o S_{BN} são dados, respectivamente, pelas Equações 19 e 20.

$$I_N = 100 \frac{(\delta_f - \delta_H)}{(\delta_T - \delta_H)} \quad \text{Equação 19}$$

$$S_{BN} = 100 \frac{(\delta_{oil} - \delta_H)}{(\delta_T - \delta_H)} \quad \text{Equação 20}$$

Em que δ_f = parâmetro de solubilidade de floculação, δ_H = parâmetro de solubilidade do n-heptano, δ_T = parâmetro de solubilidade do tolueno e δ_{oil} = parâmetro de solubilidade do óleo.

A partir das Equações acima e aplicando-se a regra das misturas, pode-se calcular o número de solubilidade de mistura pela média ponderada dos parâmetros S_{BN} de todos os componentes da mistura e seus respectivos volumes.

Segundo os autores, uma vez que, para que haja compatibilidade, o parâmetro de solubilidade da mistura de óleos deve ser maior que o parâmetro de floculação de qualquer um dos óleos na mistura, o parâmetro de insolubilidade máximo (I_{Nmax}) de todos os óleos é o parâmetro requerido. Logo, para uma mistura de óleos o critério de compatibilidade é que o número de solubilidade de mistura seja maior que o número de insolubilidade máximo.

Apesar do desenvolvimento dos vários modelos matemáticos as reais condições de formação de precipitados de asfaltenos ainda não está bem esclarecida. Os estudos revelaram que apenas os modelos termodinâmicos não são suficientes para resolver os problemas de deposição asfáltica no processo de produção real do petróleo. Isso porque esses modelos avaliam a precipitação dos asfaltenos em específicas condições e, os resultados referem-se a um determinado petróleo o qual apresenta características diversificadas dos demais petróleos (THOMAS, 2001). Além disso, devido à complexidade do petróleo, esses estudos são realizados em sistemas-modelo nos quais o comportamento dos asfaltenos é inerente às características do solvente no qual foi disperso e, também, a extração dos asfaltenos com solvente pode produzir frações asfálticas diferentes daquelas presentes no petróleo (FOSSSEN, *et al.*, 2007).

Para se obter resultados condizentes com as reais condições de produção do petróleo é necessário que as variáveis empregadas nos modelos propostos na literatura, sejam determinadas em condições condizentes com as suas naturais. Por exemplo, um dos fatores mais avaliados é o ponto em que as frações começam a separar de fases. O início de precipitação é uma variável que estabelece em quais condições a estabilidade dos asfaltenos é afetada. Assim, no caso em que essa variável é determinada em solvente-modelo, para se obter resultados mais acurados, é necessário que o meio de dispersão dos asfaltenos apresente características semelhantes ao meio a partir do qual as frações foram extraídas. Além disso, a técnica empregada para esse tipo de análise deve ser adequada para sistemas complexos como o petróleo. Contudo, Fez-se uma breve descrição sobre as técnicas de separação e empregadas nos ensaios para avaliação do comportamento de fases dos asfaltenos

3.5 SÍNTESE DOS MÉTODOS DE SEPARAÇÃO E TÉCNICAS EMPREGADAS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS ASFALTENOS

3.5.1 Métodos de separação dos asfaltenos

Os asfaltenos são definidos em função da sua solubilidade de tal maneira que qualquer fração de petróleo insolúvel em n-heptano ou n-pentano e que seja solúvel em tolueno ou benzeno a quente é chamada de asfaltenos (INSTITUTE OF PETROLEUM, 1989; CENTENO *et al.*, 2004). A literatura mostra uma série de metodologias para a separação e/ou precipitação dos asfaltenos. Observa-se que quantidades diferentes de asfaltenos são obtidas de acordo com a metodologia utilizada (MOREIRA, 1993). A quantidade e a composição dos asfaltenos separados dependem do tipo de solvente utilizado, da relação entre quantidade de solvente e petróleo, do tempo de contato do solvente com o petróleo, da temperatura, da pressão e, ainda, do tipo de óleo utilizado (SPEIGHT, 1994; CENTENO *et al.*, 2004).

Algumas das principais metodologias adotadas estão apresentadas na Tabela 3, a saber: ASTM D-893, ASTM D-2006, ASTM D-2007, ASTM D3279, Syncrude e Método IP 143-77 e 143-84.

A metodologia mais encontrada na literatura descreve que o resíduo de petróleo é submetido à lavagem com um solvente, por exemplo, n-heptano, que age como agente floculante para os asfaltenos. A fração insolúvel neste solvente é lavada com tolueno ou benzeno a quente. A fração solúvel é chamada de asfaltenos e a insolúvel, quando submetida à lavagem com solução à base de enxofre, é separada em carbetos (solúveis em CS₂) e carbóides (insolúveis em CS₂). A fração insolúvel do resíduo do petróleo no agente floculante é denominada maltenos, a qual, quando submetida à lavagem com hidrocarboneto de baixa massa molar, por exemplo, propano, gera o gasóleo (fração insolúvel) e as resinas (fração insolúvel).

Por exemplo, de acordo com o método IP 143-84 (INSTITUTE OF PETROLEUM, 1989) para o fracionamento, inicialmente os asfaltenos são isolados de amostras de petróleos por precipitação, que ocorre pela adição de um excesso de floculante (n-heptano ou n-pentano/g óleo), e refluxados em um extrator durante 1 h. Em seguida, são efetuadas uma filtração em papel de filtro e uma extração com tolueno até que a

solvente esteja límpida. Os asfaltenos são recuperados após a evaporação do tolueno. O procedimento acima é empregado também com o floculante n-pentano. De acordo com o floculante utilizado no processo de isolamento das frações asfálticas, estas são designadas de C5I (insolúveis em n-pentano) e C7I (insolúveis em n-heptano).

Tabela 3: Métodos padrões para precipitação dos asfaltenos (CENTENO *et al.*, 2004)

| Método | Agente precipitante | Aquecimento | mL floc/g amostra | Metodología |
|-------------|--|---|----------------------------------|--|
| ASTM D893 | n-Pentano comercial | 65±5°C. Filtrar os sólidos usando 150mL de pentano à temperatura ambiente | 10 | Centrifugar a 600-700 rpm por 20min. Decantar até que sobre somente 3mL de solução no tubo. Centrifugar novamente sob as mesmas condições. Secar a ±105°por 30min. |
| ASTM D 2006 | n-Pentano comercial | Não requer tratamento | 50 | Deixar em repouso durante 15hs, filtrar e lavar com 10ml de pentano por três vezes. |
| Syncrude | n-Pentano de grau analítico; benzeno de grau comercial | Aquecer para dissolver se for necessário | 40mL de n-pentano;1mL de benzeno | Disolver em benzeno, adicionar n-pentano e agitar por 5min. Deixar em repouso por 2 hs. Filtrar a vácuo. Lavar a matriz onde se fez a o teste. Secar a 105°C. |
| ASTM D 2007 | n-Pentano comercial | Requer aquecimento para dissolver | 10 | Adicionar n-pentano e agitar bem. Aquecer por alguns segundos até a dissolução. Deixar em repouso por 30 min. Lavar com 10-20 mL de n-pentano. |
| IP 143-77 | n-Heptano; tolueno | Requer refluxo | 100 | Adicionar n-heptano e refluxar durante 1 h. Resfriar durante 1.5-2.5 h. Filtrar sobre papel Whatman no. 42. secar o papel de filtro com n-heptano quente durante 1 h. Refluxar com 30-60 mL de tolueno até os sólidos obtidos serem dissolvidos completamente. Evaporar o tolueno em um banho de água. Secar a 100-110°C por 30 min. |
| ASTM D-3279 | n-Heptano com pureza maior que 99% | Requer refluxo | 100 | Adicionar n-heptano e refluxar durante 1 h. esfriar durante 1 h. Filtrar a vácuo. Lavar com 10mL de heptano por três vezes. Secar a 107°C durante 15 min. |

3.5.2 Técnicas para caracterização e análise de precipitação dos asfaltenos

A caracterização dos asfaltenos é altamente complexa tanto em termos de estrutura química quanto em termos de massa molar. Em termos de estrutura química os asfaltenos não são constituídos por um único tipo de molécula, isto é, sua estrutura pode variar dependendo da origem do petróleo e até mesmo a partir de um mesmo petróleo essa variação pode resultar do uso de diferentes técnicas de separação. Em termos de massa molar, além da polidispersão natural dessas moléculas, existe a tendência à agregação, o que dificulta acentuadamente a determinação de sua massa molar média.

Na tentativa de descrever o comportamento de fases dos asfaltenos o qual representa uma ferramenta útil para o desenvolvimento de modelos físicos e matemáticos, capazes de prever a precipitação dessas frações, muitos autores vêm utilizando diversas técnicas para caracterizar e determinar o ponto em que ocorre a precipitação dos asfaltenos. Por exemplo, a osmometria de pressão de vapor (VPO) (SPIECKER *et al.*, 2003), a cromatografia de permeação em gel (GPC) (VAZQUEZ, E MANSOORI, 2000), a espectroscopia de absorbância, a fluorescência (GONCALVES *et al.*, 2004; GROENZIN E MULLINS, 2000), a ressonância magnética nuclear (NMR) (EVDOKIMOV *et al.*, 2003; PRUNELET *et al.*, 2004), o espalhamento de nêutrons em baixo ângulo (SANS), o espalhamento de raios-X em baixo ângulo (SAXS) (STORM, *et al.*, 1993; FENISTEIN E BARRÉ, 2001; SIROTA, 2005), as medidas de tensão superficial (MOUSAVI-DEHGHANIA *et al.*, 2004), a microscopia óptica (RAMOS, 2001; GARRETO, 2006), a viscosimetria (WERNER, *et al.*, 1998; GARRETO, 2006), a espectroscopia no infravermelho (MCCLURE, 1994; KALLEVIK *et al.*, 2000; ASKE *et al.*, 2002; MOUSAVI-DEHGHANIA *et al.*, 2004; FOSSEN *et al.*, 2005, FALLA, *et al.* 2006), espectroscopia no ultravioleta (EVDOKIMOV, *et al.*, 2003b; ZHANG *et al.*, 2003) e microcalorimetria (ZHANG *et al.*, 2003; MERINO-GARCIA E ANDERSEN, 2004).

Em busca da caracterização das frações asfaltênicas a determinação da massa molar pode ser determinada por cromatografia, osmometria de pressão de vapor (VPO) e por espalhamento de nêutrons em baixo ângulo. A cromatografia apresenta a vantagem sobre a VPO por determinar, além do valor de massa, a curva de

distribuição de massa molar. O menor valor de massa molar determinado por VPO, no entanto, não é necessariamente o valor da massa molar de uma unidade de asfaleno, porque essa determinação é feita pela extrapolação de um ponto para a concentração zero e não se sabe exatamente qual será o comportamento da curva devido à complexidade da molécula de asfaleno. E, ainda, esse valor é duvidoso visto que a presença de sólidos de qualquer outra natureza interfere no resultado de medida de pressão de vapor. Neste caso, o estudo é feito em soluções-modelo devido ao petróleo ser uma mistura multicomponente. A técnica de espalhamento de nêutrons em baixo ângulo (SANS) apresenta a vantagem de investigar a estrutura dos asfalenos como um todo, enquanto que o SAXS diferencia somente o núcleo do restante da molécula.

Os resultados revelam asfalenos como uma molécula que apresenta em sua estrutura química uma elevada aromaticidade e polaridade. Além disso, o perfil de solubilidade dos asfalenos e de suas subfrações indica que há fortes interações polares e de ligações de hidrogênio (SPIECKER, 2003). Todos esses trabalhos relatam que a caracterização da agregação dos asfalenos, tanto em soluções-modelo quanto no próprio petróleo, é bastante difícil, devido à enorme complexidade e polidispersão da molécula, mas sua separação de fases tem sido considerada um fenômeno de grande interesse na indústria petrolífera devido aos impactos negativos causados pela deposição dessas frações. Como já mencionado, várias metodologias vêm sendo utilizadas para separação e/ou precipitação dos asfalenos e, de acordo com a metodologia adotada, obtêm-se diferentes quantidades e composições de asfalenos.

O ponto inicial da precipitação dos asfalenos pode ser avaliado pelas técnicas de viscosimetria, microscopia óptica, ressonância magnética nuclear, espalhamento de nêutrons em baixo ângulo, espectroscopia no infravermelho, espectroscopia no ultravioleta visível e medidas de tensão superficial e interfacial. Dentre elas a viscosimetria e microscopia óptica são eficientes na determinação de início de precipitação dos asfalenos, tanto em soluções-modelo quanto dentro do próprio petróleo. A microscopia óptica apresenta a vantagem da visualização da estrutura amorfa dos asfalenos podendo ser utilizada para confirmação do resultado de qualquer técnica, enquanto que as técnicas espectroscópicas apresentam maior

sensibilidade e levam a resultados mais acurados, visto que não dependem do operador do equipamento.

Os métodos por espalhamento de luz podem conduzir a resultados errôneos com relação às medidas de R_g , massa molar, comprimento de correlação e, conseqüentemente, estrutura e início de precipitação dos asfaltenos pelo fato de que essas técnicas são de medidas ópticas que sofrem influência da opacidade do meio. Além disso, a presença de partículas também pode interferir na análise e isso restringe a técnica para análise somente em soluções-modelo visto que, no petróleo, há outras partículas presentes. A elevada temperatura interfere no processo de agregação dos asfaltenos fazendo com que sua precipitação diminua. Por esta razão e, se as partículas presentes no meio não apresentarem tamanho suficiente para sua detecção, talvez pela técnica de SANS não seja possível avaliar a precipitação dos asfaltenos. No caso das medidas de tensão superficial, a concentração micelar crítica depende do solvente que está sendo utilizado, portanto, dados de tensão superficial podem não ser significativos quando aplicados na condição real de produção do petróleo.

Outro método empregado para estudar as frações asfálticas é por meio de investigações termodinâmicas. Neste tipo de investigação são feitas medidas da capacidade calorífica e o estudo de fases dispersas. A medida da energia correspondente permite a determinação da massa do componente e pode ser usada para caracterização de fluidos complexos tais como óleo diesel, betumen ou petróleo. A microcalorimetria, por exemplo, é usada no estudo das interações envolvidas entre dois compostos. Quando estas interações ocorrem existem energias envolvidas, que podem ser quantificadas através de análises calorimétricas. De acordo com o tipo de interação presente, é conhecida uma faixa de valores de variações de entalpia: pontes de hidrogênio: 10 e 40KJ mol⁻¹; interações de Van der Waals: aproximadamente 1KJ mol⁻¹ e interações covalentes: por volta de 500KJ mol⁻¹ (ISRAELACHVILI, J., 1989). Recentemente, o comportamento de fases de petróleos vem sendo estudado empregando a microcalorimetria (FULEM, *et al.*, 2008,

Um dos fatores que caracteriza o comportamento de fases dos asfaltenos é o parâmetro de solubilidade do meio de dispersão dessas frações (SOUSA, *et al.*, 2004). Como descrito na seção 3.4, este parâmetro tem sido frequentemente aplicado nos modelos que prevêem a floculação e deposição dos asfaltenos. A determinação deste parâmetro é frequentemente realizada empregando-se medidas de início de precipitação dos asfaltenos em solventes-modelo, e são várias as técnicas empregadas para esse fim (MUTELET ET *et al.*, 2004; PAZUKI E NIKOOKAR, 2006; WANG, *et al.*, 2009). No entanto, a determinação em sistemas-modelo gera inconsistência com as condições reais de produção do óleo.

Neste sentido, o estudo das interações físico-químicas que ocorrem nas dissoluções de asfaltenos em misturas de solventes é importante para conhecer o calor absorvido ou gerado por tais interações. Para tanto, a microcalorimetria é a técnica de medição de pequeníssimas quantidades de calor e pode ser empregada em vários tipos de investigações: termodinâmicas, cinéticas ou analíticas (FUHR *et al.*, 1991; LEON, *et al.*, 1997; OH E DEO, 2002; MERINO-GARCIA E ANDERSEN, 2004; ZHANG, *et al.*, 2005; SILVA *et al.*, 2007; FULEM, *et al.*, 2008)

Silva e colaboradores (2007) fizeram um estudo das interações físico-químicas que ocorrem nas dissoluções de solutos e em misturas de solventes e alguns resultados obtidos por meio da técnica de microcalorimetria mostraram que, na diluição das soluções de asfaltenos em tolueno na proporção de 1:10, o calor absorvido foi maior que o calor absorvido em sistemas mais concentrados (proporção de 1:1). A partir desses resultados é possível concluir que a microcalorimetria apresenta sensibilidade para determinação do calor envolvido em sistemas diluídos e pode ser aplicada no estudo das interações asfaltenos/solventes, além de também poder ser útil em outros estudos destes asfaltenos com outras frações presentes no petróleo.

Algumas das restrições ao estudo dos asfaltenos no petróleo estão associadas a: (1) presença de uma enorme quantidade de outras partículas em suspensão no petróleo; (2) a problemática dos petróleos pesados; (3) ao fato de alguns petróleos apresentarem baixo teor de asfaltenos; e (4) a opacidade do próprio petróleo, que dificulta a identificação do precipitado na avaliação por métodos visuais que, particularmente, dependendo do método adotado, podem embutir erros muito

significativos. Neste caso, a confiabilidade dos métodos e técnicas capazes de avaliar a agregação dos asfaltenos é de extrema importância para se obter resultados acurados do comportamento agregativo dessas frações. Contudo, torna-se relevante um estudo sobre técnicas capazes de avaliar o mecanismo de agregação dos asfaltenos tanto em soluções-modelo como no próprio petróleo.

Diante dessa problemática, nesta Tese, propõe-se um estudo que contribua para agregar conhecimentos a respeito da estabilidade das partículas asfálticas no petróleo, direcionando o desenvolvimento do trabalho para o estudo de parâmetros de solubilidade e sua influência sobre a estabilização dos asfaltenos em petróleo e em sistemas-modelo, para avaliação das técnicas empregadas em estudos com petróleo e desenvolvimento de metodologia para determinação de parâmetro de solubilidade de asfaltenos e petróleo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve os reagentes e os equipamentos utilizados nesta Tese, bem como as metodologias empregadas.

4.1 PRODUTOS QUÍMICOS

- n-pentano PA. Proveniente da Vetec Química Fina Ltda. Grau de pureza: 99,0%. Densidade 20°C (kg/L): 0,63;
- n-heptano PA. Proveniente da Vetec Química Fina Ltda. Grau de pureza: 99,5%. Densidade 20°C (kg/L): 0,68
- n-hexano PA. Proveniente da Vetec Química Fina Ltda. Grau de pureza: 99,5%. Densidade 20°C (kg/L): 0,68;
- n-decano PA. Proveniente da Vetec Química Fina Ltda. Grau de pureza: 99,0%. Densidade 20°C (kg/L): 0,73;
- Ciclo-hexano PA. Proveniente da Vetec Química Fina Ltda. Grau de pureza: 99,0%. Densidade 20°C (kg/L): 0,78;
- Álcool etílico absoluto PA. Proveniente da Vetec Química Fina Ltda. Grau de pureza: 99,8%. Densidade 20°C (kg/L): 0,79;
- Clorofórmio PA. ACS. Proveniente da Vetec Química Fina Ltda. Grau de pureza: 99,8%. Densidade 20°C (kg/L): 1,47;

- Tolueno grau técnico destilado e seco sob sódio ou alumina (MORITA E ASSUMPÇÃO, 2007); grau de pureza comercial, densidade nominal a 20°C (Kg/L): 0,87. Proveniente da Vetec Química Fina Ltda.
- Sódio metálico em pedaços; Proveniente da: Vetec Química Fina Ltda.; Grau de pureza: 99%. Usado após fragmentação.
- Petróleo proveniente da Bacia de Campos - RJ, que neste trabalho foi denominado de Petróleo A, caracterizado com 40,2 % de Saturados; 33,3% de Aromáticos; 23,4% de Resinas e 3,1% de asfaltenos; densidade de 0,9340(g/mL) e 19,4 de °API;
- Petróleo proveniente da Bacia de Campos - RJ, que neste trabalho foi denominado de Petróleo B, caracterizado com 35,7% de Saturados; 24,6% de Aromáticos; 32,4% de Resinas e 7,3% de asfaltenos; densidade de 0,974(g/mL) e 13,2 de °API;

4.2 EQUIPAMENTOS

- Espectrofotômetro de ultravioleta visível (uv-vis Cary 50, de marca Varian, equipado com sistema de acoplamento de sonda externa. acessórios de sonda externa de 2,5 e 10 mm de caminho óptico;
- 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;
- Microscópio óptico SZH16, da marca Olympus, equipado com câmera fotográfica digital da marca Sony;
- Bomba PU2087 da marca Jasco que trabalha na faixa de vazão de 0,001 a 20mL/min;
- Microcalorímetro MDSCIII 38, da marca Setaram, provido de célula de mistura;
- Banho Thermoelectron Shaake modelo SWB25;

- Analisador de CHN EA Flash 1112 Series, da Thermo Finnigan, disponível no CENPES.
- Analisador de enxofre SC 632, acoplado a um amostrador automático SC 632 Sample Loader, da marca LECO, disponível no CENPES;
- Espectrômetro para medidas de ressonância nuclear de carbono (RMN de ^{13}C) da marca Varian, modelo Mercury 300,

Os equipamentos estão disponíveis nos laboratórios de pesquisa do Instituto de Macromoléculas da UFRJ exceto o Analisador de CHN e o Analisador de enxofre.

4.3 METODOLOGIA

O parâmetro de solubilidade dos asfaltenos foi determinado a partir de valores de parâmetros de solubilidade de solventes que sejam capazes de solubilizar essas partículas. Um parâmetro fundamental é o parâmetro de solubilidade do meio solvente dos asfaltenos no petróleo. Como mencionado anteriormente, o petróleo é formado por compostos aromáticos, saturados, resinas e asfaltenos. O meio solvente, neste caso, é o meio em que os asfaltenos encontram-se estabilizados, ou seja, é a mistura contendo resinas, aromáticos e saturados no petróleo. Uma metodologia proposta para determinação do parâmetro de solubilidade do meio solvente é encontrar um sistema modelo representativo desse meio. A fim de alcançar esse objetivo será determinado o início de precipitação dos asfaltenos dentro do próprio petróleo (IP) e o *onset* dos asfaltenos (início de precipitação do próprio asfalteno extraído do petróleo diluído nos solventes-modelo).

4.3.1 Etapas de desenvolvimento da Tese

O trabalho experimental da Tese foi sistematizado nas seguintes etapas:

- I. Selecionou-se 2 petróleos com diferentes composições de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos denominados A e B;

- II. Extaiu-se frações asfálticas empregando se floclantes com diferentes numero de carbono na cadeia ao quais foram denominados C5I, C6I e C7I, C8I e C10I, a depender do numero de carbono da cadeia do floclante empregado;
- III. Determinou-se os valores de início de precipiação dos asfalto no petróleo puro por microscopia óptica (MO), espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) empregando o n-heptano como agente floclante;
- IV. Determinou-se os valores de início de precipiação (IP) dos asfalto no petróleo diluído em ciclohexano por espectroscopia no ultravioleta visível e infravermelho próximo, empregando o n-heptano como agente floclante;
- V. Determinou-se o parâmetro de solubilidade do meio de dispersão no ponto de precipitação dos asfaltos;
- VI. Determinou-se o parâmetro de solubilidade aproximado do meio petróleo dispersante de asfaltos (MPDA) assumindo-se o petróleo como sendo asfaltos dispersos em uma mistura de diversos outros componentes;
- VII. Preparou-se misturas constituídas de decano, tolueno, ciclohexano e dioxana (solvente-modelo) em diferentes composições a fim de obter sistemas com diferentes parâmetros de solubilidade sem grande variação em suas componentes (δD , δP e δH);
- VIII. Determinou-se o valor de início de precipitação dos asfaltos nos sistemas constituídos de petróleo e solvente-modelo;
- IX. Determinou-se o parâmetro de solubilidade do meio solvente dos petróleos com relação aos asfaltos;
- X. Determinou-se o *onset* de precipitação dos asfaltos (início de precipitação dos asfaltos extraídos do petróleo) dispersos nos solventes-modelo produzidos nesta Tese, usando n-heptano como agente precipitante;
- XI. Comparou-se os valores de início de precipitação de cada sistema com o IP do petróleo puro (petróleo sem solvente) e selecionou-se o solvente-modelo representativo do meio petróleo
- XII. Atribuiu-se como parâmetro de solubilidade do meio petróleo dispersante de asfaltos (MPDA) o valor de δ do sistema-modelo que apresentou o volume de n-heptano no ponto de precipitação semelhante aquele do petróleo puro;

XIII. Determinou-se o parâmetro de solubilidade do petróleo e asfaltenos com ensaios de solubilidade dos petróleos empregando-se análises em banho-shaker com medidas espectrocópicas e microcalorimetria;

4.3.2 Extração de asfaltenos do petróleo com n-alcano

Nesta tese, será analisado o comportamento dos asfaltenos tanto presentes no petróleo quanto destes dispersos em solventes-modelo. Para tanto, fez-se necessário a extração dos asfaltenos do petróleo.

Os asfaltenos são separados do petróleo pelo método IP 143 em que os asfaltenos são isolados de amostras de petróleo por precipitação. Esta precipitação é induzida pela adição de um excesso de floculante (n-alcano) ao petróleo ou a um resíduo asfáltico acomodado em papel de filtro em extrator soxhlet, com refluxo de 1 hora. Em seguida, é efetuada, com tolueno, a extração dos asfaltenos contidos no precipitado até que a solução esteja límpida. Os asfaltenos são recuperados após a evaporação do tolueno. São usados os solventes n-pentano, n-hexano e n-heptano para separação dos asfaltenos do petróleo para determinação do início de precipitação de asfaltenos em solventes modelos (*onset*). De acordo com o floculante utilizado no processo de isolamento das frações asfálticas, estas são designadas de C5I (insolúveis em n-pentano), C6I (insolúveis em n-hexano) e C7I (insolúveis em n-heptano), C8I (insolúveis em n-octano) e C10I (insolúveis em n-decano).

4.3.3 Caracterização dos asfaltenos

A caracterização dos asfaltenos foi realizada pela determinação do teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio (CHNO), determinação do teor de enxofre e determinação do teor de carbonos aromáticos.

4.3.3.1 Determinação de CHNO

A determinação do teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio (CHNO) foi realizada por meio do analisador de CHN EA Flash 1112 Series, da Thermo Finnigan. Resumidamente, o analisador de CHN apresenta: (1) um compartimento

onde ocorre a combustão da amostra; (2) um tubo de quartzo, que se encontra recheado, de baixo para cima, com 20 mm de lã de quartzo, 50 mm de óxido de prata e cobalto, 10 mm de lã de quartzo, 100 mm de cobre puro, 10 mm de lã de quartzo, 60 mm de óxido de cromo e 10 mm de lã de quartzo; (3) um alojador para a coluna cromatográfica Pack Ed Column CHN 2M; (4) um detector de condutividade térmica.

A amostra é inserida na região de combustão do equipamento, que se encontra aquecida à temperatura de, aproximadamente, 900°C. Paralelamente, o oxigênio é injetado na região de combustão da amostra, na vazão de 250 mL/min, durante cinco segundos, e a combustão da cápsula de estanho faz com que a temperatura do meio reacional atinja o valor de, aproximadamente, 1800°C, o que causa a combustão total da amostra. O carbono é convertido a dióxido de carbono (CO₂), o nitrogênio é convertido a óxidos e o hidrogênio é convertido à água (H₂O). O gás hélio, injetado na vazão de 100 mL/min, arrasta os gases da combustão através da coluna de quartzo recheada, fazendo com que os óxidos de nitrogênio sejam reduzidos ao gás nitrogênio (N₂) e o excesso de oxigênio, os compostos halogenados e o óxido de enxofre (SO₂) sejam retidos. O CO₂, a H₂O e o N₂ são arrastados pelo hélio através da coluna cromatográfica, chegam ao detector, na seguinte ordem: N₂; CO₂; H₂O, e são identificados por meio da condutividade térmica destes compostos. A percentagem em massa de CHN é calculada pelo equipamento através da integração da área de cada pico e da massa da amostra.

Inicialmente, o analisador de CHN foi calibrado, pesando-se de 2 a 3 mg de acetanilida em cápsula de estanho, inserindo a cápsula no interior do equipamento e acionando o comando de início de operação de calibração do equipamento. Em seguida, foi checada a calibração do equipamento, inserindo-se de 2 a 3 mg de atropina no equipamento, para que fosse determinado o teor de CHN no padrão de atropina. Finalmente, de 2 a 3 mg da amostra de asfaltenos foram inseridos no equipamento e foi determinada a percentagem de CHN na amostra. O teor de oxigênio, O, foi determinado indiretamente, diminuindo de 100% a soma dos teores de C, H e N. A análise se baseia no método ASTM D 5291-01 (AMERICAN STANDARD TEST METHOD, 2002)

4.3.3.2. Determinação do teor de enxofre

O teor de enxofre elementar nos asfaltenos foi determinado em analisador de enxofre SC 632, acoplado a um amostrador automático SC 632 Sample Loader, da LECO.

Resumidamente, o analisador de enxofre é constituído de: (1) um compartimento para a combustão da amostra; (2) uma coluna de vidro contendo perclorato de magnésio, para retirar os contaminantes; (3) um detetor de infravermelho.

A amostra é colocada no amostrador automático, sendo levada para o interior do equipamento. A amostra inserida na região de combustão do analisador, que se encontra aquecida à temperatura de, aproximadamente, 1450°C, sofre combustão na presença do oxigênio, que é injetado na pressão de 40 psi. O enxofre existente na amostra é oxidado a óxido de enxofre (SO₂), os gases da combustão são arrastados pelo oxigênio e passam através das colunas de perclorato de magnésio, antes de serem, direcionados ao detetor. Finalmente, os gases passam pelo detetor de infravermelho e a percentagem em massa de enxofre (S) é calculada pelo equipamento, através da integração da área do pico do SO₂ e da massa da amostra.

Inicialmente, a barquete de cerâmica foi parcialmente preenchida com o óxido de alumínio, aproximadamente 100 mg da amostra foram sobrepostos sobre o óxido de alumínio e recobertos por mais óxidos de alumínio. A barquete foi automaticamente inserida no interior do equipamento e foi acionado o comando para iniciar a análise. Em seguida, cerca de 150 mg do padrão de calibração, contendo 1,00% m/m de enxofre, recebeu o mesmo tratamento de amostra e foi inserida no analisador, para checar a calibração do equipamento. O teor de enxofre foi determinado pelo equipamento em percentagem mássica. A análise se baseia no método ASTM D 1552-03 (AMERICAN STANDARD TEST METHOD, 2002 e 2003)

4.3.3.3 Determinação do teor de carbonos aromáticos

O teor de carbonos aromáticos nos asfaltenos foi determinado por ressonância magnética nuclear de carbono (RMN de ¹³C), utilizando-se o espectrômetro Varian, modelo Mercury 300. O espectro foi obtido a uma frequência de 75 MHz, à

temperatura de 30°C, utilizando soluções de asfaltenos em clorofórmio deuterado (CDCl₃), em tubos de 10 mm.

O cálculo para o teor de carbonos aromáticos (TA) foi realizado com base na Equação 21.

$$TA = [X/(X+Y)]*100 \quad (\text{Equação 21})$$

Em que

X = área do pico de carbonos aromáticos, localizado na região compreendida entre 120 a 150 ppm;

Y = área do pico de carbonos saturados, localizado na região compreendida entre 14 a 40 ppm;

4.3.4 Preparo das dispersões de asfaltenos

No preparo das dispersões pesou-se a massa de petróleo ou asfaltenos e adicionou-se a solução-modelo para diluição desejada. O sistema é deixado em ultra-som por 15min para uma melhor solubilização do asfaleno.

Para determinação do início de precipitação nos sistemas contendo petróleo + solvente-modelo (IP) e sistemas contendo apenas asfaltenos + solvente-modelo (*onset*), pesou-se 1g de petróleo e 0,031g de asfaltenos, respectivamente, e adicionou-se o solvente-modelo para diluição desejada. No caso dos sistemas petróleo-simulação, pesou-se 0,031 e adicionou-se 1mL do solvente-modelo.

4.3.5 Determinação do início de precipitação de asfaltenos no petróleo (IP) e em solventes (*onset*)

Para efeitos de distinções de experimentos, será denominado, nesta tese, IP (início de precipitação de asfaltenos no petróleo) o volume de floculante mínimo necessário para provocar a precipitação dos asfaltenos em 1 grama de petróleo e *onset* (início de precipitação dos asfaltenos em solvente), por outro lado, será usado para

denominar o volume de floculante necessário para provocar a precipitação de 0,031 grama de asfaltenos diluídos em 6mL de solvente. Para a determinação experimental do início de precipitação e *onset* de asfaltenos propõe-se empregar três técnicas experimentais. A primeira é bastante usual na literatura e baseia-se na observação visual do início de precipitação através de análise das amostras em microscópio óptico. Na segunda técnica, início de floculação pode ser determinado através do 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. Os experimentos por espectroscopia no ultravioleta são realizados no comprimento de onda de 850 nm, enquanto que os experimentos de espectroscopia no infravermelho próximo são feitos no comprimento de onda de 1600 nm.

Outras técnicas propostas para o estudo da estabilidade dos asfaltenos são a microcalorimetria e a espectroscopia no infravermelho próximo; a microcalorimetria por ser uma ferramenta de grande potencial para o estudo da produção e absorção de calor (na faixa dos $\mu\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$) (YEN, *et al.*, 1961) e a espectroscopia no infravermelho próximo por ser capaz de fazer leituras no petróleo puro. A região de infravermelho próximo cobre a escala entre 780 e 2500 nm. Nesta região, o sistema, com agregados de asfaltenos, pode se submeter a transições eletrônicas bem como transições vibracionais.

4.3.5.1 Microscopia óptica dos Asfaltenos

O sistema contendo asfalteno (petróleo ou dispersão no solvente) é colocado em erlenmeyer e mantido sob agitação magnética em placa de agitação na temperatura ($\pm 25^\circ\text{C}$) e pressão de 1 atm. Adições sucessivas de 0,2mL de floculante (n-heptano) são realizadas usando pipetas volumétricas com precisão de 0,1mL. A cada diluição o sistema é mantido sob agitação por, no mínimo, 3 minutos para posterior observação no microscópio óptico, com aquisição de micrografias em, pelo menos, duas magnitudes de aumento. Para observação, a gotícula da amostra é transferida para a lâmina de vidro, por meio de um bastão de vidro, e imediatamente, coberta com lamínula. Esse procedimento é realizado até a observação do aparecimento e crescimento dos sólidos de asfaltenos.

No caso da determinação do IP, é pesado, aproximadamente, 1 grama de petróleo em erlenmeyer. Para determinação do *onset* o asfalteno é disperso no sistema solvente desejado na concentração de interesse.

4.3.5.2 Espectroscopia de absorção no ultravioleta visível (UV-Visível)

A determinação de início de precipitação por UV-VIS foi realizada por meio do preparo de diversos sistemas contendo asfaltenos, para determinação de *onset*, ou petróleo (para determinação do IP) por meio da titulação com o floculante n-heptano. A intensidade de absorção foi medida a 850 nm (MANSUR *et al.*, 2009).

No caso do teste manual, ao sistema foram adicionadas sucessivas alíquotas de 0,5mL de floculante (n-heptano) e os valores de intensidade de absorção foram coletados em cada diluição. Nas medidas automáticas a titulação, com floculante, do sistema contendo asfalteno foi realizada por meio do sistema de aquisição de dados do espectrofotômetro que consiste de uma bomba Jasco PU2087 plus acoplado a uma mangueira que leva o floculante até o recipiente contendo a amostra. A diluição é feita a um fluxo de 2mL/min. Os valores de intensidade de absorção são coletados por meio da sonda externa de caminho óptico de 2 e 5mm. A Figura 6 mostra o esquema da aquisição de dados pelo espectrofotômetro.

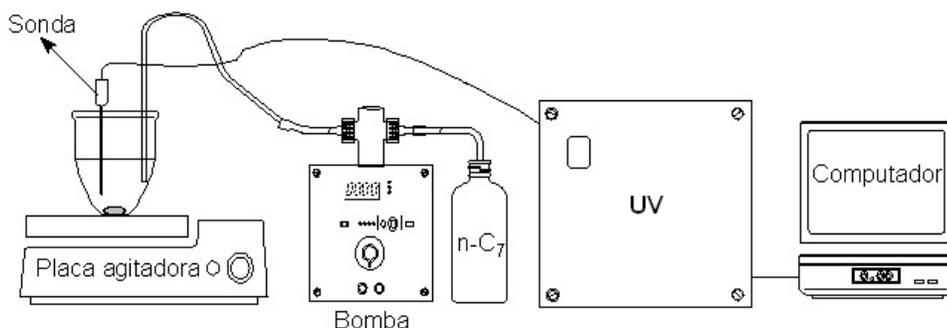


Figura 6 - Esquema do sistema de aquisição de dados de IP e *onset* por espectroscopia de ultravioleta visível

Por meio da titulação, do sistema contendo asfaltenos, com o floculante é possível obter um gráfico de intensidade de absorção em função do volume de floculante que descreve uma curva precisa para determinação do valor de intensidade de absorção mínima observada para o sistema o qual corresponde ao ponto de início de precipitação dos asfaltenos.

No caso da determinação do *onset* das dispersões de asfaltenos em solvente, estipulou-se a concentração de asfaltenos na dispersão e prepararam-se os sistemas de acordo com o item 4.3.4. O grau de diluição selecionado corresponde àquele no qual a absorção encontra-se próximo a 1. Valores acima de 1 não correspondem a medidas confiáveis e abaixo de 1 fazem com que, após a adição do floculante, as diferenças de absorção levem à baixa precisão da análise.

4.3.5.3 Espectroscopia de absorção no Infravermelho próximo (NIR)

As análises em espectrofotômetro de infravermelho próximo (NIR) foram realizadas de modo semelhante àqueles por UV-VIS, sendo que, neste caso, o comprimento de onda utilizado é de 1600 nm.

O início de precipitação foi determinado usando um espectrofotômetro de infravermelho próximo equipado com sistema de acoplamento de sonda externa com caminho ótico de 2 e 5mm, acoplado com bomba que titula a amostra com o floculante numa vazão de 2mL/min. O início de floculação é determinado através do monitoramento da intensidade de absorção *versus* o volume de floculante, no comprimento de onda de 1600 nm. O início de precipitação é medido no ponto igual ao valor mínimo de intensidade de absorção na curva.

4.3.5.4 Cálculo do início de precipitação com o petróleo puro

O início de precipitação (IP) é referente à quantidade mínima de floculante necessária para provocar a precipitação dos asfaltenos presentes num determinado meio de dispersão denominado, neste trabalho, de fase oleosa. As análises foram realizadas utilizando-se, aproximadamente, 4g de petróleo. O início de precipitação dos asfaltenos (IP_{puro}) é referente à razão entre o volume de floculante no ponto mínimo de intensidade de e a massa de petróleo de acordo com a Equação 22.

$$IP = \frac{\text{volume de heptano no ponto mínimo de intensidade de absorção (mL)}}{\text{massa do petróleo (g)}} \quad \text{Equação 22}$$

4.3.5.5 Cálculo do início de precipitação (*onset*) com o petróleo diluído com solvente-modelo

Neste caso, o valor de IP é dado em mL de flocculante/g de fase orgânica (massa de solução modelo + massa de meio petróleo dispersante de asfaltenos). Para o cálculo da massa do solvente-modelo utilizou-se os valores de densidade de cada solvente como segue abaixo:

Transformação do volume de solução para massa de fase orgânica:

Volume de solução x densidade da solução = massa de solução

Cálculo da massa do meio petróleo dispersante de asfaltenos (MPDA)

1g de petróleo – 0,031g de asfaleno=0,97g (MPDA)= 1,04mL

massa de solução + massa de MPDA = massa de fase orgânica

Então, a razão entre o volume de n-heptano determinado na análise e a massa de fase orgânica corresponde ao valor início de precipitação em mL de n-heptano/g de fase orgânica, de acordo com a equação 23.

$$\text{Onset} = \frac{\text{volume de heptano no ponto mínimo de intensidade de absorção (mL)}}{\text{massa do petróleo (g) + massa do solvente modelo (g)}} \quad \text{Equação 23}$$

Nos sistemas constituídos de petróleo diluído apenas no ciclohexano a massa do petróleo não foi considerada para determinação do *onset*.

4.3.5.6 Cálculo da densidade dos solventes-modelo

A densidade das soluções-modelo foi determinada a partir da média ponderal das densidades de cada componente do solvente-modelo de acordo com a Equação 24.

$$\rho_{DTC} = \frac{(\phi_D \times D_D) + (\phi_T \times D_T) + (\phi_C \times D_C)}{100} \quad \text{Equação 24}$$

Em que ρ e ϕ correspondem à densidade e fração volumétrica dos solventes, respectivamente.

4.3.6 Determinação do parâmetro de solubilidade dos asfaltenos e petróleo

A avaliação da solubilidade do petróleo em diversos sistemas solventes apresentando parâmetros de solubilidade distintos é realizada, nesta tese, por dois métodos distintos: observação da solubilidade dos sistemas acondicionados em banho shaake com medidas espectroscópicas e determinação do calor do sistema.

4.3.6.1 Avaliação da solubilidade em banho Shaker e espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis)

Misturas de solvente tolueno/hexano são preparadas em proporções diferentes e reservadas em recipientes separados.

Pesou-se 1g de petróleo, no caso da determinação do parâmetro de solubilidade do petróleo, e 0,010g de cada uma das amostras de asfaltenos(C7I e C5I) no caso da determinação do parâmetro de solubilidade dos asfaltenos, em tubos de vidro providos de tampas revestidas internamente com teflon. A cada tubo adicionaram-se 5mL da mistura de solventes. Os tubos foram fechados e colocados em posição horizontal, em agitador termostático do tipo Shaker, à temperatura de 26°C e sob agitação de 150 ciclos por minuto por um período de 2 horas.

Após esse tempo de contato e agitação, as amostras foram colocadas na centrífuga por 30min a 150rpm para completa sedimentação das partículas precipitadas. A solução é transferida para outro recipiente para separação do precipitado. A solubilidade das amostras em cada uma das misturas de solventes foi avaliada por meio das medidas de intensidade de absorção obtida em cada solução remanescente após o processo de separação. As medidas de intensidade de absorção foram obtidas por meio das análises realizadas no espectrofotômetro na região do UV-Vis a 850 nm, com caminho óptico de 2mm.

4.3.6.2 Determinação do calor de mistura por microcalorimetria

No estudo das interações físico-químicas que ocorrem na solubilização de solutos por solventes é importante conhecer o calor envolvido (absorvido ou gerado).

As análises calorimétricas foram desenvolvidas em microcalorímetro μ DSCIII da Setaram, equipado com duas células de mistura. O primeiro passo para a realização das medidas é a secagem do microcalorímetro. Inicialmente é feita uma purga com nitrogênio por 1 hora, na vazão de 30psi, a temperatura ambiente. Após este procedimento, a vazão de nitrogênio é reduzida para 10psi e três rampas de temperatura são realizadas: (1) um aquecimento de 20 a 80°C, a taxa de aquecimento de 0,5°C/min; (2) uma isoterma a 80°C por 1 hora e (3) um resfriamento de 80 para 25°C, a taxa de resfriamento de 0,5°C/min. Após a secagem é obtida a linha-base utilizando três rampas de temperatura, as quais são realizadas por três vezes: (1) um aquecimento de 5 a 100°C, a taxa de aquecimento de 0,5°C/min; (2) uma isoterma a 100°C por 5 minutos e (3) um resfriamento de 100 para 5°C, a taxa de resfriamento de 0,5°C/min. A realização destes procedimentos é necessária pelo menos a cada quinze dias de utilização do equipamento.

Nos ensaios no microcalorímetro foram usadas duas células de mistura: uma para a referência e outra para a amostra. Estas células contêm dois compartimentos, nos quais, em uma das células, as amostras são colocadas em separado e durante a corrida se faz suas misturas movendo-se para baixo o êmbolo localizado no compartimento de cima da célula. Durante os ensaios a célula de referência é deixada vazia. A Figura 7 mostra o esquema da célula de mistura.

O procedimento experimental adotado foi baseado em medidas de calores já conhecidos na literatura: de solubilização de uma amostra de KCl (SETARAM Instrumentation) e de diluição de uma amostra de sacarose (L. BRIGGNER E WADSÖ, 1991).

Nos ensaios foi realizada uma isoterma a 25°C por cerca de 30 minutos para determinação da quantidade de calor envolvida na análise. Durante a isoterma, é realizada a solubilização da amostra no solvente, através da abertura do compartimento de cima da célula de amostra. O êmbolo da célula é então retornado para a posição original e, após a estabilização da linha-base do equipamento, é novamente realizado o movimento de abertura do compartimento de cima da célula. Este procedimento tem a finalidade de calcular o calor envolvido no movimento do êmbolo da célula de mistura, o qual será descontado no cálculo final do calor de

solubilização da amostra. No compartimento de baixo da célula de mistura é colocado 1 mg de asfaltenos, para análise de asfaleno extraído do petróleo, ou 32mg de petróleo, para análise de asfaleno no petróleo, e no compartimento de cima são colocados aproximadamente 250 μ L do solvente. A célula de referência é deixada vazia.

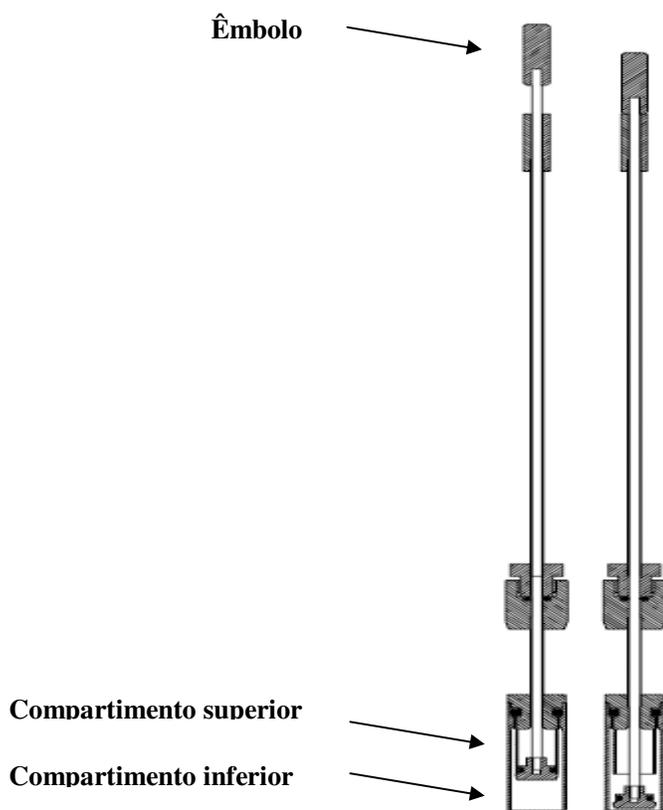


Figura 7 - Esquema da célula de mistura do microcalorímetro MDSCIII da Setaram 38

A determinação do parâmetro de solubilidade dos asfaltenos e petróleo foi realizada a partir de medidas dos calores de solubilização deste composto em diferentes solventes e em suas misturas de parâmetros de solubilidade variados. O parâmetro de solubilidade, neste caso, é referente ao parâmetro de solubilidade do solvente que apresentar maior interação com a amostra a qual é identificada pelo maior valor do calor de solubilização. Foram realizadas no mínimo três medidas para cada sistema e foram construídos gráficos com os valores medianos dessas medidas em função do parâmetro de solubilidade de cada solvente ou mistura de solvente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 SELEÇÃO DOS PETRÓLEOS E OBTENÇÃO DOS ASFALTENOS

Foram selecionadas duas amostras de petróleo extraídas da Bacia de Campos, denominadas nesta Tese de Petróleo A e Petróleo B. A amostra de Petróleo A foi selecionada para os estudos preliminares por conter pequena quantidade de partículas em suspensão por apresentar uma baixa viscosidade e, por já ter sido empregado em estudos anteriores sendo, portanto, de fácil determinação do início de precipitação de asfaltenos no petróleo, principalmente por microscopia óptica (GARRETO, 2006) e o petróleo B, que em comparação com o Petróleo A, apresenta alto teor de asfaltenos e maior quantidade de partículas em suspensão e maior viscosidade.

Os dados sobre as características dos Petróleos A e B foram informados pela empresa que cedeu as amostras por isso as características sobre a constituição de cada petróleo, densidade e grau API são descritas na seção 4.1. O objetivo de se trabalhar com duas amostras de petróleo distintas é de se obter amostras de asfaltenos também com características diferentes.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ASFALTENOS

Para identificar os sistemas-modelo que reproduzam o comportamento de fases dos asfaltenos no petróleo é necessário que a precipitação destas frações seja avaliada em sistemas constituídos de frações isoladas do petróleo. Para tanto, de cada petróleo foram extraídas as frações asfaltenicas C5I, C6I, C7I, C8I e C10I utilizando, respectivamente, o n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano e n-decano no processo de extração que foi realizado de acordo com o procedimento IP 143 descrito na seção 4.3.2.

A fim de confirmar a teoria de que asfaltenos extraídos de petróleos diferentes também apresentam características e composição diferentes selecionou-se os asfaltenos extraídos empregando o n-heptano como agente precipitante (C7I) e fez-se a caracterização desta frações extraídas do petróleo A e B.

Conforme o procedimento descrito na seção 4.3.3 foi determinado o teor de carbono total, hidrogênio total, oxigênio, nitrogênio, enxofre total e carbonos aromáticos das amostras de asfaltenos do tipo C7I extraídas dos petróleos A e B. As características químicas das amostras de asfaltenos são mostradas na Tabela 4. Os teores de heteroátomos foram determinados pela soma das porcentagens de O, N e S que constam na mesma Tabela. As análises de RMN-¹³C, nas quais foram calculados os teores de carbonos aromáticos, são mostradas no Anexo I.

Tabela 4: Características químicas dos asfaltenos

| Propriedade | Asfaltenos do tipo C7I | |
|----------------------------|------------------------|-----------------------|
| | Petróleo A (C7I-A) | Petróleo B (C7I-B) |
| Carbono total (%m/m) | 86,0 | 88,1 |
| Hidrogênio total (%m/m) | 8,8 | 8,8 |
| Oxigênio (%m/m) | 2,2 | 1,3 |
| Nitrogênio (%m/m) | 1,8 | 1,1 |
| Enxofre (%m/m) | 1,2 | 0,7 |
| Carbonos aromáticos (mol%) | (a) | 51,93 |

(a)A análise não foi realizada.

Os asfaltenos provenientes do petróleo A apresentam teores de oxigênio, nitrogênio e enxofre maiores que aqueles provenientes do petróleo B. Por outro lado, os asfaltenos do petróleo B apresentam o teor de carbono elementar ligeiramente maior que daqueles provenientes do petróleo A. No entanto, ambos os asfaltenos apresentam o mesmo teor de hidrogênio em sua composição.

Os resultados de caracterização química mostraram que os asfaltenos extraídos apresentavam características diferentes. O maior teor de heteroátomos (N, O e S) sugere que os asfaltenos do petróleo A apresentam quantidades maiores de grupos funcionais em sua estrutura química do que os asfaltenos do petróleo B. Por outro lado, o petróleo B que apresenta maior quantidade de carbono que o petróleo A

pode ser considerado como o petróleo com maior quantidade de anéis aromáticos visto que, a quantidade de hidrogênio é a mesma e os demais constituintes estão em menor quantidade. Os asfaltenos que apresentam a maior quantidade de anéis aromáticos em sua estrutura podem ser identificados como possuindo caráter mais polar.

Como a proposta desta Tese é avaliar a estabilidade das frações asfálticas com objetivo de verificar a influência do parâmetro de solubilidade do meio de dispersão sobre a estabilidade dessas frações do petróleo, foram avaliados sistemas constituídos de asfaltenos dispersos no petróleo e em solventes-modelo. Nesta tese, considerou-se que o petróleo é uma dispersão multicomponente constituída de asfaltenos dispersos no restante da mistura denominado, nesta tese, de meio petróleo dispersante de asfaltenos (MPDA).

O estudo da influência do parâmetro de solubilidade sobre a estabilidade dos asfaltenos no meio de dispersão, seja petróleo ou sistema-modelo constituído de solvente ou mistura de solventes, é realizado, nesta Tese, por meio da determinação do início de precipitação dos asfaltenos empregando-se as técnicas de microscopia óptica, por ser a técnica indicada para confirmação da precipitação (GARRETO, 2006), espectroscopia no UV-Vis, por ser uma técnica comumente empregada para determinação do IP (ZHANG *et al.*, 2003), e espectroscopia no infravermelho próximo por representar uma ferramenta útil para análises em petróleo puro (FALLA, *et al.* 2006).

5.3 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DOS ASFALTENOS DO PETRÓLEO A NO MEIO PETRÓLEO DISPERSANTE DE ASFALTENOS (MPDA) E EM SOLVENTES-MODELO POR MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)

Como relatado na revisão da literatura desta Tese, a microscopia óptica é amplamente aplicada nos estudos para a determinação de início de precipitação e de caracterização dos asfaltenos (GARRETO, 2006). Por microscopia óptica é possível observar sua forma fractal (forma geométrica, áspera ou fragmentada, que pode ser subdividida em partes, e cada parte apresenta a mesma forma, ou pelo menos aproximada, de tamanho reduzido do todo), o caráter amorfo da molécula asfáltica e, ainda, o crescimento das partículas na dispersão. Garreto, 2006

estudou a agregação dos asfaltenos de óleos, oriundos de diversos campos brasileiros, tanto em solventes-modelo quanto dentro do próprio petróleo, e concluiu que a microscopia óptica é também uma importante ferramenta para determinar o início de precipitação dos asfaltenos.

5.3.1 Avaliação da estabilidade dos asfaltenos no meio Petróleo A dispersante de asfaltenos por medidas de IP determinadas por microscopia óptica (MO)

Uma vez que se pretende determinar o ponto inicial da precipitação dos asfaltenos tanto no petróleo como extraídos e dispersos nos solventes-modelo, nesta Tese, foram utilizadas as denominações IP (início de precipitação), para os ensaios de adição de agente precipitante ao petróleo, e *onset* de precipitação, para os ensaios de adição de floculante a sistemas-modelo de asfaltenos dispersos em solventes-modelo.

O início de precipitação dos asfaltenos no petróleo A puro foi determinado utilizando-se 4,0691g de petróleo com adição de n-heptano, de acordo com o procedimento descrito na seção 4.3.5.1. Micrografias da amostra foram obtidas com aumento de 200x quando ainda estava no estado natural (puro), no ponto no qual foram adicionados 11mL e 15mL de floculante (n-heptano) na amostra (Figura 8).

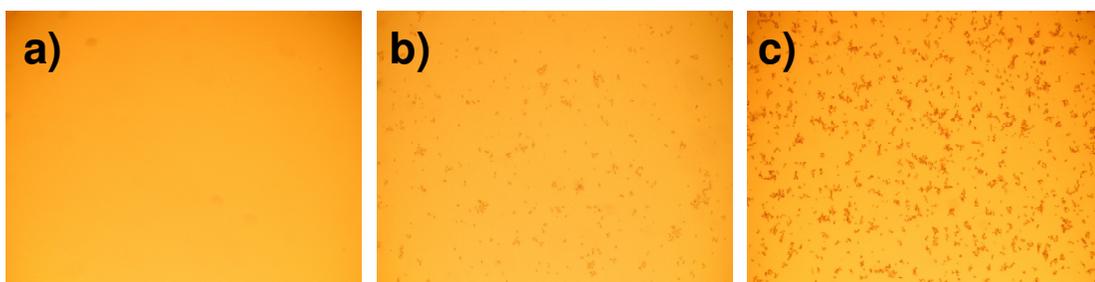


Figura 8 - Micrografias do petróleo A puro (a), no início de precipitação com 11mL(b) e depois do início de precipitação com 15mL (c) com aumento de 200X

Foi observada a formação de pequenas partículas com aspecto fractal na diluição de 11mL do floculante. O início de precipitação refere-se à quantidade mínima de floculante necessária para provocar a formação de pequenas partículas em 1g de petróleo. Assim, o início de precipitação dos asfaltenos determinado foi de 2,7mL de hep/g de óleo (= 11 : 4,0691). As análises foram feitas em triplicata.

5.3.2 Avaliação da estabilidade dos asfaltenos do Petróleo A dispersos em solventes-modelo por medidas de IP determinadas por microscopia óptica (MO)

Como um dos objetivos desta Tese encontrar solventes-modelo que representem o comportamento de fases dos asfaltenos no petróleo e, também, comparar técnicas empregadas para determinar o início de precipitação dos asfaltenos alguns ensaios foram realizados em sistemas diluídos com solvente para fins de comparação dos resultados.

Uma vez que, para realização dos ensaios por UV-Vis são necessárias diluições e em alguns ensaios foi necessário se utilizar quantidades diferentes da amostra (petróleo ou asfaltenos) foram realizados testes por microscopia óptica com petróleo diluído em solventes-modelo e com diferentes quantidades de amostra.

Os ensaios preliminares foram realizados com a diluição do petróleo com ciclohexano na proporção 1g de petróleo para 10mL de solvente, proporção baseada na diluição média utilizada nas análises por UV-VIS, com o objetivo de avaliar a influência da quantidade de petróleo utilizada nos testes de precipitação. O ciclohexano foi selecionado pelo fato de ser um constituinte de sistemas-modelo empregados para diluir sistemas contendo petróleo (SOUSA, *et al.*, 2004; SPINELLI, *et al.*, 2010),

Foram realizados dois ensaios: um com 1,0180g de petróleo e 10mL de ciclohexano; e outro com 1,6170g de petróleo e 16mL do mesmo solvente. Nota-se que a proporção petróleo:diluyente foi mantida constante em 1:10. Os resultados obtidos em cada caso foram, respectivamente, 20 e 30 mL de heptano, o que corresponde a 19,65mL de heptano/g de petróleo e 18,55mL de heptano/g de petróleo. Fazendo-se a correção da fase oleosa (massa do solvente empregado para diluição, considerando a densidade do ciclohexano ($0,78 \text{ g/cm}^3$), de acordo com o procedimento descrito na seção 4.3.5.5, tem-se que 8,82 g de fase oleosa consumiram 20 mL de n-heptano e 14,10 g de fase oleosa consumiram 30 mL de fase oleosa. Estes resultados levam aos valores, respectivamente, de 2,26 e 2,12 mL de heptano/g de fase oleosa. Estes resultados são semelhantes entre si, levando-se em consideração o erro da medida que é igual a $\pm 0,2$. Assim, pode-se

concluir que o resultado de IP é pouco influenciado pela quantidade de petróleo utilizada, desde que a proporção óleo/solvente seja mantida constante. Este resultado concorda com aquele evidenciado por Mutelet e colaboradores (2004) os quais relataram que o *onset* de floculação ocorre em taxa de solvente e não-solvente constante. Sempre que possível, opta-se por utilizar 1g de petróleo com o objetivo de gastar menor quantidade de petróleo, e, conseqüentemente, menor quantidade de solvente e flocculante. O valor apresentado é sempre aquele relativo à 1g de petróleo.

Comparando-se resultados desta análise com aquele obtido para o petróleo puro, verifica-se que as amostras diluídas apresentam valores de IP (2,26 e 2,12mL/g fase oleosa) ligeiramente mais baixos que aquele determinado no petróleo puro (2,7mL/g de petróleo), o que pode estar relacionado a erros relacionados ao preparo da amostra, como por exemplo, ao processo de diluição, ou a uma provável diferença do parâmetro de solubilidade do solvente adicionado ($15,3 \text{ MPa}^{1/2}$) em relação aos componentes originais do petróleo nos quais os asfaltenos encontram-se dispersos.

5.3.2.1 Determinação do início de precipitação dos asfaltenos no petróleo A (IP) diluído com solventes-modelo por microscopia óptica (MO)

A fim de avaliar algumas soluções-modelo como meio capaz de solubilizar os asfaltenos tanto quanto o próprio meio petróleo foram produzidos solvente-modelo constituídos da mistura de decano, tolueno e ciclohexano (DTC). A seleção dos componentes da mistura é devida ao emprego deste tipo de mistura em pesquisas anteriores (SOUSA, *et al.*, 2004). Uma vez que a MO é a técnica que confirma a precipitação dos asfaltenos a escolha da composição foi baseada nas análises realizadas empregando-se as técnicas espectroscópicas utilizadas nesta Tese.

Foram realizados ensaios empregando-se as técnicas de ultravioleta visível (UV-vis) e infravermelho próximo (NIR), resultados descritos nos próximos subitens. Para avaliar a confiabilidade dessas técnicas, algumas análises foram, também, realizadas por microscopia óptica, que segundo Garreto (2006) é a técnica mais indicada para confirmação da precipitação.

Após determinar a diluição na qual serão realizadas as análises por espectroscopia no ultravioleta visível, qual seja 1g de petróleo/5mL de solvente, foi realizada análise, por microscopia óptica, para determinação do IP dos asfaltenos no petróleo diluído no sistema solvente DTC(30/50/20), na proporção de 1:5. O resultado obtido, experimentalmente, foi de 15,5mL de heptano /g de petróleo. Fazendo a correção da massa da fase oleosa, considerando-se a densidade da mistura de solventes (0,82g/L) e a massa de petróleo (0,97g) utilizadas, o resultado de IP é de 3,05mL de heptano/g de fase oleosa. Este resultado será comparado com aqueles obtidos por UV-Vis nas mesmas condições. Comparando o valor de IP determinado no sistema diluído com o DTC(30/50/20), 3,05mL de heptano/g de fase oleosa, com o resultado de IP do petróleo puro (2,7mL de heptano/g de petróleo), nota-se que este valor também não apresenta boa concordância, o que significa que esta mistura de solvente, assim como o ciclohexano, não é adequada para solubilização do petróleo, de modo a manter o comportamento de fases do petróleo puro.

5.3.2.2 Determinação do início de precipitação dos asfaltenos extraídos do petróleo A e dispersos com solventes-modelo (ONSET) por microscopia óptica (MO)

Os ensaios para determinação do *onset* de precipitação foram realizados em sistemas contendo asfaltenos dispersos em solvente-modelo contituído da mistura de decano, tolueno e ciclohexano (DTC) nas proporções de (30/50/20) e (10/65/25). A seleção dos componetes da mistura é devida ao emprego deste tipo de mistura em pesquisas anteriores (SOUSA, *et al.*, 2004). Uma vez que a MO é a técnica que confirma a precipitação dos asfaltenos a escolha da composição foi baseada nas análises realizadas empregando-se as técnicas espectroscópicas utilizadas nesta Tese.

As análises iniciais foram realizadas com as frações asfálticas do tipo C5I e C7I dissolvidas em DTC (30/50/20), na proporção de 0,031g de asfaltenos/6mL de DTC. Esta proporção foi determinada com base no teor de asfaltenos presentes no Petróleo A em estudo (3,1%), o que significa que 1g de petróleo contém 0,031g de asfaltenos. O volume de solvente foi acrescido de 1mL, uma vez que se deixou de colocar o volume relativo ao do petróleo que é aproximadamente 1mL. Os resultados, experimentalmente obtidos, foram de 5,7mL de heptano/0,031g de

asfaltenos C5I e 2,5mL de heptano/0,031g de asfaltenos C7I. Fazendo-se a correção da massa da fase oleosa, aplicando o valor da densidade do solvente que é igual a 0,82g/mL, de acordo com o procedimento descrito na seção 4.3.5.5 e Equação 23, obtêm-se os valores de *onset* determinados em 1,16mL de heptano/g de fase oleosa e 0,51mL de heptano/g de fase oleosa para os asfaltenos C5I e C7I, respectivamente.

Verifica-se que o valor de *onset* determinado para os asfaltenos C5I é maior que aquele determinado para os asfaltenos do tipo C7I. Este resultado é coerente visto que a fração extraída com n-heptano (C7I) tem caráter mais polar que aquela extraída com n-pentano (C5I) (WANG, 2000) e, assim, o n-heptano, como agente de precipitação possui um caráter floculante mais elevado em relação à fração C7I que em relação à fração C5I, necessitando, portanto, de um menor volume para desestabilizar o sistema.

Comparando-se os valores de *onset* determinados nos sistemas petróleo/DTC(30/50/20), asfaltenos C5I/DTC(30/50/20) e asfaltenos C7I/DTC(30/50/20), iguais a 3,05, 1,16 e 0,51mL de heptano/g de fase oleosa para petróleo, asfaltenos C5I e C7I, respectivamente, nota-se que o valor de IP dos asfaltenos no petróleo, meio constituído das duas frações afaltenicas (3,05mL de heptano/g de fase oleosa), é maior que daquele meio em que os asfaltenos estão solubilizados apenas na solvente-modelo. Este resultado indica que interação entre estas frações em determinado meio confere um maior grau de estabilidade para estas frações do que em meio em que as frações não coexistem.

Outras análises foram realizadas para determinar os valores de *onset* de precipitação para asfaltenos C5I e C7I diluídos em DTC(10/65/25). Neste caso, foram utilizados 0,031g de asfaltenos diluídos em 1,0 mL da mistura de solventes, a fim de investigar, preliminarmente, a influência do meio solvente no comportamento de fases dos asfaltenos no petróleo. As quantidades utilizadas visam reproduzir o meio petróleo contendo asfaltenos (1g de petróleo cuja densidade é igual a 0,934g/mL e que contém 3,1% de asfaltenos, contém 0,031g de asfaleno e apresenta o volume do meio sem asfaltenos igual a 1,04mL). Os valores de *onset* determinados foram de 1mL e 0,6mL de heptano, respectivamente para asfaltenos

C5I e C7I. fazendo-se a correção da massa da solvente-modelo obtém-se os valores de 1,32mL de heptano/g de fase oleosa e 0,79mL de heptano/g de fase oleosa para os asfaltenos C5I e C7I, respectivamente.

Os valores obtidos nesta análise são diferentes daqueles obtidos para o petróleo puro (2,7mL de heptano/g de fase oleosa) ou para o sistema de asfaltenos dispersos em ciclohexano (2,26 e 2,12 mL de heptano/g de fase oleosa nas) ou DTC (30/50/20) (1,16mL de heptano/g de fase oleosa –C5I- e 0,51mL de heptano/g de fase oleosa-C7I), o que confirma a influência significativa das características físico-químicas do solvente utilizado como diluente tanto para o petróleo quanto para o sistema-modelo com asfaltenos extraídos. Estes resultados também serão comparados com aqueles obtidos por UV-VIS, nas mesmas condições.

Uma vez que a microscopia óptica depende da observação visual e adição seqüencial de alíquotas de agente precipitante pelo operador, a técnica apresenta um erro que pode ser considerado relevante se comparado a técnicas que não dependem da ação e observação do operador. Deste modo, os ensaios de precipitação de asfaltenos também foram realizados por métodos espectroscópicos. Inicialmente, foi utilizada a técnica de ultravioleta visível (UV-VIS) e posteriormente, para uma avaliação mais detalhada da influência do meio solvente sobre o comportamento de fases dos asfaltenos, foi utilizada a técnica de infravermelho próximo (NIR) com titulação automática do agente precipitante. Os resultados obtidos empregando-se a técnica de microscopia óptica serão comparados com aqueles obtidos com as demais técnicas empregadas nesta Tese.

5.4 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DOS ASFALTENOS NO MEIO PETRÓLEO A DISPERSANTE DE ASFALTENOS (MPDA) E EM SOLVENTES-MODELO POR ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)

A espectroscopia no ultravioleta tem sido muito utilizada para determinação de *onset* de precipitação de asfaltenos induzida pela adição de um agente floculante. Neste caso, utiliza-se a fração asfaltênica e dissolve-a em solvente adequado. Esta técnica não é adequada para determinação de início de precipitação dos asfaltenos no petróleo puro, pois requer que a amostra seja diluída em solvente, o que pode levar a um resultado de IP diferente daquele observado para o petróleo puro, conforme

verificado nos ensaios preliminares de microscopia óptica. Uma vez que esta técnica requer a diluição do petróleo para determinação do IP, devido ao caráter extremamente escuro do petróleo, experimentos com microscopia óptica também foram realizados com sistemas diluídos nas mesmas condições (seção 5.3.2) com a finalidade de comparação das técnicas de UV-Vis e MO.

5.4.1 Avaliação do método automático de diluição das soluções para análise por espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis)

Como descrito na seção experimental desta tese (seção 4.3.5.2), o floculante n-heptano é adicionado, automaticamente, ao sistema em estudo em alíquotas de 0,2mL. Para cada quantidade adicionada, o valor da intensidade de absorção a 850 nm é medido. O gráfico resultante é expresso em termos de intensidade de absorção em função do volume de floculante adicionado. O comprimento de onda foi selecionado por já ter sido empregado nesse tipo de estudos (SOUSA, *et al.*, 2004; MANSUR, *et al.*, 2009).

Espera-se que, inicialmente, com a adição dos primeiros volumes de floculante, os valores de intensidade de absorção decresçam como consequência do efeito de diluição do sistema. No momento em que a quantidade de floculante é suficiente para induzir a precipitação dos asfaltenos, a intensidade de absorção tende a aumentar. Assim, o início de precipitação é identificado no ponto em que a intensidade de absorção alcança seu valor mínimo.

Os resultados deste experimento serão mais exatos quanto maior for o número de pontos que descrevem a curva. O preparo de diversos sistemas contendo quantidades variadas de floculante é muito trabalhoso e demorado. Assim, uma curva bem definida pode ser obtida aplicando-se o método de diluição automática, isto é, uma bomba adiciona floculante, a uma vazão constante, automaticamente no sistema contendo asfaltenos.

Neste caso, requer-se que o equipamento de UV-VIS seja provido de sondas externas de medida, que são introduzidas no sistema em que se deseja medir a

intensidade de absorção, e de um programa de aquisição de dados em tempo real, que permita ajuste em função da vazão de operação da bomba.

A fim de verificar se o sistema de diluição automática estava bem ajustado, um mesmo tipo de sistema (isto é, petróleo A dissolvido em ciclohexano na proporção de 1:5 e utilizando n-heptano como agente flocculante) foi avaliado pelo método de leituras individuais e pelo método automático.

A Figura 9 mostra as curvas de diluição automática e manual, as quais apresentam o mesmo comportamento e valor de início de precipitação dos asfaltenos muito próximos (11,1ml hep/g petróleo para o sistema de diluição manual e 11,6mL hep/g petróleo para o sistema de diluição automática). Com este resultado para o sistema de diluição automática corresponde a 2,37 mL hep/g de fase oleosa, fazendo a correção da adição do volume de solvente para massa. Uma vez que os experimentos foram realizados sob as mesmas condições, conclui-se que o procedimento de diluição automática está bem ajustado e pode ser empregado nas análises de determinação do início de precipitação dos asfaltenos.

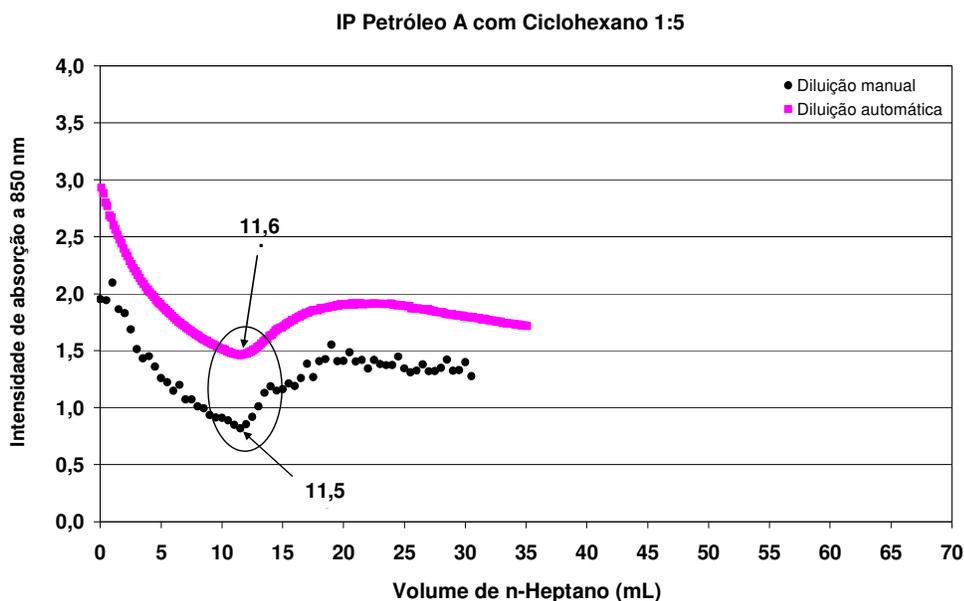


Figura 9 - Curvas de intensidade de absorção de soluções de petróleo/ciclohexano na composição 1:5 geradas em experimentos com método de leitura individual e automático a 850 nm

5.4.2 Avaliação da estabilidade dos asfaltenos do Petróleo A dispersos em sistemas com solventes-modelo por medidas de IP determinadas por espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis)

Visto que não é possível determinar o início de precipitação dos asfaltenos no petróleo puro, devido ao caráter escuro do petróleo, a espectroscopia no UV-Vis foi empregada apenas nas análises da estabilidade dos asfaltenos em sistemas diluídos com solvente-modelo

5.4.2.1 Determinação do início de precipitação dos asfaltenos dispersos no petróleo A (IP) diluído com ciclohexano por UV-Vis

Como mencionado anteriormente, a determinação do início de precipitação de asfaltenos no petróleo por UV-VIS requer a diluição do petróleo. A fim de avaliar a influência do grau de diluição do petróleo sobre os valores de IP foram determinados valores de IP de petróleo diluído em ciclohexano (Figura 10) nas proporções em gramas:mililitros de 1:3; 1:5, 1:6, 1:8; 1:10; 1:13; 1:15; 1:20 e 1:25.

Para as diluições 1:3, 1:5 e 1:6, foi utilizado o caminho óptico de 2 mm. Para as diluições de 1:8, 1:10 e 1:13, foram utilizados os caminhos ópticos de 2 e 5 mm. A partir da diluição de 1:15 com o caminho óptico de 2 mm não foi possível obter as curvas com mudança de comportamento acentuado (dados mostrados no gráfico apresentado no anexo II) então, foi utilizado somente o caminho óptico de 5 mm. A necessidade do uso de caminhos ópticos de tamanhos diferentes é devida à coloração do sistema: quanto mais escuro for o sistema (petróleo pouco diluído), menor deverá ser o caminho óptico utilizado e vice-versa.

As curvas de intensidade de absorção *versus* volume de solvente adicionado mostradas na Figura 10 apresentaram comportamento semelhante. Inicialmente, a intensidade de absorção é reduzida com a adição do solvente, devido à diluição do petróleo, até um valor mínimo de intensidade. Após este ponto, ocorre um aumento na intensidade de absorção devido à presença de precipitados de asfaltenos, os quais estariam aumentando esta intensidade devido ao espalhamento de luz provocado pelo crescimento das partículas asfaltênicas presentes no meio.

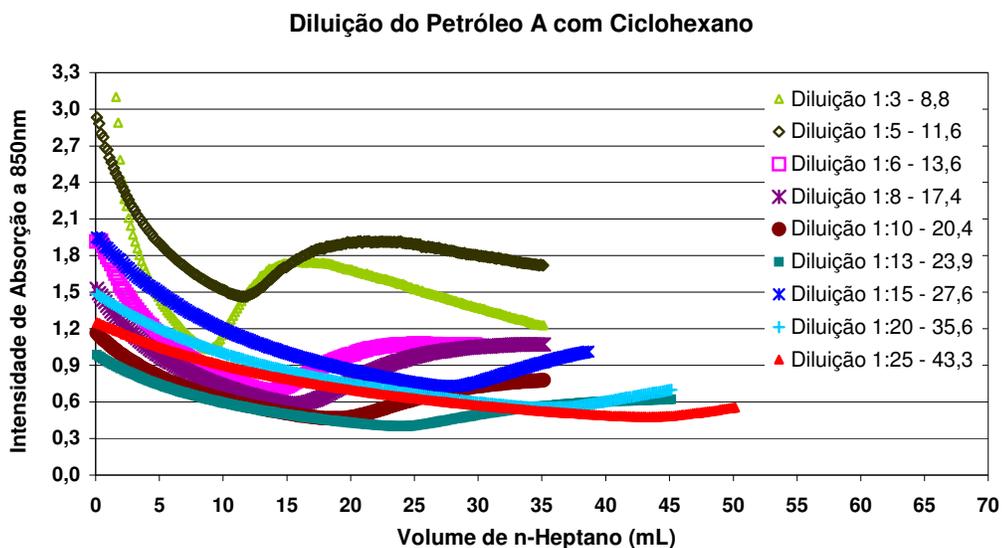


Figura 10 - Curvas de intensidade de absorção do petróleo A diluído em ciclohexano em diferentes proporções, a 850 nm

Os valores de intensidade de absorção mínima determinados, utilizando caminho óptico de 2 mm, foram 8,8; 11,6; 13,6; 17,4; 20,4 e 23,9 para as diluições de 1:3; 1:5; 1:6; 1:8; 1:10 e 1:13, respectivamente, os quais correspondem ao início de precipitação dos asfaltenos em solução de ciclohexano. O resultado das análises é mostrado na Tabela 5 juntamente com os valores da densidade do solvente, massa da fase orgânica (calculada a partir da densidade do solvente).

No caso das diluições de 1:15; 1:20, 1:25 e 1:30 a mudança de comportamento da curva não foi observada para os ensaios realizados com caminho óptico de 2mm, provavelmente devido à alta diluição do sistema por isso, fez-se análise com caminho óptico de 5 mm. Obteve-se um valor de intensidade mínima de absorção de 27,6; 35,6 e 43,3 correspondente aos IP's dos asfaltenos em soluções de ciclohexano nas diluições de 1:15; 1:20 e 1:25, respectivamente.

Tabela 5: Resultado aproximado dos valores de parâmetro de solubilidade do meio de dispersão (ciclohexano + n-heptano) no ponto de precipitação dos asfaltenos. O erro da medida de IP é igual a $\pm 0,2$

| Diluição/ caminho óptico | vol solvente (mL) | Densidade da sol-mod (g/mL) | Massa da fase orgânica (g) | ϕ solv no IP | δ sol (MPa ^{1/2}) | vol hep (mL) | Massa do hep (g) | IP Vol hep no IP (mL/gforg) | ϕ hep no IP | δ hep (Mpa ^{1/2}) | δ meio no IP (MPa ^{1/2}) |
|--------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|----------------------|---------------------------------------|-----------------|------------------------|-----------------------------------|---------------------|---------------------------------------|---|
| 1 :3 2mm | 3 | 0,78 | 2,34 | 0,28 | 16,8 | 8,80 | 5,98 | 3,76 | 0,72 | 15,3 | 15,72 |
| 1 :5 2mm | 5 | 0,78 | 3,90 | 0,33 | 16,8 | 11,60 | 7,89 | 2,97 | 0,67 | 15,3 | 15,80 |
| 1 :6 2mm | 6 | 0,78 | 4,68 | 0,34 | 16,8 | 13,60 | 9,25 | 2,91 | 0,66 | 15,3 | 15,80 |
| 1 :8 2mm | 8 | 0,78 | 6,24 | 0,35 | 16,8 | 17,40 | 11,83 | 2,79 | 0,65 | 15,3 | 15,82 |
| 1 :8 5mm | 8 | 0,78 | 6,24 | 0,34 | 16,8 | 17,80 | 12,10 | 2,85 | 0,66 | 15,3 | 15,81 |
| 1 :10 2mm | 10 | 0,78 | 7,80 | 0,36 | 16,8 | 20,40 | 13,87 | 2,62 | 0,64 | 15,3 | 15,84 |
| 1 :10 5mm | 10 | 0,78 | 7,80 | 0,35 | 16,8 | 20,90 | 14,21 | 2,68 | 0,65 | 15,3 | 15,83 |
| 1 :13 2mm | 13 | 0,78 | 10,14 | 0,38 | 16,8 | 23,94 | 16,28 | 2,36 | 0,62 | 15,3 | 15,88 |
| 1 :13 5mm | 13 | 0,78 | 10,14 | 0,38 | 16,8 | 24,40 | 16,59 | 2,41 | 0,62 | 15,3 | 15,87 |
| 1 :15 2mm | 15 | 0,78 | 11,70 | 1,00 | 16,8 | * | | | | | |
| 1 :15 5mm | 15 | 0,78 | 11,70 | 0,38 | 16,8 | 27,60 | 18,77 | 2,36 | 0,62 | 15,3 | 15,88 |
| 1 :20 5mm | 20 | 0,78 | 15,60 | 0,39 | 16,8 | 35,60 | 24,21 | 2,28 | 0,61 | 15,3 | 15,89 |
| 1 :25 5mm | 25 | 0,78 | 19,50 | 0,40 | 16,8 | 43,30 | 29,44 | 2,22 | 0,60 | 15,3 | 15,90 |
| 1 :30 5mm | 30 | 0,78 | 23,40 | 0,41 | 16,8 | 49,30 | 33,52 | 2,11 | 0,59 | 15,3 | 15,92 |

*Não foi possível determinar com caminho óptico de 2mm

$$\delta_{meioIP} = (\delta_{hept} * \phi_{hept}) + (\delta_{solv} * \phi_{solv})$$

Em que δ e ϕ correspondem ao parâmetro de solubilidade e fração volumétrica, respectivamente, *hept* = heptano e *solv* = solvente.

Para avaliar a influência do caminho óptico sobre as medidas foram comparados os resultados das análises para as diluições 1:8, 1:10 e 1:13 tanto com caminho óptico de 2 quanto 5mm e observou-se que o início de precipitação independe do caminho óptico utilizado uma vez que os valores de IP são muito próximos. Os gráficos correspondentes são mostrados nas figuras do anexo II e A Tabela 5 resume os resultados de volume de n-heptano encontrados para cada análise. Obviamente, o volume de agente precipitante aumenta com o aumento da diluição do petróleo. No entanto, ao calcular o valor de início de precipitação levando-se em consideração a densidade do solvente empregado para dispersar os asfaltenos, nota-se que o IP dos asfaltenos dispersos no ciclohexano é menor quanto maior é a diluição do sistema. Esse resultado é esperado uma vez que o ciclohexano não é um bom solvente para estas frações que são mais solúveis em solventes aromáticos. Assim quanto mais ciclohexano for empregado para dispersar os asfaltenos mais instáveis estarão essas frações e, portanto, é requerem uma menor quantidade de floculante (n-heptano) para que a estabilidade do sistema seja afetada.

A fim de verificar essa relação, foi realizado um cálculo aproximado dos valores de parâmetro de solubilidade do meio de dispersão (ciclohexano + n-heptano) no ponto de precipitação dos asfaltenos ($\delta_{\text{meio no IP}}$) a partir dos valores de IP, determinados a partir das curvas mostradas no gráfico da Figura 10, e aplicando-se a equação das misturas (Equação 5) a qual descreve que o parâmetro de solubilidade de uma mistura é proporcional à fração de volume de cada componente. Este cálculo é aproximado porque o volume e o parâmetro de solubilidade do petróleo não foram considerados. Estes resultados também estão mostrados na Tabela 5.

Avaliando se os valores de parâmetro de solubilidade do meio no ponto inicial da precipitação dos asfaltenos nota-se que a precipitação ocorreu quando o meio alcançou um parâmetro que varia na faixa estreita que varia de $15,72 \text{ MPa}^{1/2}$ a $15,92 \text{ MPa}^{1/2}$. Esses resultados levam a concluir que o início de precipitação dos asfaltenos é influenciado pela diluição do sistema, como esperado, mas ocorre sempre em valores de parâmetro de solubilidade do meio de dispersão muito próximos considerando-se o erro da medida dos valores de IP igual a $\pm 0,2$.

5.4.2.2 Determinação do valor aproximado do parâmetro de solubilidade do meio petróleo dispersante de asfaltenos (δ_{MPDA}) a partir dos dados de δ de mistura dos sistemas com ciclohexano e IP puro determinado por MO

Com base na equação das misturas (Equação 5) e assumindo-se que a precipitação dos asfaltenos ocorre no mesmo parâmetro de solubilidade independente do sistema de dispersão é possível calcular, de modo aproximado, o parâmetro de solubilidade do Meio Petróleo Dispersante de Asfaltenos (δ_{MPDA}) utilizando-se o valor máximo de parâmetro de solubilidade da mistura de solvente no ponto de precipitação dos asfaltenos como sendo $15,9 \text{ MPa}^{1/2}$ (valor tomado com base na previsão de possível estabilização do valor do parâmetro com o aumento da diluição do sistema), o valor de IP do petróleo puro (2,7mL de hep/g de petróleo, determinado por microscopia óptica) (Equação 25). A aproximação desse cálculo deve-se ao fato de não ter sido corrigido com as variáveis (δ e ϕ) relativas ao asfalto o qual foi subtraído e, por ter empregado o valor de δ da mistura com ciclohexano calculado sem correção da massa do petróleo.

Com base na sua densidade: 1g de petróleo, cuja densidade é de 0,9340 g/mL, subtraído de 0,031g de asfaltenos, fornece um volume de meio petróleo solvente de aproximadamente 1,04mL.

Cálculo da fração (ϕ) de solventes no ensaio com petróleo puro:

2,7mL de heptano + 1,04mL de petróleo = volume total de 3,74mL

$$\phi_{hep}=0,72$$

$$\phi_{MPDA}=0,28$$

$$\delta_{mix} = (\delta_{hept} * \phi_{hept}) + (\delta_{MDPE} * \phi_{MDPE}) \quad \text{Equação 25}$$

$$15,92 = (15,3 * 0,72) + (\delta_{MPDA} * 0,28)$$

$$\delta_{MPDA} = 17,53 \text{ MPa}^{1/2}$$

Dessa forma, determinou-se o valor de parâmetro de solubilidade aproximado do meio petróleo dispersante dos asfaltenos igual a ($17,53 \text{ MPa}^{1/2}$). Apesar de esse valor ser aproximado, devido ao fato de foi empregado o valor de parâmetro de

solubilidade da mistura que não levou em consideração a fração de petróleo empregada na análise com o ciclohexano, este constitui uma ferramenta útil para determinação do parâmetro de solubilidade dos sistemas-modelo que foram empregados nos estudos da estabilidade dos asfaltenos em solvente-modelo.

É esperado que o sistema preparado com a mistura de solventes cujo δ seja igual ou próximo ao δ_{MPDA} , cujo valor aproximado previamente determinado foi de $17,53\text{Pa}^{1/2}$, apresente valor de início de precipitação semelhante aquele determinado para o petróleo puro, que neste caso usou-se o valor determinado por MO igual a 2,7mL de heptano/g de petróleo, visto que a estabilidade dos asfaltenos no petróleo é governada pelo parâmetro de solubilidade do óleo (SOUSA, *et al.*, 2004).

5.4.3 Avaliação dos solventes-modelo como meio representativo do meio petróleo A dispersante de asfaltenos por medidas de IP determinadas por espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis)

Visto que se pretende usar diferentes sistemas solventes como diluentes e as intensidades de absorção podem variar em função do tipo de solvente, fez-se necessário realizar um estudo para determinação da diluição mínima requerida para realização dos experimentos empregando os solventes utilizados na composição dos solventes-modelo.

5.4.3.1 Determinação da diluição mínima que possibilita a realização das análises por espectroscopia de ultravioleta visível

Para determinação da diluição mínima pesou-se 1g de petróleo e adicionaram-se os diferentes tipos de sistemas solventes em alíquotas de 1mL. Os resultados são apresentados na Figura 11 a qual mostra que a intensidade de absorção e a resolução da curva para determinação da precipitação variam em função do grau de diluição do sistema. Graus de diluição muito elevados não fornecem uma curva bem definida, enquanto que graus de diluição muito baixos geram valores de intensidade de absorção que extrapolam a escala de medida no início de precipitação dos asfaltenos.

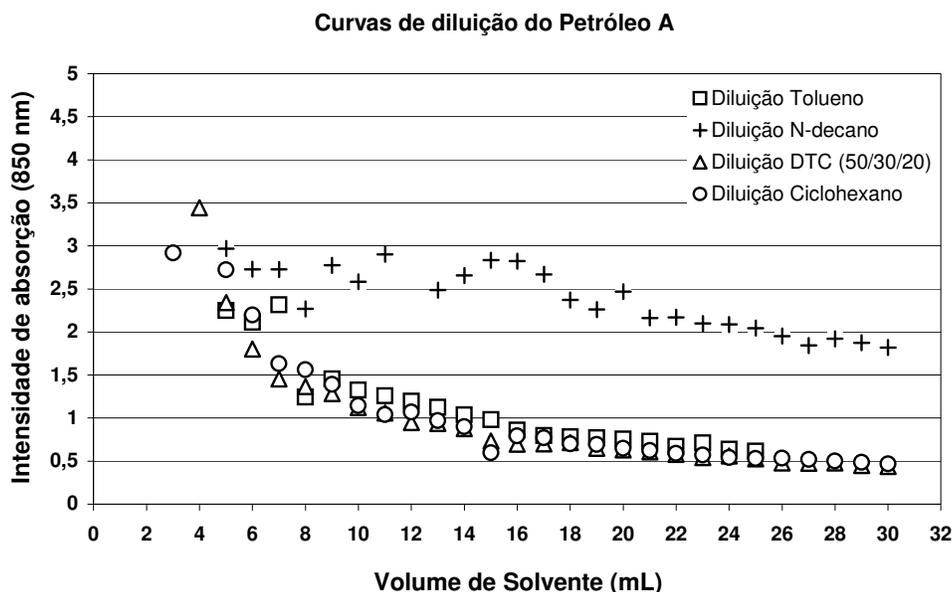


Figura 11 - Curvas de intensidade de absorção determinada a partir da diluição do petróleo A com os diferentes solventes a 850 nm

Observa-se que, em geral, a intensidade de absorção diminui com a adição do floculante que é devido ao efeito da diluição do sistema. Quando o petróleo foi diluído com n-decano a amostra teve uma elevada intensidade de absorção em toda a faixa de diluição estudada. Em soluções com baixa diluição (0 a 4 mL) não foi possível determinar a intensidade de absorção para nenhum dos solventes devido à elevada concentração da solução.

Portanto, foi estabelecida a diluição de 1g de petróleo para 5mL de solvente uma vez que esta diluição não é muito elevada e permite as leituras no UV-VIS no comprimento de onda igual a 850 nm para todos os solventes avaliados de forma que, ao longo da adição do agente floculante (n-heptano), os valores de intensidade de absorção possam descrever as curvas para determinação do ponto inicial da precipitação dos asfaltenos dispersos nos solventes-modelo. Esse procedimento assegura a obtenção de curvas bem definidas para determinação de IP e, conseqüentemente, uma maior precisão nos valores de IP provenientes destas análises.

5.4.3.2 Determinação do início de precipitação dos asfaltenos no petróleo A (IP) diluído com solventes-modelo por espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis)

Após estabelecer a diluição do petróleo em 5mL de solvente, foram realizados os testes de IP em diferentes solventes usando o mesmo agente floculante (n-heptano). O início de precipitação foi determinado em soluções de 1g de petróleo diluídas em 5mL dos seguintes solventes: ciclohexano, tolueno e sistema-modelo DTC (decano/tolueno/ciclohexano) nas proporções de 50/30/20, 30/50/20, 20/60/20, 15/75/10 e 10/65/25 de acordo com o gráfico da Figura 12.

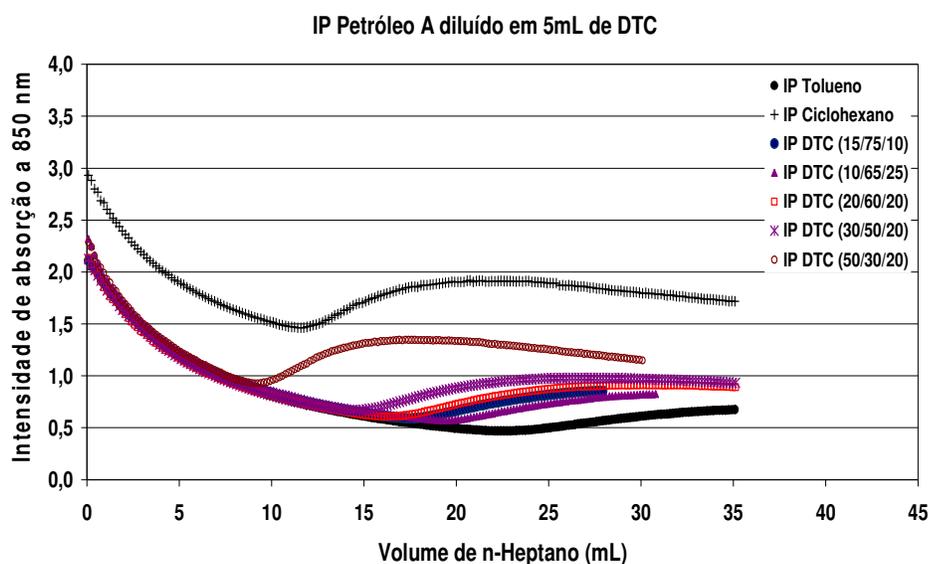


Figura 12 - Curvas de intensidade de absorção *versus* volume de n-heptano em sistemas contendo petróleo A diluído em solvente-modelo

De acordo com o procedimento descrito anteriormente, os valores de início de precipitação foram determinados no ponto de inflexão da curva e correspondem a razão entre o valor mínimo de intensidade de absorção e a massa de fase orgânica utilizada.

A Tabela 6 apresenta os valores de IP do petróleo diluído em diversos sistemas solvente e floculado com n-heptano. Os respectivos valores de parâmetro de solubilidade dos sistemas solventes também são apresentados a fim de facilitar a discussão dos resultados. Os valores de δ (de Hildebrand e de Hansen) das misturas

de solventes foram determinados por média ponderal com base nos valores de parâmetro de solubilidade de cada componente da mistura (BURKE, 1984) de acordo com a equação das misturas (Equação 5), como descrito na Revisão Bibliográfica.

Tabela 6: Valores de início de precipitação de asfaltenos no petróleo A diluídos em diferentes sistemas solventes e floculados com n-heptano, determinados por UV-Vis e microscopia óptica e valores dos parâmetros de solubilidade de Hildebrand e Hansen dos sistemas solvente calculados a partir dos parâmetros de cada solvente (BURKE, 1984)

| Solvente | $\delta/\text{Mpa}^{1/2}$ | | | | Início de precipitação (IP) (mL hep/g de fase oleosa) Erro= $\pm 0,2$ | | | |
|----------------------|---------------------------|------------|------------|------------|--|-------------|-------------|-------------|
| | δ_T | δ_d | δ_P | δ_H | ultravioleta | | Microscopia | |
| | | | | | IP (1:5) | IP (1:6) | IP puro | IP (1:5) |
| Tolueno | 18,2 | 18,0 | 1,4 | 2,0 | 4,23 | - | 2,7 | - |
| DTC(15/75/10) | 17,67 | 17,52 | 1,05 | 1,5 | 3,37 | - | | - |
| DTC(10/65/25) | 17,59 | 16,14 | 0,14 | 0,2 | 3,73 | - | | - |
| DTC(20/60/20) | 17,4 | 17,28 | 0,84 | 1,20 | 3,20 | - | | - |
| DTC(30/50/20) | 17,14 | 17,04 | 0,7 | 1,0 | 2,82 | 2,9 | | 3,06 |
| Ciclohexano | 16,8 | 16,8 | 0,0 | 0,0 | 2,38 | - | | - |
| DTC(50/30/20) | 16,62 | 16,56 | 0,42 | 0,6 | 1,88 | - | | - |
| n-Decano | 15,6 | 15,6 | 0,0 | 0,0 | * | - | | - |
| n-Heptano | 15,3 | 15,3 | 0,0 | 0,0 | - | - | | - |
| n-Hexano | 14,9 | 14,9 | 0,0 | 0,0 | - | - | | - |
| n-Pentano | 14,5 | 14,5 | 0,0 | 0,0 | - | - | - | |

* não foi possível determinar o IP por UV-VIS.

(-) Ensaio não realizado;

Os parâmetros de solubilidade do n-pentano, n-hexano e n-heptano são apresentados na Tabela para avaliação, quando necessária, da polaridade dos asfaltenos precipitados quando estes são usados no processo de extração dessas frações do petróleo.

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 6, observa-se que o início de precipitação dos asfaltenos é maior quanto maior é parâmetro de solubilidade do meio que dispersa os asfaltenos indicando uma maior estabilidade dessas frações em solventes que apresentam maior concentração do componente aromático (tolueno).

À medida que a concentração de aromático diminui observa-se uma maior instabilidade dos asfaltenos no meio. Essa instabilidade pode estar sendo causada, provavelmente, pelo aumento na concentração dos saturados no meio. Esse resultado é coerente uma vez que, pela própria definição de asfaltenos, a adição de excesso de saturados no meio afeta a estabilidade dos asfaltenos causando sua

precipitação (INSTITUTE OF PETROLEUM, 1989). Neste caso, os sistemas constituídos de solvente-modelo com maior porcentagem de saturados requerem uma menor quantidade de n-heptano para causar a precipitação dos asfaltenos.

Comparando-se as técnicas UV-Vis e microscopia óptica, nota-se que, no sistema diluído com DTC(30/50/20), o valor de início de precipitação obtido por microscopia óptica é ligeiramente maior que aquele determinado por UV-vis. Este resultado poderia estar associado a uma sensibilidade maior da técnica de espectroscopia no ultravioleta frente à microscopia.

Avaliando-se o sistema com DTC(30/50/20) nas diluições de 1:5 e 1:6 g de petróleo por mL de solvente, observa-se que a precipitação dos asfaltenos, quando determinada levando-se em consideração a quantidade de fase orgânica (calculada a partir da densidade do solvente-modelo empregado) presente no meio, ocorre com uma quantidade de floculante semelhante (2,9 e 3,07mL de heptano nas diluições de 1:5 e 1:6 g de petróleo/mL de solvente, respectivamente), o que confirma a pouca influência da diluição sobre o resultado da análise, principalmente se a diferença do grau de diluição for pequeno (1:5 e 1:6 g de petróleo/mL de solvente)

Aplicando-se os mesmos cálculos usados nos sistemas diluídos com diferentes volumes de ciclohexano, isto é, o parâmetro de solubilidade da mistura de solventes que precipita os asfaltenos é igual ao somatório da fração volumétrica (\varnothing) multiplicada pelo parâmetro de solubilidade (δ) dos componentes (Equação 5), observa-se que o valor de parâmetro de solubilidade que precipita os asfaltenos é sempre semelhante, com valor médio de $15,94 \text{ MPa}^{1/2}$ e variação máxima de $0,11 \text{ MPa}^{1/2}$, independente do tipo de sistema solvente utilizado na diluição, como mostram os cálculos apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Valores de parâmetro de solubilidade da mistura de solventes que precipita os asfaltenos, considerando-se a fração volumétrica e parâmetro de solubilidade dos componentes da mistura

| proporção | solvente | vol solvente (mL) | Densidade da sol-mod (g/mL) | Massa da sol-mod (g) | Massa da fase orgânica (g) | ϕ solv no IP | δ sol (MPa ^{1/2}) | vol hep (mL) | Massa do hep (g) | Vol hep no IP (mL/gforg) | ϕ hep no IP | δ hep (Mpa ^{1/2}) | δ meio no IP (MPa ^{1/2}) |
|---------------|------------------------|-------------------|-----------------------------|----------------------|----------------------------|-------------------|------------------------------------|--------------|------------------|--------------------------|------------------|------------------------------------|---|
| | Tolueno | 5 | 0,87 | 4,35 | 5,32 | 0,26 | 18,2 | 22,50 | 15,30 | 4,23 | 0,74 | 15,3 | 16,05 |
| | DTC(15/75/10) | 5 | 0,84 | 4,20 | 5,17 | 0,30 | 17,67 | 17,40 | 11,83 | 3,37 | 0,70 | | 16,02 |
| | DTC(10/65/25) | 5 | 0,84 | 4,20 | 5,17 | 0,28 | 17,59 | 19,27 | 13,10 | 3,73 | 0,72 | | 15,95 |
| UV 1:5 | DTC(20/60/20) | 5 | 0,83 | 4,15 | 5,12 | 0,31 | 17,4 | 16,40 | 11,15 | 3,20 | 0,69 | | 15,96 |
| 1g 5mL | DTC(30/50/20) | 5 | 0,82 | 4,10 | 5,07 | 0,34 | 17,14 | 14,30 | 9,72 | 2,82 | 0,66 | | 15,93 |
| | DTC(30/50/20)MO | 5 | 0,82 | 4,10 | 5,07 | 0,32 | 17,14 | 15,50* | 10,54 | 3,06 | 0,68 | | 15,90 |
| | DTC(30/50/20) | 6 | 0,82 | 4,92 | 5,89 | 0,35 | 17,14 | 16,40 | 11,15 | 2,78 | 0,65 | | 15,94 |
| m p=0,97 | Ciclohexano | 5 | 0,78 | 3,90 | 4,87 | 0,38 | 16,8 | 11,60 | 7,88 | 2,38 | 0,62 | | 15,87 |
| | DTC(50/30/20) | 5 | 0,79 | 3,95 | 4,92 | 0,44 | 16,62 | 9,25 | 6,29 | 1,88 | 0,56 | | 15,88 |

* Determinado por microscopia óptica

* A densidade das soluções-modelo foi determinada a partir da média ponderal das densidades de cada componente do solvente-modelo de acordo com a Equação 24, seção 4.3.5.6. De fato, a densidade do DTC(15/75/10), por exemplo foi calculada da seguinte forma:

$$\rho_{DTC} = \frac{(\phi_D \times D_D) + (\phi_T \times D_T) + (\phi_C \times D_C)}{100} \rightarrow \rho_{DTC(15/75/10)} = \frac{(15 \times 0,73) + (75 \times 0,87) + (10 \times 0,78)}{100} = 0,84 \text{ kg} / \text{L} 20^\circ\text{C}$$

Em que ρ e ϕ correspondem à densidade e fração volumétrica dos solventes, respectivamente.

5.4.3.3 Determinação do início de precipitação dos asfaltenos extraídos do petróleo A e dispersos com solventes-modelo (ONSET) por espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis)

Pelo fato do petróleo ser formado por uma mistura de diversas substâncias, o comportamento de fases dos asfaltenos no petróleo é de difícil observação. Por isso, a avaliação dos fatores que interferem na estabilidade dos asfaltenos torna-se mais fácil de ser estudado quando da utilização de sistemas-modelo de asfaltenos dispersos em solventes-modelo. Um exemplo da dificuldade de avaliação da estabilização dos asfaltenos no petróleo está relacionado à dificuldade de observação dos fenômenos por meios ópticos, devido à opacidade da amostra. Em estudo de sistemas-modelo, entretanto, é indispensável que se utilize um solvente-modelo que represente o petróleo o mais próximo possível de sua verdadeira composição de forma que o comportamento de fases dos asfaltenos seja mantido.

Como descrito anteriormente, o início de precipitação dos asfaltenos no petróleo foi determinado em soluções de petróleo diluídas nos solventes na proporção de 1g de petróleo para 5mL de solvente. Entretanto, para comparação dos valores de *onset* e IP os experimentos de *onset* dos asfaltenos C5I (insolúveis em n-pentano) e asfaltenos C7I (insolúveis em n-heptano) foram realizados com soluções de 0,031g de asfaltenos (porcentagem de asfaltenos em 1g de petróleo) diluídos em 6mL de solvente, concentração equivalente à concentração dos asfaltenos no petróleo. As curvas de intensidade de absorção referente a estas análises são mostradas no Anexo III e a Tabela 8 apresenta os valores de *onset* dos asfaltenos, diluídos em diversos sistemas solventes e floculados com n-heptano. Os respectivos valores de parâmetro de solubilidade dos sistemas solventes e valores de IP, já apresentados anteriormente, também são apresentados a fim de facilitar a comparação e a discussão dos resultados. Para comparação dos resultados foram determinados os valores de início de precipitação dos asfaltenos dissolvidos em DTC(10 65 25) e DTC(30 50 20) por microscopia óptica. Os valores de parâmetro de solubilidade das misturas de solventes foram determinados por média ponderal aplicando-se a equação das misturas (Equação 5) (seção 3.3)

Tabela 8: Valores de *onset* para asfaltenos C5I e C7I em diferentes sistemas solventes, determinados por UV-VIS e MO e parâmetros de solubilidade de Hildebrand e Hansen dos sistemas solventes, calculados a partir dos valores de parâmetro de solubilidade de cada componente (BURKE, 1984)

| Solvente | $\delta/\text{Mpa}^{1/2}$ | | | | IP e <i>onset</i> (mL hep/g fase oleosa) Erro= $\pm 0,2$ | | | | | | | |
|----------------------|---------------------------|------------|------------|------------|--|--------|---------------|-----------|-------------|--------|-----------|-----------|
| | δ_T | δ_d | δ_p | δ_H | Ultravioleta | | | | Microscopia | | | |
| | | | | | IP 1:5 | IP 1:6 | Onset C5I | Onset C7I | IP puro | IP 1:5 | Onset C5I | Onset C7I |
| Tolueno | 18,2 | 18,0 | 1,4 | 2,0 | 4,23 | - | 2,80 | 1,78 | 2,7 | - | - | - |
| DTC(15/75/10) | 17,67 | 17,52 | 1,05 | 1,5 | - | - | 1,41*** (1:5) | | | - | - | - |
| DTC(15/75/10) | 17,67 | 17,52 | 1,05 | 1,5 | 3,37 | - | 3,19 | 1,17 | | - | - | - |
| DTC(10/65/25) | 17,59 | 16,14 | 0,14 | 0,2 | - | - | 1,72**** | 1,06**** | | - | - | - |
| DTC(10/65/25) | 17,59 | 16,14 | 0,14 | 0,2 | 3,73 | - | 1,77 | 1,14 | | - | 1,32** | 0,79** |
| DTC(20/60/20) | 17,4 | 17,28 | 0,84 | 1,20 | 3,20 | - | 1,69 | 0,96 | | - | - | - |
| DTC(30/50/20) | 17,14 | 17,04 | 0,7 | 1,0 | 2,82 | 2,90 | 1,28 | 0,69 | | 3,07 | 1,16 | 0,51 |
| Ciclohexano | 16,8 | 16,8 | 0,0 | 0,0 | 2,38 | - | 0,77 | * | | - | - | - |
| DTC(50/30/20) | 16,62 | 16,56 | 0,42 | 0,6 | 1,88 | - | 0,57 | 0,44 | | - | - | - |
| n-Decano | 15,6 | 15,6 | 0,0 | 0,0 | * | - | * | * | | - | - | - |
| n-Heptano | 15,3 | 15,3 | 0,0 | 0,0 | - | - | - | - | | - | - | - |
| n-Hexano | 14,9 | 14,9 | 0,0 | 0,0 | - | - | - | - | | - | - | - |
| n-Pentano | 14,5 | 14,5 | 0,0 | 0,0 | - | - | - | - | | - | - | - |

(-) Ensaios não realizados;

* não foi possível determinar o IP por UV-VIS

** *Onset* determinado em 0,031g de asfaltenos diluídos em 0,9mL de DTC(10/65/25)- simulação petróleo.

*** *Onset* determinado para 0,031g de uma mistura de asfaltenos C5I e C7I a 50%.

**** *Onset* determinado na diluição de 1:6mL de DTC.

Nota: Os parâmetros de solubilidade do n-pentano, n-hexano e n-heptano são apresentados na tabela para avaliação, quando necessária, do caráter polar dos asfaltenos precipitados quando estes são usados no processo de extração dessas frações do petróleo.

Observa-se, como esperado, que os valores de *onset* de precipitação para os sistemas-modelo preparados com asfaltenos C7I são menores que aqueles obtidos para os sistemas contendo asfaltenos C5I. Esse resultado está relacionado às diferenças entre os parâmetros de solubilidade das frações de asfaltenos, isto é, a fração de asfaltenos C7I apresenta um caráter polar maior que a fração C5I (LONG, (1981), apud WANG, 2000, NALWAYA, *et al.*, 1999) Quanto maior for a polaridade da fração de asfaltenos, menor será a quantidade de heptano (solvente apolar) necessária para provocar a precipitação desses asfaltenos. Esse resultado também concorda com o da literatura (GONZALEZ, *et al.*, 2006)

Aplicando-se as mesmas equações das análises dos petróleos diluídos com diferentes volumes de solvente, descritos na seção anterior para os valores de IP, fez-se os mesmos cálculos para os valores de *onset* e observa-se que o valor de parâmetro de solubilidade que precipita os asfaltenos é muito próximo, com valor médio igual a $16,29 \text{ MPa}^{1/2}$ (desvio máximo de $0,33 \text{ MPa}^{1/2}$) para os asfaltenos C5I e valor médio igual a $16,61 \text{ MPa}^{1/2}$ (desvio máximo de $0,3 \text{ MPa}^{1/2}$) para os asfaltenos C7I, independente do tipo de meio solvente utilizado para diluição, como mostram os cálculos apresentados nas Tabelas 9 e 10 para os asfaltenos C5I e C7I, respectivamente.

Os sistemas contendo asfaltenos C5I e C7I diluídos no solvente-modelo constituída de DTC (30/50/20) apresentaram valores de início de precipitação determinados por microscopia óptica muito semelhantes aqueles determinados pela técnica de UV-Vis com diferença de 0,1 e 0,2 mL de heptano para os asfalteno C5I e C7I, respectivamente. A diferença nesses valores representa uma variação de $0,05 \text{ MPa}^{1/2}$ e $0,12 \text{ MPa}^{1/2}$ para asfaltenos C5I e C7I, respectivamente, nos valores de parâmetro de solubilidade que precipitam o asfalteno. Esse resultado confirma uma boa correlação entre as técnicas de microscopia óptica e espectroscopia no ultravioleta visível as quais apresentam um erro de medida igual a 0,2.

Tabela 9: Valores de parâmetro de solubilidade da mistura de solventes que precipita os asfaltenos do tipo C5I, considerando-se a fração volumétrica e parâmetro de solubilidade dos componentes da mistura

| proporção | solvente | vol solvente (mL) | Densidade da sol-mod (g/mL) | Massa da sol-mod (g) | Massa da fase orgânica (g) | ϕ solv no IP | δ sol (MPa ^{1/2}) | vol hep (mL) | Massa do hep (g) | Vol hep no IP (mL/gfor g) | ϕ hep no IP | δ hep (Mpa ^{1/2}) | δ meio no IP (MPa ^{1/2}) |
|------------|--------------------------|-------------------|-----------------------------|----------------------|----------------------------|-------------------|------------------------------------|--------------|------------------|---------------------------|------------------|------------------------------------|---|
| | Tolueno | 6 | 0,87 | 5,22 | 5,22 | 0,34 | 18,20 | 14,60 | 9,92 | 2,80 | 0,66 | 15,3 | 16,30 |
| | Tolueno | 5 | 0,87 | 4,35 | 4,35 | 0,35 | 18,20 | 12,00 | 8,16 | 2,76 | 0,65 | 15,3 | 16,31 |
| | DTC(15/75/10) | 6 | 0,84 | 5,04 | 5,04 | 0,32 | 17,67 | 16,10 | 10,94 | 3,19 | 0,68 | 15,3 | 16,05 |
| | DTC(15/75/10)c7+c5 | 6 | 0,84 | 5,04 | 5,04 | 0,51 | 17,67 | 7,10 | 4,82 | 1,41 | 0,49 | 15,3 | 16,51 |
| UV-Vis 1:5 | DTC(10/65/25)1+5 | 6 | 0,84 | 5,04 | 5,04 | 0,45 | 17,59 | 9,10 | 6,18 | 1,81 | 0,55 | 15,3 | 16,33 |
| 0,031g 6mL | DTC(10/65/25)1:5) direto | 6 | 0,84 | 5,04 | 5,04 | 0,45 | 17,59 | 8,92 | 6,06 | 1,77 | 0,55 | 15,3 | 16,34 |
| | DTC(10/65/25) | 7 | 0,84 | 5,88 | 5,88 | 0,46 | 17,59 | 10,10 | 6,86 | 1,72 | 0,54 | 15,3 | 16,36 |
| | DTC(10/65/25) | 0,9 | 0,84 | 0,76 | 0,76 | 0,29 | 17,59 | 2,75 | 1,87 | 3,64 | 0,71 | 15,3 | 15,96 |
| m p=0,97 | DTC(10/65/25)MO | 0,9 | 0,84 | 0,76 | 0,76 | 0,53 | 17,59 | 1,00* | 0,68 | 1,32 | 0,47 | 15,3 | 16,51 |
| | DTC(20/60/20) | 6 | 0,83 | 4,98 | 4,98 | 0,47 | 17,40 | 8,40 | 5,71 | 1,69 | 0,53 | 15,3 | 16,28 |
| | DTC(30/50/20) | 6 | 0,82 | 4,92 | 4,92 | 0,53 | 17,14 | 6,30 | 4,28 | 1,28 | 0,47 | 15,3 | 16,28 |
| | DTC(30/50/20)MO | 6 | 0,82 | 4,92 | 4,92 | 0,56 | 17,14 | 5,70* | 3,87 | 1,16 | 0,44 | 15,3 | 16,33 |
| | Ciclohexano | 6 | 0,82 | 4,92 | 4,92 | 0,72 | 16,62 | 2,80 | 1,90 | 0,57 | 0,28 | 15,3 | 16,25 |
| | DTC(50/30/20) | 6 | 0,78 | 4,68 | 4,68 | 0,66 | 16,80 | 3,60 | 2,44 | 0,77 | 0,34 | 15,3 | 16,28 |

* Determinado por microscopia óptica

Tabela 10: Valores de parâmetro de solubilidade da mistura de solventes que precipita os asfaltenos do tipo C71, considerando-se a fração volumétrica e parâmetro de solubilidade dos componentes da mistura

| proporção | solvente | vol solvente (mL) | Densidade da sol-mod (g/mL) | Massa da sol-mod (g) | Massa da fase orgânica (g) | ϕ solv no IP | δ sol (MPa ^{1/2}) | vol hep (mL) | Massa do hep (g) | Vol hep no IP (mL/gfor g) | ϕ hep no IP | δ hep (Mpa ^{1/2}) | δ meio no IP (MPa ^{1/2}) |
|------------|-------------------------|-------------------|-----------------------------|----------------------|----------------------------|-------------------|------------------------------------|--------------|------------------|---------------------------|------------------|------------------------------------|---|
| | Tolueno | 6 | 0,87 | 5,22 | 5,22 | 0,45 | 18,20 | 9,30 | 6,3240 | 1,78 | 0,55 | 15,3 | 16,61 |
| | Tolueno | 5 | 0,87 | 4,35 | 4,35 | 0,44 | 18,20 | 8,10 | 5,5080 | 1,86 | 0,56 | 15,3 | 16,58 |
| | DTC(15/75/10) | 6 | 0,84 | 5,04 | 5,04 | 0,56 | 17,67 | 5,90 | 4,0120 | 1,17 | 0,44 | 15,3 | 16,62 |
| | DTC(10/65/25)1+5 | 6 | 0,84 | 5,04 | 5,04 | 0,57 | 17,59 | 5,60 | 3,8080 | 1,11 | 0,43 | 15,3 | 16,60 |
| UV-Vis 1:5 | DTC(10/65/25)1:6 direto | 6 | 0,84 | 5,04 | 5,04 | 0,56 | 17,59 | 5,75 | 3,9100 | 1,14 | 0,44 | 15,3 | 16,59 |
| 0,031g 6mL | DTC(10/65/25) | 7 | 0,84 | 5,88 | 5,88 | 0,58 | 17,59 | 6,25 | 4,2500 | 1,06 | 0,42 | 15,3 | 16,63 |
| | DTC(10/65/25)MO | 0,9 | 0,84 | 0,76 | 0,76 | 0,65 | 17,59 | 0,60 | 0,4080 | 0,79 | 0,35 | 15,3 | 16,79 |
| m p=0,97 | DTC(20/60/20) | 6 | 0,83 | 4,98 | 4,98 | 0,60 | 17,40 | 4,80 | 3,2640 | 0,96 | 0,40 | 15,3 | 16,57 |
| | DTC(30/50/20) | 6 | 0,82 | 4,92 | 4,92 | 0,68 | 17,14 | 3,40 | 2,3120 | 0,69 | 0,32 | 15,3 | 16,55 |
| | DTC(30/50/20)MO | 6 | 0,82 | 4,92 | 4,92 | 0,74 | 17,14 | 2,50 | 1,7000 | 0,51 | 0,26 | 15,3 | 16,67 |
| | Ciclohexano | 6 | 0,78 | 4,68 | 4,68 | 1,00 | 16,80 | ** | 0,0000 | 0,00 | 0,00 | 15,3 | ** |
| | DTC(50/30/20) | 6 | 0,79 | 4,74 | 4,74 | 0,77 | 16,62 | 2,10 | 1,4280 | 0,44 | 0,23 | 15,3 | 16,31 |

* Determinado por microscopia óptica; ** não foi possível determinar o *onset* por UV-VIS

Com esses resultados preliminares conclui-se que a precipitação dos asfaltenos no petróleo está diretamente relacionada ao parâmetro de solubilidade do meio dispersante dessas frações uma vez que, independente do tipo de fração asfáltica, seja C5I ou C7I, ou do tipo de solvente, o início de precipitação ocorreu sempre na faixa de $15,96 \text{ MPa}^{1/2}$ a $16,8 \text{ MPa}^{1/2}$. Comparando os valores dessa faixa de parâmetros com o valor aproximado de parâmetro de solubilidade do meio petróleo dispersante de asfaltenos (δ_{MPDA}), calculado na seção 5.4.2, que é igual a $17,53 \text{ MPa}^{1/2}$, verifica-se que os valores diferem em $1,57 \text{ MPa}^{1/2}$ a $0,55 \text{ MPa}^{1/2}$. Pode-se sugerir que esta diferença está relacionada à aproximação de cálculo feita no sistema com petróleo, para o qual o volume e o δ do petróleo foram desprezados.

Dos resultados obtidos pelas técnicas de UV-VIS e MO, técnicas comumente empregadas para determinação de início de precipitação (GARRETO, 2006), não foi encontrado nenhum sistema solvente que ao dispersar os asfaltenos, pudesse reproduzir seu comportamento no petróleo. Isto é, os valores de IP observados na Tabela 7 mostram-se sempre maiores que os valores de *onset*, para todos os sistemas testados. Deste modo, a técnica de espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) foi também empregada para esse fim, uma vez que esta técnica permite a determinação do IP do petróleo sem a necessidade de diluição. Isto permite que as análises de comportamento de fases dos asfaltenos no petróleo sejam feitas pela mesma técnica instrumental que aquelas dos sistemas-modelo de asfaltenos dispersos em diferentes solventes-modelo.

5.5 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DOS ASFALTENOS DO PETRÓLEO A NO MEIO PETRÓLEO DISPERSANTE DE ASFALTENOS (MPDA) E EM SOLVENTES-MODELO POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)

Neste trabalho, uma vez que se busca avaliar a influência do parâmetro de solubilidade sobre a estabilidade das frações asfálticas na dispersão constituída de petróleo e/ou solvente modelo por meio da determinação do início de precipitação dessas frações, o ideal é que se utilize uma técnica de análise que possa avaliar a precipitação tanto no petróleo puro quanto em solvente-modelo, assim como a técnica de microscopia ótica. Para tanto, empregou-se a espectroscopia no

infravermelho próximo por ser uma técnica que vem sendo empregada para estudar a caracterização e agregação dos asfaltenos. Segundo a literatura, na faixa de 780 a 2500 nm, o sistema com agregados de asfaltenos pode se submeter a transições eletrônicas bem como transições vibracionais (ASKE, *et al.*, 2002) e, assim, pode ser usada para analisar o índice de asfaltenos e resinas na solução. A técnica também tem sido utilizada para estudar não sendo necessária diluição da amostra (FALLA, *et al.*, 2006). Deste modo, utilizando-se a mesma técnica, os resultados obtidos de precipitação de petróleo puro, petróleo diluído e asfaltenos dispersos em solventes podem ser comparados.

Assim como nas análises por UV-Vis, o início de precipitação e *onsets* são determinados em função da mudança no comportamento da curva de intensidade de absorção *versus* volume de floculante utilizado. Da mesma forma, ao sistema em estudo são adicionadas quantidades variadas de agente floculante. Para cada quantidade adicionada, o valor da intensidade de absorção é medido. 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. Bem como nas análises por espectroscopia no ultravioleta, estes resultados também serão mais precisos quanto maior for o número de pontos que descrevem a curva. Por isso, para realização dos experimentos por NIR, foi, também, utilizado o método de diluição automática descrito na seção 5.4.1.

5.5.1 Determinação do comprimento de onda empregado para realização das análises por NIR

Uma variável importante na análise de petróleo é a escolha do comprimento de onda, por isso análises preliminares na faixa de comprimento de onda de 1280 a 2560 nm foram realizadas com objetivo de identificar o comprimento de onda mais adequado para a análise e que a intensidade de absorção caia na faixa entre zero e 1. As Figuras 13a e 13b descrevem as curvas de intensidade de absorção *versus* o comprimento de onda, respectivamente para o petróleo A contendo diferentes

quantidades de n-heptano e, para o petróleo A contendo o volume de n-heptano aproximado necessário para induzir a precipitação dos asfaltenos, conforme determinado anteriormente.

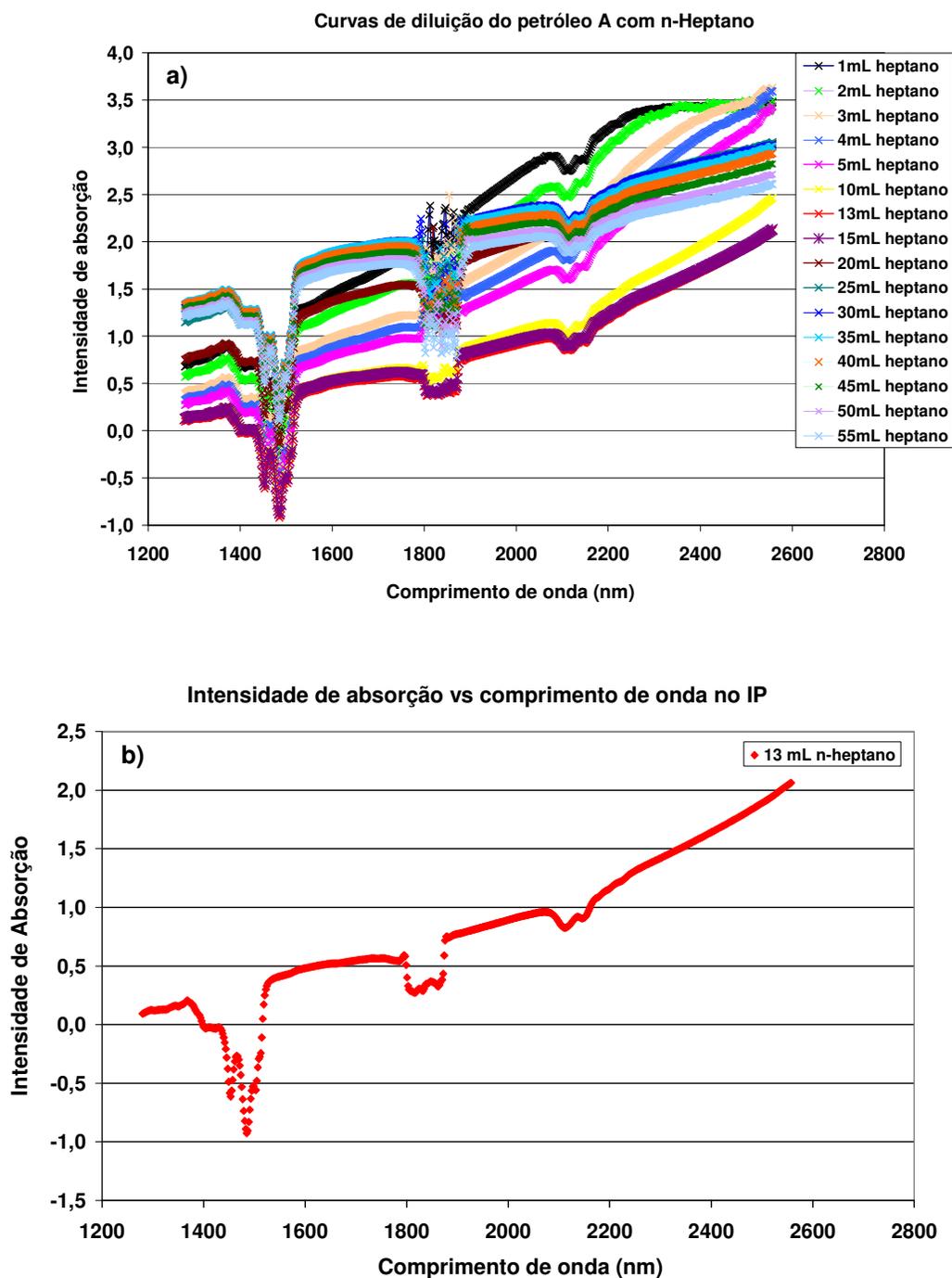


Figura 13 - Curvas de intensidade de absorção em função do comprimento de onda para o petróleo A contendo (a) diferentes quantidades de n-heptano e (b) o volume de n-heptano aproximado necessário para induzir a precipitação dos asfaltenos

Analisando as curvas de intensidade de absorção versus comprimento de onda apresentadas no gráfico da Figura 13a observam-se, em geral, bandas de absorção em todas as diluições estudadas nas regiões de 1300 a 1530, 1730 a 1880 e 2070 a 2170 nm, aproximadamente. Além disso, nota-se que a intensidade de absorção varia com o comprimento de onda e, em geral, é maior quanto maior for o comprimento de onda. Observa-se, ainda, que a faixa de diluição de 1 a 20mL de n-heptano apresenta valores negativos de intensidade de absorção na região de 1420 a 1520 nm que podem estar relacionadas à presença de água que é naturalmente produzida juntamente com o petróleo e, ainda, em elevadas diluições (> 20) os valores de intensidade de absorção são maiores que 1 em praticamente toda faixa de comprimento de onda avaliada.

Nota-se, como esperado, que não há uma coerência com relação à intensidade de absorção em função da diluição uma vez que a intensidade de absorção varia não só com o grau de diluição como também em função do comportamento agregativo dos asfaltenos devido ao crescimento das partículas (GONCALVES, *et al.*, 2004; SOUSA, *et al.*, 2004; GONZALEZ, *et al.*, 2006). É possível observar, no entanto, que na seqüência para baixas diluições (1 a 5mL de n-heptano na amostra) e para elevadas diluições (30 a 55mL de n-heptano) quanto maior a diluição menor é a intensidade de absorção. Isto está relacionado ao fato de, nas referidas quantidades de solvente, estar ocorrendo somente o efeito de diluição do sistema, independente da presença ou não de agregados de asfaltenos. Nestas condições de diluição o processo da agregação ainda não é suficiente para superar o efeito da diluição.

Nas curvas cuja diluição é de 10 a 15mL de n-heptano nota-se que, na faixa de comprimento de onda de 1280 a 1790 nm, os valores de intensidade são muito próximos entre si. Tomando-se como referência a curva de intensidade de absorção determinada para o petróleo contendo 13 mL de n-heptano (quantidade aproximada necessária para induzir o início de precipitação dos asfaltenos) (Figura 13b), observa-se que em comprimentos de onda na faixa de aproximadamente 1520 e 2100 nm a intensidade de absorção varia entre 0 e 1, faixa de maior precisão de análise pelo equipamento. Baseado neste resultado optou-se pela realização das análises na região de comprimento de onda de 1600 nm por ser um valor intermediário da faixa na qual as curvas apresentam uma melhor continuidade e

definição para todas as diluições e, também, pelo fato de o valor de intensidade de absorção ser um valor médio entre 0 e 1 para o sistema petróleo contendo o volume de n-heptano necessário para o início da precipitação dos asfaltenos (13mL). Além disso, 1600 nm é um dos comprimentos de onda utilizado 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, *et al.*, 2004, FOSSEN, *et al.*, 2007).

5.5.2 Avaliação da estabilidade dos asfaltenos do petróleo A no meio petróleo dispersante de asfaltenos por medidas de IP determinadas por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR)

O início de precipitação dos asfaltenos no petróleo puro foi determinado utilizando-se um procedimento semelhante aquele desenvolvido para as análises por UV-Vis e descrito no item 4.3.5.3 Para determinação do IP no petróleo puro seguiu-se o mesmo procedimento, porém utilizou-se aproximadamente 4g de petróleo que é a quantidade mínima de petróleo suficiente para realização dos experimentos (determinada em função do formato da sonda que coleta os dados da solução) de forma a ser utilizada uma menor quantidade de amostra e de floculante possível. No entanto, o início de precipitação é relativo ao volume de n-heptano por grama de petróleo. Neste caso o início de precipitação corresponde ao volume de n-heptano no ponto mínimo de intensidade dividido pela massa de petróleo utilizada para análise. A partir da análise gerou-se uma curva de intensidade de absorção a 1600 nm a partir de 0mL de floculante (Figura 14)

A curva de intensidade de absorção *versus* volume de solvente adicionado proveniente da análise por NIR apresenta comportamento semelhante às descritas nas análises por UV-Vis. Inicialmente, ocorre a diminuição dos valores de intensidade de absorção, devido à diluição do sistema, seguido de um aumento na intensidade de absorção que ocorre devido ao maior espalhamento de luz causado pela presença de partículas de asfaltenos precipitados. A curva de intensidade de absorção determinada para o sistema contendo petróleo puro apresenta um valor mínimo de intensidade de absorção com a adição de 13mL de n-heptano. No entanto o início de precipitação é relativo ao volume de n-heptano por grama de

petróleo. Neste caso, empregando-se o procedimento descrito na seção 4.3.5.4 e a Equação 22, obtém-se o valor de início de precipitação é igual a 3,2 mL de heptano por grama de petróleo. Os dados da quantidade de n-heptano adicionado são coletados em forma de scans que correspondem, neste caso, a 1mL de heptano, o que gera um erro de ± 1 mL.

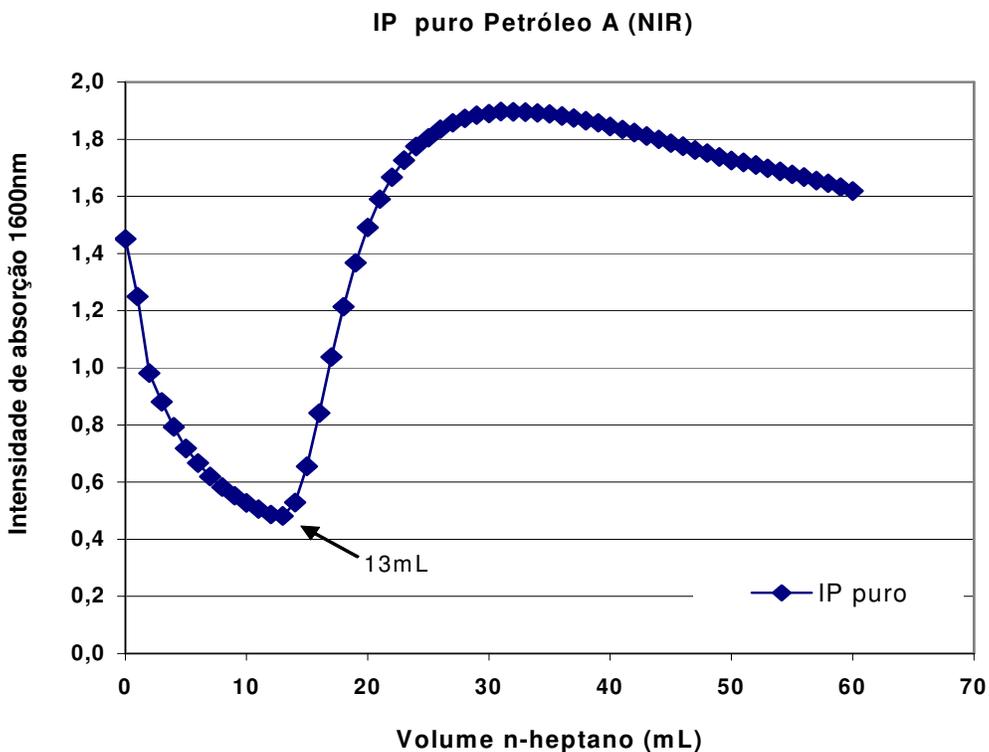


Figura 14 - Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano do petróleo A puro, a 1600nm

Comparando-se os valores de IP determinados por NIR e MO, respectivamente, 3,2 e 2,7, verifica-se que os valores são próximos, mas ligeiramente maior quando utilizada a técnica de NIR. Este resultado é coerente uma vez que o valor de IP determinado por essa técnica é atribuído ao valor de floculante no ponto de intensidade de absorção mínima. Neste ponto, já existem partículas formadas, pois a intensidade de absorção, como discutido anteriormente, sofre influência tanto da diluição quanto da formação de agregados no sistema. O ponto mínimo de intensidade de absorção denota a condição na qual o efeito da formação de partículas passa a ser dominante em relação ao efeito da diluição, que ocorre continuamente (SOUSA, *et al.*, 2004). Esta discussão será retomada nas próximas

seções em que serão relatados valores de início de precipitação dos asfaltenos em solventes modelos.

5.5.3 Avaliação da estabilidade dos asfaltenos do petróleo A dispersos em solventes-modelo por medidas de IP por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR)

5.5.3.1 Determinação do início de precipitação dos asfaltenos dispersos no petróleo A (IP) diluído com ciclohexano por espectroscopia no infravermelho próximo

Com objetivo de determinar o parametro de solubilidade do meio solvente no ponto de precipitação dos asfaltenos, da mesma forma que nas análises feitas por UV-Vis e para comparação com os resultados dessa técnica fez-se a determinação de IP dos asfaltenos em solução de ciclohexano diluídas nas proporções de 1:5, 1:10; 1:15; 1:20; 1:25 e 1:30 gramas de petróleo por mililitros de ciclohexano (Figura 15). A partir da mudança no comportamento dessas curvas determinaram-se os valores de 10,4; 18,0; 24,6; 29; 37,2 e 43,8 mL de heptano por grama de petróleo, respectivamente, para cada uma das diluições citadas acima

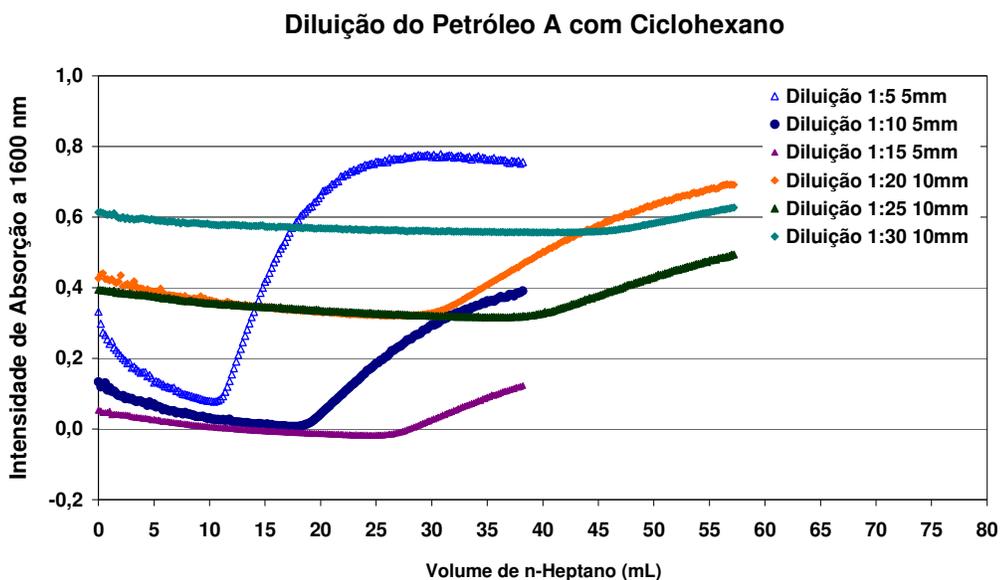


Figura 15 - Curvas de intensidade de absorção do petróleo A diluído em ciclo-hexano em diferentes proporções a 1600 nm

A Tabela 11 mostra os valores de volume, densidade e massa do ciclohexano e volumes de heptano utilizado na análise e no ponto de precipitação dos asfaltenos determinados nas análises por UV-Vis e NIR. Comparando-se os resultados de IP determinados por NIR e UV-vis observam-se valores menores de IP determinados pela técnica de NIR que aqueles determinados por UV-Vis. Uma vez que se sabe que o resultado obtido pela técnica de NIR já está ligeiramente acima do ponto inicial de precipitação e que os princípios das técnicas e metodologia de determinação de início de precipitação são semelhantes, pode-se concluir que os resultados obtidos pelas duas técnicas refletem uma maior sensibilidade da espectroscopia no infravermelho próximo em relação à espectroscopia no ultravioleta visível, para a análise em questão.

Tabela 11: Volume, densidade e massa do ciclohexano e volumes de heptano utilizado na análise e no ponto de precipitação dos asfaltenos determinados nas análises por UV-Vis e NIR

| Diluição/ caminho óptico | vol solvente (mL) | Densidade da sol-mod (g/mL) | Massa da fase orgânica (g) | UV-Vis * | | NIR* | |
|--------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|--|--------------------------------|--|--------------------------------|
| | | | | vol hep utilizado na análise (mL) | Vol hep no IP (mL/gforg) | vol hep utilizado na análise (mL) | Vol hep no IP (mL/gforg) |
| 1 :5 2mm | 5 | 0,78 | 3,90 | 11,60 | 2,97 | 10,40 | 2,67 |
| 1 :10 5mm | 10 | 0,78 | 7,80 | 20,90 | 2,68 | 18,00 | 2,31 |
| 1 :15 5mm | 15 | 0,78 | 11,70 | 27,60 | 2,36 | 24,60 | 2,10 |
| 1 :20 5mm | 20 | 0,78 | 15,60 | 35,60 | 2,28 | 29,00 | 1,86 |
| 1 :25 5mm | 25 | 0,78 | 19,50 | 43,30 | 2,22 | 37,20 | 1,91 |
| 1 :30 5mm | 30 | 0,78 | 23,40 | 49,30 | 2,11 | 43,80 | 1,87 |

▪ * Erro=±0,2

A partir dos valores de início de precipitação determinados, foram calculados valores aproximados dos parâmetros de solubilidade (δ) do meio de dispersão (ciclohexano + n-heptano) (Tabela 12) no ponto de precipitação dos asfaltenos.

Observa-se que o início de precipitação dos asfaltenos é influenciado pela diluição do sistema, mas ocorre sempre no meio de dispersão com valores de parâmetro de solubilidade muito próximos concordando com os resultados obtidos por UV-Vis.

Tabela 12: Resultado aproximado dos valores de parâmetro de solubilidade do meio de dispersão no ponto de precipitação dos asfaltenos baseados na Equação 5

| Diluição /caminho óptico | vol solvente (mL) | Dens. da sol-mod (g/mL) | Massa da fase orgânica (g) | ϕ solv no IP | δ sol (MPa ^{1/2}) | vol hep (mL) | Massa do hep (g) | Vol hep no IP (mL/gfo) | ϕ hep no IP | δ hep (Mpa ^{1/2}) | δ meio no IP (MPa ^{1/2}) |
|--------------------------|-------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------|------------------------------------|--------------|------------------|------------------------|------------------|------------------------------------|---|
| 1 :5 2mm | 5 | 0,78 | 3,90 | 0,36 | 16,8 | 10,40 | 7,07 | 2,67 | 0,64 | 15,3 | 15,83 |
| 1 :10 5mm | 10 | 0,78 | 7,80 | 0,39 | 16,8 | 18,00 | 12,24 | 2,31 | 0,61 | 15,3 | 15,88 |
| 1 :15 5mm | 15 | 0,78 | 11,70 | 0,41 | 16,8 | 24,60 | 16,73 | 2,10 | 0,59 | 15,3 | 15,92 |
| 1 :20 5mm | 20 | 0,78 | 15,60 | 0,44 | 16,8 | 29,00 | 19,72 | 1,86 | 0,56 | 15,3 | 15,96 |
| 1 :25 5mm | 25 | 0,78 | 19,50 | 0,44 | 16,8 | 37,20 | 25,29 | 1,91 | 0,56 | 15,3 | 15,95 |
| 1 :30 5mm | 30 | 0,78 | 23,40 | 0,44 | 16,8 | 43,80 | 29,78 | 1,87 | 0,56 | 15,3 | 15,96 |

5.5.3.2 Determinação do valor aproximado do parâmetro de solubllidade do meio petróleo dispersante de asfaltenos (δ_{MPDA}) a partir dos dados de δ de mistura dos sistemas com ciclohexano e IP puro determinado por NIR

Uma vez que a espectroscopia no infravermelho próximo é a técnica mais adequada para determinação de IP dos asfaltenos no petróleo puro, com os resultados obtidos por esta técnica foi novamente calculado o valor aproximado do δ do meio petróleo dispersante de asfaltenos (MPDA) (Tabela 13) aplicando-se a Equação 25, do mesmo modo realizado para os resultados obtidos por UV-Vis. O valor de δ foi determinado assumindo-se que os asfaltenos irão precipitar no mesmo valor de δ independente do sistema de dispersão e tomando-se o valor máximo de parâmetro de solubilidade da mistura de solvente no ponto de precipitação dos asfaltenos como sendo 15,96 MPa^{1/2} (Tabela 12) e o valor de IP do petróleo puro (3,2mL de hep/g de petróleo), como mostra o cálculo a seguir.

Cálculo da fração (ϕ) de solventes no ensaio com petróleo puro:
3,2mL de heptano + 1,04mL de petróleo = volume total de 4,24mL

$$\phi_{hep}=0,75$$

$$\phi_{MPDA}=0,25$$

$$\delta_{mix} = (\delta_{hept} * \phi_{hept}) + (\delta_{MDPA} * \phi_{MDPA})$$

$$15,96 = (15,3*0,75) + (\delta_{MPDA}*0,25)$$

$$\delta_{MPDA} = 17,94 \text{ MPa}^{1/2}$$

A Tabela 13 mostra o volume de petróleo utilizado para análise, o qual é corrigido com base na sua densidade: 1g de petróleo, cuja densidade é de 0,9340 g/mL subtraído de 0,031g de asfaltenos, fornece um volume de meio petróleo solvente de aproximadamente 0,9mL. Foram aplicados os mesmos cálculos usados nos sistemas diluídos com diferentes volumes de ciclohexano determinados por UV-VIS (seção 5.4.2), isto é, o parâmetro de solubilidade da mistura de solventes que precipita os asfaltenos é igual ao somatório da fração volumétrica (ϕ) de cada componente multiplicada pelo respectivo parâmetro de solubilidade (δ).

Tabela 13: Valores aproximados de parâmetro de solubilidade do meio de dispersão no ponto de precipitação dos asfaltenos, calculados a partir de resultados obtidos por MO e NIR

| Técnica | v hep (mL) | m pet (g) | v pet (mL) | v total (mL) | ϕ volume heptano | ϕ volume petróleo | δ hep (MPa ^{1/2}) | δ MPDA (MPa ^{1/2}) |
|---------|------------|-----------|------------|--------------|-----------------------|------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| MO | 2,7 | 1 | 1,04 | 3,74 | 0,72 | 0,28 | 15,3 | 17,53 |
| NIR | 3,2 | 1 | 1,04 | 4,24 | 0,75 | 0,25 | 15,3 | 17,94 |

O parâmetro de solubilidade do meio petróleo dispersante de asfaltenos determinado por infravermelho próximo, 17,94 MPa^{1/2}, é ligeiramente maior que aquele determinado por UV-Vis (17,53MPa^{1/2}), o que está de acordo com os respectivos valores de início de precipitação obtidos por cada técnica. Esse valor de δ será utilizado como referência para definição das proporções dos componentes da mistura de solventes para o preparo dos sistemas-modelo nos quais os asfaltenos serão estudados.

5.5.4 Avaliação dos solventes-modelo como meio representativo do meio petróleo A dispersante de asfaltenos por medidas de IP determinadas por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR)

Com o objetivo de encontrar um solvente-modelo que reproduza o comportamento de fases dos asfaltenos no petróleo fez-se o estudo da precipitação dos asfaltenos dispersos em sistemas constituídos de petróleo e solventes-modelo.

5.5.4.1 *Determinação do início de precipitação dos asfaltenos no petróleo A (IP) diluído com solventes-modelo por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR)*

Uma vez determinado o valor de parâmetro de solubilidade aproximado do meio petróleo dispersante de asfaltenos ($17,94\text{MPa}^{1/2}$), foram preparados sistemas-modelo constituídos da mistura de decano, tolueno e ciclohexano (DTC) e misturas de clorofórmio, tolueno e ciclohexano (C/TC) em diferentes proporções cujos parâmetros de solubilidade (δ) variaram entre $16,62\text{MPa}^{1/2}$ e $18,2\text{MPa}^{1/2}$ (Tabela 14). E, em seguida, foram determinados os valores de início de precipitação dos asfaltenos diluídos nessas misturas de solventes.

Tabela 14: Solventes-modelo e respectivos parâmetros de solubilidade de Hildebrand e Hansen e densidades calculados a partir dos valores de parâmetro de solubilidade de cada componente (BURKE, 1984)

| Solvente | Parâmetro de solubilidade ($\text{MPa}^{1/2}$) | | | | Densidade 20°C(kg/L) |
|-------------------------|---|------------|------------|------------|-------------------------|
| | δ_T | δ_d | δ_p | δ_H | |
| TOLUENO | 18,20 | 18,00 | 1,40 | 2,00 | 0,87 |
| DTC(5 90 5) | 18,00 | 17,82 | 1,26 | 1,80 | 0,86 |
| DTC(5 85 10) | 17,93 | 17,76 | 1,19 | 1,70 | 0,86 |
| CITC(21 48 31) | | 17,58 | 1,32 | 2,15 | 0,97 |
| CITC(4 75 21) | | 17,74 | 1,17 | 1,72 | 0,87 |
| DTC(5 80 15) | 17,86 | 17,70 | 1,12 | 1,60 | 0,86 |
| DTC(10 80 10) | 17,80 | 17,64 | 1,12 | 1,60 | 0,86 |
| DTC(15/81,5/3,5) | 17,76 | 17,59 | 1,14 | 1,63 | 0,85 |
| DTC(1 69,5 29,5) | 17,76 | 17,62 | 0,97 | 1,39 | 0,84 |
| DTC(10 75 15) | 17,73 | 17,58 | 1,05 | 1,50 | 0,84 |
| DTC(15 75 10) | 17,67 | 17,52 | 1,05 | 1,50 | 0,84 |
| DTC(10 65 25) | 17,59 | 17,46 | 0,91 | 1,30 | 0,84 |
| DTC(20 60 20) | 17,40 | 17,28 | 0,84 | 1,20 | 0,83 |
| DTC(30 50 20) | 17,14 | 17,04 | 0,70 | 1,00 | 0,82 |
| DTC(50 30 20) | 16,62 | 16,56 | 0,42 | 0,60 | 0,79 |

D = decano; T = tolueno; C= ciclohexano; Cl = clorofórmio

A densidade dos solventes-modelo é calculada a partir dos valores de densidade de cada solvente da mistura como descrito na seção 4.3.5.6 e rodapé da tabela 7.

Como já relatado anteriormente na descrição dos resultados obtidos por UV-Vis, é esperado que o sistema preparado com a mistura de solventes cujo δ é igual ou próximo ao δ_{MPDA} , cujo valor aproximado previamente determinado foi de $17,94\text{Pa}^{1/2}$, apresente valor de início de precipitação semelhante aquele determinado para o

petróleo puro. As tabelas com os cálculos dos valores de parâmetro de solubilidade dos solventes-modelo são mostradas no Anexo IV.

Para avaliar o desempenho das soluções-modelo determinou-se o início de precipitação dos asfaltenos no petróleo diluído nesses solventes. Para tanto, foram preparadas soluções de petróleo diluído nas diversas misturas de DTC nas proporções de 1:1, 1:3; 1:5 e 1:7 gramas de petróleo por mililitros de solvente-modelo. As análises foram feitas em triplicata e o valor de IP considerado foi obtido a partir da média aritmética dos 3 valores determinados.

Os gráficos das Figuras 16 a 19 mostram as curvas para determinação do IP do petróleo diluído em tolueno e nas misturas de DTC, descritas na Tabela 14, diluídos na proporção de 1:1; 1:3; 1:5 e 1:7, respectivamente, cujos valores de intensidade de absorção mínima mostrados na Tabela 15 correspondem ao ponto de início de precipitação dos asfaltenos nesses sistemas.

Como mencionado anteriormente, os valores de início de precipitação são determinados no ponto mínimo de intensidade de absorção da curva de intensidade de absorção *versus* volume de floculante adicionado. No entanto, as curvas são representativas de um sistema contendo certa massa de petróleo e certo volume de solvente-modelo. Neste caso, os valores de início de precipitação mostrados na Tabela 15 são calculados em função da razão entre o volume de floculante adicionado e somatório das massas de petróleo e do solvente-modelo, o que foi denominado nesta Tese de massa da fase orgânica, ambos corrigidos pelas suas respectivas densidades (Tabela 14).

Os valores da massa de fase orgânica bem como, os valores de início de precipitação foram calculados de acordo com o procedimento descrito na seção 4.3.5.4.

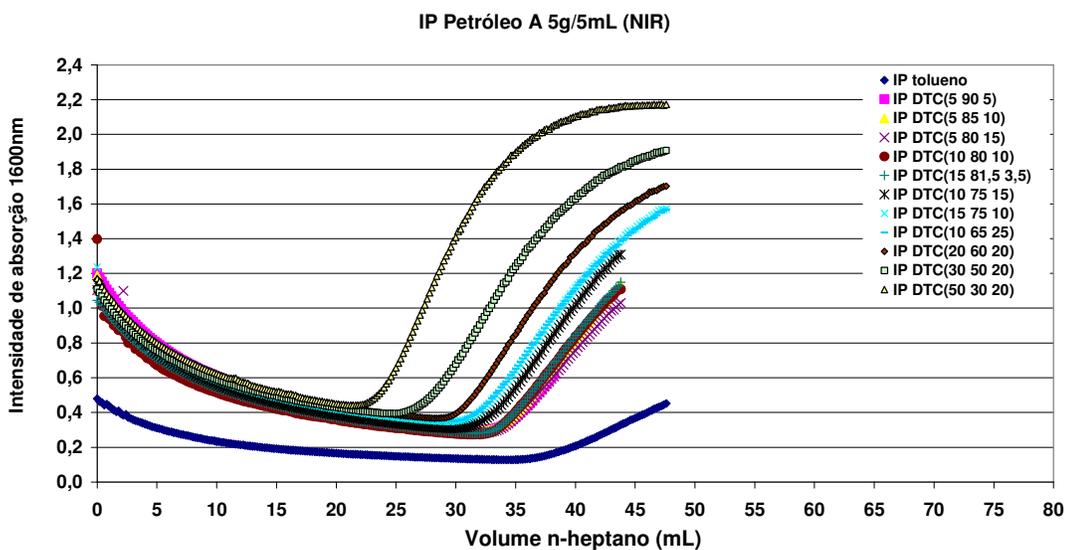


Figura 16 - Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano em sistemas contendo petróleo A diluído em tolueno e solvente-modelo na proporção de 1:1g de petróleo:mL de solvente.

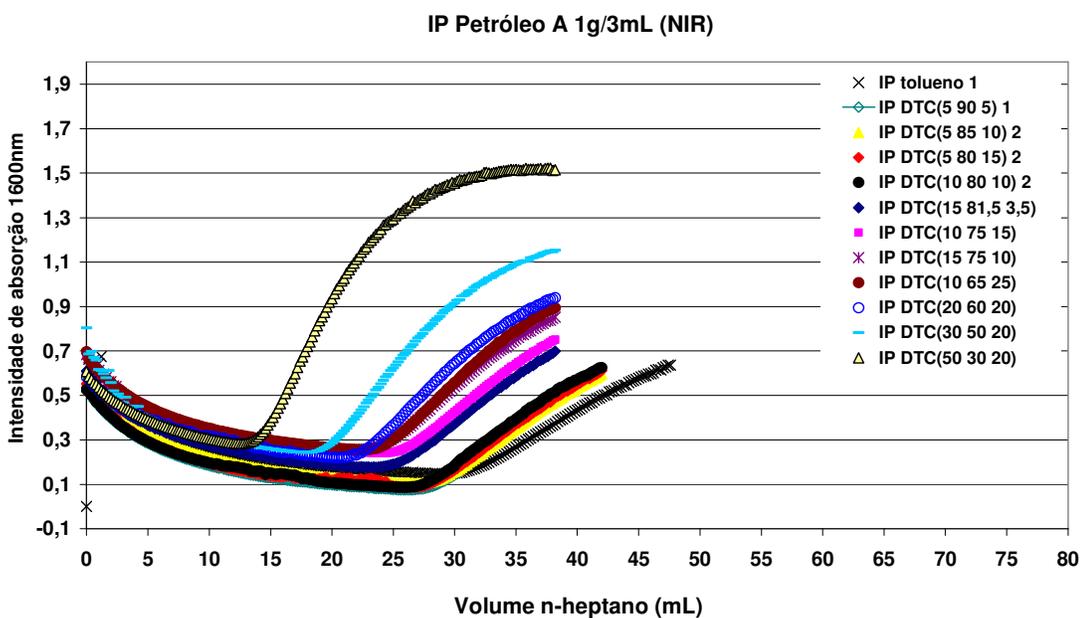


Figura 17 - Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano em sistemas contendo petróleo A diluído em tolueno e solvente-modelo na proporção de 1:3 g de petróleo:mL de solvente

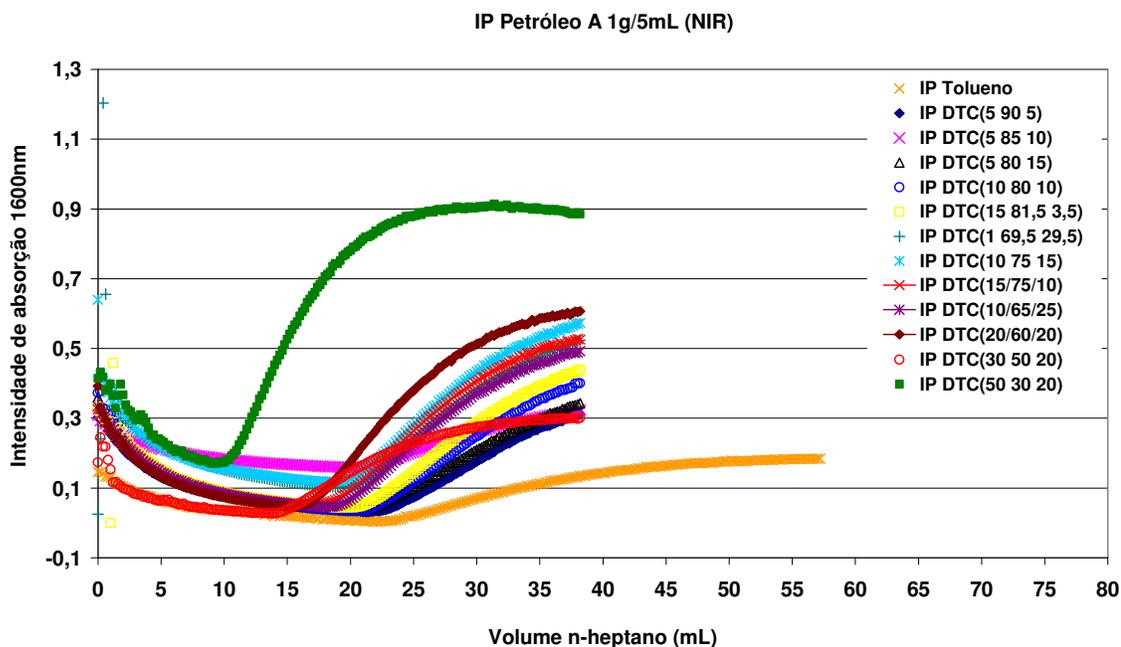


Figura 18 - Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano em sistemas contendo petróleo A diluído em tolueno e solvente-modelo na proporção de 1:5 g de petróleo:mL de solvente

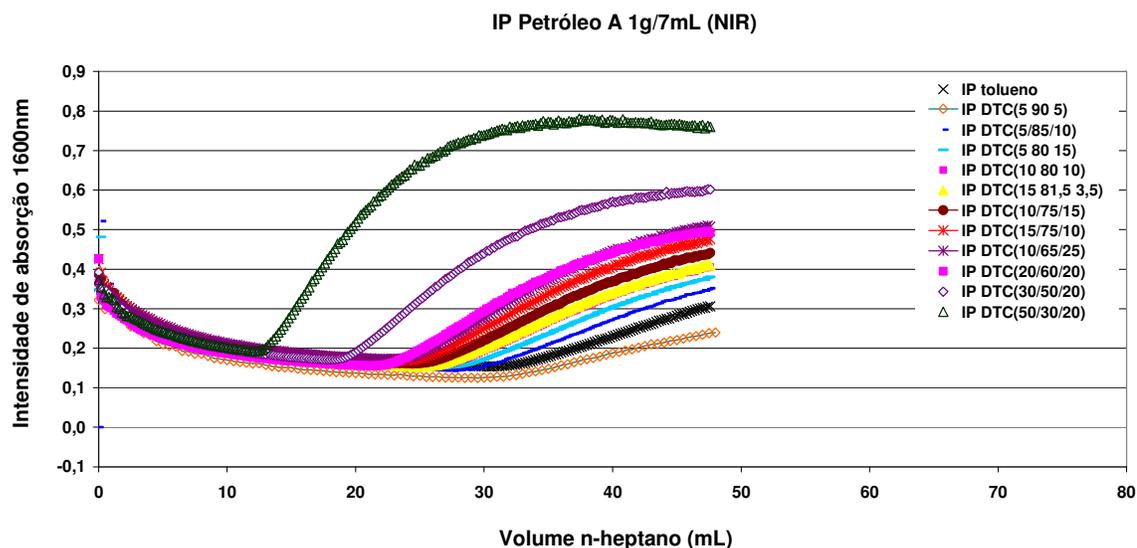


Figura 19 - Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano em sistemas contendo petróleo A diluído em tolueno e solvente-modelo na proporção de 1:7g de petróleo:mL de solvente

A partir da quantidade de n-heptano adicionada para atingir o ponto mínimo de intensidade de absorção das curvas determinaram-se os valores de início de precipitação dos asfaltenos nos sistemas-modelo. Os valores mostrados na Tabela 15 revelam que numa mesma diluição os valores de IP são, em geral, maiores quanto maior é o parâmetro de solubilidade do meio solvente, uma vez que meios solventes de maior parâmetro de solubilidade requerem uma quantidade maior do

floculante (n-heptano) para alcançar o valor de parâmetro de solubilidade de precipitação dos asfaltenos.

Comparando-se os valores de IP nas diferentes diluições determinados por NIR para um mesmo tipo de solvente, observa-se que, apesar de os valores de IP serem muito próximos, estes tendem a ser maiores quanto maior é a diluição do sistema, concordando com resultados obtidos na diluição com ciclohexano.

Analisando-se os resultados obtidos nos sistemas diluídos com as misturas de DTC nas diferentes diluições, observa-se que os valores de início de precipitação variam na faixa de 2,44 a 3,52; 1,88 a 3,70; 1,72 a 4,02 e 1,88 a 4,16 mL de heptano/g de fase oleosa, respectivamente, no meio de menor e maior parâmetro de solubilidade, para as diluições de 1:1; 1:3; 1:5 e 1:7, respectivamente. Nas diluições de 1:1 e 1:3 g de óleo/mL de solvente, verifica-se que o sistema-modelo que apresentou o início de precipitação mais próximo do valor de início de precipitação dos asfaltenos no petróleo puro (3,2 mL heptano/g de óleo) é o sistema com DTC(10/65/25) cujo o valor de IP é igual a 3,24 e 3,18 mL de heptano/g de fase oleosa, respectivamente. Assim, preliminarmente, esse solvente-modelo pode ser definido como aquele que é representativo do meio petróleo dispersante dos asfaltenos, para o petróleo em estudo. Neste caso, pode-se dizer que o δ_{MPDA} é igual ao do solvente-modelo DTC(10 65 25)

Para comparação dos resultados obtidos nas análises realizadas por NIR com aqueles obtidos por UV-Vis construiu-se uma tabela com os valores de início de precipitação dos asfaltenos nos diferentes solventes-modelo, determinados pelas duas técnicas (Tabela 16). Comparando os resultados obtidos por UV-Vis e NIR (Tabela 16) nota-se que, em geral, os valores de IP em petróleos diluídos na proporção 1:5 com os solventes-modelo são muito próximos apresentando uma variação máxima de 0,33mL de heptano e, que os valores de IP determinados por UV-Vis são maiores que aqueles determinados por NIR concordando com resultados anteriores.

Tabela 15: Valores de início de precipitação dos asfaltenos, em diferentes soluções-modelo, corrigidos pela densidade, determinados por NIR

| Diluição | solvente | Volume do solvente-modelo (mL) | Densidade do solvente-modelo | Massa do solvente-modelo (g) | Massa da fase orgânica (g) | Volume de n-heptano (mL) | Massa de n-heptano (g) | IP (v hep/gforg) |
|----------------|------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------|--------------------------|------------------------|------------------|
| | TOLUENO | 1 | 0,87 | 0,87 | 1,84 | 6,88 | 4,6784 | 3,74 |
| | DTC(5 90 5) | 1 | 0,86 | 0,86 | 1,83 | 6,45 | 4,3860 | 3,52 |
| | DTC(5 85 10) | 1 | 0,86 | 0,86 | 1,83 | 6,38 | 4,3384 | 3,49 |
| NIR 1:1 | DTC(5 80 15) | 1 | 0,86 | 0,86 | 1,83 | 6,36 | 4,3248 | 3,48 |
| | DTC(10 80 10) | 1 | 0,86 | 0,86 | 1,83 | 6,27 | 4,2636 | 3,43 |
| | DTC(15/81,5/3,5) | 1 | 0,85 | 0,85 | 1,82 | 6,19 | 4,2092 | 3,40 |
| | DTC(1 69,5 29,5) | 1 | 0,84 | 0,84 | 1,81 | 6,16 | 4,1888 | 3,40 |
| m pet=0,97 | DTC(10 75 15) | 1 | 0,84 | 0,84 | 1,81 | 6,07 | 4,1276 | 3,35 |
| | DTC(15 75 10) | 1 | 0,84 | 0,84 | 1,81 | 5,91 | 4,0188 | 3,27 |
| | DTC(10 65 25) | 1 | 0,84 | 0,84 | 1,81 | 5,87 | 3,9916 | 3,24 |
| | DTC(20 60 20) | 1 | 0,83 | 0,83 | 1,80 | 5,60 | 3,8080 | 3,11 |
| | DTC(30 50 20) | 1 | 0,82 | 0,82 | 1,79 | 5,00 | 3,4000 | 2,79 |
| | DTC(50 30 20) | 1 | 0,79 | 0,79 | 1,76 | 4,30 | 2,9240 | 2,44 |
| | TOLUENO | 3 | 0,87 | 2,61 | 3,58 | 14,19 | 9,6492 | 3,96 |
| | DTC(5 90 5) | 3 | 0,86 | 2,58 | 3,55 | 13,13 | 8,9284 | 3,70 |
| | DTC(5 85 10) | 3 | 0,86 | 2,58 | 3,55 | 13,03 | 8,8604 | 3,67 |
| NIR 1:3 | DTC(5 80 15) | 3 | 0,86 | 2,58 | 3,55 | 12,50 | 8,5000 | 3,52 |
| | DTC(10 80 10) | 3 | 0,86 | 2,58 | 3,55 | 12,13 | 8,2484 | 3,42 |
| m pet=0,97 | DTC(15/81,5/3,5) | 3 | 0,85 | 2,55 | 3,52 | 12,00 | 8,1600 | 3,41 |
| | DTC(10 75 15) | 3 | 0,84 | 2,52 | 3,49 | 11,88 | 8,0784 | 3,40 |
| | DTC(15 75 10) | 3 | 0,84 | 2,52 | 3,49 | 11,44 | 7,7792 | 3,28 |
| | DTC(10 65 25) | 3 | 0,84 | 2,52 | 3,49 | 11,10 | 7,5480 | 3,18 |
| | DTC(20 60 20) | 3 | 0,83 | 2,49 | 3,46 | 10,48 | 7,1264 | 3,03 |
| | DTC(30 50 20) | 3 | 0,82 | 2,46 | 3,43 | 9,04 | 6,1472 | 2,64 |
| | DTC(50 30 20) | 3 | 0,79 | 2,37 | 3,34 | 6,28 | 4,2704 | 1,88 |

- Erro no valor de IP=±0,2

Continuação da Tabela 15

| Diluição | solvente | Volume do solvente-modelo (mL) | Densidade do solvente-modelo | Massa do solvente-modelo (g) | Massa da fase orgânica (g) | Volume de n-heptano (mL) | Massa de n-heptano (g) | IP (v hep/gforg) |
|----------------|------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------|--------------------------|------------------------|------------------|
| | TOLUENO | 5 | 0,87 | 4,35 | 5,32 | 22,20 | 15,0960 | 4,17 |
| | DTC(5 90 5) | 5 | 0,86 | 4,30 | 5,27 | 21,20 | 14,4160 | 4,02 |
| | DTC(5 85 10) | 5 | 0,86 | 4,30 | 5,27 | 20,46 | 13,9128 | 3,88 |
| NIR 1:5 | DTC(5 80 15) | 5 | 0,86 | 4,30 | 5,27 | 20,16 | 13,7088 | 3,83 |
| | DTC(10 80 10) | 5 | 0,86 | 4,30 | 5,27 | 19,44 | 13,2192 | 3,69 |
| | DTC(15/81,5/3,5) | 5 | 0,85 | 4,25 | 5,22 | 19,33 | 13,1444 | 3,70 |
| m p=0,97 | DTC(1 69,5 29,5) | 5 | 0,84 | 4,20 | 5,17 | 19,32 | 13,1376 | 3,74 |
| | DTC(10 75 15) | 5 | 0,84 | 4,20 | 5,17 | 18,13 | 12,3284 | 3,51 |
| | DTC(15 75 10) | 5 | 0,84 | 4,20 | 5,17 | 17,81 | 12,1108 | 3,44 |
| | DTC(10 65 25) | 5 | 0,84 | 4,20 | 5,17 | 17,58 | 11,9544 | 3,40 |
| | DTC(20 60 20) | 5 | 0,83 | 4,15 | 5,12 | 16,37 | 11,1316 | 3,20 |
| | DTC(30 50 20) | 5 | 0,82 | 4,10 | 5,07 | 13,63 | 9,2684 | 2,69 |
| | DTC(50 30 20) | 5 | 0,79 | 3,95 | 4,92 | 8,47 | 5,7596 | 1,72 |
| | TOLUENO | 7 | 0,87 | 6,09 | 7,06 | 30,10 | 20,4680 | 4,26 |
| | DTC(5 90 5) | 7 | 0,86 | 6,02 | 6,99 | 29,10 | 19,7880 | 4,16 |
| | DTC(5 85 10) | 7 | 0,86 | 6,02 | 6,99 | 27,36 | 18,6048 | 3,91 |
| NIR 1:7 | DTC(5 80 15) | 7 | 0,86 | 6,02 | 6,99 | 26,50 | 18,0200 | 3,79 |
| | DTC(10 80 10) | 7 | 0,86 | 6,02 | 6,99 | 25,40 | 17,2720 | 3,63 |
| m p=0,97 | DTC(15/81,5/3,5) | 7 | 0,85 | 5,95 | 6,92 | 25,20 | 17,1360 | 3,64 |
| | DTC(10 75 15) | 7 | 0,84 | 5,88 | 6,85 | 24,70 | 16,7960 | 3,61 |
| | DTC(15 75 10) | 7 | 0,84 | 5,88 | 6,85 | 23,50 | 15,9800 | 3,43 |
| | DTC(10 65 25) | 7 | 0,84 | 5,88 | 6,85 | 22,70 | 15,4360 | 3,31 |
| | DTC(20 60 20) | 7 | 0,83 | 5,81 | 6,78 | 21,30 | 14,4840 | 3,14 |
| | DTC(30 50 20) | 7 | 0,82 | 5,74 | 6,71 | 18,22 | 12,3896 | 2,72 |
| | DTC(50 30 20) | 7 | 0,79 | 5,53 | 6,50 | 12,22 | 8,3096 | 1,88 |

- Erro no valor de IP=±0,2

Tabela 16: Valores de início de precipitação dos asfaltenos dissolvidos em diferentes sistemas-modelo, determinados por NIR e respectivos parâmetros de solubilidade de Hildebrand e Hansen, calculados a partir dos valores de parâmetro de solubilidade de cada componente (BURKE, 1984)

| solvente | $\delta/\text{Mpa}^{1/2}$ | | | | IP (mL hep/g fase orgânica) Erro= $\pm 0,2$ | | | | | | | | | |
|-------------------------|---------------------------|------------|------------|------------|---|----------|----------|----------|----------|-----------------------------|----------|----------|----------|----------|
| | δ_T | δ_d | δ_p | δ_H | Ultravioleta (UV-vis) | | | | | Infravermelho Próximo (NIR) | | | | |
| | | | | | IP puro | IP (1:1) | IP (1:3) | IP (1:5) | IP (1:7) | IP puro | IP (1:1) | IP (1:3) | IP (1:5) | IP (1:7) |
| TOLUENO | 18,2 | 18,0 | 1,4 | 2,0 | * | - | - | 4,23 | - | 3,2 | 3,74 | 3,96 | 4,17 | 4,26 |
| DTC(5 90 5) | 18,0 | 17,82 | 1,26 | 1,8 | | - | - | - | - | | 3,52 | 3,70 | 4,02 | 4,16 |
| DTC(5 85 10) | 17,93 | 17,76 | 1,19 | 1,7 | | - | - | - | - | | 3,49 | 3,67 | 3,88 | 3,91 |
| DTC(5 80 15) | 17,86 | 17,7 | 1,12 | 1,6 | | - | - | - | - | | 3,48 | 3,52 | 3,83 | 3,79 |
| DTC(10 80 10) | 17,80 | 17,64 | 1,12 | 1,6 | | - | - | - | - | | 3,43 | 3,42 | 3,69 | 3,63 |
| DTC(15 81,5 3,5) | 17,76 | 17,59 | 1,14 | 1,63 | | - | - | - | - | | 3,40 | 3,41 | 3,70 | 3,64 |
| DTC(1 69,5 29,5) | 17,76 | 17,62 | 0,97 | 1,39 | | - | - | - | - | | 3,40 | - | 3,74 | - |
| DTC(10 75 15) | 17,73 | 17,58 | 1,05 | 1,5 | | - | - | - | - | | 3,35 | 3,40 | 3,51 | 3,61 |
| DTC(15 75 10) | 17,67 | 17,52 | 1,05 | 1,5 | | - | - | 3,37 | - | | 3,27 | 3,28 | 3,44 | 3,43 |
| DTC(10 65 25) | 17,59 | 16,14 | 0,14 | 0,2 | | - | - | 3,73 | - | | 3,24 | 3,18 | 3,40 | 3,31 |
| DTC(20 60 20) | 17,40 | 17,28 | 0,84 | 1,2 | | - | - | 3,20 | - | | 3,11 | 3,03 | 3,20 | 3,14 |
| DTC(30 50 20) | 17,14 | 17,04 | 0,7 | 1,0 | | - | - | 2,82 | - | | 2,79 | 2,64 | 2,69 | 2,72 |
| DTC(50 30 20) | 16,62 | 16,56 | 0,42 | 0,6 | | - | - | 1,88 | - | | 2,44 | 1,88 | 1,72 | 1,88 |

*=não foi possível determinar o IP por UV-VIS

(-)= Ensaio não realizado;

Ainda avaliando os dados da Tabela 16 verifica-se nas diluições de 1:5 e 1:7 que o sistema que apresentou um início de precipitação mais próximo daquele determinado para o petróleo puro é o sistema formado pelo DTC(20/60/20) cujos valores de IP foram de 3,2 e 3,14mL de heptano/g de fase oleosa, respectivamente. Este fato pode ser devido aos erros de análise decorrentes do processo de diluição e/ou ao fato do meio solvente selecionado (DTC 10 65 25) não representar de forma plena os constituintes do petróleo que dispersam os asfaltenos. Isto significa que somente o valor de δ global (parâmetro de solubilidade de Hildebrand) não é suficiente para caracterizar completamente o sistema petróleo, provavelmente, devido a existência de interações específicas existentes entre os componentes do sistema real. Além disso, quanto mais diluído (1:7) for o sistema menor será sua viscosidade, o que facilita a difusão do floculante no meio, influenciando no valor de IP. Entretanto, apesar dessas considerações, os resultados foram semelhantes.

Verifica-se que o solvente-modelo, DTC(10 65 25), que melhor representa o meio dispersante de asfaltenos no petróleo A apresenta um valor de parâmetro de solubilidade ($17,59 \text{ MPa}^{1/2}$) ligeiramente diferente daquele determinado a partir dos cálculos baseados nos resultados obtidos com o petróleo diluído com ciclohexano. De fato, o valor de parâmetro de solubilidade calculado ($17,94 \text{ MPa}^{1/2}$) não considerou a massa de petróleo contida no meio e, por isso, foi assumido como sendo um valor aproximado (Tabela 13, seção 5.5.3.2).

O valor aproximado calculado ficou bem próximo do valor estabelecido pelas análises. Essa pequena diferença no δ do meio solvente ($\Delta = 0,3 \text{ MPa}^{1/2}$) leva a uma variação no valor de IP de $\Delta = 0,2 \text{ mL}$ de heptano/ g de fase oleosa. Esses valores de IP são bem diferentes daqueles obtidos quando da diluição do sistema com ciclohexano. Esses resultados corroboram o fato de que o comportamento agregativo das frações asfálticas depende do meio em que estas frações estão dispersas sendo, portanto, necessário determinar um solvente-modelo cuja composição seja representativa do meio petróleo dispersante dos asfaltenos estudados. Caso contrário, a dissolução de asfaltenos e/ou petróleo em um solvente inadequado pode gerar valores errôneos na determinação do início de precipitação das frações asfálticas. Contudo, o fato de a precipitação dos asfaltenos ocorrer

sempre no mesmo ou em parâmetros de solubilidade muito próximos, torna possível estabelecer uma metodologia para determinar o ponto de precipitação das frações asfálticas em petróleos pesados.

Aplicando-se novamente a Equação 5, fez-se os cálculos, semelhantemente àqueles descritos nas seções anteriores para os valores de IP e *onset* determinados por MO e UV-Vis, para os valores de início de precipitação determinados por NIR nos sistemas contendo as soluções-modelo nas diferentes diluições (Tabelas 17 e 18 e 18) a partir dos valores de IP mostrados nas Tabelas 14.

Analisando os resultados mostrados nas Tabelas 17 e 18 observa-se que, em geral, dentro de uma mesma diluição os valores de parâmetro de solubilidade do meio solvente dispersante de asfaltenos (δ_{MSDA}) no ponto de precipitação dessas frações são muito próximos compreendendo a faixa entre 15,8 a 16,12 MPa^{1/2}; 15,88 a 16,08 MPa^{1/2}; 15,91 a 16,06 MPa^{1/2} e 15,88 a 16,04 MPa^{1/2} para os sistemas diluídos nas proporções de 1:1; 1:3; 1:5 e 1:7g de óleo/mL de solvente-modelo, respectivamente. Estes sistemas apresentam variação máxima de parâmetro de solubilidade de 0,32; 0,2; 0,15 e 0,16 MPa^{1/2} respectivamente (Tabela 17).

Verifica-se, portanto que, apesar de a precipitação ocorrer quando os sistemas atingem um dado parâmetro de solubilidade, em elevadas diluições a precipitação dos asfaltenos ocorre numa faixa mais estreita de parâmetro de solubilidade do meio solvente que dispersa os asfaltenos enquanto que, em baixas diluições a precipitação dos asfaltenos ocorre numa faixa mais larga de parâmetro de solubilidade. Esse resultado é coerente uma vez que em diluições mais elevadas as variáveis relacionadas ao petróleo parâmetro de solubilidade e fração do petróleo, apresentam pouca influência sobre as condições de estabilidade dos asfaltenos no sistema como todo.

Tabela 17: Valores de fração volumétrica e parâmetro de solubilidade da mistura no ponto de *início de precipitação* em diferentes sistemas solventes, determinados por NIR

| proporção | solvente | vol solvente (mL) | Densidade da sol-mod (g/mL) | Massa da sol-mod (g) | Massa da fase orgânica (g) | ϕ solv no IP | δ sol (MPa ^{1/2}) | vol hep (mL) | Massa do hep (g) | Vol hep no IP (mL/gforg) | ϕ hep no IP | δ hep (Mpa ^{1/2}) | δ meio no IP (MPa ^{1/2}) |
|----------------|------------------|-------------------|-----------------------------|----------------------|----------------------------|-------------------|------------------------------------|--------------|------------------|--------------------------|------------------|------------------------------------|---|
| | TOLUENO | 1 | 0,87 | 0,87 | 1,84 | 0,28 | 18,2 | 6,88 | 4,6784 | 3,74 | 0,72 | 15,3 | 16,12 |
| | DTC(5 90 5) | 1 | 0,86 | 0,86 | 1,83 | 0,29 | 18 | 6,45 | 4,3860 | 3,52 | 0,71 | 15,3 | 16,09 |
| | DTC(5 85 10) | 1 | 0,86 | 0,86 | 1,83 | 0,30 | 17,93 | 6,38 | 4,3384 | 3,49 | 0,70 | 15,3 | 16,08 |
| NIR 1:1 | DTC(5 80 15) | 1 | 0,86 | 0,86 | 1,83 | 0,30 | 17,86 | 6,36 | 4,3248 | 3,48 | 0,70 | 15,3 | 16,06 |
| 5g 5mL | DTC(10 80 10) | 1 | 0,86 | 0,86 | 1,83 | 0,30 | 17,8 | 6,27 | 4,2636 | 3,43 | 0,70 | 15,3 | 16,05 |
| | DTC(15/81,5/3,5) | 1 | 0,85 | 0,85 | 1,82 | 0,30 | 17,76 | 6,19 | 4,2092 | 3,40 | 0,70 | 15,3 | 16,04 |
| | DTC(1 69,5 29,5) | 1 | 0,84 | 0,84 | 1,81 | 0,30 | 17,76 | 6,16 | 4,1888 | 3,40 | 0,70 | 15,3 | 16,04 |
| m pe=0,97 | DTC(10 75 15) | 1 | 0,84 | 0,84 | 1,81 | 0,30 | 17,73 | 6,07 | 4,1276 | 3,35 | 0,70 | 15,3 | 16,04 |
| | DTC(15 75 10) | 1 | 0,84 | 0,84 | 1,81 | 0,31 | 17,67 | 5,91 | 4,0188 | 3,27 | 0,69 | 15,3 | 16,04 |
| | DTC(10 65 25) | 1 | 0,84 | 0,84 | 1,81 | 0,31 | 17,59 | 5,87 | 3,9916 | 3,24 | 0,69 | 15,3 | 16,01 |
| | DTC(20 60 20) | 1 | 0,83 | 0,83 | 1,80 | 0,32 | 17,4 | 5,60 | 3,8080 | 3,11 | 0,68 | 15,3 | 15,97 |
| | DTC(30 50 20) | 1 | 0,82 | 0,82 | 1,79 | 0,34 | 17,14 | 5,00 | 3,4000 | 2,79 | 0,66 | 15,3 | 15,93 |
| | DTC(50 30 20) | 1 | 0,79 | 0,79 | 1,76 | 0,38 | 16,62 | 4,30 | 2,9240 | 2,44 | 0,62 | 15,3 | 15,80 |
| | TOLUENO | 3 | 0,87 | 2,61 | 3,58 | 0,27 | 18,2 | 14,19 | 9,6492 | 3,96 | 0,73 | 15,3 | 16,08 |
| | DTC(5 90 5) | 3 | 0,86 | 2,58 | 3,55 | 0,28 | 18 | 13,13 | 8,9284 | 3,70 | 0,72 | 15,3 | 16,07 |
| | DTC(5 85 10) | 3 | 0,86 | 2,58 | 3,55 | 0,29 | 17,93 | 13,03 | 8,8604 | 3,67 | 0,71 | 15,3 | 16,05 |
| NIR 1:3 | DTC(5 80 15) | 3 | 0,86 | 2,58 | 3,55 | 0,29 | 17,86 | 12,50 | 8,5000 | 3,52 | 0,71 | 15,3 | 16,05 |
| | DTC(10 80 10) | 3 | 0,86 | 2,58 | 3,55 | 0,30 | 17,8 | 12,13 | 8,2484 | 3,42 | 0,70 | 15,3 | 16,05 |
| m p=0,97 | DTC(15/81,5/3,5) | 3 | 0,85 | 2,55 | 3,52 | 0,30 | 17,76 | 12,00 | 8,1600 | 3,41 | 0,70 | 15,3 | 16,04 |
| | DTC(10 75 15) | 3 | 0,84 | 2,52 | 3,49 | 0,30 | 17,73 | 11,88 | 8,0784 | 3,40 | 0,70 | 15,3 | 16,03 |
| | DTC(15 75 10) | 3 | 0,84 | 2,52 | 3,49 | 0,31 | 17,67 | 11,44 | 7,7792 | 3,28 | 0,69 | 15,3 | 16,03 |
| | DTC(10 65 25) | 3 | 0,84 | 2,52 | 3,49 | 0,32 | 17,59 | 11,10 | 7,5480 | 3,18 | 0,68 | 15,3 | 16,02 |
| | DTC(20 60 20) | 3 | 0,83 | 2,49 | 3,46 | 0,33 | 17,4 | 10,48 | 7,1264 | 3,03 | 0,67 | 15,3 | 15,99 |
| | DTC(30 50 20) | 3 | 0,82 | 2,46 | 3,43 | 0,36 | 17,14 | 9,04 | 6,1472 | 2,64 | 0,64 | 15,3 | 15,96 |
| | DTC(50 30 20) | 3 | 0,79 | 2,37 | 3,34 | 0,44 | 16,62 | 6,28 | 4,2704 | 1,88 | 0,56 | 15,3 | 15,88 |

Tabela 18: Valores de fração volumétrica e parâmetro de solubilidade da mistura no ponto de *início de precipitação* em diferentes sistemas solventes, determinados por NIR

| proporção | solvente | vol solvente (mL) | Densidade da sol-mod (g/mL) | Massa da sol-mod (g) | Massa da fase orgânica (g) | ϕ solv no IP | δ sol (MPa ^{1/2}) | vol hep (mL) | Massa do hep (g) | Vol hep no IP (mL/gforg) | ϕ hep no IP | δ hep (Mpa ^{1/2}) | δ meio no IP (MPa ^{1/2}) |
|-----------|------------------|-------------------|-----------------------------|----------------------|----------------------------|-------------------|------------------------------------|--------------|------------------|--------------------------|------------------|------------------------------------|---|
| | TOLUENO | 5 | 0,87 | 4,35 | 5,32 | 0,26 | 18,2 | 22,20 | 15,0960 | 4,17 | 0,74 | 15,3 | 16,06 |
| | DTC(5 90 5) | 5 | 0,86 | 4,30 | 5,27 | 0,27 | 18 | 21,20 | 14,4160 | 4,02 | 0,73 | 15,3 | 16,02 |
| | DTC(5 85 10) | 5 | 0,86 | 4,30 | 5,27 | 0,27 | 17,93 | 20,46 | 13,9128 | 3,88 | 0,73 | 15,3 | 16,02 |
| NIR 1:5 | DTC(5 80 15) | 5 | 0,86 | 4,30 | 5,27 | 0,28 | 17,86 | 20,16 | 13,7088 | 3,83 | 0,72 | 15,3 | 16,01 |
| | DTC(10 80 10) | 5 | 0,86 | 4,30 | 5,27 | 0,29 | 17,8 | 19,44 | 13,2192 | 3,69 | 0,71 | 15,3 | 16,01 |
| | DTC(15/81,5/3,5) | 5 | 0,85 | 4,25 | 5,22 | 0,28 | 17,76 | 19,33 | 13,1444 | 3,70 | 0,72 | 15,3 | 16,00 |
| m p=0,97 | DTC(1 69,5 29,5) | 5 | 0,84 | 4,20 | 5,17 | 0,28 | 17,76 | 19,32 | 13,1376 | 3,74 | 0,72 | 15,3 | 15,99 |
| | DTC(10 75 15) | 5 | 0,84 | 4,20 | 5,17 | 0,30 | 17,73 | 18,13 | 12,3284 | 3,51 | 0,70 | 15,3 | 16,02 |
| | DTC(15 75 10) | 5 | 0,84 | 4,20 | 5,17 | 0,30 | 17,67 | 17,81 | 12,1108 | 3,44 | 0,70 | 15,3 | 16,01 |
| | DTC(10 65 25) | 5 | 0,84 | 4,20 | 5,17 | 0,30 | 17,59 | 17,58 | 11,9544 | 3,40 | 0,70 | 15,3 | 15,99 |
| | DTC(20 60 20) | 5 | 0,83 | 4,15 | 5,12 | 0,32 | 17,4 | 16,37 | 11,1316 | 3,20 | 0,68 | 15,3 | 15,96 |
| | DTC(30 50 20) | 5 | 0,82 | 4,10 | 5,07 | 0,35 | 17,14 | 13,63 | 9,2684 | 2,69 | 0,65 | 15,3 | 15,95 |
| | DTC(50 30 20) | 5 | 0,79 | 3,95 | 4,92 | 0,46 | 16,62 | 8,47 | 5,7596 | 1,72 | 0,54 | 15,3 | 15,91 |
| | TOLUENO | 7 | 0,87 | 6,09 | 7,06 | 0,26 | 18,2 | 30,10 | 20,4680 | 4,26 | 0,74 | 15,3 | 16,04 |
| | DTC(5 90 5) | 7 | 0,86 | 6,02 | 6,99 | 0,26 | 18 | 29,10 | 19,7880 | 4,16 | 0,74 | 15,3 | 16,00 |
| | DTC(5 85 10) | 7 | 0,86 | 6,02 | 6,99 | 0,27 | 17,93 | 27,36 | 18,6048 | 3,91 | 0,73 | 15,3 | 16,02 |
| NIR 1:7 | DTC(5 80 15) | 7 | 0,86 | 6,02 | 6,99 | 0,28 | 17,86 | 26,50 | 18,0200 | 3,79 | 0,72 | 15,3 | 16,02 |
| | DTC(10 80 10) | 7 | 0,86 | 6,02 | 6,99 | 0,29 | 17,8 | 25,40 | 17,2720 | 3,63 | 0,71 | 15,3 | 16,02 |
| m p=0,97 | DTC(15/81,5/3,5) | 7 | 0,85 | 5,95 | 6,92 | 0,29 | 17,76 | 25,20 | 17,1360 | 3,64 | 0,71 | 15,3 | 16,01 |
| | DTC(10 75 15) | 7 | 0,84 | 5,88 | 6,85 | 0,29 | 17,73 | 24,70 | 16,7960 | 3,61 | 0,71 | 15,3 | 16,00 |
| | DTC(15 75 10) | 7 | 0,84 | 5,88 | 6,85 | 0,30 | 17,67 | 23,50 | 15,9800 | 3,43 | 0,70 | 15,3 | 16,01 |
| | DTC(10 65 25) | 7 | 0,84 | 5,88 | 6,85 | 0,31 | 17,59 | 22,70 | 15,4360 | 3,31 | 0,69 | 15,3 | 16,00 |
| | DTC(20 60 20) | 7 | 0,83 | 5,81 | 6,78 | 0,32 | 17,4 | 21,30 | 14,4840 | 3,14 | 0,68 | 15,3 | 15,97 |
| | DTC(30 50 20) | 7 | 0,82 | 5,74 | 6,71 | 0,35 | 17,14 | 18,22 | 12,3896 | 2,72 | 0,65 | 15,3 | 15,95 |
| | DTC(50 30 20) | 7 | 0,79 | 5,53 | 6,50 | 0,44 | 16,62 | 12,22 | 8,3096 | 1,88 | 0,56 | 15,3 | 15,88 |

Avaliando-se um sistema diluído com mesmo solvente-modelo em diluição diferente, verifica-se uma variação máxima entre os parâmetros do meio de $0,11\text{MPa}^{1/2}$ (Tabela 19), caso dos sistemas diluídos com DTC(50 30 20). Este resultado ratifica o fato de que, apesar da diluição do sistema influenciar no início da formação de precipitados de asfaltenos, a precipitação ocorre sempre em parâmetros de solubilidade muito próximos, com valor médio de $16,01\text{MPa}^{1/2}$ e desvio máximo de $0,3\text{MPa}^{1/2}$, concordando com os resultados dos sistemas diluídos com ciclohexano.

Tabela 19: Valores e variação de parâmetro de solubilidade do meio solvente dispersante de asfaltenos (δ_{MSDA}) no início de precipitação dos asfaltenos em diferentes sistemas solventes, determinados por NIR

| solvente | Diluição* | | | | Variação de δ ($\text{MPa}^{1/2}$) |
|--|--|-------|-------|-------|---|
| | δ_{MDA} no IP ($\text{MPa}^{1/2}$) | | | | |
| | 1:1 | 1:3 | 1:5 | 1:7 | |
| TOLUENO | 16,12 | 16,08 | 16,06 | 16,04 | 0,08 |
| DTC(5 90 5) | 16,09 | 16,07 | 16,02 | 16,00 | 0,09 |
| DTC(5 85 10) | 16,08 | 16,05 | 16,02 | 16,02 | 0,06 |
| DTC(5 80 15) | 16,06 | 16,05 | 16,01 | 16,02 | 0,03 |
| DTC(10 80 10) | 16,05 | 16,05 | 16,01 | 16,02 | 0,03 |
| DTC(15/81,5/3,5) | 16,04 | 16,04 | 16,00 | 16,01 | 0,04 |
| DTC(1 69,5 29,5) | 16,04 | | 15,99 | | 0,05 |
| DTC(10 75 15) | 16,04 | 16,03 | 16,02 | 16,00 | 0,03 |
| DTC(15 75 10) | 16,04 | 16,03 | 16,01 | 16,01 | 0,02 |
| DTC(10 65 25) | 16,01 | 16,02 | 15,99 | 16,00 | 0,03 |
| DTC(20 60 20) | 15,97 | 15,99 | 15,96 | 15,97 | 0,02 |
| DTC(30 50 20) | 15,93 | 15,96 | 15,95 | 15,95 | 0,02 |
| DTC(50 30 20) | 15,80 | 15,88 | 15,91 | 15,88 | 0,11 |
| Variação de δ ($\text{MPa}^{1/2}$) | 0,32 | 0,20 | 0,15 | 0,16 | |

* g de petróleo/mL de solvente

5.5.4.2 Avaliação da influência do parâmetro de solubilidade de Hansen sobre sistemas constituídos de asfaltenos dispersos no Petróleo A diluído com solvente-modelo.

Comparando-se os resultados obtidos para os dois sistemas DTC de $\delta=17,76\text{MPa}^{1/2}$, observa-se que, independente da diluição utilizada, os valores de IP são praticamente iguais. Isto é, variando-se a composição da mistura de solventes, desde que o parâmetro de solubilidade global mantenha-se igual, o comportamento de fases dos asfaltenos no petróleo não é alterado. Entretanto, para os sistemas de $\delta = 17,93\text{MPa}^{1/2}$, nos quais foram variados os tipos de solventes utilizados (decano

foi substituído por clorofórmio), o valor de IP não se mantém constante, a despeito do δ global do solvente ser o mesmo. Pode-se concluir que sistemas solventes contendo constituintes cujas componentes polares do parâmetro de solubilidade apresentam maior contribuição, por exemplo, o clorofórmio que apresenta o valor de parâmetro de solubilidade referente às forças de polaridade igual a $3,1 \text{ MPa}^{1/2}$, não são bons para diluição do petróleo porque não representam sistemas que apresentam comportamento, com relação à precipitação das frações asfálticas, capaz de ser previsto. Assim, conclui-se que o parâmetro de solubilidade de Hildebrand somente não é suficiente para estabelecer o comportamento de fases, sendo portanto, necessário considerar também a influência dos parâmetros de Hansen.

Tabela 20: Valores de início de precipitação dos asfaltenos em diferentes soluções-modelo, determinados por NIR e respectivos parâmetros de solubilidade de Hildebrand e Hansen para os solventes-modelo, decano, tolueno, ciclohexano e clorofórmio

| solvente | $\delta/\text{MPa}^{1/2}$ (BURKE, 1984) | | | | IP (mL hep/g óleo) Erro= $\pm 0,2$ | |
|-------------------------|---|------------|------------|------------|------------------------------------|----------|
| | | | | | Infravermelho Próximo (NIR) | |
| | δ_T | δ_d | δ_p | δ_H | IP (1:1) | IP (1:5) |
| decano | 15,6 | 15,6 | 0 | 0 | - | - |
| Toluene | 18,2 | 18,0 | 1,4 | 2,0 | - | - |
| ciclohexano | 16,8 | 16,8 | 0 | 0 | - | - |
| clorofórmio | 19,0 | 17,8 | 3,1 | 5,7 | - | - |
| DTC(5 85 10) | 17,93 | 17,76 | 1,19 | 1,7 | 3,49 | 3,88 |
| C/TC(21 48 31) | | 17,58 | 1,32 | 2,15 | - | 3,48 |
| C/TC(4 75 21) | | 17,74 | 1,17 | 1,72 | - | 3,59 |
| DTC(15 81,5 3,5) | 17,76 | 17,59 | 1,14 | 1,63 | 3,40 | 3,70 |
| DTC(1 69,5 29,5) | | 17,62 | 0,97 | 1,39 | 3,40 | 3,74 |

(-)=ensaio não realizado

Com os valores de início de precipitação fez-se o cálculo dos valores de parâmetro de solubilidade do meio que dispersa os asfaltenos para estes sistemas (Tabela 21).

Tabela 21: Valores de fração volumétrica e parâmetro de solubilidade da mistura no ponto de *início de precipitação* em diferentes sistemas solventes, determinados por NIR

| proporção | solvente | vol solvente (mL) | Densidade da sol-mod (g/mL) | Massa da sol-mod (g) | Massa da fase orgânica (g) | ϕ solv no IP | δ sol (MPa ^{1/2}) | vol hep (mL) | Massa do hep (g) | Vol hep no IP (mL/gforg) | ϕ hep no IP | δ hep (MPa ^{1/2}) | δ meio no IP (MPa ^{1/2}) |
|----------------|----------------------|-------------------|-----------------------------|----------------------|----------------------------|-------------------|------------------------------------|--------------|------------------|--------------------------|------------------|------------------------------------|---|
| NIR 1:5 | CTC(21 48 31) | 5 | 0,97 | 4,85 | 5,82 | 0,30 | 17,93 | 20,23 | 13,7564 | 3,48 | 0,70 | 15,3 | 16,08 |
| m p=0,97 | CTC(4 75 21) | 5 | 0,87 | 4,35 | 5,32 | 0,29 | 17,93 | 19,10 | 12,9880 | 3,59 | 0,71 | 15,3 | 16,06 |
| | DTC(5 85 10) | 5 | 0,86 | 4,30 | 5,27 | 0,27 | 17,93 | 20,46 | 13,9128 | 3,88 | 0,73 | 15,3 | 16,02 |
| | DTC(15/81,5/3,5) | 5 | 0,85 | 4,25 | 5,22 | 0,28 | 17,76 | 19,33 | 13,1444 | 3,70 | 0,72 | 15,3 | 16,00 |
| | DTC(1 69,5 29,5) | 5 | 0,84 | 4,20 | 5,17 | 0,28 | 17,76 | 19,32 | 13,1376 | 3,74 | 0,72 | 15,3 | 15,99 |

A partir dos resultados da Tabela 21 verifica-se que a precipitação dos asfaltenos, dispersos em solvente-modelo com mesmo parâmetro de solubilidade, ocorreu no meio de dispersão com mesmo parâmetro de solubilidade ($\sim 16 \text{ MPa}^{1/2}$), confirmando a hipótese de que a precipitação das frações asfálticas ocorre quando o meio de dispersão alcança um dado parâmetro de solubilidade independente das forças que atuam sobre o parâmetro de solubilidade do meio.

5.5.4.3 Determinação do início de precipitação dos asfaltenos extraídos do petróleo A e diluídos com solventes-modelo (ONSET) por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR)

A fim de comparar os resultados obtidos nos sistemas com petróleo puro fizeram-se estudos com asfaltenos extraídos do petróleo e solubilizados em alguns dos solventes-modelo avaliados anteriormente. Assim como nas análises por UV-Vis, para manter a concentração de asfaltenos no sistema-modelo igual à concentração destes no petróleo, o início de precipitação dos asfaltenos foi determinado utilizando-se 0,031g de asfaltenos diluídos em 6mL de solvente (Figuras 20 e 21).

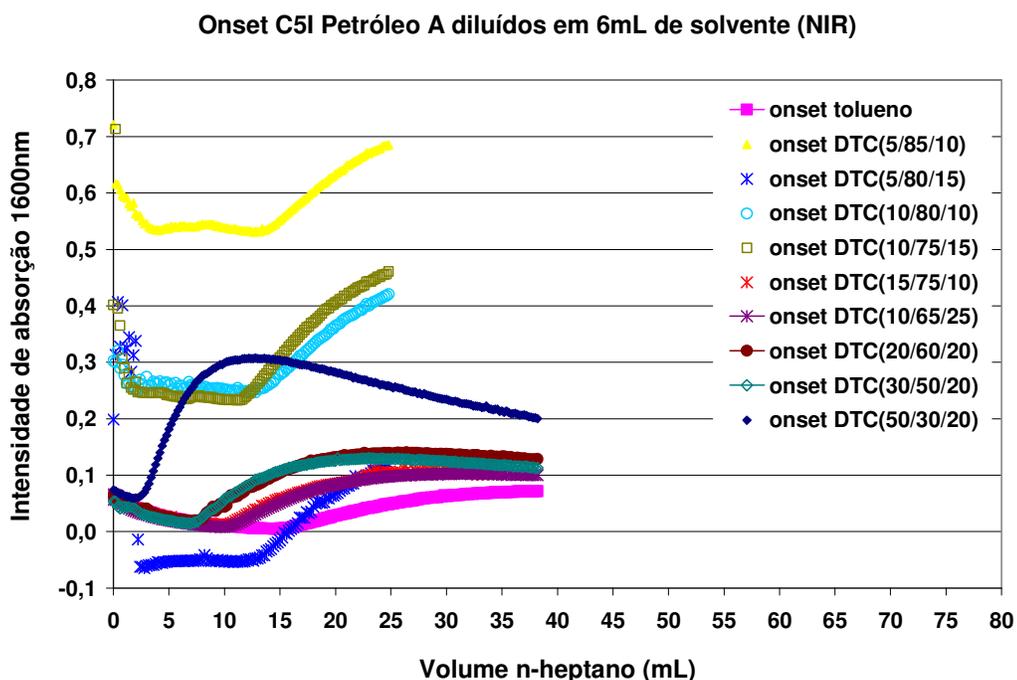


Figura 20 - Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano em sistemas contendo asfaltenos C5I dispersos em solventes-modelo

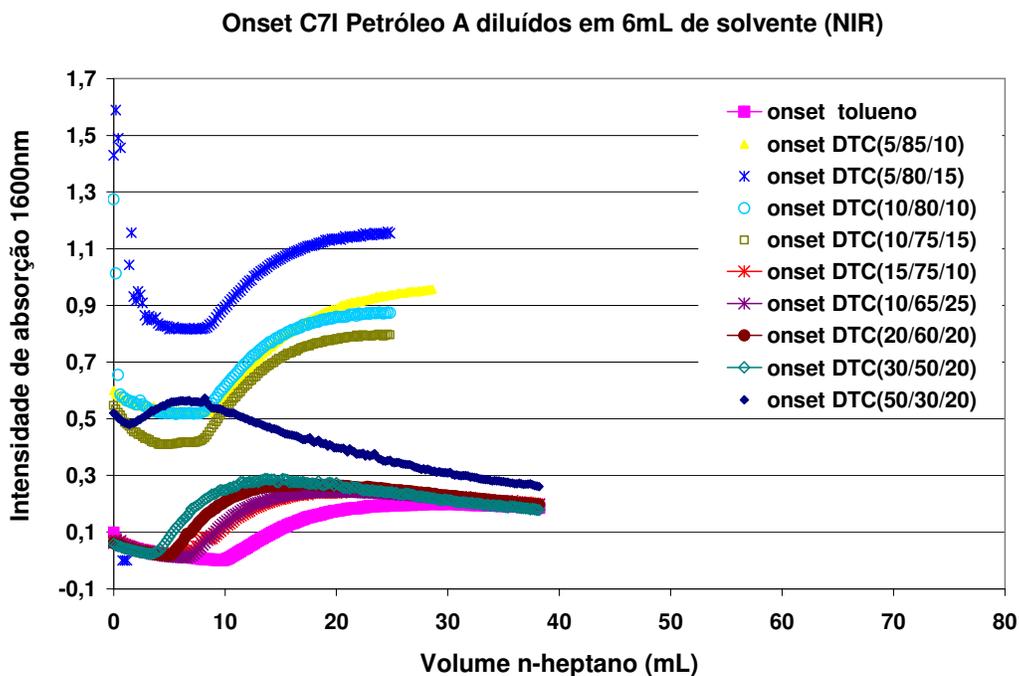


Figura 21 - Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano em sistemas contendo asfaltenos C7I dispersos em solventes-modelo

Determinou-se portanto, o início de precipitação dos asfaltenos C5I (Figura 20) e C7I (Figura 21) extraídos do petróleo e dispersos em tolueno e misturas de DTC com diferentes composições: (5/85/10), (5 80 15), (10 80 10), (10 75 15), (15 75 10), (10 65 25), (20 60 20), (30 50 20) e (50 30 20).

Analisando-se as curvas das Figuras 20 e 21 observa-se um ponto mínimo de intensidade de absorção nos pontos com a adição de 14,80; 3,20; 12,60; 12,20; 11,40; 10,60; 9,80; 7,60; 6,60 e 1,60 mL de heptano por 0,031g de asfaltenos para os asfaltenos C5I e 9,40; 8,40; 7,80; 7,60; 7,20; 6,20; 6,20; 5,00; 3,40 e 1,60 mL de heptano por 0,031 g de asfaltenos C7I. Esses valores de volume dividido pela massa de fase oleosa adicionada correspondem aos valores de início de precipitação, os quais são mostrados na Tabela 22 que, além dos valores de *onset* determinados infravermelho mostra também os valores de *onset* determinados por microscopia óptica e espectroscopia no ultravioleta para comparação dos resultados.

Tabela 22: Valores de *onset* para asfaltenos C5I e C7I dispersos em diferentes sistemas-solventes, determinados por UV-VIS, MO e NIR e parâmetros de solubilidade de Hildebrand e Hansen dos sistemas-solventes, calculados a partir dos valores de parâmetro de solubilidade de cada componente (BURKE, 1984)

| Solvente | $\delta/\text{Mpa}^{1/2}$ | | | | IP e <i>onset</i> (mL hep/g óleo) Erro= $\pm 0,2$ | | | | | | | | | | | | | |
|---------------|---------------------------|------------|------------|------------|---|----------|------------------|------------------|------------------|---------|------------------|------------------|-----------------------------|----------|------------------|------------------|------|------|
| | δ_T | δ_d | δ_p | δ_H | Ultravioleta (UV-vis) | | | | Microscopia (MO) | | | | Infravermelho Próximo (NIR) | | | | | |
| | | | | | IP (1:5) | IP (1:6) | <i>Onset</i> C5I | <i>Onset</i> C7I | IP (1:5) | IP puro | <i>Onset</i> C5I | <i>Onset</i> C7I | IP puro | IP (1:5) | <i>Onset</i> C5I | <i>Onset</i> C7I | | |
| Tolueno | 18,2 | 18,0 | 1,4 | 2,0 | 4,23 | - | 2,80 | 1,78 | - | 2,7 | - | - | 3,2 | 4,17 | 2,84 | 1,80 | | |
| Tolueno | 18,2 | 18,0 | 1,4 | 2,0 | - | - | 2,76** | 1,86** | - | | - | - | | - | - | - | - | - |
| DTC(5/85/10) | 17,93 | 17,76 | 1,19 | 1,7 | - | - | - | - | - | | - | - | | - | - | 3,88 | 2,56 | 1,63 |
| DTC(5 80 15) | 17,86 | 17,7 | 1,12 | 1,6 | - | - | - | - | - | | - | - | | - | - | 3,83 | 2,44 | 1,51 |
| DTC(10 80 10) | 17,80 | 17,64 | 1,12 | 1,6 | - | - | - | - | - | | - | - | | - | - | 3,69 | 2,36 | 1,47 |
| DTC(10 75 15) | 17,73 | 17,58 | 1,05 | 1,50 | - | - | - | - | - | | - | - | | - | - | 3,51 | 2,26 | 1,34 |
| DTC(15/75/10) | 17,67 | 17,52 | 1,05 | 1,5 | 3,37 | - | 3,19 | 1,17 | - | | - | - | | - | - | 3,44 | 2,10 | 1,23 |
| DTC(10/65/25) | 17,59 | 16,14 | 0,14 | 0,2 | - | - | 1,72**** | 1,06**** | - | | - | - | | - | - | - | - | - |
| DTC(10/65/25) | 17,59 | 16,14 | 0,14 | 0,2 | 3,73 | - | 1,77 | 1,14 | - | | - | - | | - | - | 3,40 | 1,94 | 1,23 |
| DTC(20/60/20) | 17,4 | 17,28 | 0,84 | 1,20 | 3,20 | - | 1,69 | 0,96 | - | | - | - | | - | - | 3,20 | 1,53 | 1,00 |
| DTC(30/50/20) | 17,14 | 17,04 | 0,7 | 1,0 | 2,82 | 2,90 | 1,28 | 0,69 | 3,06 | | - | 1,16 | | 0,51 | - | 2,69 | 1,34 | 0,69 |
| Ciclohexano | 16,8 | 16,8 | 0,0 | 0,0 | 2,38 | - | 0,77 | * | - | | - | - | | - | - | - | - | - |
| DTC(50/30/20) | 16,62 | 16,56 | 0,42 | 0,6 | 1,88 | - | 0,57 | 0,44 | - | | - | - | | - | - | 1,72 | 0,34 | 0,34 |
| n-Decano | 15,6 | 15,6 | 0,0 | 0,0 | * | - | * | * | - | | - | - | | - | - | - | - | - |
| n-Heptano | 15,3 | 15,3 | 0,0 | 0,0 | - | - | - | - | - | | - | - | | - | - | - | - | - |
| n-Hexano | 14,9 | 14,9 | 0,0 | 0,0 | - | - | - | - | - | | - | - | | - | - | - | - | - |
| n-Pentano | 14,5 | 14,5 | 0,0 | 0,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | |

* não foi possível determinar o IP por UV-VIS. ** onset determinado na diluição de 0,031g de asfaltenos:5mL de DTC ****Onset determinado na diluição de 0,031g de asfaltenos:7mL de DTC

(-) = ensaios não realizados

Verifica-se que a estabilidade dos asfaltenos dispersos em solvente-modelo é influenciada pelo meio em que estas frações estão dispersas e apresentam valores de *onset* maior quanto maior é o parâmetro de solubilidade do solvente utilizado para diluição, concordando com os resultados obtidos empregando a técnica de espectroscopia no ultravioleta. Um menor volume de floculante requerido para desestabilizar os asfaltenos está relacionado a uma menor afinidade do asfaleno com o solvente selecionado para sua dispersão. Esses resultados também concordam com aqueles obtidos por Kyeongseok e colaboradores (2004), que estudaram a agregação dos asfaltenos em diferentes solventes orgânicos e relataram que a precipitação dos asfaltenos depende do parâmetro de solubilidade do solvente empregado.

Avaliando-se o comportamento dos asfaltenos, em petróleo e/ou sistema-modelo, observa-se que, em geral, a precipitação dos asfaltenos ocorre com um volume menor de floculante quando os asfaltenos estão dissolvidos apenas no solvente-modelo, ou seja, em sistema-modelo o início de precipitação dos asfaltenos, tanto C5I quanto C7I, é menor do que quando estes estão dissolvidos no petróleo, independentemente do sistema-modelo utilizado. Este resultado é observado tanto para as análises realizadas por UV-Vis quanto por NIR. Isto significa que as frações asfaltênicas em estudo estão mais bem dispersas no petróleo que no solvente-modelo.

Verifica-se, portanto, que a precipitação destas frações ocorre diferentemente a depender do meio em que estão dispersas. Nota-se, ainda, que os valores de *onset* determinados para os asfaltenos C5I são sempre maiores que aqueles determinados para os asfaltenos C7I independente da técnica empregada para determinação do início de precipitação. Esse resultado é coerente uma vez que as frações asfaltênicas do tipo C7I apresentam um maior caráter polar que as frações C5I (NALWAYA, *et al.*, 1999), pois sendo a fração C5I menos polar, mantém-se com maior grau de estabilidade no meio que as frações C7I uma vez que, por apresenta um menor caráter polar. O parâmetro de solubilidade das frações do tipo C5I torna-se mais próximo do parâmetro de solubilidade do n-heptano requerendo, portanto um maior volume de floculante para afetar sua estabilidade enquanto que, as frações C7I são rapidamente afetadas à medida que o floculante n-heptano é

adicionado requerendo, assim, uma menor quantidade de floculante para formação do agregado. Esses resultados podem também ser justificados pelo fato de a fração asfáltica C5I conter uma maior variedade de moléculas (FOSSSEN, *et al.*, 2007), as quais, adicionadas ao solvente-modelo, representam melhor o petróleo do que a fração C7I, a qual exclui do sistema-modelo moléculas de asfaltenos de menor polaridade.

Comparando os resultados obtidos por UV-Vis e NIR, verifica-se que foi possível determinar o *onset* de precipitação dos asfaltenos C7I dispersos em solvente-modelo DTC(50/30/20) empregando a espectroscopia no infravermelho próximo, o que não foi possível empregando a técnica de UV-Vis. Este resultado confirma uma maior sensibilidade da técnica de espectroscopia no infravermelho próximo em relação à de ultravioleta visível. Além disso, nota-se que, em geral, os valores de *onset* dos asfaltenos extraídos do petróleo e dispersos no solvente-modelo na proporção de 0,031g de asfaltenos diluídos em 6mL de solvente, que corresponde à diluição de 1g de petróleo diluído em 5mL do mesmo solvente, são muito próximos sendo os valores de IP determinados por NIR, em geral, maiores que aqueles determinados por UV-Vis, diferentemente dos resultados obtidos na determinação de início de precipitação dos asfaltenos no petróleo.

Esse resultado é observado tanto para asfaltenos C5I quanto para os do tipo C7I. Entretanto, a diferença nos valores de início de precipitação dos asfaltenos extraídos está dentro do erro no valor de início de precipitação estabelecido pela própria metodologia de determinação de IP utilizada nas duas técnicas empregadas ($\pm 0,2$ mL de floculante) indicando, portanto, concordância nos resultados, o que sugere a indicação de aplicação de qualquer das técnicas nos estudos do comportamento agregativo de frações asfálticas dissolvidas em solvente-modelo.

Comparando-se os valores de *onset* dos asfaltenos determinados pelas três técnicas utilizadas (Tabela 22), observa-se uma boa concordância nos resultados, como já discutido anteriormente. Comparando-se os valores de *onset* determinados no mesmo solvente em diferentes diluições, por exemplo, asfaltenos C5I e C7I diluídos em 5 e 6mL de tolueno (Tabela 22) cujo *onset* dos asfaltenos C5I foi igual a 2,80 e 2,76mL de heptano /g de fase oleosa e *onset* dos asfaltenos C7I iguais a 1,78 e

1,86mL de heptano /g de fase oleosa na diluição de 0,031g de asfaltenos em 6 e 5mL de tolueno, respectivamente, notou-se, tanto para asfaltenos C5I quanto C7I, boa concordância nos valores. Resultado semelhante é observado para o sistema de asfaltenos diluídos em 6 e 7mL de DTC(10 65 25) e asfaltenos dispersos no meio petróleo dissolvidos em DTC(30 50 20) na diluição 1:5 e 1:6 gramas de petróleo por mililitros de solvente-modelo indicando, que o *onset* dos asfaltenos dispersos em solvente-modelo independe da diluição do sistema, para pequenas diferenças de diluição.

Os resultados concordam com aqueles obtidos por Bouhadda e colaboradores (2000), que dizem que existe uma determinada faixa de concentração de asfaltenos na qual sua concentração micelar crítica é independente da sua concentração em solução. No entanto, o resultado mostra que o solvente-modelo DTC(30/50/20), que é a composição mais utilizada na literatura, não é a ideal para avaliar a precipitação dos asfaltenos deste petróleo estudado. Esse resultado reforça a idéia de que o estudo do comportamento agregativo dos asfaltenos empregando solventes-modelo deve ser feito em solvente específico de acordo com as características de cada petróleo. O estudo realizado nesta Tese mostra que existe a possibilidade de se estabelecer uma metodologia relativamente simples para a determinação do solvente-modelo mais adequado para diluição de cada tipo de petróleo.

Aplicando-se novamente a Equação 5, já empregada nos cálculos descritos nas seções anteriores, foram calculados os valores de parâmetro de solubilidade do meio que dispersa os asfaltenos empregando os valores de início de precipitação dos asfaltenos C5I e C7I dispersos nas soluções-modelo (Tabela 23).

Semelhantemente aos valores obtidos por UV-Vis (Tabelas 9 e 10) os valores de parâmetro de solubilidade determinados compreendem a faixa de $16,26 \text{ MPa}^{1/2}$ a $16,37 \text{ MPa}^{1/2}$ e $16,37 \text{ MPa}^{1/2}$ a $16,60 \text{ MPa}^{1/2}$ para os asfaltenos C5I e C7I, respectivamente, com valor médio de $16,29 \text{ MPa}^{1/2}$ e desvio máximo de $0,08 \text{ MPa}^{1/2}$ para os asfaltenos C5I e valor médio de $16,54 \text{ MPa}^{1/2}$ com desvio máximo de $0,17 \text{ MPa}^{1/2}$ para os asfaltenos C7I.

Tabela 23: Valores de fração volumétrica e parâmetro de solubilidade da mistura solvente/floculante no ponto de *início de precipitação* dos asfaltenos C5I e C7I extraídos do petróleo e dispersos em diferentes sistemas solventes, determinados por NIR

| proporção | solvente | vol solvente (mL) | Densidade da sol-mod (g/mL) | Massa da sol-mod (g) | ϕ solv no IP | δ sol (MPa ^{1/2}) | vol hep (mL) | Massa do hep (g) | Vol hep no IP (mL/gforg) | ϕ hep no IP | δ hep (Mpa ^{1/2}) | δ meio no IP (MPa ^{1/2}) |
|---|----------------|-------------------|-----------------------------|----------------------|-------------------|------------------------------------|--------------|------------------|--------------------------|------------------|------------------------------------|---|
| C5I NIR 1:5 | Tolueno | 6 | 0,87 | 5,22 | 0,34 | 18,20 | 14,80 | 10,0640 | 2,84 | 0,66 | 15,3 | 16,29 |
| | DTC(5/85/10) | 6 | 0,86 | 5,16 | 0,37 | 17,93 | 13,20 | 8,9760 | 2,56 | 0,63 | 15,3 | 16,26 |
| | DTC(5/80/15) | 6 | 0,86 | 5,16 | 0,38 | 17,86 | 12,60 | 8,5680 | 2,44 | 0,62 | 15,3 | 16,26 |
| | DTC(10/80/10) | 6 | 0,86 | 5,16 | 0,38 | 17,80 | 12,20 | 8,2960 | 2,36 | 0,62 | 15,3 | 16,26 |
| | DTC(10/75/15) | 6 | 0,84 | 5,04 | 0,39 | 17,73 | 11,40 | 7,7520 | 2,26 | 0,61 | 15,3 | 16,26 |
| | DTC(15/75/10) | 6 | 0,84 | 5,04 | 0,41 | 17,67 | 10,60 | 7,2080 | 2,10 | 0,59 | 15,3 | 16,28 |
| | DTC(10/65/25) | 6 | 0,84 | 5,04 | 0,43 | 17,59 | 9,80 | 6,6640 | 1,94 | 0,57 | 15,3 | 16,29 |
| | DTC(20/60/20) | 6 | 0,83 | 4,98 | 0,49 | 17,40 | 7,60 | 5,1680 | 1,53 | 0,51 | 15,3 | 16,33 |
| | DTC(30/50/20) | 6 | 0,82 | 4,92 | 0,52 | 17,14 | 6,60 | 4,4880 | 1,34 | 0,48 | 15,3 | 16,26 |
| DTC(50/30/20) | 6 | 0,79 | 4,74 | 0,81 | 16,62 | 1,60 | 1,0880 | 0,34 | 0,19 | 15,3 | 16,37 | |
| C7I NIR 1:5 m p=0,97 | Tolueno | 6 | 0,87 | 5,22 | 0,45 | 18,20 | 9,40 | 6,3920 | 1,80 | 0,55 | 15,3 | 16,60 |
| | DTC(5/85/10) | 6 | 0,86 | 5,16 | 0,47 | 17,93 | 8,40 | 5,7120 | 1,63 | 0,53 | 15,3 | 16,55 |
| | DTC(5/80/15) | 6 | 0,86 | 5,16 | 0,49 | 17,86 | 7,80 | 5,3040 | 1,51 | 0,51 | 15,3 | 16,56 |
| | DTC(10/80/10) | 6 | 0,86 | 5,16 | 0,50 | 17,80 | 7,60 | 5,1680 | 1,47 | 0,50 | 15,3 | 16,55 |
| | DTC(10/75/15) | 6 | 0,84 | 5,04 | 0,51 | 17,73 | 7,20 | 4,8960 | 1,43 | 0,49 | 15,3 | 16,53 |
| | DTC(15/75/10) | 6 | 0,84 | 5,04 | 0,54 | 17,67 | 6,20 | 4,2160 | 1,23 | 0,46 | 15,3 | 16,59 |
| | DTC(10/65/25) | 6 | 0,84 | 5,04 | 0,54 | 17,59 | 6,20 | 4,2160 | 1,23 | 0,46 | 15,3 | 16,55 |
| | DTC(20/60/20) | 6 | 0,83 | 4,98 | 0,59 | 17,40 | 5,00 | 3,4000 | 1,00 | 0,41 | 15,3 | 16,55 |
| | DTC(30/50/20) | 6 | 0,82 | 4,92 | 0,68 | 17,14 | 3,40 | 2,3120 | 0,69 | 0,32 | 15,3 | 16,55 |
| DTC(50/30/20) | 6 | 0,79 | 4,74 | 0,81 | 16,62 | 1,60 | 1,0880 | 0,34 | 0,19 | 15,3 | 16,37 | |

Nota-se que os valores da faixa de parâmetro de solubilidade do meio que precipita os asfaltenos do tipo C7I são maiores que aqueles da faixa que precipitam os asfaltenos do tipo C5I. Esse resultado corrobora o fato de que os asfaltenos C7I apresentam um maior caráter polar que as frações C5I e, portanto, um maior parâmetro de solubilidade. A semelhança dos valores de parâmetro de solubilidade confirma a hipótese de que os asfaltenos precipitam no mesmo ou em parâmetros de solubilidade muito próximos.

Comparando os valores de início de precipitação e de parâmetro de solubilidade do meio solvente que dispersa os asfaltenos quando estes estão dentro do petróleo (Tabela 17) com aqueles no qual estão dispersos apenas em solvente-modelo, verifica-se que o parâmetro do meio solvente que dispersa os asfaltenos extraídos do petróleo é sempre maior que o parâmetro do meio petróleo no qual os asfaltenos estão dispersos naturalmente, seja a fração C5I quanto a C7I. Esse resultado indica que o comportamento agregativo dos asfaltenos está diretamente relacionado com a composição e/ou características do meio no qual está disperso concordando com os resultados de trabalhos anteriores (JAMIALAHMADI, *et al.*, 2009).

Contudo, sugere-se que a precipitação de frações asfálticas de um determinado petróleo deve ser avaliada em sistemas que sejam representativos do meio em que estes são dispersos naturalmente. Os resultados obtidos nos sistemas não representativos podem inferir erros significativos em condições reais de produção e processamento de petróleo devido a uma série de fatores que afetam a estabilidade dos asfaltenos quando estas frações são retiradas do meio de dispersão natural. Dentre estes fatores pode se citar a mudança de composição que afeta o parâmetro de solubilidade do meio (SOUSA, *et al.*, 2004). Dependendo do solvente empregado as forças que regem sobre o parâmetro de solubilidade (δ_D , δ_P e δ_H) podem afetar a estabilidade dos asfaltenos como relatado na seção 5.5.4.1.

5.5.4.4 Avaliação da influência do parâmetro de solubilidade de Hansen em sistemas constituídos de asfaltenos dispersos no solvente-modelo

A fim de avaliar a influência das componentes do parâmetro de solubilidade sobre o início de precipitação em sistemas petróleo-solvente e asfalteno-solvente, fez-se a

determinação do início de precipitação dos asfaltenos C5I e C7I dispersos em solvente-modelo constituído de C/TC(4 75 21) e C/TC(21 48 31), Figura 22, na proporção de 0,031g de asfaltenos dispersos em 6mL de solvente-modelo, para comparação com o resultado do sistema com petróleo na diluição de 1g de petróleo para 5mL de solvente.

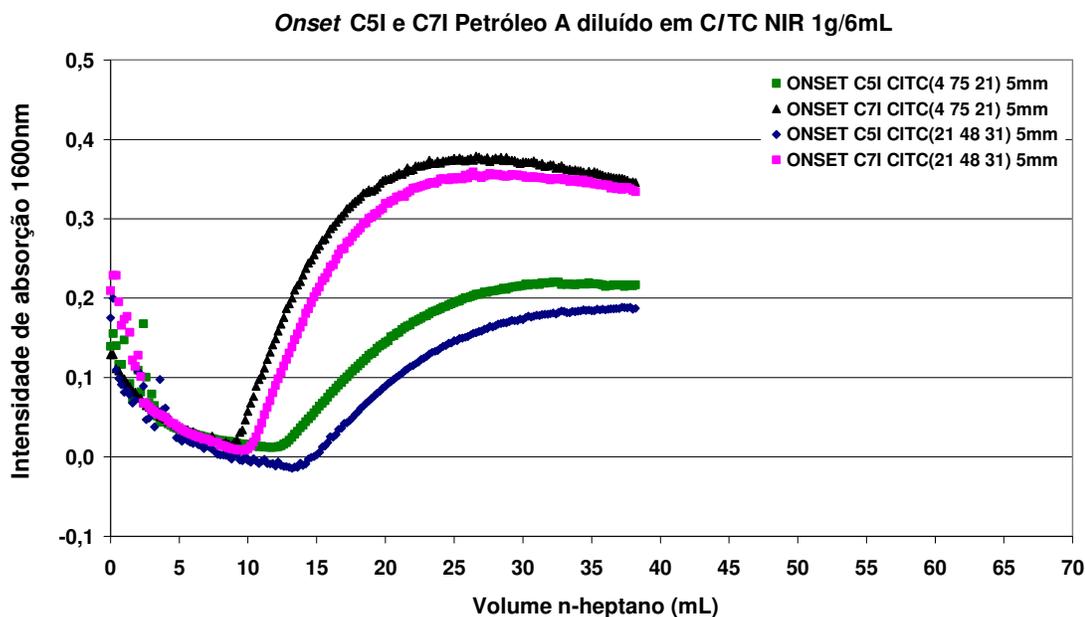


Figura 22 - Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano em sistemas contendo asfaltenos C5I diluídos em solvente-modelo

As curvas mostradas na Figura 22 apresentam valores mínimos médios de intensidade de absorção nos pontos de 8,9 e 12,1 para os sistemas contendo, respectivamente, asfaltenos C7I e C5I diluídos em C/TC(4 75 21); 9,9 e 13,1 para os sistemas contendo asfaltenos C7I e C5I diluídos em C/TC(21 48 31), respectivamente. Esses valores divididos pela quantidade de fase orgânica correspondem ao valor de início de precipitação de 1,70; 2,32; 1,69 e 2,25 mL de heptano/g de fase orgânica para os mesmos sistemas, respectivamente.

Avaliando-se os sistemas diluídos com C/TC (Tabela 24) observa-se que o valor de início de precipitação dos asfaltenos dissolvidos no sistema contendo petróleo é maior que dos asfaltenos dissolvidos em solvente-modelo. Os valores de início de precipitação seguem a ordem decrescente dos sistemas contendo petróleo maior que o IP dos asfalteno C5I-solvente-modelo que por sua vez é maior que o IP dos

asfalteno C7I-solvente-modelo para as duas composições de C/TC avaliadas, concordantemente com os resultados obtidos nos estudos com DTC. Essa concordância corrobora a hipótese de que a estabilidade dos asfaltenos é maior nos sistemas nos quais os asfaltenos estão dispersos no petróleo, antes de serem dissolvidos em solvente-modelo, que naqueles constituídos de asfalteno extraído do petróleo e dissolvido em solvente-modelo. Essa conclusão pode ser justificada pelo fato de a composição da mistura contendo petróleo ser diferente daquela contendo asfaltenos extraídos do petróleo uma vez que o petróleo é uma mistura de multicomponentes (FOSSSEN, *et al.*, 2007).

Tabela 24: Valores de início de precipitação dos asfaltenos em diferentes solventes-modelo, determinados por NIR e respectivos parâmetros de solubilidade de Hansen e de Hildebrand calculados a partir dos valores de cada componente

| solvente | $\delta/\text{MPa}^{1/2}$ | | | | IP (mL hep/g óleo) erro= $\pm 0,2$ | | |
|-----------------------|---------------------------|------------|------------|------------|------------------------------------|-----------------|-----------------|
| | δ_T | δ_d | δ_p | δ_H | IP (1:5) | Onset C5I (1:5) | Onset C7I (1:5) |
| DTC(5 85 10) | 17,93 | 17,76 | 1,19 | 1,7 | 3,88 | 2,56 | 1,63 |
| C/TC(21 48 31) | | 17,58 | 1,32 | 2,15 | 3,48 | 2,25 | 1,69 |
| C/TC(4 75 21) | | 17,74 | 1,17 | 1,72 | 3,59 | 2,32 | 1,70 |

Avaliando-se o comportamento agregativo do mesmo tipo de amostra (asfalteno) em diferentes solventes-modelo com o mesmo parâmetro de solubilidade (Tabela 24), verifica-se que o valor do início de precipitação é muito semelhante para solventes-modelo constituídos dos mesmos tipos de solventes variando-se somente seus teores nas misturas (CITC(21 48 31) e CITC(4 75 21)). Entretanto, para mistura contendo constituintes diferentes, apesar do valor do parâmetro de solubilidade de Hildebrand ser o mesmo, o comportamento dos sistemas é diferente, tanto para os sistemas contendo petróleo quanto para aqueles cujos asfaltenos estão dispersos apenas no solvente-modelo. Estes resultados corroboram aqueles discutidos na Tabela 20.

Teoricamente, é esperado que, ao extrair os asfaltenos do petróleo e dissolvê-los em um solvente-modelo, que apresente características e/ou composição semelhante ao petróleo que deu origem aos asfaltenos, o início de precipitação da fração de asfaltenos extraídos seja igual ao início de precipitação destes no sistema contendo petróleo. Contudo, sabe-se que a determinação do início de precipitação dos asfaltenos dentro do petróleo puro é dificultada pela presença de partículas, as quais

estão em suspensão no óleo e que geram uma competição com as frações asfálticas que são formadas no decorrer da adição do floculante, o que levaria a um valor de *onset* maior que o verdadeiro.

Como descrito acima, o resultado obtido nas análises mostra que o início de precipitação dos asfaltenos dissolvidos apenas no solvente-modelo é observado com a adição de uma quantidade menor de floculante que aquele determinado no sistema contendo petróleo e solvente. Entretanto, o petróleo apresenta uma série de componentes que são representativos de interação quer sejam asfaltenos ou outras moléculas presentes no petróleo. Por exemplo, as análises, neste caso, foram realizadas com um único tipo de asfaltenos em cada sistema. A teoria é verdadeira sob a condição de estarem presentes todas as frações asfálticas as quais conferem uma maior estabilidade do sistema como um todo devido às interações inerentes a essas partículas.

Para avaliar melhor o comportamento das diferentes frações asfálticas extraiu-se, além das frações C5I e C7I, as frações C6I, C8I e C10I do mesmo petróleo e os resultados serão discutidos nas próximas seções.

5.5.5 Determinação de início de precipitação dos asfaltenos em solvente-modelo como uma simulação do Petróleo A por NIR

Baseando-se no fato de ser o DTC (10 65 25) que apresenta o início de precipitação dos asfaltenos no petróleo diluído no solvente-modelo aproximadamente igual ao início de precipitação dos asfaltenos no petróleo puro, este foi empregado nos testes de simulação de petróleo para avaliar seu desempenho como solvente representativo do meio petróleo que dispersa os asfaltenos estudados. Para tanto, determinou-se o início de precipitação dos asfaltenos neste solvente-modelo em concentração igual a sua concentração no petróleo puro, ou seja, produziu-se um sistema-modelo diluindo-se 0,031g de asfaltenos em aproximadamente 1,04mL de solvente. Esse sistema formado pela mistura de solvente e asfaleno foi denominado de petróleo-simulação. Devido à limitação da quantidade mínima possível para realização da análise (4g de petróleo) pesou, 0,124g de asfaltenos C5I ou C7I, quantidade relativa à quantidade de asfaltenos em 4g de petróleo, e dissolveu-se em 4mL do solvente-modelo selecionado. Deixou-se este sistema por 15 minutos em

ultrassom para completa dissolução dos asfaltenos e, então, se adicionou o n-heptano aplicando-se a mesma metodologia adotada para as análises anteriores realizadas por NIR. Dessa forma, o início de precipitação será determinado pela razão entre o volume mínimo de floculante necessário para provocar a precipitação dessas frações (determinado no ponto mínimo de intensidade de absorção da curva de intensidade de absorção *versus* volume de floculante) e a massa de solvente usado para gerar o sistema petróleo-simulação (calculada a partir dos valores de densidade do solvente empregado para análise).

Para uma melhor compreensão desse tipo de sistema produziu-se sistemas petróleo-simulação com o DTC(5 85 10), DTC(5 80 15), DTC(10 80 10), DTC(15 75 10), DTC(10 65 25) e DTC(50 30 20) com os asfaltenos do tipo C5I e C7I. Algumas análises foram, também, realizadas com uma mistura dos asfaltenos C7I e C5I na proporção de 50% e na proporção aproximada de 67/33% de C5I/C7I (proporção escolhida aleatoriamente) para avaliar sistemas-modelo contendo os dois tipos de asfaltenos extraídos do petróleo em diferentes composições. A maior quantidade dos asfaltenos C5I na última mistura é devida ao fato de que estas frações encontram-se em maior concentração no petróleo (HONG E WATKINSON, 2004). Para obtenção de resultados mais acurados os asfaltenos foram misturados previamente e, posteriormente, a mistura dos sólidos foi dispersa no solvente-modelo.

Os gráficos das Figuras 23 a 25 mostram as curvas de intensidade de absorção em função do volume de n-heptano adicionado ao sistema contendo asfaltenos C5I e C7I diluídos em DTC(5 85 10), DTC(5 80 15), DTC(15 75 10), DTC(10 80 10), DTC(10 65 25) e DTC(50 30 20) e mistura de asfaltenos C5I+C7I, diluídos em DTC(15 75 10) e DTC(10 65 25), respectivamente. Observa-se, em geral, a mudança no comportamento das curvas de intensidade de absorção delineando curvas bem definidas para os sistemas contendo asfaltenos C5I, C7I e mistura desses asfaltenos. A boa definição dessas curvas torna possível a determinação do *onset* de precipitação dos asfaltenos em todos os sistemas, exceto para os asfaltenos C7I diluídos em DTC(50 30 20), Figura 24. Neste caso, as frações asfaltênicas encontram-se em meio solvente com elevada concentração de n-decano o que, provavelmente, aumenta a instabilidade dos asfaltenos devido à

maior diferença entre o parâmetro de solubilidade dessas frações e do solvente. Esse resultado concorda com os resultados obtidos por UV-Vis seção 5.4.3.

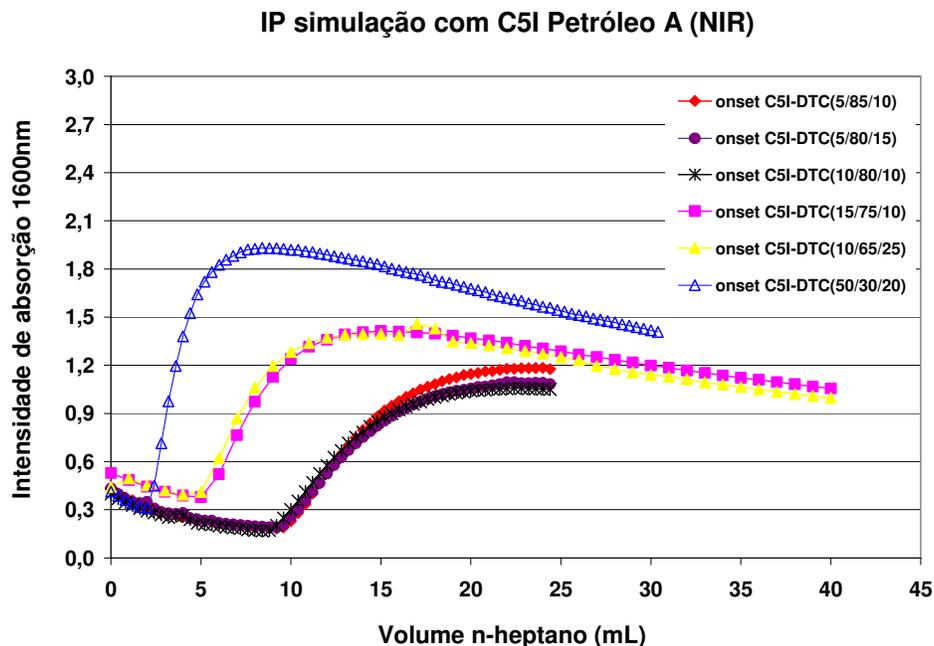


Figura 23 - Curvas de intensidade de absorção *versus* volume de n-heptano em sistemas contendo asfaltenos C5I dispersos em solventes-modelo.

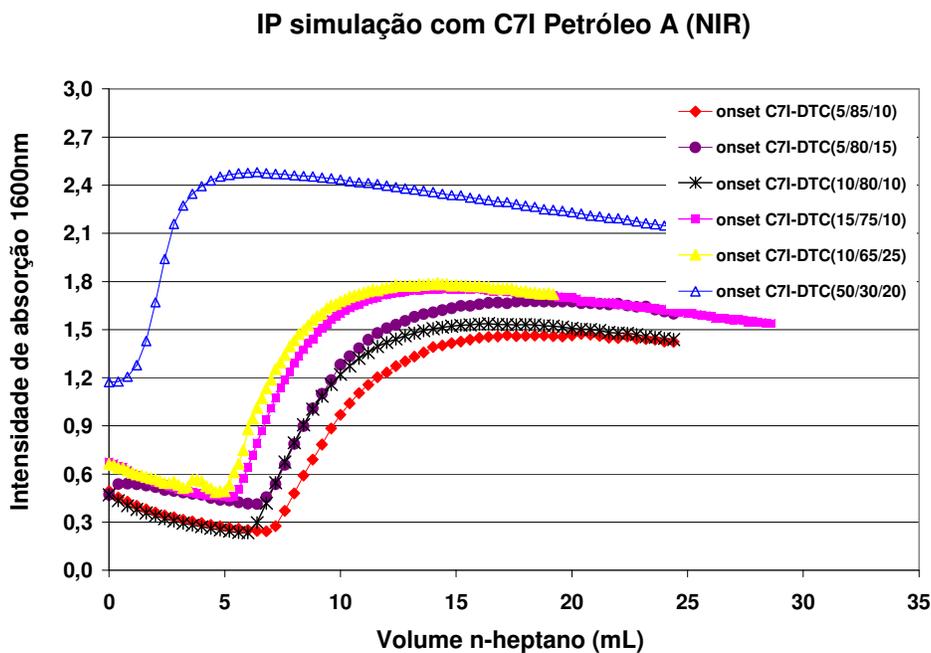


Figura 24 - Curvas de intensidade de absorção *versus* volume de n-heptano em sistemas contendo asfaltenos C7I dispersos em solventes-modelo

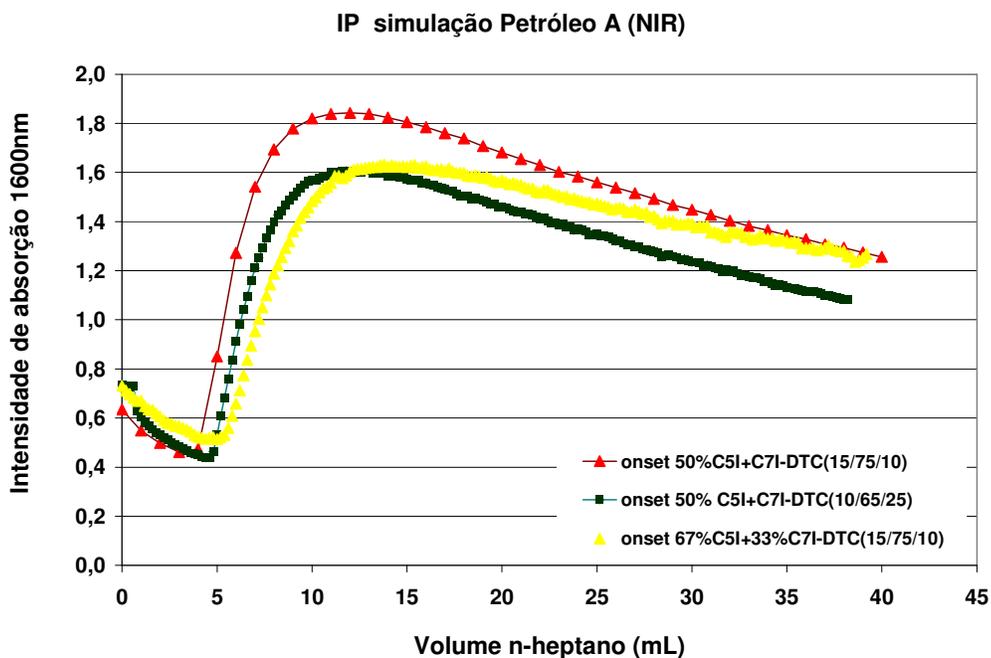


Figura 25 - Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano em sistemas contendo mistura de asfaltenos C5I+C7I dispersos em solventes-modelo

As curvas da Figura 23, correspondentes aos sistemas contendo asfaltenos C5I diluídos em DTC(5 85 10), DTC(5 80 15), DTC(15 75 10), DTC(10 80 10), DTC(10 65 25) e DTC(50 30 20), apresentam os valores de intensidade de absorção mínima nos pontos 9,2; 9,2; 8,4; 5,0; 4,0 e 2,0 mL de heptano, respectivamente, e as curvas da Figura 24, referentes aos sistemas contendo asfaltenos C7I dispersos nos mesmos solventes-modelo, apresentam os valores de intensidade de absorção mínima nos pontos de 6,8; 6,4; 6,0; 5,2; 5,0 e Ø mL de heptano, respectivamente. (ØmL significa que não foi possível determinar o valor de *onset* para o sistema contendo asfaleno do tipo C7I disperso em DTC(50 30 20).

As curvas da Figura 25, correspondentes aos sistemas contendo a mistura de asfaltenos C5I+C7I diluídos em DTC(15/75/10) e DTC(10/65/25) apresentam os valores de intensidade de absorção mínima no ponto de 4,0 e 4,2mL de n-heptano para as misturas de 50% de C5I/C7I, respectivamente e 5,0mL de n-heptano para a mistura contendo os asfaltenos na proporção de 67/33% C5I/C7I. A razão entre os valores de mínimo em todas as curvas e a massa de solvente-modelo utilizada corresponde ao valor de início de precipitação dessas frações.. Os valores de *onset* obtidos são mostrados na Tabela 25, a qual também apresenta outros dados discutidos anteriormente nesta Tese, para fins de comparação.

Tabela 25: Valores de *onset* para asfaltenos C5I e C7I em diferentes sistemas solventes, determinados por UV-VIS, MO e NIR e parâmetros de solubilidade de Hildebrand dos sistemas-solventes, calculados a partir dos valores de parâmetro de solubilidade de cada componente (BURKE, 1984)

| Solvente | δ_T | IP e <i>onset</i> (mL hep/g óleo) Erro=±0,2 | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------|------------|---|----------|------------------------|------------------------|------------------|----------|------------------------|------------------------|-----------------------------|----------|------------------------|------------------------|----------------------------|----------------------------|------------|
| | | Ultravioleta (UV-vis) | | | | Microscopia (MO) | | | | Infravermelho próximo (NIR) | | | | | | |
| | | IP (1:5) | IP (1:6) | <i>Onset</i> C5I (1:5) | <i>Onset</i> C7I (1:5) | IP puro | IP (1:5) | <i>Onset</i> C5I (1:5) | <i>Onset</i> C7I (1:5) | IP puro | IP (1:5) | <i>Onset</i> C5I (1:5) | <i>Onset</i> C7I (1:5) | <i>Onset</i> C5I simulação | <i>Onset</i> C7I simulação | |
| Tolueno | 18,2 | 4,23 | - | 2,80 | 1,78 | 2,7 | - | - | - | 3,2 | 4,17 | 2,84 | 1,80 | - | - | |
| Tolueno | 18,2 | - | - | 2,76 (1:4) | 1,86 (1:4) | | - | - | - | | - | - | - | - | - | - |
| DTC(5/85/10) | 17,93 | - | - | - | - | | - | - | - | | - | 3,88 | 2,56 | 1,63 | 2,14 | 1,58 |
| DTC(5 80 15) | 17,86 | - | - | - | - | | - | - | - | | - | 3,83 | 2,44 | 1,51 | 2,14 | 1,49 |
| DTC(10 80 10) | 17,80 | - | - | - | - | | - | - | - | | - | 3,69 | 2,36 | 1,47 | 1,95 | 1,40 |
| DTC(10 75 15) | 17,73 | - | - | - | - | | - | - | - | | - | 3,51 | 2,26 | 1,34 | - | - |
| DTC(15/75/10) | 17,67 | - | - | - | - | | - | - | - | | - | - | - | - | - | 1,49(***) |
| DTC(15/75/10) | 17,67 | - | - | 1,41*** (1:5) | | | - | - | - | | - | - | - | - | - | 1,19*** |
| DTC(15/75/10) | 17,67 | 3,37 | - | 3,19 | 1,17 | | - | - | - | | - | 3,44 | 2,10 | 1,23 | 1,49 | 1,24 |
| DTC(10/65/25) | 17,59 | - | - | - | - | | - | - | - | | - | - | - | - | - | 1,25*** |
| DTC(10/65/25) | 17,59 | - | - | 1,72**** | 1,06**** | | - | - | - | | - | - | - | - | - | 0,95(****) |
| DTC(10/65/25) | 17,59 | 3,73 | -- | 1,77 | 1,14 | | - | 1,32** | 0,79** | | - | 3,40 | 1,94 | 1,23 | 1,33 | 1,19 |
| DTC(20/60/20) | 17,4 | 3,20 | - | 1,69 | 0,96 | | - | - | - | | - | 3,20 | 1,53 | 1,00 | - | - |
| DTC(30/50/20) | 17,14 | 2,82 | 2,90 | 1,28 | 0,69 | | 3,06 | 1,16 | 0,51 | | - | 2,69 | 1,34 | 0,69 | - | - |
| Ciclohexano | 16,8 | 2,38 | - | 0,77 | * | | - | - | - | | - | - | - | - | - | - |
| DTC(50/30/20) | 16,62 | 1,88 | - | 0,57 | 0,44 | | - | - | - | | - | 1,72 | 0,34 | 0,34 | 0,51 | ∅ |
| n-Decano | 15,6 | * | - | * | * | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | |

*não foi possível determinar o IP por UV-VIS. ***Onset* determinado em 0,031g de asfaltenos diluídos em 0,9mL de DTC(10/65/25)- simulação petróleo. *** ; (***) e (****)*Onset* determinado para 0,031g de uma mistura de asfaltenos C5I e C7I a 50%; 67/33%, e mistura de 20% dos asfaltenos C5i, C6I, C7I, C8I e C10I respectivamente. *****Onset* determinado na diluição de 1:6mL de DTC; (-)= ensaio não realizado

Comparando-se os valores de início de precipitação determinados por UV-VIS e NIR observa-se que o volume de floculante necessário para precipitar os asfaltenos é muito próximo indicando, mais uma vez, uma boa correlação dos resultados. Como mencionado anteriormente, os sistemas denominados petróleo-simulação foram preparados para avaliar o desempenho dos solventes-modelo como sistemas representativos do meio petróleo dispersante de asfaltenos do petróleo estudado. Os solventes-modelo avaliados foram escolhidos com base no resultado dos estudos da precipitação dos asfaltenos em soluções diluídas nesses solventes.

Nota-se que os valores de início de precipitação das frações asfálticas nos sistemas petróleo-simulação comportam-se semelhantemente aos sistemas de asfaltenos diluídos nos mesmos solventes, isto é, todos os sistemas apresentam o valor de *onset* dos asfaltenos C5I sempre maior que dos asfaltenos C7I, concordantemente com resultados apresentados nas discussões anteriores e da literatura (GONZALEZ, *et al.*, 2006). No entanto, todos os valores de *onset* do sistema petróleo-simulação são menores que os valores determinados para os sistemas em que os asfaltenos estão diluídos em solvente-modelo. Resultado semelhante é observado quando o início de precipitação no petróleo-simulação é comparado ao início de precipitação dos asfaltenos no petróleo puro ou diluído com as soluções-modelo.

A partir dos resultados das análises do sistema petróleo-simulação feitas com mistura dos asfaltenos na composição de 50% de cada asfalteno disperso no DTC(15 75 10) e no DTC(10 65 25), Tabela 25, observa-se comportamento diferente para cada sistema, sendo o valor de *onset* da mistura de asfaltenos no DTC(15 75 10) menor que os valores de *onset* dos asfaltenos C5I e C7I no mesmo solvente. Enquanto que o valor de *onset* da mistura de asfaltenos dispersos no DTC(10 65 25) é um valor intermediário aos IP's dos asfaltenos no mesmo solvente. No entanto, verifica-se que os valores de *onset* dos asfaltenos da mistura e individualmente dispersos no mesmo solvente são próximos. Fez-se, então, a análise com uma mistura de asfaltenos na composição de 67% de asfalteno C5I para 33% de asfaltenos C7I dispersos no DTC(15 75 10) e obsevou-se que o início de precipitação dos asfaltenos foi igual ao início de precipitação dos asfaltenos C5I

diluídos no mesmo solvente. Esse resultado indica que a composição dos sistemas, com relação ao tipo de asfalto presente no meio, é fator relevante nos estudos de comportamento agregativo dos asfaltos em soluções-modelo. Essa proposição será mais bem discutida nas próximas seções.

Os valores mais baixos de *onset* determinados nos sistemas contendo apenas asfaltos dispersos nos solventes-modelo podem, também, ser devido à limitação das técnicas de espectroscopia no infravermelho próximo e ultravioleta que determinam o início de precipitação dos asfaltos como uma função da mudança no comportamento da curva de intensidade de absorção versus volume de floculante adicionado. Neste caso, dentre outras suposições que serão discutidas posteriormente, o valor de intensidade de absorção é afetado tanto pela diluição do sistema quanto pela presença de partículas no meio. Assim, enquanto as partículas não atingem um tamanho suficiente para compensar o efeito de diluição, o início de precipitação não é determinado, uma vez que este é igual ao ponto mínimo de valor de intensidade de absorção.

No caso das análises com asfaltos no petróleo, a presença de outras partículas que existem no petróleo, como sílica, por exemplo, podem dificultar a determinação do *onset* dos asfaltos, tanto pelos métodos espectroscópicos quanto pela técnica de microscopia ótica. Ou seja, quando a análise é feita apenas com asfaltos dispersos em solvente modelo, o efeito de diluição é logo compensado pela formação das partículas asfálticas e, portanto, o valor de *onset* determinado é mais baixo. Esta conclusão pode ser confirmada comparando-se os valores de início de precipitação determinados por MO, UV-Vis e NIR em sistemas petróleo-simulação empregando o DTC(10 65 25), em que os valores de início de precipitação são muito próximos.

Da mesma forma que para as análises anteriores, a partir dos valores de início de precipitação determinados para os sistemas petróleo-simulação (Tabela 25), calculou-se o parâmetro de solubilidade da mistura de solvente e floculante no ponto de precipitação dos asfaltos, aplicando-se novamente a equação de mistura (Equação 5). Os valores encontrados estão apresentados na Tabela 26.

Tabela 26: Valores de fração volumétrica e parâmetro de solubilidade da mistura no ponto de *início de precipitação* em sistemas contendo asfaltenos diluídos em soluções-modelo como simulação de petróleo, determinados por NIR

| proporção | solvente | vol solvente (mL) | Densidade da sol-mod (g/mL) | Massa da sol-mod (g) | ϕ solv no IP | δ sol (MPa ^{1/2}) | vol hep (mL) | Massa do hep (g) | Vol hep no IP (mL/gforg) | ϕ hep no IP | δ hep (Mpa ^{1/2}) | δ meio no IP (MPa ^{1/2}) |
|--|---------------|-------------------|-----------------------------|----------------------|-------------------|------------------------------------|--------------|------------------|--------------------------|------------------|------------------------------------|---|
| C5I NIR SIMULAÇÃO | DTC(5/85/10) | 5 | 0,86 | 4,30 | 0,41 | 17,93 | 9,20 | 6,2560 | 2,14 | 0,59 | 15,3 | 16,37 |
| | DTC(5/80/15) | 5 | 0,86 | 4,30 | 0,41 | 17,86 | 9,20 | 6,2560 | 2,14 | 0,59 | 15,3 | 16,34 |
| | DTC(10/80/10) | 5 | 0,86 | 4,30 | 0,43 | 17,80 | 8,40 | 5,7120 | 1,95 | 0,57 | 15,3 | 16,37 |
| | DTC(15/75/10) | 4 | 0,84 | 3,36 | 0,50 | 17,67 | 5,00 | 3,4000 | 1,49 | 0,50 | 15,3 | 16,48 |
| | DTC(10/65/25) | 5 | 0,84 | 4,20 | 0,52 | 17,59 | 5,60 | 3,8080 | 1,33 | 0,48 | 15,3 | 16,50 |
| | DTC(50/30/20) | 5 | 0,79 | 3,95 | 0,74 | 16,62 | 2,00 | 1,3600 | 0,51 | 0,26 | 15,3 | 16,28 |
| C7I NIR SIMULAÇÃO | DTC(5/85/10) | 5 | 0,86 | 4,30 | 0,48 | 17,93 | 6,80 | 4,6240 | 1,58 | 0,52 | 15,3 | 16,57 |
| | DTC(5/80/15) | 5 | 0,86 | 4,30 | 0,50 | 17,86 | 6,40 | 4,3520 | 1,49 | 0,50 | 15,3 | 16,57 |
| | DTC(10/80/10) | 5 | 0,86 | 4,30 | 0,51 | 17,80 | 6,00 | 4,0800 | 1,40 | 0,49 | 15,3 | 16,58 |
| | DTC(15/75/10) | 5 | 0,84 | 4,20 | 0,54 | 17,67 | 5,20 | 3,5360 | 1,24 | 0,46 | 15,3 | 16,59 |
| | DTC(10/65/25) | 5 | 0,84 | 4,20 | 0,55 | 17,59 | 5,00 | 3,4000 | 1,19 | 0,45 | 15,3 | 16,57 |
| | DTC(50/30/20) | 5 | 0,79 | 3,95 | 1,00 | 16,62 | 0,00 | 0,0000 | 0,00 | 0,00 | 15,3 | 16,62 |
| mistura | | | | | | | | | | | | |
| C5I+C7I (50/50%) | DTC(15/75/10) | 4 | 0,84 | 3,36 | 0,55 | 17,67 | 4,00 | 2,7200 | 1,19 | 0,45 | 15,3 | 16,61 |
| C5I+C7I (50/50%) | DTC(10/65/25) | 4 | 0,84 | 3,36 | 0,54 | 17,59 | 4,20 | 2,8560 | 1,25 | 0,46 | 15,3 | 16,54 |
| C5I+C7I (67/33%) | DTC(15/75/10) | 4 | 0,84 | 3,36 | 0,50 | 17,67 | 5,00 | 3,4000 | 1,49 | 0,50 | 15,3 | 16,48 |
| C5+C6+C7+C8+C10 20/20/20/20/20% | DTC(10/65/25) | 5 | 0,84 | 4,20 | 0,61 | 17,59 | 4,00 | 2,7200 | 0,95 | 0,39 | 16,3 | 17,08 |

Concordando com resultados de análises anteriores, verifica-se que os valores de parâmetro de solubilidade que precipita os asfaltenos nos sistemas petróleo-simulação são similares. Para os sistemas com asfaltenos do tipo C5I o parâmetro de solubilidade apresenta um valor médio de $16,28 \text{ MPa}^{1/2}$, com desvio máximo de $0,08 \text{ MPa}^{1/2}$, e para os sistemas com asfaltenos C7I o valor médio de δ é de $16,66 \text{ MPa}^{1/2}$, com desvio máximo de $0,47 \text{ MPa}^{1/2}$.

Comparando-se os valores de parâmetro de solubilidade do meio que dispersa os asfaltenos nos sistemas petróleo-asfaleno-solvente (Tabelas 17 e 18), asfaleno-solvente (Tabela 23) e petróleo-simulação (Tabela 26), nota-se que os sistemas contendo asfaltenos extraídos do petróleo apresentam parâmetros semelhantes, embora o parâmetro do meio petróleo-simulação seja maior que dos sistemas diluídos que, por sua vez, são maiores que o parâmetro de solubilidade dos sistemas contendo petróleo. Esse resultado corrobora com as evidências anteriores de que a estabilidade dos asfaltenos em solvente-modelo é diferente daquela em que os asfaltenos estão dispersos no petróleo e depende do tipo de fração. Notou-se, contudo, que o início de precipitação dos asfaltenos em sistema-modelo, seja em elevada ou baixa diluição, é menor que o início da precipitação dessas frações, determinado no petróleo puro. Diante de todos esses resultados conclui-se que o início de precipitação dos asfaltenos em sistema-modelo inadequado é um fator que gera erros significativos na avaliação do comportamento agregativo de frações asfaltênicas. Estudo com frações extraídas com floculantes com número de carbono maior na cadeia torna-se relevante para melhor descrição deste comportamento.

5.5.6 Avaliação da estabilidade de frações asfaltênicas extraídas do Petróleo A empregando-se floculantes com diferente número de carbono na cadeia

Como relatado anteriormente, os resultados obtidos nesta tese revelaram que a dispersão dos asfaltenos extraídos do petróleo em solvente-modelo gera um sistema no qual estas frações encontram-se mais ou menos estabilizadas, conclusão inferida a partir dos diferentes valores de início de precipitação determinados em cada sistema, a depender do tipo e características do solvente-modelo utilizado. Para melhor avaliar a estabilidade das frações asfaltênicas em solvente-modelo, além do estudo feito com os asfaltenos extraídos do petróleo com agentes floculantes cujas

cadeias são constituídas de 5 e 7 carbonos, asfaltenos C5I e C7I, respectivamente, fez-se um estudo do comportamento agregativo de frações extraídas com agentes floculantes com cadeias carbônicas constituídas de 6, 8 e 10 carbonos, asfaltenos denominados de C6I, C8I e C10I, respectivamente (Figura 26). O solvente-modelo utilizado neste caso foi também o DTC (10 65 25). As análises foram realizadas em triplicata e essas curvas estão apresentadas no Anexo V.

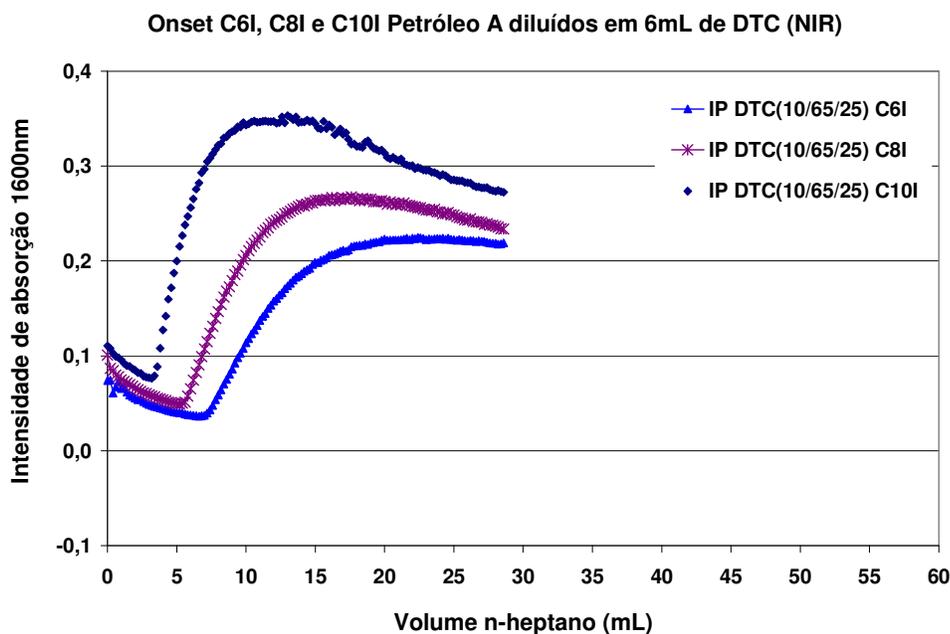


Figura 26 - Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano em sistemas contendo mistura de asfaltenos C6I, C8I e C10I dispersos em DTC (10 65 25)

Os valores de início de precipitação dos asfaltenos foram de 1,35; 1,03 e 0,63 mL de heptano/g de fase orgânica para os asfaltenos C6I, C8I e C10I, respectivamente. A Tabela 27 mostra os valores de início de precipitação destes asfaltenos e parâmetro de solubilidade da mistura solvente-floculante no ponto de início de precipitação em sistemas contendo asfaltenos dispersos no DTC(10 65 25), juntamente com os dados determinados para os asfaltenos C5I e C7I já mostrados anteriormente na seção 5.5.4, para facilitar a comparação dos resultados.

Tabela 27: Valores de fração volumétrica e parâmetro de solubilidade da mistura solvente-floculante no ponto de *início de precipitação* em sistemas contendo asfaltenos dispersos em solventes-modelo como simulação de petróleo, determinados por NIR

| Asfaleno simulação | solvente | vol solvente (mL) | Densidade da sol- mod (g/mL) | Massa da sol- mod (g) | ϕ solv no IP | δ sol (MPa ^{1/2}) | vol hep (mL) | Massa do hep (g) | Vol hep no IP (mL/gforg) | ϕ hep no IP | δ hep (Mpa ^{1/2}) | δ meio no IP (MPa ^{1/2}) |
|-----------------------|---------------|-------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|----------------------|---------------------------------------|-----------------|------------------------|--------------------------------|---------------------|---------------------------------------|---|
| C5I | | | | | 0,43 | | 9,80 | 6,66 | 1,94 | 0,57 | | 16,29 |
| C6I | | | | | 0,52 | | 6,80 | 4,62 | 1,35 | 0,48 | | 16,49 |
| C7I | DTC(10/65/25) | 6 | 0,84 | 5,04 | 0,54 | 17,59 | 6,20 | 4,22 | 1,23 | 0,46 | 15,3 | 16,55 |
| C8I | | | | | 0,59 | | 5,20 | 3,54 | 1,03 | 0,41 | | 16,65 |
| C10I | | | | | 0,70 | | 3,20 | 2,18 | 0,63 | 0,30 | | 16,90 |

Observa-se que a estabilidade dos asfaltenos é afetada mais rapidamente com menor quantidade de floculante quanto maior é o caráter polar da fração, produzindo, portanto, um menor valor de início de precipitação. Segundo a literatura, o caráter polar das frações asfálticas aumenta com o aumento da cadeia do floculante utilizado para separação da fração e segue a ordem crescente de caráter polar dos asfaltenos $C5I < C6I < C7I < C8I < C10I$ (LONG, (1981) apud WANG, 2000; NALWAYA, *et al.*, 1999). É importante lembrar que a fração C5I contém todos os tipos de moléculas presentes nas demais frações, que a fração C6 contém todos os tipos de moléculas presentes nas frações C7I, C8I e C10I e assim por diante. Isto é, a fração C10I é a que contém menos tipos de moléculas, as quais apresentam maior caráter polar. A polaridade mais elevada das moléculas presentes na fração C5I, por exemplo, é contrabalançada pela presença de outras moléculas mais apolares, o que faz com que a fração C5I como um todo seja mais apolar que a fração C10I e também que as demais frações separadas nesta Tese.

Uma vez que a fração asfáltica C5I é a menos polar desta série, esta pode apresentar um parâmetro de solubilidade mais próximo do parâmetro de solubilidade do floculante utilizado para provocar sua precipitação, requerendo, portanto, uma maior quantidade deste floculante para que sua estabilidade seja afetada. Por outro lado, os asfaltenos do tipo C10I apresentam um maior valor de parâmetro de solubilidade inerente ao seu maior caráter polar fazendo-se necessário a adição de uma menor quantidade de floculante para afetar a estabilidade destas frações no meio. O caráter polar das frações é ratificado observando-se os valores de parâmetro de solubilidade da mistura solvente-floculante no ponto de precipitação dos asfaltenos (Tabela 27) que é maior quanto maior é a cadeia carbônica do floculante empregado para separar os asfaltenos do petróleo e são iguais a 16,29; 16,49; 16,55; 16,65 e 16,90 $\text{MPa}^{1/2}$ para os asfaltenos C5I, C6I, C7I, C8I e C10I, respectivamente.

Como mencionado em discussões anteriores, é esperado que a dissolução de uma quantidade de petróleo em um solvente-modelo, cuja composição seja representativa do petróleo em questão, apresente um início de precipitação semelhante ao início de precipitação dos asfaltenos no petróleo puro. Este fato é verdadeiro como descrito na seção 5.5.4.1 na qual foi avaliada a precipitação dos

asfatenos deste petróleo em vários solventes-modelo, tendo como implicação final a escolha do solvente-modelo DTC (10 65 25) como meio solvente representante deste petróleo em estudo. Além disso, também mencionado anteriormente, seria esperado que a extração dos asfaltenos deste petróleo e dispersão dos mesmos no solvente-modelo representativo do petróleo estudado, neste caso o DTC(10 65 25), levasse a uma estabilidade semelhante à estabilidade destas frações no próprio petróleo, apresentando um início de precipitação também semelhante ao do petróleo puro. Observou-se, contudo, que a precipitação das diversas frações de asfaltenos extraídos do petróleo sempre ocorre quando é adicionada uma quantidade inferior de floculante (n-heptano). Como explicado anteriormente, no petróleo puro existe uma série de outras frações asfaltênicas e partículas dispendas no meio petróleo que são representativas de interação tornando o petróleo um meio que atribui uma maior estabilidade para as frações asfaltênicas.

Os resultados das análises anteriores mostram que o início de precipitação dos asfaltenos extraídos do petróleo e dispersos em solvente-modelo é inferior ao início de precipitação do petróleo dissolvido na mesma solução. Notou-se, ainda, que o início de precipitação dos asfaltenos dispersos aumenta com a diminuição do número de carbono da cadeia do floculante utilizado para separar os asfaltenos. Essa tendência foi colocada em gráfico (Figura 27) que descreve a estabilidade de cada fração em função do tamanho da cadeia do floculante usado na extração.

A fim de encontrar a fração asfaltênica, que quando dispersa no solvente-modelo, irá se comportar como o petróleo puro, isto é, apresentar $IP = 3,2$ mL de heptano/ g de fase orgânica, seria importante que os asfaltenos fossem também extraídos com floculantes cotendo menor número de átomos de carbono na cadeia. No entanto, esta atividade é dificultada devido ao fato dessas moléculas floculantes se apresentarem no estado gasoso, sob pressão atmosférica e temperatura ambiente. Apesar disso, nota-se, por extrapolação, que valor de IP semelhante ao do petróleo puro seria obtido quando o número de átomos de carbono da cadeia do floculante usado para a extração dos asfaltenos é próxima de zero (Figura 27). Esse resultado corrobora a suposição de que a interpretação do início de precipitação dos asfaltenos em solvente-modelo deve levar em consideração o fato de que o petróleo apresenta uma série de componentes que promovem uma série de interações entre

todas as partículas presentes no meio. E, ainda, este resultado confirma o DTC (10 65 25) como o solvente-modelo para o Petróleo A, como observado no item 5.5.3. No solvente-modelo, por exemplo, quando se estudam frações isoladas de asfaltenos, deixa-se de levar em consideração a presença das demais moléculas de asfaltenos que interagem no sistema, ou seja, o início de precipitação dos asfaltenos dispersos em solvente-modelo seria igual ao do petróleo puro somente se todas as moléculas de asfaltenos pudessem ser extraídas e utilizadas no preparo do sistema-modelo. Neste caso, considerando a fração asfáltica como sendo aquela extraída com o alcano de menor tamanho de cadeia.

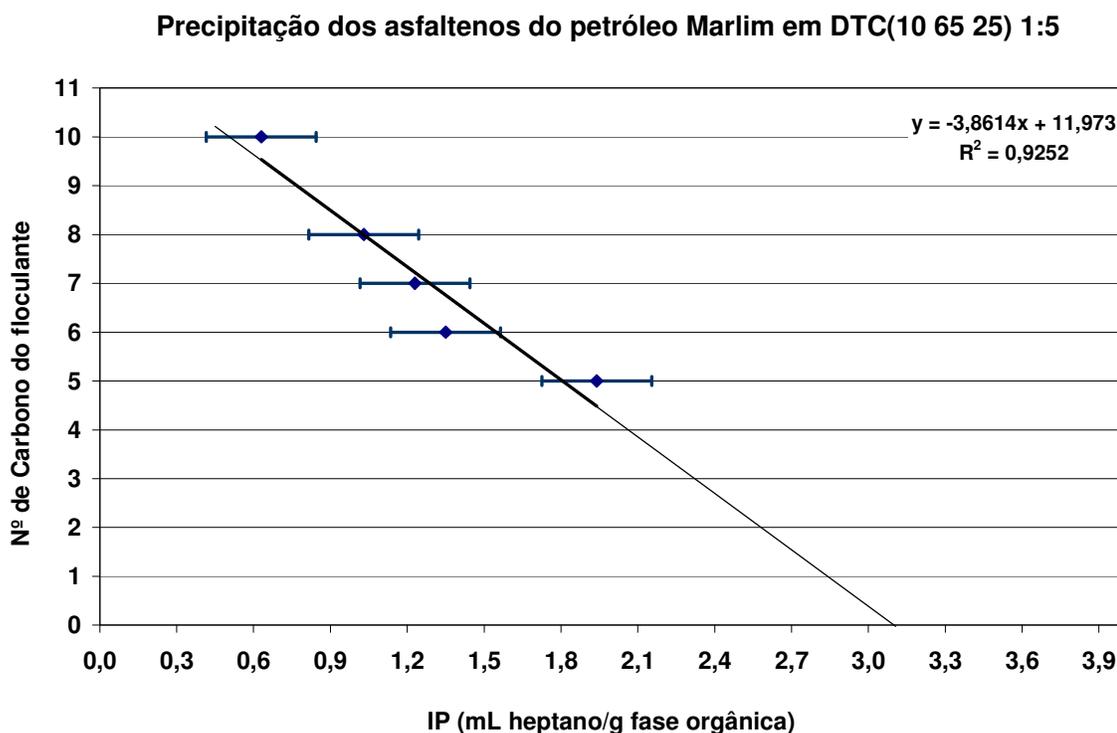


Figura 27 - Curvas de nº de carbono da cadeia do flocculante versus início de precipitação dos asfaltenos em sistemas contendo asfaltenos C5I, C6I, C7I, C8I e C10I diluídos em DTC (10 65 25)

Se as moléculas presentes na fração C10I apresentam maior caráter polar, elas sempre vão precipitar primeiro. Uma vez que essas mesmas moléculas estão presentes em todas as demais frações extraídas (C8I, C7I, C6I e C5I), seria esperado que as estas moléculas mais polares precipitassem sempre com o mesmo volume de flocculante. Isto não ocorre porque a presença de outras moléculas de asfaltenos, com menor caráter polar, auxilia na estabilização das moléculas mais polares (FOSSSEN, 2007).

Da mesma forma, seria esperado que a substituição do meio petróleo dispersante de asfaltenos pelo solvente-modelo representativo deste petróleo, petróleo-simulação, gerasse um início de precipitação semelhante ao início de precipitação do petróleo puro, entretanto, as análises mostraram um valor início de precipitação inferior nos sistemas denominados petróleo-simulação. Este fenômeno também só seria observado se todas as moléculas asfálticas estivessem presentes exercendo seus efeitos de interação no meio, como já explicado anteriormente.

Os resultados dos sistemas petróleo-simulação e asfaltenos dispersos no solvente-modelo devem ser comparativos. Ou seja, a dissolução de 0,031g de um determinado asfaleno em 1mL do DTC(10 65 25), petróleo-simulação, deveria gerar um valor de início de precipitação semelhante ao início de precipitação obtido para o sistema em que o mesmo tipo e quantidade de asfaleno está disperso em qualquer volume do mesmo solvente. Para comparação dos resultados gerou-se a Tabela 28 com os valores de início de precipitação dos asfaltenos determinados em sistemas contendo asfaleno diluído em solvente-modelo que mostra o início de precipitação em sistemas asfaleno-solvente na proporção de 0,031g de asfaltenos para 6mL de solvente e, na proporção 0,031g de asfaltenos para 1mL de solvente-modelo (petróleo-simulação).

Tabela 28: Valores de *início de precipitação* em sistemas contendo asfaltenos diluídos em soluções-modelo e como simulação de petróleo, determinados por NIR

| asfaleno | IP do sistema Asfaleno-solvente 0,031g/6mL ** (mL/g de fase orgânica) | IP do sistema Asfaleno-solvente 0,031g/1mL (simulação) ** (mL/g de fase orgânica) |
|-------------------------------------|---|---|
| C5I | 1,94 | 1,33 |
| C6I | 1,35 | 1,19 |
| C7I | 1,23 | 1,19 |
| C5+C6+C7+C8+C10 20/20/20/20/20%* | 0,99 | 0,95 |

* Amostra muito rica em moléculas de asfaltenos com maior caráter polar

** Erro=±0,2

Verifica-se que os valores de início de precipitação nos sistemas mais diluídos (0,031g/6mL) são maiores que nos sistemas de menor diluição. A amostra mais rica em moléculas de asfaltenos com maior caráter polar (misturas das frações) leva, como esperado, a valores mais baixos de IP. Esses resultados corroboram a hipótese de que as interações entre todas as partículas de asfaltenos devem ser

levadas em consideração nos estudos do comportamento agregativo dos asfaltenos em solvente-modelo.

Para validar as proposições fundamentadas com os resultados do petróleo A e descritas nos itens anteriores, fez-se necessário a avaliação do comportamento agregativo de frações asfálticas adivindas de outro petróleo denominado, neste trabalho, como Petróleo B. Determinou-se então, o início de precipitação dos asfaltenos no petróleo puro por meio das técnicas de microscopia óptica e espectroscopia no infravermelho próximo.

Devido ao grande volume de análises realizadas com os dois petróleos, que gerou muitas tabelas e gráficos, os resultados das análises realizadas com o Petróleo B foram descritos separadamente dos resultados do petróleo A.

5.6 COMPARAÇÃO COM PETRÓLEO COM CARACTERÍSTICAS DISTINTAS (PETRÓLEO B)

Determinou-se, empregando a técnica de infravermelho próximo, a faixa de parâmetro de solubilidade de precipitação dos asfaltenos na diluição com ciclohexano; determinou-se o parâmetro de solubilidade do meio dispersante de asfaltenos (MPDA) e, finalmente, determinou-se o início de precipitação dos asfaltenos no petróleo diluídos em diversos solventes-modelo bem como, o início de precipitação dos asfaltenos extraídos do petróleo B e dispersos apenas em solvente-modelo de acordo com o mesmo procedimento das análises realizadas com o Petróleo A.

5.6.1 Avaliação da estabilidade dos asfaltenos no meio Petróleo B dispersante de asfaltenos por medidas de IP determinadas por microscopia óptica (MO)

Determinou-se o início de precipitação dos asfaltenos no petróleo puro em 4,0240g de petróleo B com adição de n-heptano de acordo com o procedimento descrito na seção 4.3.5.1 e observou-se a formação de pequenas partículas com aspecto fractal na diluição de 13,2mL do flocculante (Figura 28). Assim, o início de precipitação dos asfaltenos determinado foi de 3,28mL de hep/g de óleo. Verifica-se que o início de

precipitação do Petróleo B é ligeiramente maior que aquele determinado para o Petróleo A (2,7mL de heptano /g de petróleo).

Partindo-se do pressuposto que os asfaltenos estão dispersos no óleo de acordo com o modelo de dispersão coloidal, discutido na literatura (SIROTA, 2005; MADGE E GARNER, 2007), que diz que os asfaltenos estão estabilizados no óleo pelo balanço entre saturados, aromáticos e resinas e que, a adição de saturados afeta, significativamente, a estabilidade dessas frações, esse resultado é esperado visto que, o petróleo B apresenta um menor percentual de saturados (35,7%) e aromáticos (24,6%) em sua composição que o petróleo A, que é constituído com 40,2% de saturados e 33,3% de aromáticos (ver características dos petróleos na seção 4.1). Neste caso, o balanço entre saturados e aromáticos do Petróleo B torna os asfaltenos deste petróleo mais estáveis que os do petróleo A e, portanto requer uma quantidade maior de floculante (saturado) para desestabilizar esse equilíbrio de fases.

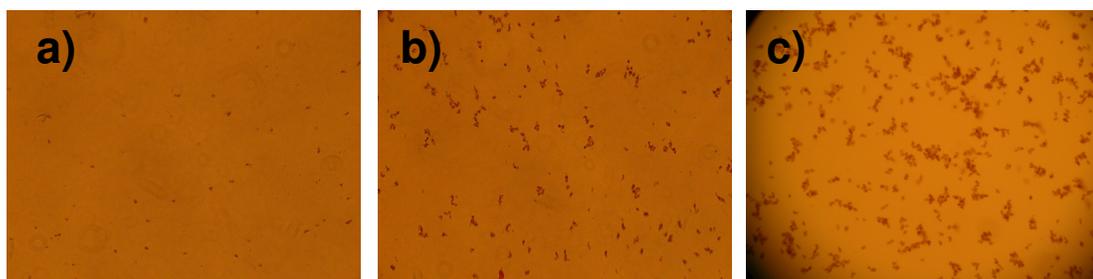


Figura 28 - Micrografias do petróleo B puro (a), no início de precipitação com 13,2mL (b) e depois do início de precipitação com 13,6mL (c), com aumento de 200X

5.6.2 Determinação da diluição mínima que possibilita a realização das análises por espectroscopia de ultravioleta visível (UV-Vis)

Uma vez que as análises com o Petróleo B foram realizadas com intuito de confirmar as posições levantadas com os resultados do petróleo A, fez-se a determinação do início de precipitação dos asfaltenos do Petróleo B empregando-se apenas as técnicas de MO e NIR, técnicas capazes de determinar IP no petróleo puro, dispensando a técnica de espectroscopia no UV-Vis.

No entanto, descrição dos resultados das análises com o Petróleo A mostraram que a intensidade de absorção e a resolução da curva para determinação da

precipitação variam em função do grau de diluição do sistema e depende do tipo de solvente e petróleo utilizados no estudo. Então, para avaliar a aplicabilidade da técnica de UV-Vis nas duas amostras de petróleo estudadas nesta Tese, fez-se a determinação da diluição mínima com a qual poderia ser realizada a análise empregando esta técnica. Para tanto, pesou-se 1g do Petróleo B e adicionaram-se os diferentes tipos de sistemas solventes em alíquotas de 1mL. Os resultados são apresentados na Figura 29.

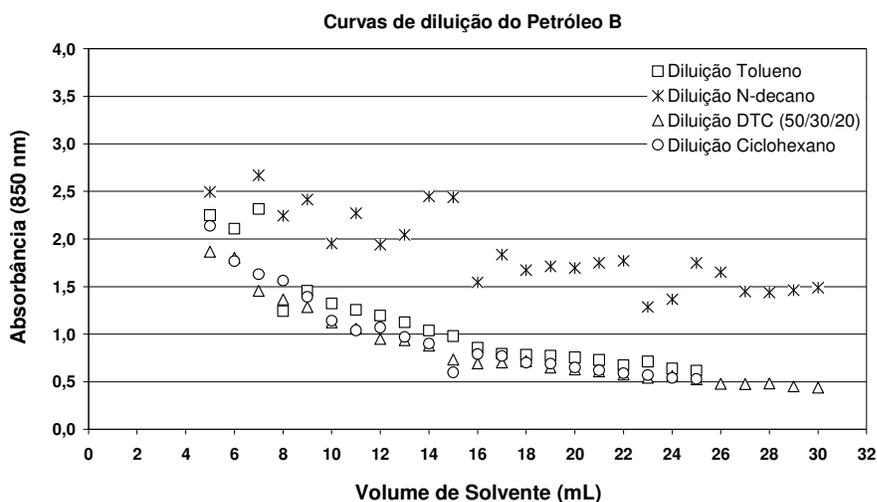


Figura 29 - Curvas de intensidade de absorção determinada a partir da diluição do petróleo B com os diferentes solventes a 850 nm

Concordando com os resultados obtidos para o petróleo A, observa-se que, em geral, a intensidade de absorção diminui com a diluição do sistema. Para a diluição com n-decano a amostra apresentou o valor de intensidade de absorção mais elevado e instável detectada em toda a faixa de diluição estudada. Assim como no Petróleo A, em soluções com baixa diluição (0 a 4 mL) não foi possível determinar a intensidade de absorção para nenhum dos solventes devido à elevada concentração da solução. Portanto, em caso de realização de ensaios com o petróleo B empregando a espectroscopia no UV-Vis, foi estabelecida a diluição de 1g de petróleo para 5mL de solvente para ensaios realizados por como nas análises com o petróleo B.

Ao longo da discussão dos resultados obtidos com ensaios com o Petróleo A verificou-se que a técnica de espectroscopia no infravermelho próximo apresenta

bom desempenho para avaliação de asfaltenos no petróleo. Portanto, com intuito de ratificar as conjecturas levantadas a respeito das condições de precipitação dos asfaltenos, da determinação do parâmetro de solubilidade dessa fração e também, do emprego desta técnica neste tipo de avaliação fez-se estudo semelhante com o Petróleo B nas mesmas condições do Petróleo A.

5.7 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DOS ASFALTENOS DO PETRÓLEO B NO MEIO PETRÓLEO DISPERSANTE DE ASFALTENOS (MPDA) E EM SOLVENTES-MODELO POR ESPECTROCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)

5.7.1 Determinação do comprimento de onda empregado para realização das análises por NIR

Assim como nos ensaios realizados com o petróleo A fez-se necessário o estudo preliminar para avaliação do comprimento de onda a ser empregado nas análises por infravermelho próximo com o petróleo B. Para tanto, foram realizadas análises preliminares na faixa de comprimento de onda de 1280 a 2560 nm, Figuras 30a e 30b. Respectivamente para o petróleo B contendo diferentes quantidades de n-heptano e para o petróleo B contendo o volume de n-heptano aproximado necessário para induzir a precipitação dos asfaltenos, conforme determinado anteriormente.

Da mesma forma que o petróleo A, e de acordo com o esperado, verifica-se que não há coerência com relação à intensidade de absorção em função da diluição (Figura 30a). Nota-se que em diluições mais elevadas, faixa que compreende as diluições de 20 a 50mL de heptano, a intensidade de absorção é aparentemente zero em toda a faixa de comprimento de onda estudada. É possível observar, ainda, que na seqüência para baixas diluições (4 a 15mL de n-heptano na amostra) quanto maior a diluição maior é a intensidade de absorção na faixa de comprimento de onda entre 1280 e 1760.

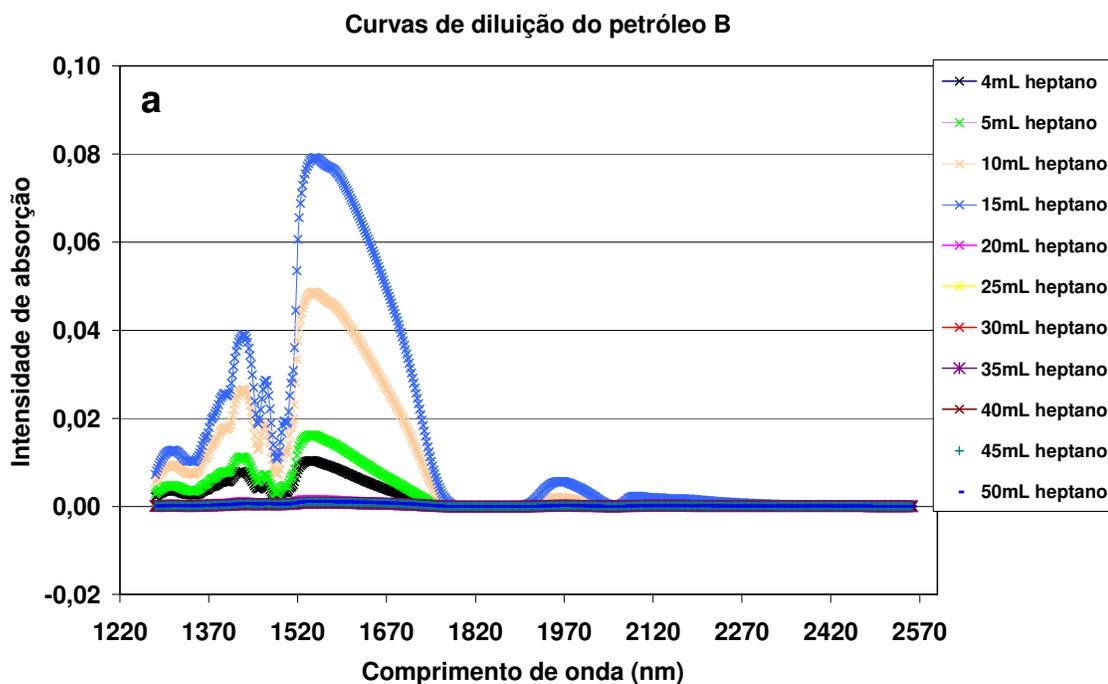


Figura 30- Curvas de intensidade de absorção em função do comprimento de onda para o petróleo B contendo (a) diferentes quantidades de n-heptano e (b) o volume de n-heptano aproximado necessário para induzir a precipitação dos asfaltenos

Uma vez que a precipitação dos asfaltenos deste petróleo ocorre nessa faixa de diluição, este resultado está relacionado ao processo de início de formação de agregados dos asfaltenos que é diferente para cada tipo a depender da origem do

petróleo concordando com relatos já mencionados na literatura (STACHOWIAK *et al.*, 2005). Esse resultado corrobora a conjectura de que o comportamento de frações do petróleo é bastante complexo e depende das características peculiares de cada petróleo. Neste caso, para se obter resultados mais acurados do comportamento agregativo das frações asfaltenicas no petróleo, por meio da técnica de espectroscopia no infravermelho próximo, é importante que sejam realizados ensaios preliminares para cada petróleo de forma a determinar qual a faixa de comprimento de onda é mais adequada para dado petróleo.

Tomando-se como referência a curva de intensidade de absorção determinada para o petróleo contendo 15,4 mL de n-heptano (quantidade aproximada requerida para induzir o início de precipitação dos asfaltenos) (Figura 30b), observa-se que em comprimentos de onda na faixa de aproximadamente 1400 nm e 1760 nm a intensidade de absorção varia entre 0 e 1, faixa de maior precisão de análise com este equipamento. Bem como nas análises com petróleo A, baseado neste resultado optou-se pela realização das análises na região de comprimento de onda de 1600 nm por ser um comprimento de onda no qual intensidade de absorção apresenta valor máximo para este petróleo e também, para uma melhor comparação dos resultados das análises deste petróleo com os resultados do petróleo A.

5.7.2 Avaliação da estabilidade dos asfaltenos do petróleo B no meio petróleo dispersante de asfaltenos por medidas de IP determinadas por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR)

O início de precipitação dos asfaltenos no petróleo B puro foi determinado de acordo com o procedimento descrito no item 4.3.5.3 semelhantemente às análises realizadas com o petróleo A. Neste caso, como o petróleo B apresenta características diferentes do petróleo A, por exemplo, a viscosidade que é relativamente mais elevada, a determinação do início de precipitação é dificultada.

Para tornar possível a realização das análises por esta técnica, após pesar a massa do petróleo B, fez-se a adição de 4mL de n-heptano ao frasco contendo o petróleo, previamente à realização da análise no equipamento. Este sistema foi deixado em agitação para pré-homogeneização da solvente. No entanto, o início de precipitação

é calculado levando-se em consideração o volume de n-heptano adicionado previamente. O cálculo é feito assim como nas análises com o petróleo A (seção 5.5.1). A partir da análise gerou-se uma curva de intensidade de absorção a 1600 nm a partir de 4mL de flocculante (Figura 31).

A curva de intensidade de absorção determinada para o sistema contendo petróleo B puro apresenta um valor mínimo de intensidade de absorção com a adição de 15,4mL de n-heptano. Como relatado anteriormente, adicionou-se 4mL de flocculante (n-heptano) que representa o intervalo entre 0 e 4 na abscissa do gráfico da Figura 31. Entretanto, como já descrito nos resultados obtido nas análises com Petróleo A, o início de precipitação é relativo ao volume de n-heptano por grama de petróleo. Para a determinação do IP dos asfaltenos no petróleo B utilizou-se 4,0052g deste petróleo e a razão entre o volume de flocculante adicionado no ponto mínimo de intensidade de absorção (15,4mL) gera o valor de IP igual a 3,8mL de heptano por grama de petróleo.

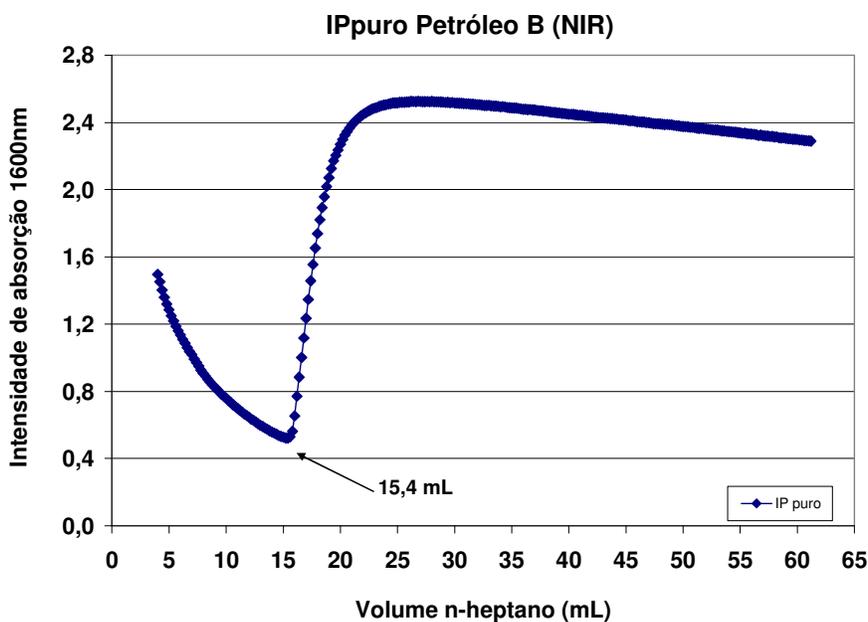


Figura 31 - Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano do Petróleo B puro a 1600 nm

Comparando-se os valores de IP determinados por NIR e MO (seção 5.6.1), 3,8 e 3,28, respectivamente, verifica-se que os valores determinados por NIR são maiores que aquele determinado por microscopia ótica. Esse resultado concorda com os

resultados obtidos nas análises com petróleo A. E, como já discutido anteriormente, o ponto de precipitação é um ponto em que as primeiras partículas já estão formadas. Essas partículas podem ser vistas microscopicamente, mas não podem ser, quantitativamente, detectadas por técnicas espectroscópicas visto que, a intensidade de absorção, como discutido anteriormente, o ponto mínimo de intensidade de absorção nos sistemas diluídos apenas é detectado quando o efeito da formação de partículas passa a ser dominante em relação ao efeito da diluição(SOUSA, *et al.*, 2004).

Após determinar o ponto em que as frações asfálticas do petróleo B são retiradas da solução natural em que estão inseridos (IP) realizou-se os ensaios para determinação do início de precipitação destes asfaltenos em petróleos diluídos em solvente-modelo, de acordo com os procedimentos realizados com o petróleo A.

5.7.3 Avaliação da estabilidade dos asfaltenos do petróleo B dispersos em solventes-modelo por medidas de IP por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR)

Assim como para o Petróleo A fez-se a determinação do início de precipitação dos asfaltenos em dispersões constituídas do petróleo B diluído em solvente-modelo.

5.7.3.1 Determinação do início de precipitação dos asfaltenos dispersos no petróleo B (IP) diluído com ciclohexano por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR)

Baseados nas análises do petróleo A, para identificação do parâmetro de solubilidade do meio dispersante dos asfaltenos no petróleo B, fez-se a determinação de início de precipitação dos asfaltenos deste petróleo diluído no solvente ciclohexano apenas em diluições mais elevadas, nas proporções de 1:25 e 1:30 gramas de petróleo por mililitros de ciclohexano (Figura 32), diminuindo assim, o número de análises com este petróleo. Este procedimento foi adotado com intuito de reduzir a quantidade de petróleo e solvente a serem empregados nesse estudo, pressuposto que a quantidade de amostra disponível, em laboratório, é limitada. No entanto, a confiança dos resultados inferidos por essas análises é mantida visto que, os resultados obtidos nas análises com petróleo A revelaram que a precipitação dos asfaltenos, em sistemas diluídos com ciclohexano, ocorre quando o meio que

dispersa essas frações atinge um determinado parâmetro de solubilidade o qual tende a se estabilizar em sistemas mais diluídos. A partir da mudança no comportamento das curvas determinaram-se os valores de 33,0 e 41,8mL de heptano por grama de petróleo para cada diluição respectivamente.

Da mesma forma que foi determinado para o petróleo A, com os valores de início de precipitação determinados para o petróleo B calculou-se valores aproximados dos parâmetros de solubilidade (δ) do meio de dispersão (ciclohexano + n-heptano) (Tabela 28) no ponto de precipitação dos asfaltenos empregando a Equação 5.

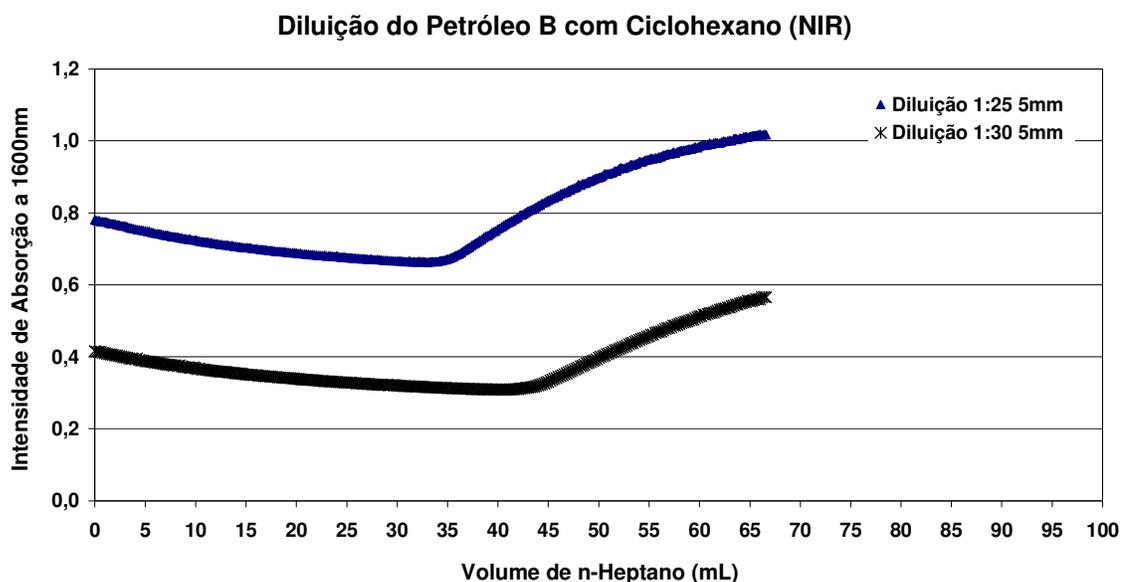


Figura 32 - Curvas de intensidade de absorção do petróleo B diluído em ciclo-hexano em diferentes proporções a 1600 nm

Tabela 29: Resultado aproximado dos valores de parâmetro de solubilidade do meio de dispersão no ponto de precipitação dos asfaltenos do petróleo B

| Diluição/ caminho óptico | Volume ciclohex (mL) | Volume heptano (mL) | Fração de volume de ciclohex na mistura | Fração de volume de heptano na mistura | δ ciclohex (MPa ^{1/2}) | δ heptano (MPa ^{1/2}) | δ mistura de solventes no IP (MPa ^{1/2}) |
|--------------------------------|----------------------------|---------------------------|---|---|---|--|---|
| 1:25 5mm | 25 | 33,0 | 0,43 | 0,57 | 16,8 | 15,3 | 15,95 |
| 1:30 5mm | 30 | 41,8 | 0,42 | 0,58 | | | 15,93 |

Verifica-se que, apesar da diluição ter afetado o ponto de precipitação dos asfaltenos, bem como já discutido com os resultados do petróleo A, os valores de parâmetro de solubilidade do meio que dispersa os asfaltenos no ponto de início de precipitação são muito próximos com diferença igual a $0,02 \text{ MPa}^{1/2}$. Esse resultado ratifica as proposições inferidas a partir dos resultados do petróleo A.

Com intuito de facilitar a identificação da composição do solvente-modelo empregado nas análises dos asfaltenos extraídos deste petróleo calculou-se o valor aproximado do δ do meio petróleo dispersante de asfaltenos (δ_{MPDA}) (Tabela 30) aplicando a novamente a equação que determina o parâmetro de solubilidade de misturas (Equação 5) semelhantemente aos cálculos realizados empregando os valores de IP determinados para o petróleo A. Para tanto tomou-se o valor máximo de parâmetro de solubilidade da mistura de solvente no ponto de precipitação dos asfaltenos como sendo $15,95 \text{ MPa}^{1/2}$ (Tabela 29) e o valor de IP do petróleo puro (3,8mL de hep/g de petróleo) de acordo com a Equação 25.

A Tabela 30 mostra o volume de petróleo utilizado para análise que é corrigido com base na sua densidade: 1g de petróleo cuja densidade é de $0,9740 \text{ g/mL}$ subtraído de $0,073\text{g}$ de asfaltenos, fornece um volume de meio petróleo solvente de aproximadamente $0,95\text{mL}$. Aplicando-se os mesmos cálculos usados nos sistemas com o petróleo A, isto é, o parâmetro de solubilidade da mistura de solventes que precipita os asfaltenos é igual ao somatório da fração volumétrica (ϕ) multiplicada pelo parâmetro de solubilidade (δ) dos componentes.

Cálculo da fração (ϕ) de solventes no ensaio com petróleo puro:
 $3,8\text{mL}$ de heptano + $0,95\text{mL}$ de petróleo = volume total de $4,75\text{mL}$

$$\phi_{hep}=0,80$$

$$\phi_{MPDA}=0,20$$

$$\delta_{mix} = (\delta_{hept} * \phi_{hept}) + (\delta_{MDPE} * \phi_{MDPE})$$

$$15,95 = (15,3 * 0,8) + (\delta_{MPDA} * 0,2)$$

$$\delta_{MPDA} = 18,55 \text{ MPa}^{1/2}$$

Tabela 30: Valores aproximados de parâmetro de solubilidade do meio de dispersão no ponto de precipitação dos asfaltenos do petróleo B, calculados a partir de resultados obtidos por MO e NIR

| Técnica | v hep (mL) | m pet (g) | v pet (mL) | v total (mL) | φ volume heptano | φ volume petróleo | δ hep (MPa ^{1/2}) | δ MPDA (MPa ^{1/2}) |
|---------|------------|-----------|------------|--------------|------------------|-------------------|-----------------------------|------------------------------|
| MO | 3,30 | 1,00 | 0,95 | 4,23 | 0,78 | 0,22 | 15,30 | 18,21 |
| NIR | 3,80 | 1,00 | 0,95 | 4,75 | 0,80 | 0,20 | 15,30 | 18,55 |

A partir do cálculo realizado empregando-se a Equação 5 determinou-se o valor de parâmetro de solubilidade do meio petróleo dispersante de asfaltenos do petróleo B igual a 18,55MPa^{1/2}. Verifica-se que o parâmetro de solubilidade do meio dispersante de asfaltenos no petróleo B é maior que aquele determinado para o petróleo A (17,94MPa^{1/2}). Esse resultado é esperado uma vez que as frações asfálticas do petróleo B apresentam caráter mais polar que aqueles provenientes do petróleo A (Tabela 4). Os asfaltenos são as frações com maior caráter polar presentes no petróleo, neste caso, para que os asfaltenos sejam retirados de solução é necessário adicionar o floculante em quantidade suficiente para que o parâmetro de solubilidade do meio que mantém os asfaltenos dispersos seja superado.

O parâmetro de solubilidade do meio petróleo dispersante de asfaltenos determinado por infravermelho próximo, 18,55MPa^{1/2}, é, ligeiramente, maior que aquele determinado empregando-se o valor de início de precipitação determinado por microscopia ótica, que, como já relatado, está de acordo com os respectivos valores de início de precipitação determinados por cada técnica e de acordo com as análises do petróleo A. Esse valor de parâmetro de solubilidade foi utilizado como referência para produzir a mistura que caracteriza os sistemas-modelo nos quais os asfaltenos do petróleo B serão estudados.

5.7.4 Avaliação dos solventes-modelo como meio representativo do meio Petróleo B dispersante de asfaltenos por medidas de IP determinadas por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR)

Uma vez determinado o valor de parâmetro de solubilidade aproximado do meio petróleo dispersante de asfaltenos (18,55MPa^{1/2}) foram preparados sistemas-modelo cujos parâmetros de solubilidade variam entre 16,62 e 19,51MPa^{1/2} (Tabela 30).e determinou-se o início de precipitação dos asfaltenos diluídos nesses solventes. As Tabelas com os cálculos do parâmetro de solubilidade das soluções-modelo são

mostradas no Anexo IV. Para os ensaios com o petróleo B fez-se necessário a utilização de um solvente com alto parâmetro de solubilidade como o clorofórmio (Cl) e a dioxana (Di) para a obtenção de um solvente-modelo com o parâmetro de solubilidade semelhante aquele determinado previamente para o meio petróleo dispersante dos asfaltenos no petróleo B.

As soluções DTCDi são soluções-modelo produzidas pela mistura do DTC(10 65 25) e dioxana. Optou-se por essa composição para que fossem obtidos sistemas-modelo com elevado valor de parâmetro de solubilidade e manter a composição que, de acordo com a literatura, representa os componentes do petróleo (saturados, aromáticos, cíclicos)

Tabela 31: Soluções-modelo e respectivos parâmetros de solubilidade de Hildebrand e Hansen calculados a partir dos valores de parâmetro de solubilidade de cada componente (BURKE, 1984)

| Solvente | Parâmetro de solubilidade (MPa ^{1/2}) | | | | |
|-----------------------|--|------------|------------|------------|---------------|
| | δ_{TG} | δ_d | δ_p | δ_H | δ_{TD} |
| DTCDi(34 66%) | 19,51 | 18,47 | 1,49 | 5,3 | 19,27 |
| DTCDi(54 46%) | 18,92 | 18,17 | 1,31 | 4,1 | 18,67 |
| DTCDi(58 42%) | 18,81 | 18,10 | 1,28 | 3,8 | 18,54 |
| DTCDi(62 38%) | 18,70 | 18,04 | 1,20 | 3,6 | 18,43 |
| ETC(10 74 16) | 18,81 | 17,59 | 1,92 | 3,42 | 18,02 |
| CITC(69 23 8) | 18,64 | 17,77 | 2,46 | 4,39 | 18,47 |
| CITC(70 12 18) | 18,51 | 17,64 | 2,33 | 4,23 | 18,29 |
| CITC(60 20 20) | 18,40 | 17,64 | 2,14 | 3,82 | 18,18 |
| TOLUENO | 18,20 | 18,00 | 1,40 | 2,00 | 18,16 |
| DTC(5 90 5) | 18,00 | 17,82 | 1,26 | 1,80 | 17,95 |
| DTC(5 85 10) | 17,93 | 17,76 | 1,19 | 1,70 | 17,88 |
| DTC(5 80 15) | 17,86 | 17,70 | 1,12 | 1,60 | 17,81 |
| DTC(10 80 10) | 17,80 | 17,64 | 1,12 | 1,60 | 17,75 |
| DTC(5 73 22) | 17,76 | 17,61 | 1,02 | 1,40 | 17,70 |
| DTC(10 75 15) | 17,73 | 17,58 | 1,05 | 1,50 | 17,68 |
| DTC(15 75 10) | 17,67 | 17,52 | 1,05 | 1,50 | 17,62 |
| DTC(10 65 25) | 17,59 | 17,46 | 0,91 | 1,30 | 17,53 |
| DTC(20 60 20) | 17,4 | 17,28 | 0,84 | 1,20 | 17,34 |
| DTC(30 50 20) | 17,14 | 17,04 | 0,70 | 1,00 | 17,08 |
| DTC(50 30 20) | 16,62 | 16,56 | 0,42 | 0,60 | 16,58 |

D = decano; T = tolueno; C= ciclohexano; Cl= clorofórmio; Di = dioxana; E = etanol

δ_{TG} = parâmetro de solubilidade geral total determinado a partir dos valores de δ total

δ_{TD} = parâmetro de solubilidade decomposto total calculado a partir dos valores de δ de dispersão, polar e forças de ponte de hidrogênio

5.7.4.1 Determinação do início de precipitação dos asfaltenos no petróleo B (IP) diluído com os solventes-modelo por NIR

Foram preparadas soluções de petróleo diluído nos solventes-modelo nas proporções de 1:1 e 1:5 grama de petróleo por mililitros de solvente-modelo de forma a avaliar em baixa e mais elevada diluição e, então, determinou-se o início de precipitação dos asfaltenos no petróleo diluído nesses sistemas. Para garantir a acuracidade dos resultados as análises foram feitas em triplicata

Os gráficos das Figuras 33 a 36 mostram as curvas representativas das análises realizadas para determinação do IP do petróleo diluído nos solventes descritos na Tabela 31, diluídos na proporção de 1:1 e 1:5. A partir da quantidade de n-heptano adicionada no ponto mínimo de intensidade de absorção das curvas determinaram-se os valores de início de precipitação dos asfaltenos nos sistemas-modelo mostrados nas Tabelas 31 e 32 para as diluições 1:1 e 1:5 g/mL, respectivamente.

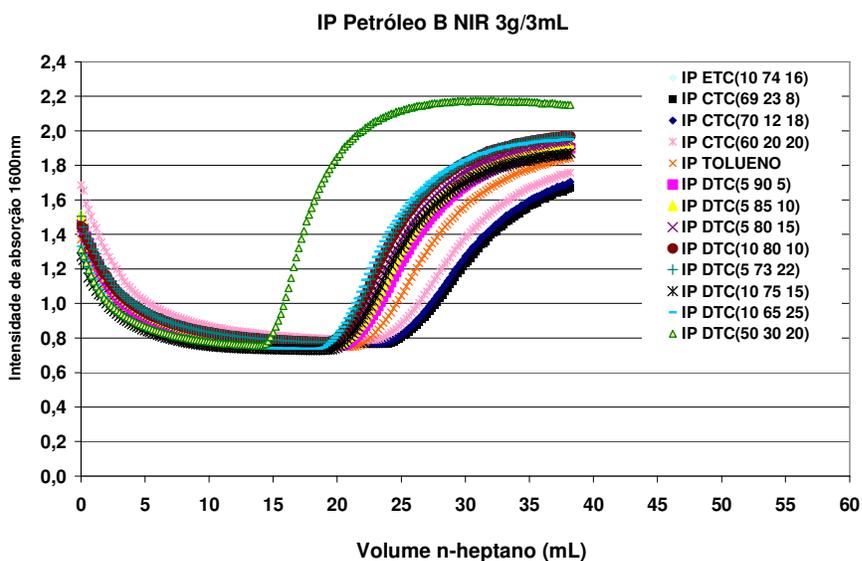


Figura 33 - Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano em sistemas contendo petróleo B diluído em tolueno e solventes-modelo na proporção de 1:1 g de petróleo:mL de solvente

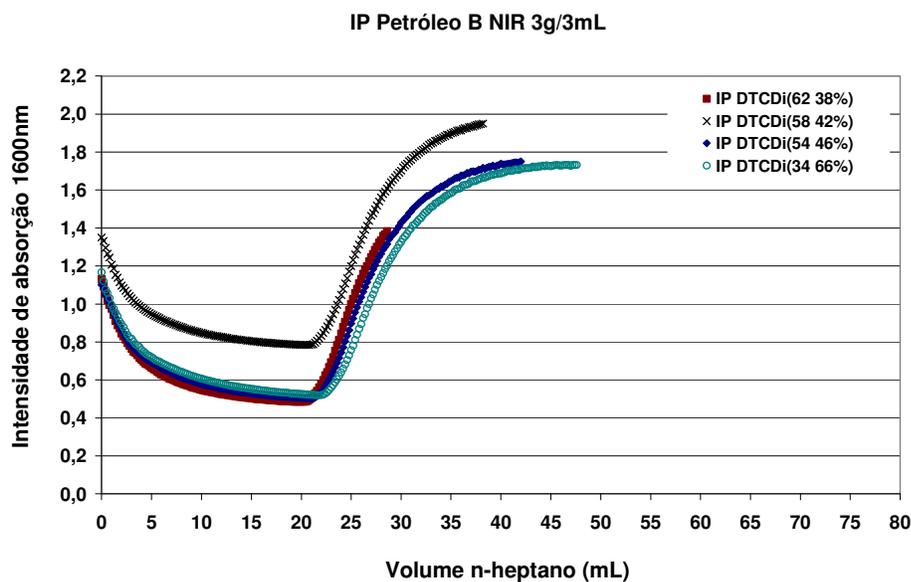


Figura 34- Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano em sistemas contendo petróleo B diluído em tolueno e solventes-modelo DTCDi na proporção de 1g:1mL de petróleo:mL de solvente.

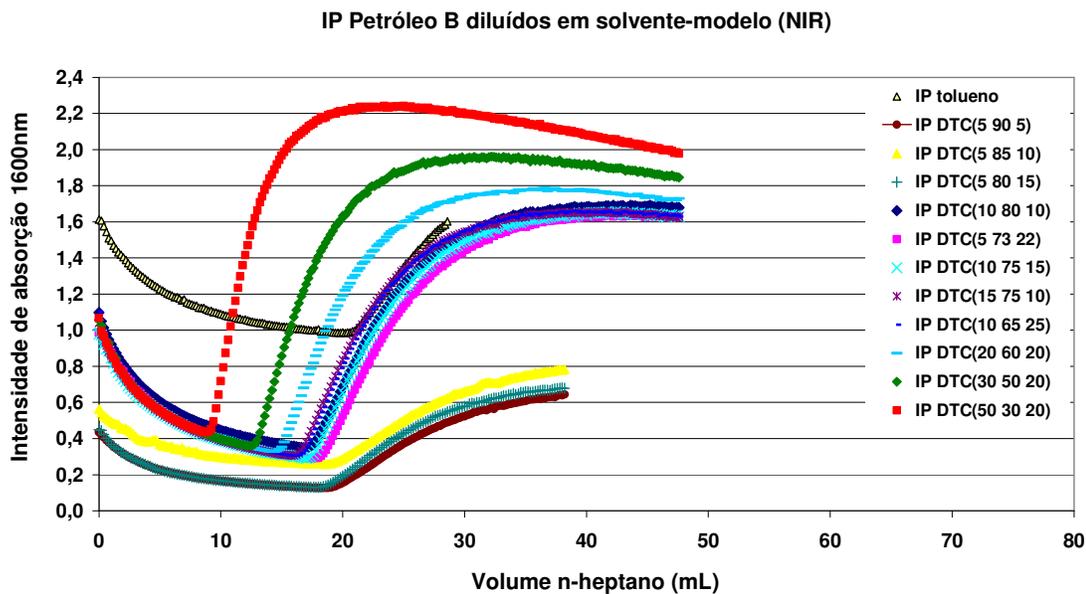


Figura 35- Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano em sistemas contendo petróleo B diluído em tolueno e solventes-modelo DTC na proporção de 1:5 g de petróleo:mL de solvente

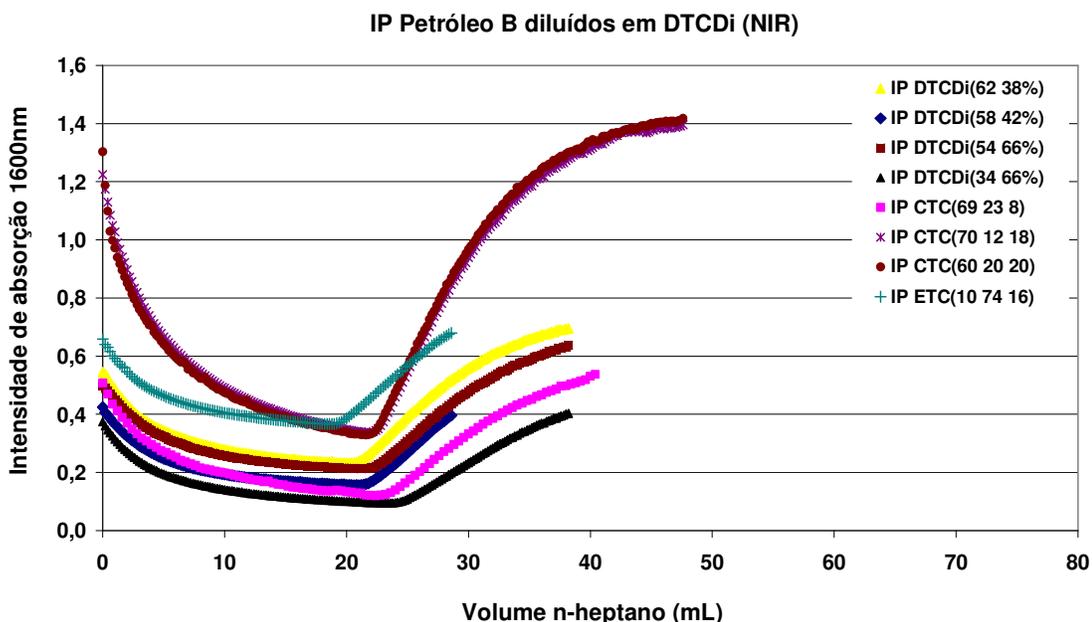


Figura 36- Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano em sistemas contendo petróleo B diluído em tolueno e solventes-modelo DTCDi, CTC e ETC na proporção de 1:5 de petróleo:mL de solvente

Como esperado com base nos resultados obtidos com o petróleo A, nota-se que, em uma mesma diluição, os valores de início de precipitação variam a depender do tipo e composição do solvente. Na diluição de 1:1, dos sistemas diluídos com os DTC's, por exemplo, o início de precipitação varia na faixa de 2,71 a 3,84mL de heptano/g de fase oleosa; 3,34 a 3,62 mL de heptano/g de fase oleosa para os sistemas com CTC e 3,64 a 3,86 mL de heptano/g de fase oleosa para os sistemas com DTCDi (solvente-modelo constituído da mistura de DTC(10 65 25) e dioxana).

Verifica-se que os sistemas-modelo que apresentaram o início de precipitação mais próximo do valor de início de precipitação dos asfaltenos no petróleo puro são os sistemas com DTCDi(58 42), composição constituída de 58% de DTC(10/65/25) e 42% de dioxana, cujo o valor de IP é igual a 3,68 e 3,76mL de heptano/g de fase oleosa respectivamente para as diluições de 1:1 e 1:5g de óleo /mL de solvente e o DTCDi(54 46), composição constituída de 54% de DTC(10/65/25) e 46% de dioxana, cujo o valor de IP é igual a 3,78 e 3,89mL de heptano/g de fase oleosa respectivamente para as diluições de 1:1 e 1:5g de óleo /mL de solvente.

Tabela 32: Valores de início de precipitação dos asfaltenos diluídos nos diferentes solventes-modelo corrigidos pela densidade, determinados para o petróleo B por NIR

| Diluição | solvente | Volume do solvente-modelo (mL) | Densidade do solvente-modelo | Massa do solvente-modelo (g) | Massa da fase orgânica (g) | Volume de n-heptano (mL) | Massa de n-heptano (g) | IP (mL hep/gforg) Erro=±0,2 |
|----------------|----------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------|--------------------------|------------------------|-----------------------------|
| | ETC(10 74 16) | 1 | 0,85 | 0,85 | 1,78 | 6,52 | 4,4336 | 3,66 |
| | DTCDi(34 66%) | 1 | 0,96 | 0,96 | 1,89 | 7,30 | 4,9640 | 3,86 |
| | DTCDi(54 46%) | 1 | 0,92 | 0,92 | 1,85 | 7,00 | 4,7600 | 3,78 |
| | DTCDi(58 42%) | 1 | 0,92 | 0,92 | 1,85 | 6,80 | 4,6240 | 3,68 |
| | DTCDi(62 38%) | 1 | 0,91 | 0,91 | 1,84 | 6,70 | 4,5560 | 3,64 |
| | CTC(69 23 8) | 1 | 1,28 | 1,28 | 2,21 | 7,99 | 5,4332 | 3,62 |
| | CTC(70 12 18) | 1 | 1,27 | 1,27 | 2,20 | 7,75 | 5,2700 | 3,52 |
| | CTC(60 20 20) | 1 | 1,21 | 1,21 | 2,14 | 7,15 | 4,8620 | 3,34 |
| NIR 1:1 | TOLUENO | 1 | 0,87 | 0,87 | 1,80 | 6,92 | 4,7056 | 3,84 |
| m pet=0,93 | DTC(5 90 5) | 1 | 0,86 | 0,86 | 1,79 | 6,59 | 4,4812 | 3,68 |
| | DTC(5 85 10) | 1 | 0,86 | 0,86 | 1,79 | 6,54 | 4,4472 | 3,65 |
| | DTC(5 80 15) | 1 | 0,86 | 0,86 | 1,79 | 6,46 | 4,3928 | 3,61 |
| | DTC(10 80 10) | 1 | 0,86 | 0,86 | 1,79 | 6,41 | 4,3588 | 3,58 |
| | DTC(5 73 22) | 1 | 0,97 | 0,97 | 1,90 | 6,35 | 4,3180 | 3,34 |
| | DTC(10 75 15) | 1 | 0,84 | 0,84 | 1,77 | 6,35 | 4,3180 | 3,59 |
| | DTC(10 65 25) | 1 | 0,84 | 0,84 | 1,77 | 6,12 | 4,1616 | 3,46 |
| | DTC(50 30 20) | 1 | 0,79 | 0,79 | 1,72 | 4,66 | 3,1688 | 2,71 |

Tabela 33: Valores de início de precipitação dos asfaltenos diluídos nos diferentes solventes-modelo corrigidos pela densidade, determinados para o petróleo B por NIR

| Diluição | solvente | Volume do solvente-modelo (mL) | Densidade do solvente-modelo | Massa do solvente-modelo (g) | Massa da fase orgânica (g) | Volume de n-heptano (mL) | Massa de n-heptano (g) | IP (mL hep/gforg) Erro=±0,2 |
|----------------|----------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------|--------------------------|------------------------|-----------------------------|
| | ETC(10 74 16) | 5 | 0,85 | 4,25 | 5,18 | 18,80 | 12,7840 | 3,63 |
| | DTCDi(34 66%) | 5 | 0,93 | 4,65 | 5,58 | 23,35 | 15,8780 | 4,18 |
| | DTCDi(54 46%) | 5 | 0,92 | 4,60 | 5,53 | 21,50 | 14,6200 | 3,89 |
| | DTCDi(58 42%) | 5 | 0,92 | 4,60 | 5,53 | 20,80 | 14,1440 | 3,76 |
| | DTCDi(62 38%) | 5 | 0,91 | 4,55 | 5,48 | 20,20 | 13,7360 | 3,69 |
| | CTC(69 23 8) | 5 | 1,28 | 6,40 | 7,33 | 22,40 | 15,2320 | 3,06 |
| | CTC(70 12 18) | 5 | 1,27 | 6,35 | 7,28 | 21,89 | 14,8852 | 3,01 |
| NIR 1:5 | CTC(60 20 20) | 5 | 1,21 | 6,05 | 6,98 | 21,41 | 14,5588 | 3,07 |
| m pet=0,93 | TOLUENO | 5 | 0,87 | 4,35 | 5,28 | 20,16 | 13,7088 | 3,82 |
| | DTC(5 90 5) | 5 | 0,86 | 4,30 | 5,23 | 18,43 | 12,5324 | 3,52 |
| | DTC(5 85 10) | 5 | 0,86 | 4,30 | 5,23 | 17,65 | 12,0020 | 3,37 |
| | DTC(5 80 15) | 5 | 0,86 | 4,30 | 5,23 | 17,49 | 11,8932 | 3,34 |
| | DTC(10 80 10) | 5 | 0,86 | 4,30 | 5,23 | 17,24 | 11,7232 | 3,30 |
| | DTC(5 73 22) | 5 | 0,97 | 4,85 | 5,78 | 17,31 | 11,7708 | 2,99 |
| | DTC(10 75 15) | 5 | 0,84 | 4,20 | 5,13 | 16,82 | 11,4376 | 3,28 |
| | DTC(15 75 10) | 5 | 0,84 | 4,20 | 5,13 | 15,68 | 10,6624 | 3,06 |
| | DTC(10 65 25) | 5 | 0,84 | 4,20 | 5,13 | 15,95 | 10,8460 | 3,11 |
| | DTC(20 60 20) | 5 | 0,83 | 4,15 | 5,08 | 14,37 | 9,7716 | 2,83 |
| | DTC(30 50 20) | 5 | 0,82 | 4,10 | 5,03 | 12,30 | 8,3640 | 2,45 |
| | DTC(50 30 20) | 5 | 0,79 | 3,95 | 4,88 | 9,00 | 6,1200 | 1,84 |

Tabela 34: Valores de início de precipitação dos asfaltos diluídos nos diferentes solventes-modelo, determinados por NIR e respectivos parâmetros de solubilidade de Hildebrand e Hansen

| solvente | $\delta/\text{Mpa}^{1/2}$ [80] | | | | IP (mL hep/g fase orgânica) Erro= $\pm 0,2$ | | |
|-----------------------|--------------------------------|------------|------------|------------|---|----------|----------|
| | δ_T | δ_d | δ_p | δ_H | Infravermelho Próximo (NIR) | | |
| | | | | | IP puro | IP (1:1) | IP (1:5) |
| ETC(10 74 16) | 18,81 | 17,59 | 1,92 | 3,42 | 3,8 | 3,66 | 3,63 |
| DTCDi(34 66%) | 19,51 | 18,47 | 1,49 | 5,3 | | 3,86 | 4,18 |
| DTCDi(54 46%) | 18,92 | 18,17 | 1,31 | 4,1 | | 3,78 | 3,89 |
| DTCDi(58 42%) | 18,81 | 18,10 | 1,28 | 3,8 | | 3,68 | 3,76 |
| DTCDi(62 38%) | 18,70 | 18,04 | 1,20 | 3,6 | | 3,64 | 3,69 |
| CITC(69 23 8) | 18,64 | 17,77 | 2,46 | 4,39 | | 3,62 | 3,06 |
| CITC(70 12 18) | 18,51 | 17,64 | 2,33 | 4,23 | | 3,52 | 3,01 |
| CITC(60 20 20) | 18,40 | 17,64 | 2,14 | 3,82 | | 3,34 | 3,07 |
| TOLUENO | 18,20 | 18,00 | 1,40 | 2,00 | | 3,84 | 3,82 |
| DTC(5 90 5) | 18,00 | 17,82 | 1,26 | 1,80 | | 3,68 | 3,52 |
| DTC(5 85 10) | 17,93 | 17,76 | 1,19 | 1,70 | | 3,65 | 3,37 |
| DTC(5 80 15) | 17,86 | 17,70 | 1,12 | 1,60 | | 3,61 | 3,34 |
| DTC(10 80 10) | 17,80 | 17,64 | 1,12 | 1,60 | | 3,58 | 3,30 |
| DTC(5 73 22) | 17,76 | 17,61 | 1,02 | 1,40 | | 3,34 | 2,99 |
| DTC(10 75 15) | 17,73 | 17,58 | 1,05 | 1,50 | | 3,59 | 3,28 |
| DTC(15 75 10) | 17,67 | 17,52 | 1,05 | 1,50 | | * | 3,06 |
| DTC(10 65 25) | 17,59 | 17,46 | 0,91 | 1,30 | | 3,46 | 3,11 |
| DTC(20 60 20) | 17,4 | 17,28 | 0,84 | 1,20 | | - | 2,83 |
| DTC(30 50 20) | 17,14 | 17,04 | 0,70 | 1,00 | | - | 2,45 |
| DTC(50 30 20) | 16,62 | 16,56 | 0,42 | 0,60 | | 2,71 | 1,84 |

- (-)=análises não realizadas
- D = decano; T = tolueno; C= ciclohexano; C/ = clorofórmio; Di = dioxana; E = etanol

Visto que o petróleo B é suficientemente viscoso escolheu-se o solvente-modelo DTCDi(58 42) como o solvente-modelo representativo do meio petróleo dispersante dos asfaltenos estudados por apresentar o valor de início de precipitação mais próximo do petróleo puro na diluição de 1:5 (sistema mais diluído) com intuito de minimizar os erros relacionados à prévia diluição do petróleo com o floculante e solvente-modelo.

Como nos resultados obtidos para o petróleo A, verifica-se que a solvente-modelo que melhor representa o meio dispersante de asfaltenos no petróleo B, DTCDi(58 42), apresenta um valor de parâmetro de solubilidade diferente daquele calculado a partir do resultado das análises realizadas com os sistemas diluídos com ciclohexano ($18,55 \text{ MPa}^{1/2}$) (Tabela 30). No entanto, o valor de parâmetro de solubilidade calculado não considerou a massa de petróleo contida no meio e, por isso, foi assumido como sendo um valor aproximado. Esses resultados confirmam a conjectura levantada nesta tese de que o comportamento agregativo das frações asfálticas depende do meio em que estas frações estão dispersas. Portanto, é necessário determinar um solvente-modelo cuja composição seja representativa do meio petróleo dispersante dos asfaltenos estudados.

Empregando-se Equação 5, assim como para o petróleo A, fez-se os cálculos, para determinação do parâmetro de solubilidade no ponto de precipitação dos asfaltenos nos sistemas contendo os asfaltenos do petróleo B nas soluções-modelo nas diferentes diluições (Tabelas 35 e 36) a partir dos valores de IP mostrados na Tabela 34.

Concordantemente com os resultados obtidos para o petróleo A, a análise dos resultados mostrados nas Tabelas 35 e 36 confirmam que, em geral, dentro de uma mesma diluição os valores de parâmetro de solubilidade do meio solvente dispersante de asfaltenos (δ_{MSDA}) no ponto de precipitação dessas frações são muito próximos compreendendo a faixa entre $15,76$ a $16,31 \text{ MPa}^{1/2}$ e $15,89$ a $16,31 \text{ MPa}^{1/2}$ para os sistemas diluídos nas proporções de 1:1 e 1:5g de óleo/mL de solvente-modelo, respectivamente.

Tabela 35: Valores de fração volumétrica e parâmetro de solubilidade da mistura no ponto de *início de precipitação* dos asfaltenos diluídos em diferentes sistemas solventes, determinados por NIR para o petróleo B

| proporção | solvente | vol solvente (mL) | Densidade da sol-mod (g/mL) | Massa da sol-mod (g) | Massa da fase orgânica (g) | ϕ solv no IP | δ sol (MPa ^{1/2}) | vol hep (mL) | Massa do hep (g) | Vol hep no IP (mL/gforg) | ϕ hep no IP | δ hep (Mpa ^{1/2}) | δ meio no IP (MPa ^{1/2}) |
|------------------------------------|----------------|-------------------|-----------------------------|----------------------|----------------------------|-------------------|------------------------------------|--------------|------------------|--------------------------|------------------|------------------------------------|---|
| NIR 1:1 3g 3mL m pe=0,93 | ETC(10 74 16) | 1 | 0,85 | 0,85 | 1,78 | 0,29 | 18,81 | 6,52 | 4,4336 | 3,66 | 0,71 | 15,3 | 16,31 |
| | DTCDi(34 66%) | 1 | 0,96 | 0,96 | 1,89 | 0,28 | 19,51 | 7,30 | 4,9640 | 3,86 | 0,72 | 15,3 | 16,46 |
| | DTCDi(54 46%) | 1 | 0,92 | 0,92 | 1,85 | 0,28 | 18,92 | 7,00 | 4,7600 | 3,78 | 0,72 | 15,3 | 16,31 |
| | DTCDi(58 42%) | 1 | 0,92 | 0,92 | 1,85 | 0,29 | 18,81 | 6,80 | 4,6240 | 3,68 | 0,71 | 15,3 | 16,30 |
| | DTCDi(62 38%) | 1 | 0,91 | 0,91 | 1,84 | 0,29 | 18,7 | 6,70 | 4,5560 | 3,64 | 0,71 | 15,3 | 16,28 |
| | CITC(69 23 8) | 1 | 1,28 | 1,28 | 2,21 | 0,29 | 18,64 | 7,99 | 5,4332 | 3,62 | 0,71 | 15,3 | 16,27 |
| | CITC(70 12 18) | 1 | 1,27 | 1,27 | 2,20 | 0,29 | 18,5 | 7,75 | 5,2700 | 3,52 | 0,71 | 15,3 | 16,24 |
| | CITC(60 20 20) | 1 | 1,21 | 1,21 | 2,14 | 0,31 | 18,4 | 7,15 | 4,8620 | 3,34 | 0,69 | 15,3 | 16,25 |
| | TOLUENO | 1 | 0,87 | 0,87 | 1,80 | 0,28 | 18,2 | 6,92 | 4,7056 | 3,84 | 0,72 | 15,3 | 16,10 |
| | DTC(5 90 5) | 1 | 0,86 | 0,86 | 1,79 | 0,29 | 18 | 6,59 | 4,4812 | 3,68 | 0,71 | 15,3 | 16,07 |
| | DTC(5 85 10) | 1 | 0,86 | 0,86 | 1,79 | 0,29 | 17,93 | 6,54 | 4,4472 | 3,65 | 0,71 | 15,3 | 16,05 |
| | DTC(5 80 15) | 1 | 0,86 | 0,86 | 1,79 | 0,29 | 17,86 | 6,46 | 4,3928 | 3,61 | 0,71 | 15,3 | 16,04 |
| | DTC(10 80 10) | 1 | 0,86 | 0,86 | 1,79 | 0,29 | 17,8 | 6,41 | 4,3588 | 3,58 | 0,71 | 15,3 | 16,03 |
| | DTC(5 73 22) | 1 | 0,97 | 0,97 | 1,90 | 0,31 | 17,76 | 6,35 | 4,3180 | 3,34 | 0,69 | 15,3 | 16,05 |
| | DTC(10 75 15) | 1 | 0,84 | 0,84 | 1,77 | 0,29 | 17,73 | 6,35 | 4,3180 | 3,59 | 0,71 | 15,3 | 16,01 |
| | DTC(10 65 25) | 1 | 0,84 | 0,84 | 1,77 | 0,30 | 17,59 | 6,12 | 4,1616 | 3,46 | 0,70 | 15,3 | 15,98 |
| | DTC(50 30 20) | 1 | 0,79 | 0,79 | 1,72 | 0,35 | 16,62 | 4,66 | 3,1688 | 2,71 | 0,65 | 15,3 | 15,76 |

Tabela 36: Valores de fração volumétrica e parâmetro de solubilidade da mistura no ponto de *início de precipitação* dos asfaltenos diluídos em diferentes sistemas solventes, determinados por NIR para o petróleo B

| proporção | solvente | vol solvente (mL) | Densidade da sol-mod (g/mL) | Massa da sol-mod (g) | Massa da fase orgânica (g) | ϕ solv no IP | δ sol (MPa ^{1/2}) | vol hep (mL) | Massa do hep (g) | Vol hep no IP (mL/gforg) | ϕ hep no IP | δ hep (Mpa ^{1/2}) | δ meio no IP (MPa ^{1/2}) |
|----------------|----------------|-------------------|-----------------------------|----------------------|----------------------------|-------------------|------------------------------------|--------------|------------------|--------------------------|------------------|------------------------------------|---|
| | ETC(10 74 16) | 5 | 0,85 | 4,25 | 5,18 | 0,29 | 18,81 | 18,80 | 12,7840 | 3,63 | 0,71 | 15,3 | 16,31 |
| | DTCDi(34 66%) | 5 | 0,96 | 4,80 | 5,73 | 0,27 | 19,51 | 23,35 | 15,8780 | 4,08 | 0,73 | 15,3 | 16,42 |
| | DTCDi(54 46%) | 5 | 0,92 | 4,60 | 5,53 | 0,27 | 18,92 | 21,50 | 14,6200 | 3,89 | 0,73 | 15,3 | 16,29 |
| | DTCDi(58 42%) | 5 | 0,92 | 4,60 | 5,53 | 0,28 | 18,81 | 20,80 | 14,1440 | 3,76 | 0,72 | 15,3 | 16,29 |
| | DTCDi(62 38%) | 5 | 0,91 | 4,55 | 5,48 | 0,29 | 18,7 | 20,20 | 13,7360 | 3,69 | 0,71 | 15,3 | 16,27 |
| | CITC(69 23 8) | 5 | 1,28 | 6,40 | 7,33 | 0,32 | 18,64 | 22,40 | 15,2320 | 3,06 | 0,68 | 15,3 | 16,39 |
| | CITC(70 12 18) | 5 | 1,27 | 6,35 | 7,28 | 0,33 | 18,5 | 21,89 | 14,8852 | 3,01 | 0,67 | 15,3 | 16,35 |
| NIR 1:5 | CITC(60 20 20) | 5 | 1,21 | 6,05 | 6,98 | 0,32 | 18,4 | 21,41 | 14,5588 | 3,07 | 0,68 | 15,3 | 16,30 |
| m p=0,93 | TOLUENO | 5 | 0,87 | 4,35 | 5,28 | 0,28 | 18,2 | 20,16 | 13,7088 | 3,82 | 0,72 | 15,3 | 16,11 |
| | DTC(5 90 5) | 5 | 0,86 | 4,30 | 5,23 | 0,29 | 18 | 18,43 | 12,5324 | 3,52 | 0,71 | 15,3 | 16,09 |
| | DTC(5 85 10) | 5 | 0,86 | 4,30 | 5,23 | 0,30 | 17,93 | 17,65 | 12,0020 | 3,37 | 0,70 | 15,3 | 16,10 |
| | DTC(5 80 15) | 5 | 0,86 | 4,30 | 5,23 | 0,31 | 17,86 | 17,49 | 11,8932 | 3,34 | 0,69 | 15,3 | 16,08 |
| | DTC(10 80 10) | 5 | 0,86 | 4,30 | 5,23 | 0,31 | 17,8 | 17,24 | 11,7232 | 3,30 | 0,69 | 15,3 | 16,07 |
| | DTC(5 73 22) | 5 | 0,97 | 4,85 | 5,78 | 0,33 | 17,76 | 17,31 | 11,7708 | 2,99 | 0,67 | 15,3 | 16,11 |
| | DTC(10 75 15) | 5 | 0,84 | 4,20 | 5,13 | 0,31 | 17,73 | 16,82 | 11,4376 | 3,28 | 0,69 | 15,3 | 16,05 |
| | DTC(15 75 10) | 5 | 0,84 | 4,20 | 5,13 | 0,32 | 17,67 | 15,68 | 10,6624 | 3,06 | 0,68 | 15,3 | 16,07 |
| | DTC(10 65 25) | 5 | 0,84 | 4,20 | 5,13 | 0,32 | 17,59 | 15,95 | 10,8460 | 3,11 | 0,68 | 15,3 | 16,04 |
| | DTC(20 60 20) | 5 | 0,83 | 4,15 | 5,08 | 0,34 | 17,4 | 14,37 | 9,7716 | 2,83 | 0,66 | 15,3 | 16,02 |
| | DTC(30 50 20) | 5 | 0,82 | 4,10 | 5,03 | 0,38 | 17,14 | 12,30 | 8,3640 | 2,45 | 0,62 | 15,3 | 15,99 |
| | DTC(50 30 20) | 5 | 0,79 | 3,95 | 4,88 | 0,44 | 16,62 | 9,00 | 6,1200 | 1,84 | 0,56 | 15,3 | 15,89 |

Semelhantemente ao petróleo A, em elevadas diluições a precipitação dos asfaltenos ocorre numa faixa mais estreita de parâmetro de solubilidade do meio solvente que dispersa os asfaltenos enquanto que, em baixas diluições a precipitação dos asfaltenos ocorre numa faixa mais larga de parâmetro de solubilidade decorrente da menor influência das variáveis do petróleo sobre as condições de estabilidade dos asfaltenos no sistema como todo em soluções mais diluídas.

5.7.4.2 Avaliação da influência do parâmetro de solubilidade de Hansen sobre os sistemas constituídos de asfaltenos dispersos no Petróleo B diluído com solvente-modelo

Bem como para o Petróleo A, a avaliação da influência do parâmetro de solubilidade de Hansen sobre a estabilidade dos asfaltenos dispersos em solvente-modelo foi realizada. Foram preparados solventes-modelo, com o mesmo valor de δ de Hildebrand, mas que apresentam valores diferentes das componentes de parâmetro de solubilidade de Hansen. Os sistemas solventes são misturas de DTC(10/65/25) com dioxana na proporção 58:42% e mistura de etanol/tolueno/ciclohexano na proporção ETC(910/74/16) com parâmetro de solubilidade de $18,81\text{MPa}^{1/2}$. Neste caso, é possível comparar o comportamento de fases em misturas de solventes diferentes. A Tabela 37 apresenta os resultados de IP obtidos para o petróleo B diluído com os referidos solventes-modelo.

Tabela 37: Valores de início de precipitação dos asfaltenos diluídos nos diferentes solventes-modelo, determinados por NIR e respectivos parâmetros de solubilidade de Hildebrand e Hansen

| solvente | $\delta/\text{MPa}^{1/2}$ | | | | IP (mL hep/g óleo) Erro= $\pm 0,2$ | |
|----------------------|---------------------------|------------|------------|------------|------------------------------------|----------|
| | δ_T | δ_d | δ_p | δ_H | Infravermelho Próximo (NIR) | |
| | | | | | IP (1:1) | IP (1:5) |
| ETC(10 74 16) | 17,93 | 17,59 | 1,92 | 3,42 | 3,66 | 3,63 |
| DTCDi(58 42%) | | 18,10 | 1,28 | 3,80 | 3,68 | 3,76 |

Avaliando os sistemas com solventes-modelo de mesmo parâmetro de solubilidade, em uma mesma diluição, nota-se que os valores de início de precipitação são semelhantes levando-se em consideração o erro da medida. Esse resultado indica

que, para esse petróleo estudado, a força das componentes do parâmetro de solubilidade não influencia no valor de IP dos asfaltenos. Entretanto, verifica-se que o sistema com componentes de maior caráter polar, ETC, requer uma menor quantidade de floculante para iniciar a precipitação dos asfaltenos no meio, principalmente em sistemas mais diluídos (1:5), sistema em que a influência das componentes do solvente é maior que as componentes do petróleo. Esse resultado concorda com aqueles obtidos para o petróleo A confirmando as conjecturas da influência das forças que regem o parâmetro de solubilidade sobre a precipitação dos asfaltenos e que o parâmetro de solubilidade de Hildebrand somente não é suficiente para estabelecer o comportamento de fases dos asfaltenos em solvente-modelo

Os valores de parâmetro de solubilidade do meio que dispersa os asfaltenos para estes sistemas também foram calculados (Tabela 35 e 36) e, observa-se que a precipitação dos asfaltenos, dispersos em solvente-modelo com mesmo parâmetro de solubilidade, ocorreu no meio de dispersão com mesmo parâmetro de solubilidade, com média igual a $16,30 \text{ MPa}^{1/2}$ independente da diluição, concordando com os resultados obtido nas análises com o petróleo A.

5.7.4.3 Determinação do início de precipitação dos asfaltenos extraídos do petróleo B em sistemas diluídos com os solventes-modelo (ONSET) por NIR

Diferentemente das análises realizadas com o petróleo A, os estudos da precipitação dos asfaltenos extraídos do petróleo B em solvente foram realizados apenas nos solventes-modelo cujo início de precipitação dos asfaltenos no meio petróleo foi semelhante ao início de precipitação destes asfaltenos no petróleo puro. Determinou-se, portanto, o início de precipitação dos asfaltenos do petróleo B diluídos no solvente-modelo DTCDi(54 46%) e DTCDi(58 42%) de acordo com a metodologia adotada para determinação dos *onsets* dos asfaltenos do petróleo A (seção 5.5.5), no entanto, para o estudo dos asfaltenos do petróleo A as análises foram realizadas em sistemas em que os asfaltenos são solubilizados no solvente-modelo na mesma proporção que está no petróleo. Diferentemente destas análises, visto que o petróleo B apresenta uma concentração de asfaltenos relativamente elevada (7,3%*m/m*), para o estudo dos asfaltenos do petróleo B em solução foram

produzidos sistemas-modelo cuja concentração dos asfaltenos foi reduzida à 0,031g/mL de solvente-modelo. A fim de avaliar a acurácia dos resultados deste procedimento realizou-se análises preliminares para a determinação do início de precipitação dos asfaltenos do Petróleo B no solvente-modelo DTCDi(58 42) usando 0,073g de asfalto, concentração dos asfaltenos no petróleo B, e 0,031g de asfalto, concentração sugerida, diluídos em 6mL de solvente-modelo tanto para os asfaltenos do tipo C5I quanto C7I. Os gráficos referentes a estas análises são mostrados na Figura 37.

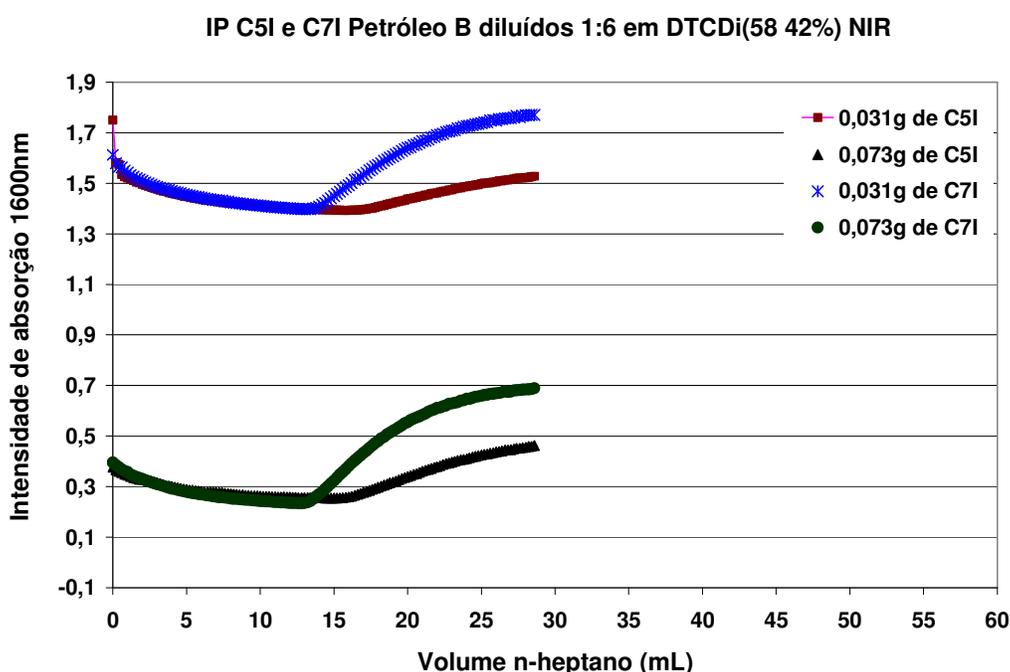


Figura 37 - Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano em sistemas contendo asfaltenos C5I e C7I diluídos em soluções-modelo

A partir das curvas da Figura 37 determinou-se o ponto mínimo de intensidade de absorção no valor de 16,0mL e 15,2mL de heptano para os asfaltenos C5I, nas concentrações de 0,031 e 0,073, respectivamente e mínimo no valor de 13mL e 12,8mL de heptano para os asfaltenos C7I, nas concentrações de 0,031 e 0,073, respectivamente e, a partir desses valores de mínimo determinaram-se os valores de *onset* para os sistemas contendo asfaltenos C5I e C7I do petróleo B, conforme Tabela 38.

Tabela 38: Valores de início de precipitação dos asfaltenos dispersos nos diferentes sistemas-modelo corrigidos pela densidade de cada solvente, determinados para o petróleo B por NIR

| Diluição/asfalteno | | solvente | Volume da solvente-modelo (mL) | Densidade da solvente-modelo | Massa da solvente-modelo (g) | Massa da fase orgânica (g) | Volume de n-heptano (mL) | Massa de n-heptano (g) | IP (mL hep/gforg) Erro=±0,2 |
|--------------------|-----|----------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------------|
| 0,031 | C5I | DTCDi(58 42%) | 6 | 0,92 | 5,52 | 5,52 | 16,00 | 10,8800 | 2,90 |
| | C7I | DTCDi(58 42%) | 6 | 0,92 | 5,52 | 5,52 | 13,00 | 8,8400 | 2,36 |
| 0,073 | C5I | DTCDi(58 42%) | 6 | 0,92 | 5,52 | 5,52 | 15,20 | 10,3360 | 2,75 |
| | C7I | DTCDi(58 42%) | 6 | 0,92 | 5,52 | | 12,80 | 8,7040 | 2,32 |

Nota-se que os valores de início de precipitação, mostrados na Tabela 38, são semelhantes. Esse resultado indica que o início de precipitação dos asfaltenos independe da concentração destes no meio. Pode-se então concluir que esta metodologia viabiliza os estudos sobre a precipitação dos asfaltenos do petróleo B minimizando os custos da pesquisa com solventes e flocculantes e, principalmente, amostra deste petróleo.

5.7.4.4 Avaliação da influência do parâmetro de solubilidade de Hansen em sistemas constituídos de asfaltenos do petróleo B dispersos no solvente-modelo

Da mesma forma que nas análises com o Petróleo A, para avaliar o desempenho do solvente-modelo, selecionado nesta Tese, como solvente-modelo representativo do meio petróleo dispersante dos asfaltenos do petróleo B, DTCDi(58 42), fizeram-se estudos com os asfaltenos extraídos do petróleo B e solubilizados neste solvente (Figura 38). Para tanto, sistemas com 0,031g de asfalto dissolvidos em 6mL do solvente-modelo foram preparados para esse estudo.

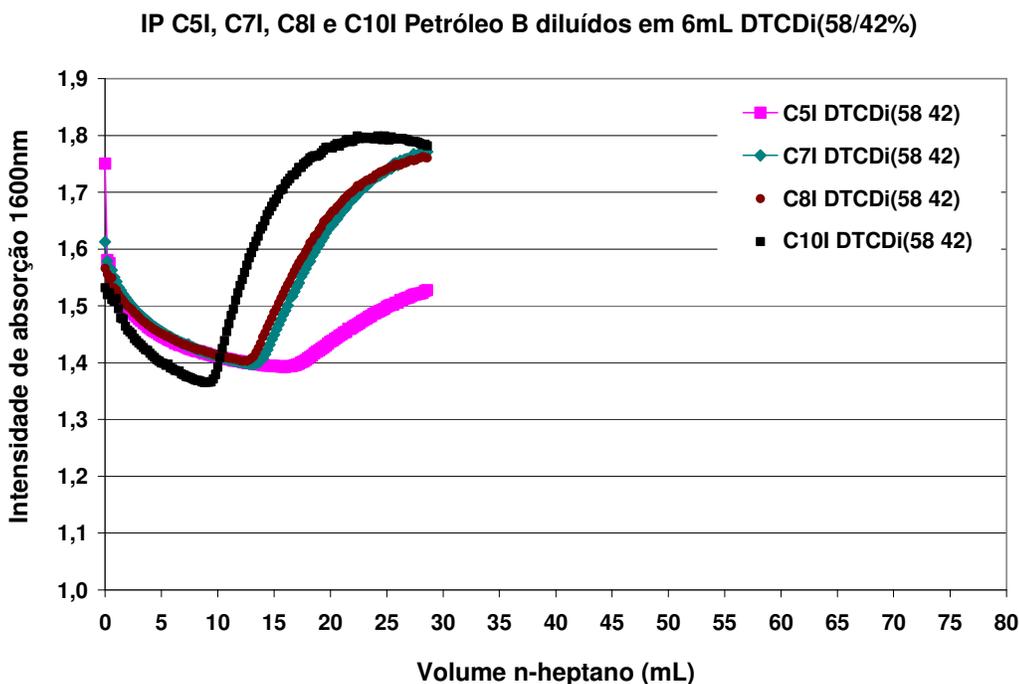


Figura 38 - Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano em sistemas contendo asfaltenos em DTCDi(58 42%)

Foi avaliada, também, a estabilidade dos asfaltenos do Petróleo B no solvente-modelo de DTCDi(54 46) que também apresenta o início de precipitação próximo aquele do petróleo puro (IP puro = 3,8mL/g de fase orgânica) (Figura 39).

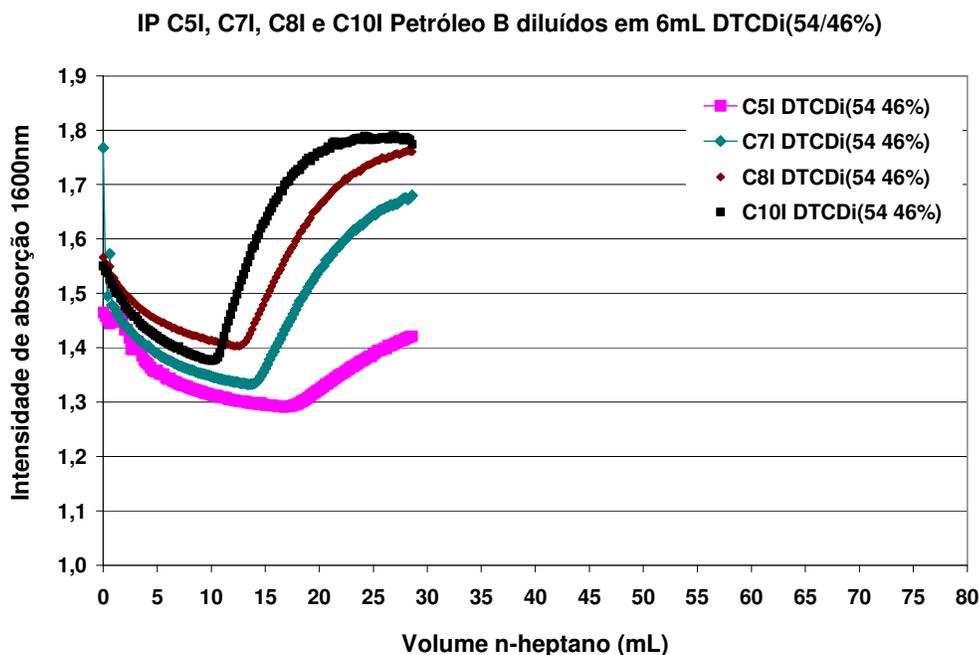


Figura 39 - Curvas de intensidade de absorção versus volume de n-heptano em sistemas contendo asfaltenos em DTCDi(54 46%)

A partir das curvas das Figuras 38 e 39, determinou-se o ponto mínimo de intensidade de absorção nas curvas das Figuras 37 e 38 no ponto de 16,0; 13,0; 12,2 e 9,3mL de heptano nos sistemas constituídos com os asfaltenos C5I; C7I; C8I e C10I, respectivamente, diluídos em DTCDi(58 42%) e 16,8; 13,4; 12,9 e 10,1mL de heptano nos sistemas constituídos com os asfaltenos com os asfaltenos C5I; C7I; C8I e C10I diluídos em DTCDi(54 46%), respectivamente. Esses valores de volume dividido pela massa de fase oleosa adicionada correspondem aos valores de início de precipitação e são mostrados na Tabela 39.

A estabilidade dos asfaltenos dissolvidos em solvente-modelo é influenciada pelo meio em que estas frações estão dispersas e apresentam valores de *onset* maior quanto maior é o parâmetro de solubilidade do solvente utilizado para diluição, concordando com os resultados obtidos com as análises do petróleo A.

Tabela 39: Valores de *onset* para asfaltenos C5I e C7I diluídos nos diferentes sistemas solventes, determinados por NIR e respectivos parâmetros de solubilidade de Hildebrand e Hansen dos sistemas-solventes

| Solvente | $\delta/\text{Mpa}^{1/2}$ | | | | IP e <i>onset</i> (mL hep/g óleo) Erro= $\pm 0,2$ | | | | | | |
|----------------------|---------------------------|------------|------------|------------|---|--------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| | δ_T | δ_d | δ_p | δ_H | Infravermelho Próximo (NIR) | | | | | | |
| | | | | | IP puro | IP 1:5 | <i>Onset</i> C5I | <i>Onset</i> C6I | <i>Onset</i> C7I | <i>Onset</i> C8I | <i>Onset</i> C10I |
| DTCDi(54 46%) | 18,92 | 18,17 | 1,31 | 4,1 | 3,8 | 3,89 | 3,04 | - | 2,43 | 2,25 | 1,83 |
| DTCDi(58 42%) | 18,81 | 18,10 | 1,28 | 3,8 | - | 3,76 | 2,90 | - | 2,36 | 2,21 | 1,68 |
| DTCDi(58 42%) | 18,81 | 18,10 | 1,28 | 3,8 | - | - | - | - | 2,04* | -- | - |

*início de precipitação determinado em mistura de asfalto C5I, C7I, C8I e C10I.

(-)=Ensaio não realizado

Como já relatado na descrição dos resultados do petróleo A, teoricamente, é esperado que, ao extrair os asfaltenos do petróleo e dissolvê-los em um solvente-modelo, que apresente características e/ou composição semelhante ao petróleo que deu origem aos asfaltenos, o início de precipitação da fração de asfaltenos extraídos seja igual ao início de precipitação destes no sistema contendo petróleo.

Comparando-se o início de precipitação dos asfaltenos no petróleo B com aqueles nos quais estão dissolvidos apenas em solvente-modelo, observa-se que, em geral, que a precipitação dos asfaltenos ocorre com um volume menor de floculante quando os asfaltenos estão dissolvidos apenas no solvente-modelo independente do solvente-modelo e tipo de asfalto utilizados.

Da mesma forma que já explicado, esse fato é devido à ausência de componentes que são representativos de interação que existem no petróleo. Nota-se ainda, que os valores de *onset* determinados aumentam com o aumento do caráter polar das frações. Ou seja, quanto maior é a cadeia do floculante utilizado para separar o asfaltenos do petróleo (pentano, heptano, etc.) maior é a polaridade dessas frações (NALWAYA, *et al.*, 1999) e, conseqüentemente, maior é a quantidade de n-heptano necessária para retirar os asfaltenos de solução quando dissolvidos em solvente-modelo. Concordantemente com os resultados do petróleo A (seção 5.5.5).

A partir dos valores de início de precipitação dos asfaltenos C5I; C7I; C8I e C10I dispersos nos solventes-modelo e empregando-se Equação 5 referida nos cálculos descritos nas seções anteriores, fez-se os cálculos dos valores de parâmetro de solubilidade do meio que dispersa os asfaltenos do Petróleo B (Tabela 40).

Tabela 40: Valores de fração volumétrica e parâmetro de solubilidade da mistura no ponto de *início de precipitação* dos asfaltenos C5I, C6I, C7I e C10I extraídos do petróleo B e diluídos nos diferentes sistemas solventes, determinados por NIR

| proporção | solvente | vol solvente (mL) | Densidade da sol-mod (g/mL) | Massa da sol-mod (g) | ϕ solv no IP | δ sol (MPa ^{1/2}) | vol hep (mL) | Massa do hep (g) | Vol hep no IP (mL/gforg) | ϕ hep no IP | δ hep (Mpa ^{1/2}) | δ meio no IP (MPa ^{1/2}) |
|------------------|----------------------|-------------------|-----------------------------|----------------------|-------------------|------------------------------------|--------------|------------------|--------------------------|------------------|------------------------------------|---|
| C5I | DTCDi(54 46%) | 6 | 0,92 | 5,52 | 0,33 | 18,92 | 16,80 | 11,4240 | 3,04 | 0,67 | 15,3 | 16,48 |
| NIR 1:5 | DTCDi(58 42%) | 6 | 0,92 | 5,52 | 0,34 | 18,81 | 16,00 | 10,8800 | 2,90 | 0,66 | 15,3 | 16,48 |
| C7I | DTCDi(54 46%) | 6 | 0,92 | 5,52 | 0,38 | 18,92 | 13,40 | 9,1120 | 2,43 | 0,62 | 15,3 | 16,67 |
| NIR 1:5 | DTCDi(58 42%) | 6 | 0,92 | 5,52 | 0,38 | 18,81 | 13,00 | 8,8400 | 2,36 | 0,62 | 15,3 | 16,65 |
| C8I | DTCDi(54 46%) | 6 | 0,92 | 5,52 | 0,40 | 18,92 | 12,40 | 8,4320 | 2,25 | 0,60 | 15,3 | 16,73 |
| NIR 1:5 | DTCDi(58 42%) | 6 | 0,92 | 5,52 | 0,40 | 18,81 | 12,20 | 8,2960 | 2,21 | 0,60 | 15,3 | 16,70 |
| C10I | DTCDi(54 46%) | 6 | 0,92 | 5,52 | 0,45 | 18,92 | 10,10 | 6,8680 | 1,83 | 0,55 | 15,3 | 16,91 |
| NIR 1:5 | DTCDi(58 42%) | 6 | 0,92 | 5,52 | 0,47 | 18,81 | 9,30 | 6,3240 | 1,68 | 0,53 | 15,3 | 16,94 |
| Mis de asfalteno | | | | | | | | | | | | |
| 25/25/25/25% | DTCDi 58 42% | 5 | 0,92 | 4,60 | 0,42 | 18,81 | 9,40 | 6,3920 | 2,04 | 0,58 | 15,3 | 16,77 |

Semelhantemente aos resultados obtidos para o petróleo A, nota-se que os valores de parâmetro de solubilidade do meio no ponto de precipitação dos asfaltenos aumentam com o aumento da cadeia do floculante utilizado para precipitar os asfaltenos que, como relatado na seção de discussão dos resultados do petróleo A, é devido ao maior caráter polar das frações extraídas com floculantes que apresenta maior quantidade de carbono na cadeia.

Comparando-se os valores de início de precipitação e de parâmetro de solubilidade do meio solvente que dispersa os asfaltenos quando estes estão dentro do petróleo (Tabela 36) com aqueles no qual estão solubilizados apenas em solvente-modelo (Tabela 40) verifica-se que um maior valor de parâmetro de solubilidade no ponto de precipitação do meio solvente que dispersa os asfaltenos extraídos do petróleo, independente da fração asfáltica avaliada, como nas análises do petróleo A. Esse resultado confirma a proposição que o comportamento agregativo dos asfaltenos está diretamente relacionado com a composição e/ou características do meio no qual está inserido. Neste caso, os asfaltenos estão mais bem dispersos no petróleo que no solvente-modelo e por isso requerem maior quantidade de floculante para precipitá-los.

5.7.5 Determinação de início de precipitação dos asfaltenos em solvente-modelo como uma simulação do Petróleo B por NIR

Para uma melhor compreensão do comportamento das frações asfálticas do Petróleo B e para avaliar o desempenho do solvente-modelo que melhor representa o meio dispersante dos asfaltenos do petróleo B, determinou-se o início de precipitação dos asfaltenos nos solventes-modelo como uma simulação de petróleo (petróleo-simulação) com o DTCDi(58 42%).

Os sistemas-modelo foram produzidos diluindo-se 0,031g de asfaltenos dos asfaltenos do tipo C5I e C7I em 1mL de solvente e, novamente para verificar a veracidade dos resultados fez-se análises com os asfaltenos C5I e C7I utilizando 0,073g de asfaltenos, concentração real de asfalto no petróleo B, diluídos em 1mL de solvente modelo. A fim de avaliar sistemas-modelo contendo os vários tipos de asfaltenos extraídos do petróleo algumas análises foram, também, realizadas com

uma mistura dos asfaltenos C5I, C7I, C8I e C10I na proporção de 25%. As curvas de intensidade de absorção *versus* o volume de n-heptano utilizado nas análises são mostradas no gráfico da Figura 40.

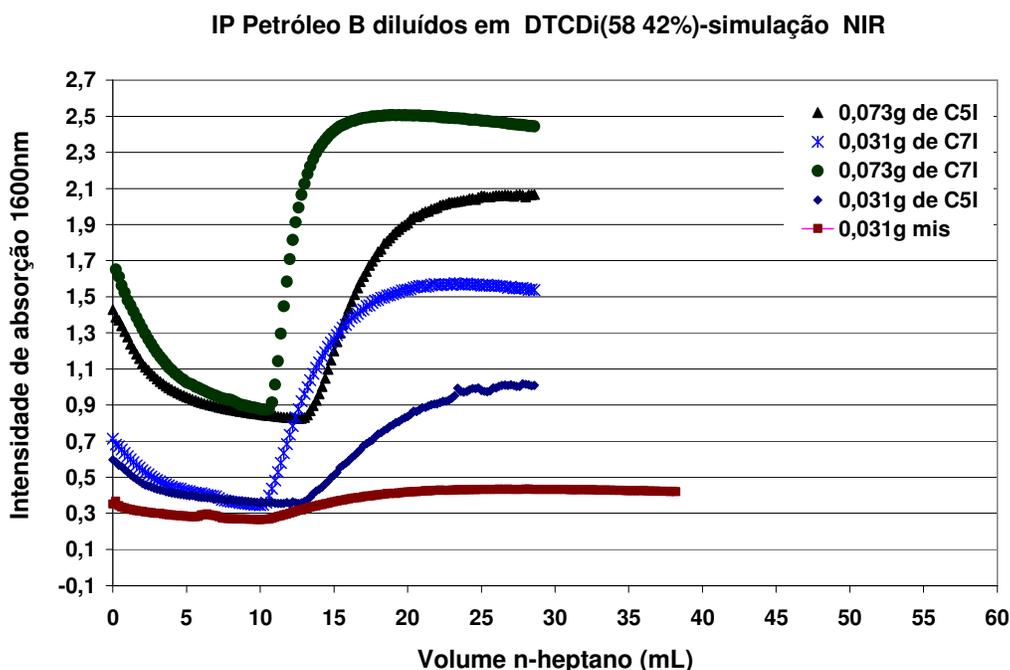


Figura 40 - Curvas de intensidade de absorção *versus* volume de n-heptano diluídos nos sistemas contendo asfaltenos C5I diluídos em solvente-modelo

As curvas da Figura 40 correspondente aos sistemas contendo asfaltenos diluídos em DTCDi(58 42%), apresentam o valor de intensidade de absorção mínima no ponto 12,6; 12,8; 10,0; 10,2 e 10,2mL de heptano para os sistemas contendo 0,031g e 0,073g de asfaltenos C5I; 0,031g e 0,073g de asfaltenos C7I e 0,031g da mistura dos asfaltenos C5I, C7I, C8I e C10I, respectivamente.

A razão entre os valores de mínimo em todas as curvas e a massa do solvente-modelo utilizado corresponde ao valor de início de precipitação dessas frações. A Tabela 41 apresenta os valores início de precipitação dos asfaltenos C5I e C7I nos diferentes sistemas solventes, e respectivos parâmetros de solubilidade de Hildebrand e Hansen dos solventes-modelo empregado nessa análise.

Tabela 41: Valores de *onset* para asfaltos C5I e C7I em diferentes sistemas solventes, determinados por NIR e parâmetros de solubilidade de Hildebrand e Hansen dos sistemas-solventes

| Solvente | $\delta/\text{Mpa}^{1/2}$ | | | | IP e <i>onset</i> (mL hep/g óleo) Erro= $\pm 0,2$ | | | | | | | | | | | |
|---------------|---------------------------|------------|------------|------------|---|--------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|----------------------------|--------|----------------------------|--------|------|
| | δ_T | δ_d | δ_p | δ_H | Infravermelho Próximo (NIR) | | | | | | | | | | | |
| | | | | | IP puro | IP 1:5 | <i>Onset</i> C5I | <i>Onset</i> C6I | <i>Onset</i> C7I | <i>Onset</i> C8I | <i>Onset</i> C10I | <i>Onset</i> C5I simulação | | <i>Onset</i> C7I simulação | | |
| | | | | | | | | | | | | 0,031g | 0,073g | 0,031g | 0,073g | |
| DTCDi(54 46%) | 18,92 | 18,17 | 1,31 | 4,1 | 3,8 | 3,89 | 3,04 | | | 2,43 | 2,25 | 1,83 | | | | |
| DTCDi(58 42%) | 18,81 | 18,10 | 1,28 | 3,8 | | 3,76 | 2,90 | | | 2,36 | 2,21 | 1,68 | 2,74 | 2,78 | 2,17 | 2,22 |
| DTCDi(58 42%) | 18,81 | 18,10 | 1,28 | 3,8 | | | | | | 2,04* | | | 2,22** | | | |

*início de precipitação determinado em mistura de asfalto C5I, C7I, C8I e C10I na proporção de 0,031g/6mL.

**início de precipitação determinado em mistura de asfalto C5I, C7I, C8I e C10I na proporção de 0,031g/1mL.

Determinaram-se os valores de 2,74, 2,78, 2,17 e 2,22mL de heptano/g de fase oleosa para os asfaltenos C5I e C7I na concentração de 0,031 e 0,073g de asfaltenos, respectivamente, e, assim como nos resultados obtidos com a determinação do início de precipitação dos asfaltenos na diluição de diluição de 0,031g e 0,073g em 6mL de solvente-modelo, verifica-se que há concordância nos valores de início de precipitação desses asfaltenos no sistema petróleo-simulação confirmando a veracidade dos estudos utilizando uma menor quantidade de asfaltenos.

Nota-se, contudo, que os valores de início de precipitação das frações asfálticas nos sistemas petróleo-simulação comportam-se semelhantemente aos sistemas de asfaltenos diluídos nos mesmos solventes, isto é, todos os sistemas apresentam o valor de *onset* dos asfaltenos C5I sempre maior que dos asfaltenos C7I, concordantemente com resultados apresentados nas discussões anteriores, tanto para o petróleo A quanto para o petróleo B, e, diferentemente dos resultados obtidos no petróleo A, os valores de início de precipitação do sistema petróleo-simulação são semelhantes àqueles determinados para os sistemas em que os asfaltenos estão mais diluídos na solvente-modelo. Esse resultado ratifica a conjectura de que a estabilidade dos asfaltenos depende principalmente do meio de dispersão dessas frações.

A partir dos valores de início de precipitação determinados para os sistemas petróleo-simulação (Tabela 41), calculou-se o parâmetro de solubilidade do meio que dispersa os asfaltenos no ponto de precipitação aplicando-se novamente a equação de mistura (Equação 5) (Tabela 42).

Tabela 42: Valores de fração volumétrica e parâmetro de solubilidade da mistura no ponto de *início de precipitação* dos asfaltenos nos sistemas contendo asfaltenos diluídos em solventes-modelo como simulação de petróleo, determinados por NIR

| Proporção/asfalto | | solvente | vol solvente (mL) | Densidade da sol-mod (g/mL) | Massa da sol-mod (g) | ϕ solv no IP | δ sol (MPa ^{1/2}) | vol hep (mL) | Massa do hep (g) | Vol hep no IP (mL/gforg) | ϕ hep no IP | δ hep (Mpa ^{1/2}) | δ meio no IP (MPa ^{1/2}) |
|-------------------|--------------------------|---------------|-------------------|-----------------------------|----------------------|-------------------|------------------------------------|--------------|------------------|--------------------------|------------------|------------------------------------|---|
| 0,031 | C5I | DTCDi 58 42% | 5 | 0,92 | 4,60 | 0,35 | 18,81 | 12,60 | 8,5680 | 2,74 | 0,65 | 15,3 | 16,53 |
| 0,073 | | DTCDi 58 42% | 5 | 0,92 | 4,60 | 0,35 | 18,81 | 12,80 | 8,7040 | 2,78 | 0,65 | 15,3 | 16,51 |
| 0,031 | C7I | DTCDi 58 42% | 5 | 0,92 | 4,60 | 0,40 | 18,81 | 10,00 | 6,8000 | 2,17 | 0,60 | 15,3 | 16,72 |
| 0,073 | | DTCDi 58 42% | 5 | 0,92 | 4,60 | 0,40 | 18,81 | 10,20 | 6,9360 | 2,22 | 0,60 | 15,3 | 16,70 |
| 0,031 | mistura C5+C7+C8+C10 25% | DTCDi(58 42%) | 5 | 0,92 | 4,60 | 0,40 | 18,81 | 10,20 | 6,9360 | 2,22 | 0,60 | 15,3 | 16,70 |

Concordando com resultados das análises anteriores, com os dados da Tabela 42, verifica-se a similaridade dos valores de parâmetro de solubilidade que precipita os asfaltenos que apresentam valor médio igual a $16,63 \text{ MPa}^{1/2}$ com desvio máximo igual a $0,1 \text{ MPa}^{1/2}$. Comparando-se os valores de parâmetro de solubilidade do meio que dispersa os asfaltenos nos sistemas petróleo-asfaleno-solvente (Tabela 35); asfaleno-solvente (Tabela 39) e petróleo-simulação (Tabela 41) nota-se que os sistemas contendo asfaltenos extraídos do petróleo apresentam parâmetros semelhantes porém, o parâmetro do meio petróleo-simulação é maior que dos sistemas diluídos que, por sua vez, são maiores que nos sistemas contendo petróleo. Notou-se, também, que o início de precipitação dos asfaltenos em solvente-modelo é menor que o início de precipitação dessas frações no petróleo puro. Esses resultados concordam com os resultados do petróleo A.

Assim como no petróleo A, a substituição do meio petróleo dispersante de asfaltenos pelo solvente-modelo representativo deste petróleo, petróleo-simulação, não produziu o início de precipitação semelhante ao início de precipitação do petróleo puro. Contudo, os resultados dos sistemas petróleo-simulação e asfaleno diluído na solvente-modelo são comparativos.

Como esperado, a extração dos asfaltenos do petróleo B diluídos na solvente-modelo representativa do petróleo estudado, neste caso o DTCDi(58 42%), apresenta um início de precipitação comparável nas duas diluições analisadas, $0,031\text{g}/1\text{mL}$ de solvente e $0,073\text{g}/1\text{mL}$ de solvente. Ainda, nota-se que o valor de início de precipitação nos sistemas contendo misturas de asfaltenos C5I, C7I, C8I, e C10I a 25%, $2,22\text{mL}/\text{g}$ de fase oleosa, é semelhante ao sistema constituído de asfaleno C7I diluído no mesmo solvente-modelo. Esse resultado ratifica comportamento distinto das frações asfálticas em relação ao tipo e concentração de cada fração em cada sistema confirmando, contudo a conjectura de que os asfaltenos não devem ser estudados isoladamente.

5.7.6 Avaliação da estabilidade de frações asfálticas extraídas do Petróleo B empregando-se floculantes com diferente número de carbono na cadeia

Para validar a proposição levantada com os resultados anteriores, fez-se a avaliação da contribuição da menor fração asfaltenica presente no petróleo bem como realizado para o petróleo A. Construiu-se, para tanto, o gráfico de nº de carbono da cadeia do floculante *versus* o início de precipitação dos asfaltenos em sistemas contendo asfaltenos C5I, C7I, C8I e C10I diluídos em DTCDi(58 42%) e DTCDi(54 46%) representados nas Figuras 41 e 42, respectivamente.

Nota-se, com a extrapolação dos valores de IP para um número de carbono da cadeia do floculante igual a zero ou 1, que o início de precipitação seria aproximadamente igual ao valor de IP do petróleo puro (3,8mL de heptano/g de fase orgânica) Para o Petróleo A, foi encontrado esse valor em aproximadamente zero, o que pode ser considerada uma boa concordância, levando-se em conta erros de análise e aproximações gráficas.

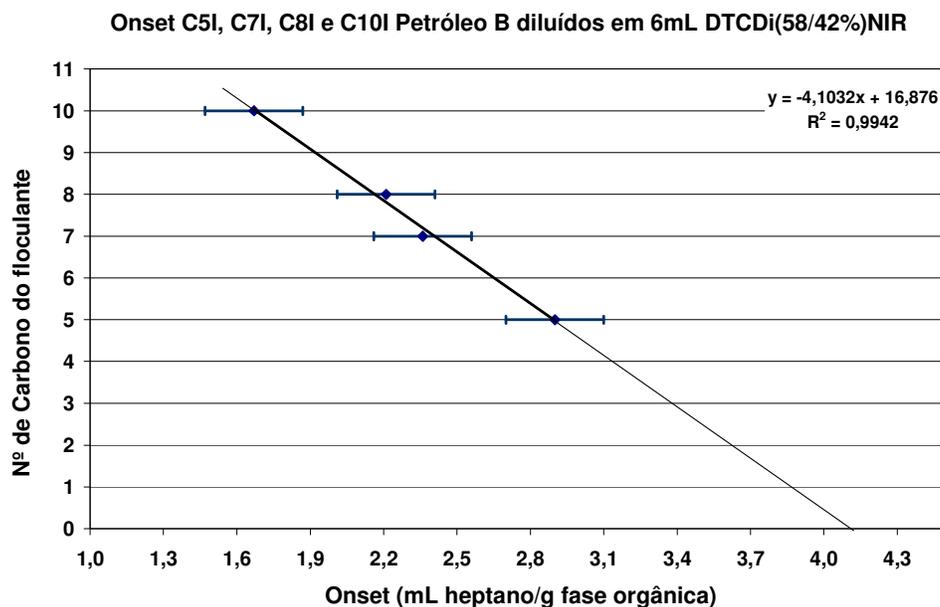


Figura 41 - Curvas de nº de carbono da cadeia do floculante *versus* início de precipitação dos asfaltenos em sistemas contendo asfaltenos C5I, C7I, C8I e C10 dispersos em DTCDi(58 42%)

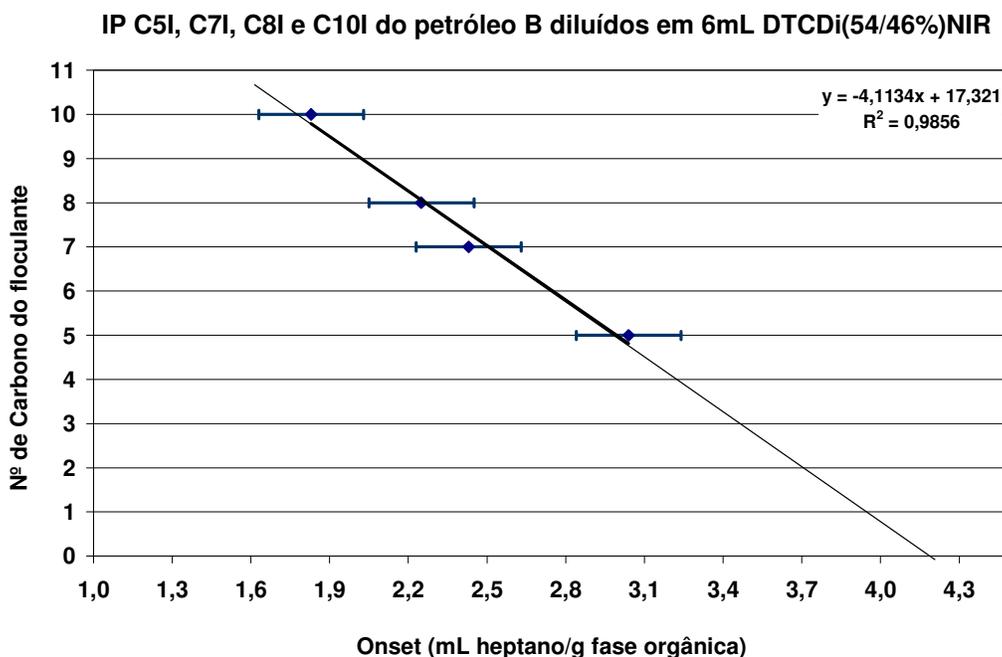


Figura 42 - Curvas de nº de carbono da cadeia do flocculante versus início de precipitação dos asfaltenos em sistemas contendo asfaltenos C5I, C7I, C8I e C10I dispersos em DTCDi(54 46%)

Esse resultado confirma a conjectura de que para aplicação de sistemas-modelo na avaliação do início de precipitação de frações asfálticas deve ser avaliado previamente qual solvente é mais adequado e/ou representativo para o petróleo estudado e esta metodologia de determinação é relativamente simples realizando-se algumas análises com o petróleo diluído e aplicando-se a Equação 5

Na primeira etapa desta Tese estudou-se o parâmetro de solubilidade do meio em que os asfaltenos estão dispersos no petróleo e nos solventes-modelo bem como, suas implicações na estabilidade destas frações que foi avaliada por medidas do ponto de precipitação, o qual se demonstrou peculiar a cada sistema em que as frações foram dispersas.

Com esse estudo foi possível desenvolver, por exemplo, uma metodologia para determinação do solvente-modelo que reproduziu o comportamento de fases dos asfaltenos no petróleo e uma metodologia, relativamente simples, para determinar o parâmetro de solubilidade do meio que precipita os asfaltenos em

petróleos pesados que, comumente seria difícil devido aos fatores peculiares a cada petróleo como, por exemplo, a elevada viscosidade do óleo e presença de partículas em suspensão, no caso do Petróleo B estudado nesta Tese.

Outro fator relevante, com relação à estabilidade das frações asfálticas, é o conhecimento sobre o parâmetro de solubilidade real da própria fração asfáltica que validaria a aplicabilidade dos modelos matemáticos desenvolvidos com o objetivo de prever a formação de precipitados de asfaltenos nas etapas de produção do petróleo

A determinação por método absoluto do parâmetro de solubilidade para macromoléculas asfálticas não é possível uma vez que a vaporização dessas moléculas é dificultada devida à sua elevada massa molar (CALEMMA, 1995). Tais valores são obtidos por referência aos valores estabelecidos para os solventes capazes de melhor solubilizar esse tipo de molécula. A avaliação da solubilidade em solventes de diferentes parâmetros de solubilidade é uma forma bastante simples e capaz de determinar o parâmetro de solubilidade de macromoléculas uma vez que estas são dissolvidas em solventes de mesmo parâmetro.

5.8 DETERMINAÇÃO DO PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE DO PETRÓLEO A E ASFALTENOS POR MEIO DA DISSOLUÇÃO EM SOLVENTES-MODELO

Para determinação do parâmetro de solubilidade dos asfaltenos dos petróleos estudados nesta Tese, A e B, fez-se teste de solubilidade do Petróleo A e dos asfaltenos extraídos deste petróleo e extraídos do Petróleo B em diferentes solventes com distintos valores de parâmetro de solubilidade (δ). O valor do parâmetro de solubilidade dos asfaltenos será da mesma magnitude do valor do solvente que apresentar uma maior interação com o solvente.

A interação foi medida em sistemas constituídos de petróleo e/ou asfalto dispersas em solventes-modelo por meio de medidas espectroscópicas e microcalorimétricas realizadas nas soluções.

5.8.1 Avaliação da solubilidade do Petróleo A e asfaltenos por meio do agitador termostático do tipo Shaker e espectroscopia no UV-Vis

Nas análises espectroscópicas a interação foi medida com base no princípio de quanto maior for a solubilidade das frações no solvente-modelo maior será a opacidade do meio, característica conferida pela coloração escura das frações asfálticas (INSTITUTE OF PETROLEUM, 1989), maior é a capacidade de absorção da solução então, o solvente que apresentar maior interação com os asfaltenos e/ou petróleo é aquele cujo valor de intensidade de absorção é maior.

5.8.1.1 Avaliação do tempo de agitação das amostras

Inicialmente foram feitas análises para otimizar o tempo de agitação no banho Shaker. No primeiro experimento, pesou-se 1g de petróleo (petróleo A) em cada um dos tubos de ensaio numerados de 1 a 5. No segundo experimento, pesou-se aproximadamente 0,031g de asfaltenos C5I em cada um de outro conjunto de outros tubos, também numerados de 1 a 5. Preparou-se uma mistura hexano/tolueno 50% e adicionou-se 7mL dessa solvente aos tubos contendo petróleo puro. Aos demais tubos, contendo apenas asfaltenos, foram adicionados 7mL de tolueno puro. Os tubos foram colocados no banho termostático sob agitação de 150cpm a 25°C o tipo shaker.

Os tubos foram retirados do agitador após 1, 2, 3, 4 e 24hs de agitação e contato dos solventes com a amostra e colocados na centrífuga por 30min a 150rpm para completa separação de fases. A solubilidade das amostras em cada solvente foi avaliada por medidas de intensidade de absorção determinadas por UV-vis a 850 nm. Os resultados da análise são mostrados no gráfico da Figura 43.

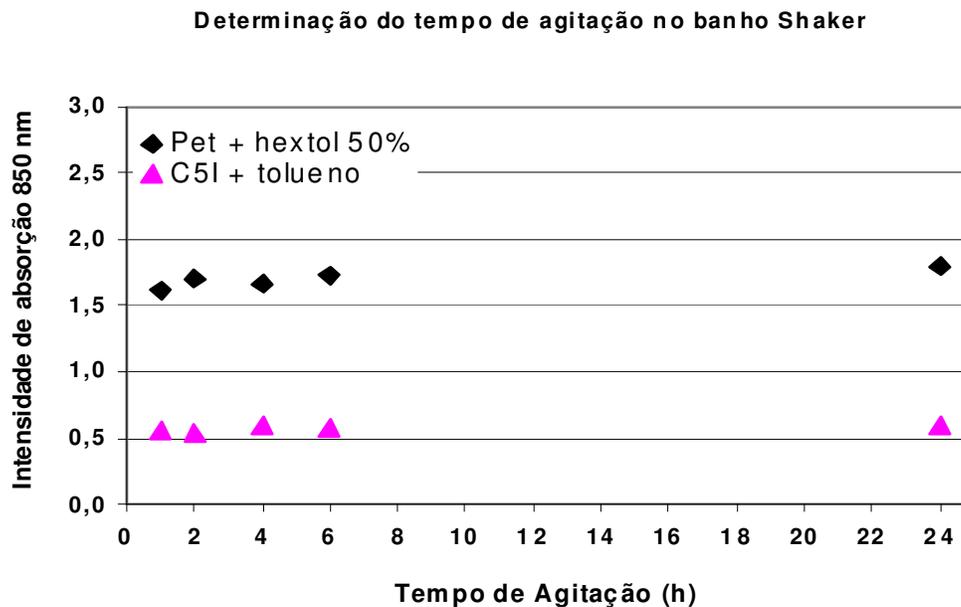


Figura 43 - Intensidade de absorção versus tempo de agitação de soluções de petróleo/hextol 50% e asfaltenos C5I dispersos em tolueno puro a 850 nm

Para as amostras contendo petróleo puro observa-se que houve um aumento do valor de intensidade de absorção ao decorrer do tempo. No entanto, essa variação foi de pequena magnitude e manteve-se relativamente constante entre 2 e 24 horas de contato do solvente com a amostra de petróleo.

Para a amostra contendo asfalto e tolueno, nota-se que a intensidade de absorção independe do tempo de contato da amostra com o solvente. Neste último caso, o tolueno é capaz de solubilizar os asfaltenos em pouco tempo de contato confirmando seu caráter solvente para estas frações. Esses resultados indicam que os experimentos poderão ser realizados com tempo de agitação e contato de 2h de forma que as análises podem ser conduzidas com agilidade sem prejudicar o resultado das medidas.

5.8.1.2 Determinação do parâmetro de solubilidade do Petróleo A e asfaltenos por banho Shaker e espectroscopia no UV-Vis

Para avaliação da solubilidade tanto do petróleo puro quanto dos asfaltenos foram preparadas misturas de solvente hexano/tolueno (hextol) e tolueno/etanol (tolunol) em diferentes proporções e, conseqüentemente, diferentes parâmetros de solubilidade (Tabela 43).

Os componentes de cada uma das duas misturas foram escolhidos em função do parâmetro de solubilidade e da miscibilidade com o tolueno, de modo a obter misturas com valores de parâmetro de solubilidade capazes de gerar uma curva de intensidade de absorção *versus* parâmetro de solubilidade do meio que apresentasse valores mínimos de intensidade de absorção em cada extremo da faixa de parâmetro de solubilidade.

As soluções apresentam uma variação de parâmetro de solubilidade máxima de $0,3 \text{ MPa}^{1/2}$ para mistura hextol e $0,4 \text{ MPa}^{1/2}$ para a mistura tolunol e, conseqüentemente pequena variação das componentes (δ_P , δ_D e δ_H) do parâmetro. Além das misturas foram também utilizados os solventes: dimetilformamida, 1-butanol e 1,2-propanodiol, cujos valores de δ são, respectivamente, $24,6 \text{ MPa}^{1/2}$; $28,7 \text{ MPa}^{1/2}$ e $30,7 \text{ MPa}^{1/2}$.

Os experimentos para avaliação da solubilidade do petróleo e asfaltenos foram realizados seguindo o procedimento descrito na seção 4.3.6.1, que, resumidamente, consistiram na diluição, com 5mL de cada solvente-modelo, de 1g de petróleo e 0,010g de asfaltenos C7I e C5I para determinação do parâmetro de solubilidade dos petróleo e asfaltenos, respectivamente. Após permanecer por 2hs sob agitação, em agitador termostático do tipo Shaker, fez-se a separação da fase precipitada e então, foram obtidos os valores de intensidade de absorção das soluções remanescentes. Por meio da técnica de UV-Vis. O resultado é mostrado no gráfico da Figura 44 que apresenta as curvas de intensidade de absorção *versus* o parâmetro do meio para todas as misturas e solventes puros apresentados na Tabela 43.

Tabela 43: Valores de fração volumétrica e parâmetro de solubilidade dos solventes componentes da mistura, parâmetro de solubilidade da mistura e variação de parâmetro de solubilidade entre as misturas

| Solvente-modelo | Ø solvente misturado ao tolueno (%) | δ solvente MPa ^{1/2} | Ø tolueno (%) | δ tolueno MPa ^{1/2} | δ da mistura de solventes MPa ^{1/2} | Varição do δ |
|-----------------|-------------------------------------|-------------------------------|---------------|------------------------------|--|--------------|
| Hexano/tolueno | 1,00 | 14,9 | 0,00 | 18,2 | 14,90 | |
| | 0,95 | | 0,05 | | 15,07 | 0,165 |
| | 0,90 | | 0,10 | | 15,23 | 0,165 |
| | 0,85 | | 0,15 | | 15,40 | 0,165 |
| | 0,80 | | 0,20 | | 15,56 | 0,165 |
| | 0,70 | | 0,30 | | 15,89 | 0,330 |
| | 0,60 | | 0,40 | | 16,22 | 0,330 |
| | 0,50 | | 0,50 | | 16,55 | 0,330 |
| | 0,47 | | 0,53 | | 16,65 | 0,099 |
| | 0,44 | | 0,56 | | 16,75 | 0,099 |
| | 0,41 | | 0,59 | | 16,85 | 0,099 |
| | 0,40 | | 0,60 | | 16,88 | 0,033 |
| | 0,38 | | 0,62 | | 16,95 | 0,066 |
| | 0,35 | | 0,65 | | 17,05 | 0,099 |
| | 0,32 | | 0,68 | | 17,14 | 0,099 |
| | 0,30 | | 0,70 | | 17,21 | 0,066 |
| | 0,29 | | 0,71 | | 17,24 | 0,033 |
| | 0,26 | | 0,74 | | 17,34 | 0,099 |
| | 0,23 | | 0,77 | | 17,44 | 0,099 |
| | 0,20 | | 0,80 | | 17,54 | 0,099 |
| | 0,17 | | 0,83 | | 17,64 | 0,099 |
| 0,15 | 0,85 | 17,71 | 0,066 | | | |
| 0,14 | 0,86 | 17,74 | 0,033 | | | |
| 0,11 | 0,89 | 17,84 | 0,099 | | | |
| 0,10 | 0,90 | 17,87 | 0,033 | | | |
| 0,08 | 0,92 | 17,94 | 0,066 | | | |
| 0,05 | 0,95 | 18,04 | 0,099 | | | |
| 0,00 | 1,00 | 18,20 | 0,165 | | | |
| etanol/tolueno | 0,02 | 26,2 | 0,98 | | 18,36 | 0,160 |
| | 0,07 | | 0,93 | 18,76 | 0,400 | |
| | 0,12 | | 0,88 | 19,16 | 0,400 | |
| | 0,17 | | 0,83 | 19,56 | 0,400 | |
| | 0,22 | | 0,78 | 19,96 | 0,400 | |
| | 0,27 | | 0,73 | 20,36 | 0,400 | |
| | 0,32 | | 0,68 | 20,76 | 0,400 | |
| | 0,37 | | 0,63 | 21,16 | 0,400 | |
| | 0,42 | | 0,58 | 21,56 | 0,400 | |
| | 0,47 | | 0,53 | 21,96 | 0,400 | |
| | 0,52 | | 0,48 | 22,36 | 0,400 | |
| | 0,57 | | 0,43 | 22,76 | 0,400 | |
| | 0,62 | | 0,38 | 23,16 | 0,400 | |
| | dimetilformamida | | 1,00 | 24,7 | | |
| 1-butanol | 1,00 | 28,7 | | | 28,7 | 4,500 |
| 1,2 propanodiol | 1,00 | 30,7 | | | 30,7 | 2,000 |

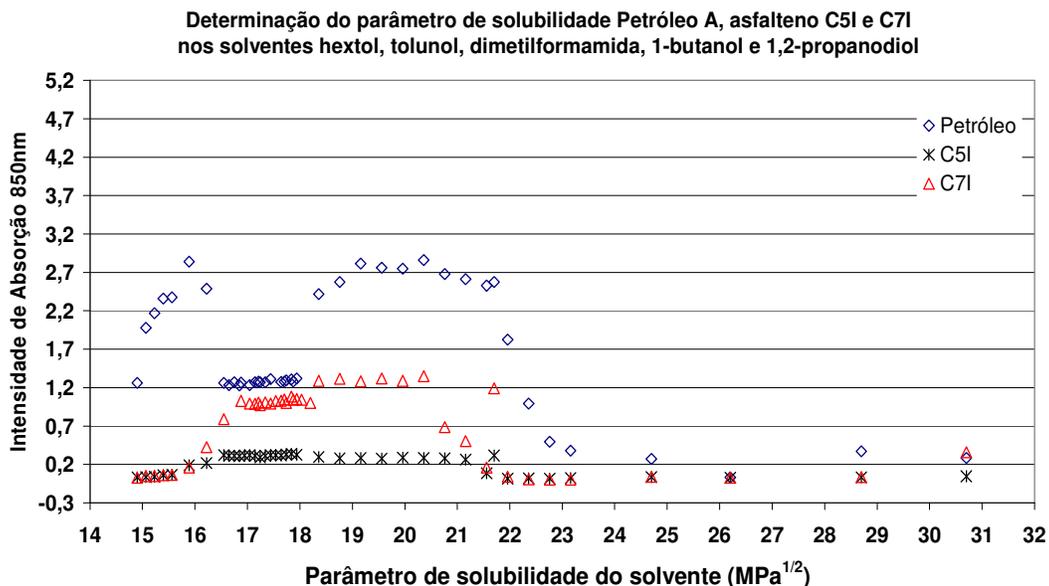


Figura 44 - Intensidade de absorção versus parâmetro de solubilidade do solvente adicionado ao petróleo, fração de asfaltos C5I e fração de asfaltos C7I, a 850 nm

Uma semelhança entre as curvas de intensidade de absorção determinadas para asfaltos e petróleo é observada. Como esperado, a intensidade de absorção dos sistemas contendo asfaltos e petróleo puro varia com o parâmetro de solubilidade do meio dispersante, com valores mínimos de intensidade nos valores extremos de δ .

Nota-se que para amostras dissolvidas em solventes com parâmetros de solubilidade menores que $16,2 \text{ MPa}^{1/2}$ e maiores que $21,56 \text{ MPa}^{1/2}$, as curvas para os asfaltos C5I e C7I apresentam os valores constantes de intensidade de absorção muito semelhantes entre si e muito próximos de 0,5, indicando a baixa solubilidade das frações asfálticas nos solventes que apresentam esses valores de parâmetro de solubilidade. Insolubilidade é observada em valores menores que $16 \text{ MPa}^{1/2}$ e maiores que $21 \text{ MPa}^{1/2}$. Entretanto, observa-se que a solubilidade dos asfaltos é maior e constante em solventes com parâmetros de solubilidade na faixa entre $16,88$ e $20,36 \text{ MPa}^{1/2}$ para os asfaltos C7I e na faixa entre $16,55 \text{ MPa}^{1/2}$ e $21,16 \text{ MPa}^{1/2}$ para os asfaltos C5I.

Diferentemente das curvas para as frações asfálticas, a curva de intensidade de absorção para as soluções contendo petróleo puro apresenta, inicialmente, um aumento de intensidade em solventes com parâmetro de $15,89 \text{ MPa}^{1/2}$, mantendo se praticamente constante, em intensidade de absorção em torno de 2,5, até $21,96 \text{ MPa}^{1/2}$, a partir do qual ocorre a queda de intensidade de absorção. A forma dispersa dos pontos na curva para o petróleo puro indica que a solubilidade é peculiar a cada parâmetro devido à complexidade de composição. O valor relativamente elevado de intensidade de absorção reflete a elevada solubilidade de alguns componentes do petróleo nessa faixa de parâmetro de solubilidade.

Os parâmetros de solubilidade das frações asfálticas e do petróleo são comparáveis aos parâmetros de solubilidade dos solventes nos quais essas amostras apresentam maior interação. Neste caso, a interação é avaliada pelo poder de solvatação do solvente para o petróleo e asfaltenos que é proporcional ao valor de intensidade de absorção do sistema contendo as frações asfálticas e o petróleo. O resultado obtido nos testes de solubilidade indica que o parâmetro de solubilidade dos asfaltenos C5I, asfaltenos C7I e petróleo estão na faixa entre 16,55 e 21,16; 16,88 e 21,16 e 15,89 a 21,56 $\text{MPa}^{1/2}$, respectivamente. A pequena variação dos parâmetros de solubilidade das misturas de solventes utilizadas (Tabela 43) permite uma maior acurácia nos resultados.

A partir das faixas de valores de parâmetro de solubilidade pode-se tomar um único valor para cada faixa como aquele que é o ponto médio. Assim, tem-se para os asfaltenos C5I $\delta = 18,85 \text{ MPa}^{1/2}$, para os asfaltenos C7I $\delta = 19,02 \text{ MPa}^{1/2}$ e para o petróleo A $\delta = 18,72 \text{ MPa}^{1/2}$. Estes resultados são muito coerentes uma vez que a fração asfáltica C7I apresenta maior caráter polar que a C5I, as quais, por sua vez, apresentam maior caráter polar que o petróleo. E, ainda, o parâmetro de solubilidade que causa a precipitação dos asfaltenos é em torno de $16 \text{ MPa}^{1/2}$, como observado anteriormente. Este valor está dentro do esperado para precipitação de sistema com $\delta \approx 19 \text{ MPa}^{1/2}$,

Os resultados aqui obtidos serão comparados aos determinados por microcalorimetria.

5.8.2 Avaliação preliminar da solubilidade do Petróleo A e asfaltenos e determinação do parâmetro de solubilidade por microcalorimetria

Foram utilizados os mesmos tipos de solventes preparados para as análises com banho shaker, ou seja, misturas de solvente hexano/tolueno (hextol) e tolueno/etanol (tolunol) em diferentes proporções e, conseqüentemente, diferentes parâmetros de solubilidade (Tabela 43). Assim como a curva gerada pelas análises em espectrofotômetro, a interação do solvente com as frações asfálticas é medida em função de uma curva de parâmetro de solubilidade *versus* variação da energia de solubilização (Figura 45).

Para esta análise não foram usados todos os solventes relacionados na Tabela 43 e, por isso, foi utilizada uma variação maior de parâmetros de solubilidade entre os solventes utilizados. As análises foram realizadas, no mínimo, em triplicatas e o valor final reportado é o valor médio da variação de entalpia. Com os resultados foram construídas curvas de variação de calor de solubilização em função do parâmetro de solubilidade do solvente. O parâmetro de solubilidade do material será próximo ao do solvente no qual o soluto apresentou a maior interação, ou seja, o maior valor de calor de solubilização.

Fez-se, portanto a avaliação do comportamento de solubilidade do petróleo A conforme procedimento descrito na seção 4.3.6.2. Foram determinadas as curvas de variação de entalpia *versus* o parâmetro de solubilidade de alguns dos solventes mostrados na Tabela 43 (Figura 44). Todos os valores obtidos em cada ponto são mostrados em forma de Tabelas no Anexo VI.

Nota-se que a variação máxima de entalpia ocorre para o sistema dissolvido em solvente de $\delta = 18,2 \text{ MPa}^{1/2}$ (parâmetro de solubilidade do solvente tolueno). Assim, este valor caracteriza o parâmetro de solubilidade do Petróleo A, o que está de acordo com o valor de $18,72 \text{ MPa}^{1/2}$ determinado por espectrofotometria.

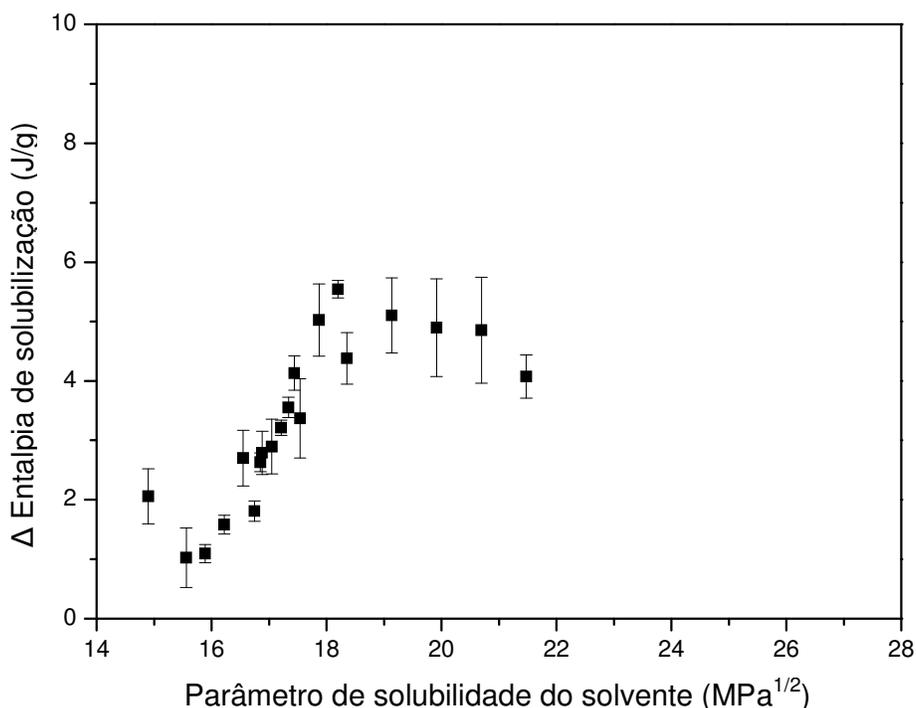


Figura 45 - Gráfico de variação da entalpia de solubilização em função do parâmetro de solubilidade do solvente adicionado à amostra de petróleo A

As análises também foram realizadas com os asfaltenos do tipo C7I extraídos dos petróleos A e B. As curvas de variação de entalpia de solubilização das amostras de asfaltenos provenientes dos petróleos A e B são mostradas nas Figuras 46 e 47, respectivamente. Como esperado, a variação de entalpia de solubilização aumenta com o aumento do parâmetro de solubilidade até atingir um máximo e, depois, decresce novamente.

Esse máximo, como já relatado, corresponde ao sistema com máxima interação e o δ da amostra pode ser tomado com sendo igual ao δ do solvente no qual essa interação foi máxima. Deste modo, temos que a fração asfáltica C7I do Petróleo A apresenta $\delta \approx 19,8 \text{ MPa}^{1/2}$ e a fração asfáltica C7I do Petróleo B apresenta $\delta \approx 20,7 \text{ MPa}^{1/2}$. Esses resultados também estão concordantes com as análises realizadas anteriormente, uma vez que foram encontrados valores de parâmetro de solubilidade que precipitam dos asfaltenos do petróleo B mais elevados que para o petróleo A.

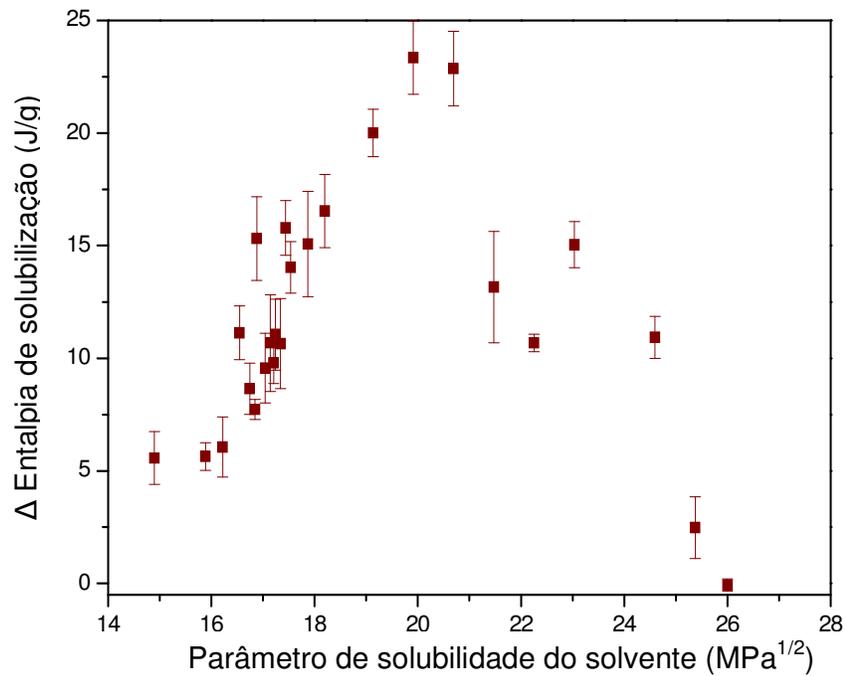


Figura 46 - Gráfico de variação da entalpia de solubilização em função do parâmetro de solubilidade do solvente adicionado à amostra de asfalto-C71 proveniente do Petróleo A

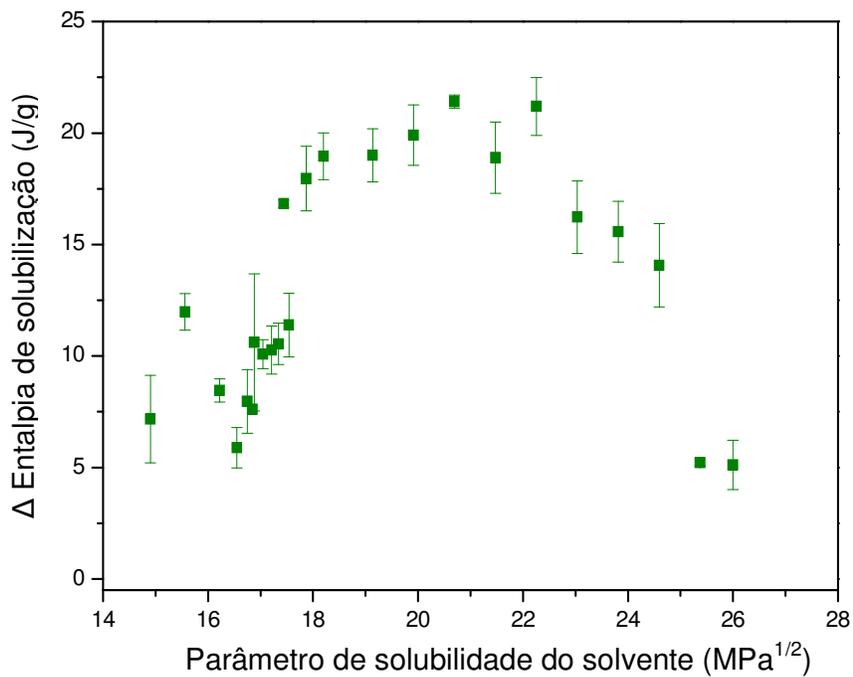


Figura 47 - Gráfico de variação da entalpia de solubilização em função do parâmetro de solubilidade do solvente adicionado à amostra de asfalto-C71 proveniente do Petróleo B

As amostras de asfaltenos extraídas do Petróleo A com o floculante n-pentano também foram avaliadas. Os resultados são mostrados no gráfico da Figura 48.

Tal como observado anteriormente para a amostra de asfaltenos C7I do mesmo petróleo, observa-se uma faixa de parâmetro de solubilidade em que os asfaltenos apresentam maior interação com o solvente. Descrevendo a melhor curva e tomando-se o ponto máximo de variação de entalpia de solubilização, tem um valor máximo em $\delta \approx 19,5$. Este valor é ligeiramente mais baixo do que aquele obtido para os asfaltenos C7I, tal como o resultado obtido por espectrofotometria.

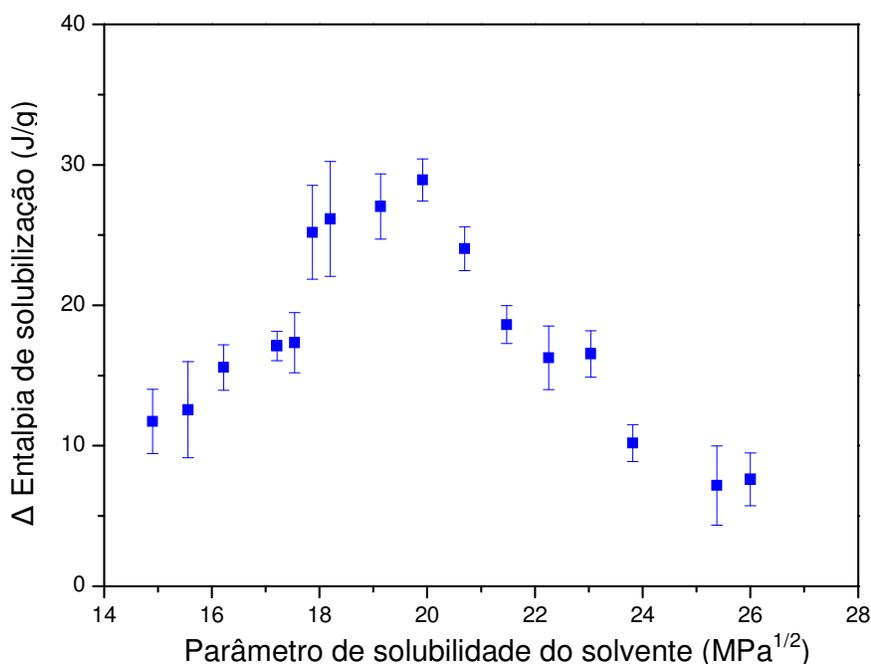


Figura 48 - Gráfico de variação da entalpia de solubilização em função do parâmetro de solubilidade do solvente adicionado à amostra de asfaltenos-C5I proveniente do petróleo A

Os resultados preliminares de microcalorimetria obtidos na segunda parte desta Tese foram concordantes com o estudo de precipitação de asfaltenos realizados na primeira parte na qual pode se verificar que, independente do meio em que os asfaltenos estudados estão dispersos, a estabilidade destas frações do petróleo é afetada quando o parâmetro de solubilidade do meio atinge o valor aproximado igual a 16 MPa^{1/2}.

Avaliando a técnica de microcalorimetria com relação à sua aplicabilidade para determinação do parâmetro de solubilidade de asfaltenos e do petróleo nota-se que os resultados obtidos por esta técnica são semelhantes aos resultados de

solubilidade obtidos por espectrometria de UV-VIS. É importante ressaltar que a metodologia utilizando a microcalorimetria mostrou-se mais sensível que aquela utilizando UV-VIS. Isto sugere que a microcalorimetria é uma ferramenta que pode ser aplicada em ensaios de rotina para determinação de parâmetro de solubilidade de petróleos e de frações asfálticas de petróleos.

6 CONCLUSÕES

- (1) A adição de solvente ao petróleo afeta o resultado de *onset* de precipitação de asfaltenos de petróleo, podendo levar a conclusões equivocadas a respeito da estabilidade do petróleo em relação à precipitação de asfaltenos.
- (2) A precipitação dos asfaltenos no petróleo está diretamente relacionada ao parâmetro de solubilidade do meio dispersante dessas frações independente do tipo de fração asfáltica, seja C5I ou C7I, ou do tipo de solvente.
- (3) Análises de *onset* de precipitação de asfaltenos, quando necessária a adição de solvente ao petróleo, apresentam resultados mais exatos, em relação aos valores obtidos com petróleo puro, quando se utiliza um solvente-modelo cujo parâmetro de solubilidade seja semelhante ao parâmetro de solubilidade da mistura de componentes do petróleo que originalmente dispersam os asfaltenos: *quanto maior for a diferença entre os parâmetros de solubilidade do solvente e da mistura de componentes do petróleo que dispersam os asfaltenos, maior será o erro no resultado obtido para o onset de precipitação.*
- (4) A adição de solvente ao petróleo, para realização de análises de *onset* de precipitação, sempre afetam o resultado final, apesar das diferenças nos valores serem minimizadas no caso do uso de solventes com parâmetro de solubilidade semelhante ao da mistura de componentes do petróleo que originalmente dispersam os asfaltenos: *quanto maior a quantidade de solvente adicionada ao petróleo, maior será o erro no resultado obtido para o onset de precipitação.*
- (5) Frações de asfaltenos obtidas com flocculantes n-parafínicos normais, por exemplo, n-heptano e n-pentano, não representam, de modo confiável, o comportamento dos asfaltenos no petróleo em relação ao *onset* de precipitação: *quanto maior for o tamanho do n-alcano utilizado, maior será a diferença observada entre o início de precipitação dos*

asfaltenos no petróleo puro e no sistema modelo contendo asfaltenos dispersos em solvente-modelo.

- (6) A reprodução de um sistema-modelo mais próximo possível do comportamento de fases original do petróleo deve passar por ensaios para determinação de *onset* utilizando frações de asfaltenos extraídas com diferentes floculantes (C5, C6, C7 etc.), dispersas em solvente-modelo (com parâmetro de solubilidade semelhante ao da mistura de componentes originalmente dispersam os asfaltenos no petróleo), e os valores de *onset* de precipitação obtidos extrapolados para número de átomos de carbono do floculante de extração igual a aproximadamente 1.
- (7) Petróleos podem ser diluídos com um solvente-modelo adequado, o qual não irá influenciar, significativamente, no comportamento de fases original do petróleo.
- (8) Cada petróleo requer um solvente-modelo específico para diluição, o qual pode ser determinado utilizando-se a metodologia desenvolvida nesta Tese que consiste na determinação do início de precipitação dos asfaltenos em solventes-modelo seguida da identificação da mistura de solventes que, adicionada ao petróleo, não altera o valor do IP.
- (9) Empregando a metodologia desenvolvida nesta tese é possível determinar a composição do solvente-modelo que adicionado ao petróleo não afeta significativamente a estabilidade das frações asfálticas no meio.
- (10) Os valores de *onset* de precipitação de asfaltenos obtidos pelas técnicas de microscopia óptica, espectroscopia no ultravioleta (UV-Vis) e espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) são bem concordantes. Os valores obtidos por microscopia óptica são sempre um pouco menores que aqueles obtidos por NIR, uma vez que a intensidade de absorção mínima diz respeito ao ponto no qual o efeito de aumento da intensidade de absorção, associado à formação de agregados de

asfaltenos, supera o efeito da diluição, provocado pela adição de solvente flocculante.

- (11) A determinação de *onset* de precipitação de asfaltenos por microscopia óptica pode ser considerada mais exata do que pelas técnicas espectroscópicas, as quais, por sua vez, podem ser consideradas mais precisas.
- (12) A utilização de solventes-modelo para diluição de um determinado petróleo pode ser prevista, desde que os constituintes do sistema solvente não apresentem contribuições polares significativas.
- (13) Os solventes mais adequados para compor o solvente-modelo são aqueles cuja componente polar do parâmetro de solubilidade de Hansen tenha uma contribuição muito pequena.
- (14) O solvente-modelo estabelecido pela metodologia desenvolvida nesta Tese pode ter sua composição variada, desde que seja mantido o mesmo valor de parâmetro de solubilidade.
- (15) A microcalorimetria pode ser empregada para determinação de parâmetro de solubilidade de petróleos e de frações de asfaltenos.

7 SUGESTÕES

- (1) Realizar ensaios com maior número de petróleos, cujas características sejam distintas, a fim de gerar resultados para número representativo dos petróleos com diferentes naturezas.
- (2) Realizar ensaios empregando solventes que apresentem o parâmetro de solubilidade cujas componentes do parâmetro de solubilidade de Hansen (forças de dispersão, de polaridade e forças das pontes de hidrogênio) sejam distintas. Avaliar o parâmetro de solubilidade do meio que dispersa os asfaltenos, nesses solventes-modelo, levando-se em consideração o parâmetro de solubilidade do solvente-modelo calculado a partir dos valores do parâmetro de solubilidade de Hansen.
- (3) Realizar ensaios de determinação de início de precipitação de asfaltenos diluídos em solvente-modelo por Microscopia óptica nas mesmas condições dos ensaios realizados por infravermelho próximo.

REFERÊNCIAS

ALBOUDWAREJ, H. **Asphaltene deposition in flowing systems**, Ph.D, 2003, thesis, University of Calgary, Calgary, Alberta, Canada, 2003.

Ali, R., SOLAIMANY-NAZAR, ZONNOURI, A. Modeling of asphaltene deposition in oil reservoirs during primary oil recovery, **Journal of Petroleum Science and Engineering**, V. 75, p. 251–259, 2011.

ALI, M.A., ISLAM, M.R. The effect of asphaltene precipitation on carbonate-rock permeability: An experimental and numerical approach. **SPE Production & Facilities**, p. 178-183, 1998.

AMERICAN STANDARD TEST METHOD, **ASTM D 5291-02**, Standard test methods for instrumental determination of carbon, hydrogen and nitrogen in petroleum products and lubricants. West Conshohocken, 2002.

AMERICAN STANDARD TEST METHOD. **ASTM D 1552-03**, Standard test methods for sulfur in petroleum products (high-temperature method). West Conshohocken, 2003.

AMIN, J. S., NIKOOEE, E., AYATOLLAHI, SH., ALAMDARI, A. Investigating wettability alteration due to asphaltene precipitation: Imprints in surface multifractal characteristics. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 6466–6472, 2010.

ANDERSEN, S. I., SPEIGHT, J. G. Thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation, **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 22, p. 53-66, 1999.

ANDERSEN, S.I., SPEIGHT, J.G. Observations on the critical micelle concentration of alphas, **Fuel**, v. 72, n. 9, p. 1343-1344, 1993.

ANDREATTA, G., GONCALVES, C. C., BUFFIN, G., BOSTROM, N., QUINTELLA, C. M., ARTEAGA-LARIOS, F., PEREZ, E., MULLINS, O. C. Nanoaggregates and Structure-Function Relations in Asphaltenes. **Energy and Fuels**, v. 19, p.1282-1289, 2005b.

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.

BOUHADDA, Y., BENDEDOUCH, D., SHEU, E. AND KRALLAFA, A. Some Preliminary Results on a Physico-Chemical Characterization of a Hassi Messaoud Petroleum Asphaltene, **Energy Fuels**, v. 14, p. 845–853, 2000.

BOUHADDA, Y., BENDEDOUCH, D., SHEU, E., KRALLAFA, A. Some Preliminary Results on a Physico-Chemical Characterization of a Hassi Messaoud Petroleum Asphaltene, **Energy Fuels**, v. 14, p. 845–853, 2000.

BUCKLEY, J. Predicting the Onset of Asphaltene Precipitation from Refractive Index Measurements. **Energy and Fuels**. v 13, n. 2, p. 328-332-1797, 1999.

BUCKLEY, J.S. Microscopic Investigation of the Onset of Asphaltene Precipitation, **Fuel Science Technology**. V. 14, p. 55-74, 1996.

BURKE, J. **Solubility Parameters: Theory and Application**. Parte 2- The Hildebrand Solubility Parameter. The American Institute for Conservation, v. 13. 13-58, 1984.

CALEMMA, V., IWANSKY, P., NALI, M., SCOTTI, R., MONTANARI, L. Structural characterization of asphaltenes of different origins, **Energy & Fuels**, v. 9, p. 225-230, 1995.

CENTENO, G., TREJO, F., CARLO, A. Precipitación de asfaltenos del crudo Maya en un sistema a presión, **Sociedade Química do México**, v. 48, p. 179-188, 2004.

CHILINGARIAN, G.V., YEN, T.F. **Asphaltenes and Asphalts**, ed. 1, Elsevier, New York, 2005.

CHUNG, F., SARATHI, P., JONES, R. Topical Report Number 498, National Institute for Petroleum and Energy Research, Bartlesville, OK, 1991, pp 1-43. *Apud* WANG, X., XU, Z., ZHAO, S., XU, C., CHUNG, K. H. Solubility Parameters of Bitumen-Derived Narrow Vacuum Resid Fractions. **Energy & Fuel**, v. 23, p. 386–391, 2009.

DONAGGIO, F., CORRERA, S., LOCKHART, T. P. 3rd International Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling, 2002. *Apud* MUTELET, F., EKULU, G., SOLIMANDO, R., ROGALSKI, M. Solubility Parameters of Crude Oils and Asphaltenes. **Energy & Fuels**, v. 18, p. 667-673, 2004.

EVDOKIMOV, I.N. *, ELISEEV, N.YU., AKHMETOV, B.R. Assembly of asphaltene molecular aggregates as studied by near-UV/visible spectroscopy I. Structure of the absorbance spectrum, **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 37, p. 135–143, 2003b.

EVDOKIMOV, I.N., ELISEEV N.Y., AKHMETOV, B.R. Initial stages of asphaltene aggregation in dilute crude oil solutions: studies of viscosity and NMR relaxation, **Fuel**, v. 82, n. 7, p. 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.

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.

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.

FLORY, P. J. Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press: Ithaca, 1953. *Apud* MUTELET, F., EKULU, G., SOLIMANDO, R., ROGALSKI, M. Solubility Parameters of Crude Oils and Asphaltenes. **Energy & Fuels**, v. 18, p. 667-673, 2004.

FOSSSEN M., KALLEVIK, H., KNUDSEN, K. D., SJO"BLUM, J. Asphaltenes Precipitated by a Two-Step Precipitation Procedure. 1. Interfacial Tension and Solvent Properties, **Energy & Fuels**, v. 21, p. 1030-1037, 2004.

FUHR, B. J., CATHREA, C., COATES, L., KAIRA, H. MAJEED, A., I. Properties of Asphaltenes from Waxy Crudes, **Fuel**, v. 70, p. 1293, 1991

GARRETO, M. S. E. **Adsorção de asfaltenos sobre os sólidos carvão ativado, quitosana e sílica**, Monografia, orientador: Antonio C. S. Ramos, Universidade Federal do Maranhão, Brasil, 2003.

GARRETO, M.S.E. **Determinação do início de precipitação dos asfaltenos em petróleo brasileiros e implicações na estabilidade de misturas de petróleo**, Tese de Mestrado, orientador: Antonio C. S. Ramos, Universidade Federal do Maranhão, 2006.

GONCALVES, J.S., CASTILLO, J., FERNÁNDEZ, A., HUNG, J. Absorbance and fluorescence spectroscopy on the aggregation behavior of asphaltene-toluene solutions, **Fuel**, v. 83, n. 13, p.1823-1828, 2004.

GONZALEZ, 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. Asphaltene precipitation from crude oil and hydrocarbon media. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 2544-2551, 2006

GROENZIN, H., MULLINS O.C. Molecular size and structure of asphaltenes from various sources, **Energy & Fuels**, v. 14, p. 677-684, 2000.

HANSEN, C. M. **Solubility Parameters**, A User's Handbook, 2 ed., CRC Press: Boca Raton, FL, 2007.

HILDEBRAND, J., SCOTT, R. L. Regular Solutions, Prentice-Hall. Inc.: Englewood Cliffs, NJ, 1962. *Apud* LEVIN, M. AND REDELIUS, P. Determination of Three-Dimensional Solubility Parameters and Solubility Spheres for Naphthenic Mineral Oils, **Energy Fuels**, n. 22, p. 3395-3401, 2008.

HILDEBRAND, J., SCOTT, R. L. The Solubility of Nonelectrolytes, 3 ed., Reinhold: New York, 1950. *Apud* LEVIN, M. AND REDELIUS, P. Determination of Three-Dimensional Solubility Parameters and Solubility Spheres for Naphthenic Mineral Oils. **Energy Fuels**, n. 22, p. 3395-3401, 2008.

HISCHBERG, A., DE JONG, L. N. J., SCHIPPER, B. A., MEIJER, J. G. Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation, **SPEJ**, p

- 283-293, 1984. *Apud* MOREIRA, J.C. **Deposição de Asfaltenos: Medidas Experimentais e Modelagem Termodinâmica**, 220p. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1993.
- HOLDER, G. D., ENICLD, R. M., MOHAMED, R. S. Solids formation in hydrocarbon systems, **Fluid Phase Equilibria**, v. 17, p.126-137, 1996.
- HONG, E., WATKINSON, P. A study of asphaltene solubility and precipitation, **Fuel**, v. 83, n. 14-15, p. 1881-1887, 2004.
- INSTITUTE OF PETROLEUM. **IP143/84**. Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products, 1989.
- ISRAELACHVILI, J. Intermolecular and Surface Forces – with applications to colloidal and biological systems, **Academic Press**, New York, v. 98, 1989
- JAMIALAHMADI, M.,SOLTANI, B.,MÜLLER-STEINHAGEN, H., RASHTCHIAN, D. Measurement and prediction of the rate of deposition of flocculated asphaltene particles from oil, **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 52, p. 4624–4634, 2009.
- 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.
- KALLEVIK, H., KVALHEIM, O. M., SJOBLUM, 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.
- KHRISTOV, K., TAYLOR, S.D., CZARNECKI, J., MASLIYAH, J. Thin liquid film technique —application to water–oil–water bitumen emulsion films, **Colloids and Surfaces**, v. 174, p. 183–196, .2000.
- KIM, S. T., BOUDH-HIR, M-E., MANSOORI, G. A. The role of asphaltene in wettability reversal, **SPE 20700**, p. 799-809, 1990.
- KING, S. R. Natural solvents of paraffin and asphaltene problems, **JPT**, p. 723-724, 1996.
- KRAIWATTANAWONG K., SCOTT FOGLER, H., GHARFEH, S. G., SINGH, P. THOMASON, W. H., CHAVADE, S. Thermodynamic Solubility Models to Predict Asphaltene Instability in Live Crude Oils, **Energy & Fuels**, v. 21, p. 1248-1255, 2007.
- KYEONGSEOK, O., RING, T.A., DEO, M.D. Asphaltene Aggregation in Organic Solvents”, **Journal Colloid Interface Science**, v. 271, p. 212-219, 2004.
- LAUX, H., RAHIMIAN, I., BUTZ, T. Fuel Process. Technology. 1997, 53, 69. *Apud* WANG, X., XU, Z., ZHAO, S., XU, C., CHUNG, K. H. Solubility

- Parameters of Bitumen-Derived Narrow Vacuum Resid Fractions, **Energy & Fuel**, v. 23, p. 386–391, 2009.
- LEONTARITIS, K.J. Asphaltene deposition: A comprehensive description of problem manifestations and modeling approaches, **SPE 18892**, p. 599-613, 1989.
- LEVIN, M. AND REDELIUS, P. Determination of Three-Dimensional Solubility Parameters and Solubility Spheres for Naphthenic Mineral Oils, **Energy Fuels**, v. 22, p. 3395–3401, 2008.
- LOH, W., MOHAMED, R.S., RAMOS, A.C.S. Aggregation of asphaltenes obtained from a Brazilian crude oil in aromatic solvents, **Petroleum Science Technology**, v. 17, p. 147-163, 1999.
- LONG, R.B. "The Concept of Asphaltenes," Chemistry of Asphaltenes, J.W. Bunger and N.C. Li (eds.), ACS, Washington, DC, p. 17-27, 1981.
- LU GUI-WU, LI YING-FENG, SONG HUI, YU YING-HUI, WANG C. Micromechanism of petroleum asphaltene aggregation, **Petroleum Exploration Development**, v. 35, p. 67-72, 2008.
- MADGE, D.N., GARNER, W.N. Theory of asphaltene precipitation in a hydrocarbon cyclone, **Minerals Engineering**, v. 20, p. 387-394, 2007
- 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**, v. 42, n. 16, p. 2648-2664, 2009.
- McCLURE, W.F. Near-infrared spectroscopy, **Spectroscopy Technology Food Analytica**, 13-57. CODEN: 60ZNA4 CAN 122:212313 AN 1995:461388 CAPLUS, (1994).
- MERINO-GARCIA, D. AND ANDERSEN, S. I. Interaction of Asphaltenes with Nonylphenol by Microcalorimetry, **Langmuir**, v. 20, p. 1473-1480, 2004.
- MINSSIEUX, L., NABZAR, L., CHAUVETEAU, G., LONGERON, D. Permeability Damage due to Asphaltene Deposition: Experimental and Modeling Aspects, **Revue de L'Institut Français du Pétrole**, v. 53, n. 3, p. 313-327, 1998.
- MISRA, S., BARUAH, S., SINGH, K. Paraffin Problems in Crude Oil Production and Transportation: A Review, **SPE - Production & Facilities**, p. 50-54, 1995.
- MOFIDI, A.M. E EDALAT, M. A Simplified Thermodynamic Modeling Procedure for Predicting Asphaltene Precipitation, **Fuel**, v. 85, p. 2616–2621, 2006.
- MOHAMED R.S., RAMOS, A.C.S., LOH W. Aggregation behavior of two asphaltenic fractions in aromatic solvents, **Energy & Fuels**, v. 13, p. 323-327, . 1999.

MOHAMED, R. S., LOH, W., RAMOS, A. C. S. Aggregation behavior of two of asphaltenic fractions in aromatic solvents, **Energy & Fuels**, v. 13, n. 2, p. 323-327, 1999a.

MOHAMED, R.S. LOH, W., RAMOS, A.C.S., DELGADO, C.C., ALMEIDA, V.R. Reversibility and Inhibition of Asphaltene Precipitation in Brazilian Crude Oils, **Petroleum Science and Technology**, v. 17, n. 7-8, p. 877-896, 1999b.

MOHAMED, R.S., RAMOS, A.C.S., LOH, W. Aggregation behavior of two asphaltenic fractions in aromatic solvents, **Energy & Fuels**, v. 13, p. 323-327, . 1999.

MONTEAGUDO, J. E.P., LAGE P. L.C., RAJAGOPAL, K. Towards a polydisperse molecular thermodynamic model for asphaltene precipitation in live-oil, **Fluid Phase Equilibria**, v. 187-188, p. 443-471, 2001.

MOREIRA, J.C. **Deposição de Asfaltenos: Medidas Experimentais e Modelagem Termodinâmica**, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1993, 220p.

MORITA, T., ASSUMPÇÃO, R.M.V. **Manual de soluções, reagentes e solventes**: padronização, preparação e purificação com indicadores de segurança e de descarte de produtos químicos. São Paulo: Edgard Blucher, 2007.

MOUSAVI-DEHGHANIA, S.A., RIAZIB, M.R., VAFAIE-SEFTIC, M. MANSOORI, G. A. An analysis of methods for determination of onsets of asphaltene phase separations, **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 42, p. 145-156, 2004.

MURGICH, J., RODRIGUEZ, J.M., ARAY, Y. Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltenes and resins, **Energy & Fuels**, v. 10, p. 68-76, 1996.

MUTELET, F., EKULU, G., SOLIMANDO, R., ROGALSKI, M. Solubility Parameters of Crude Oils and Asphaltenes. **Energy & Fuels**, v. 18, p. 667-673, 2004.

NALWAYA, V., TANTAYAKOM, V., PIUMSOMBOON, P., FOGLER, S. Studies on Asphaltenes through Analysis of Polar Fractions, **industrial & engineering chemistry research**, v. 38, p. 964-972, 1999.

NGHIEM, L.X., **Phase behavior modeling and compositional simulation of asphaltene deposition in reservoirs**, Ph.D. thesis, Department of Civil and Environmental Engineering, Edmonton, Alberta, 1999.

LEON, O., URBINA, A. J., IZQUIERDO, A. **Determinación del umbral de floculación de asfaltenos**. Documento Técnico INTEVEP INT - 4000, 1997

OH, K. DEO, M. D. Effect of Organic Additives on the Onset of Asphaltene Precipitation, **Energy & Fuels**, v. 16, p. 694, 2002.

- 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.
- ORANGI, H.S., MODARRESS, H., FAZLALI, A., NAMAZI, M.H. Phase behavior of binary mixture of asphaltene + solvent and ternary mixture of asphaltene + solvent + precipitant, **Fluid Phase Equilibria**, v. 245, p. 117-124, 2006.
- ORTEGA-RODRIGUEZ, A., ALVAREZ-RAMIREZ, F. S.A., LIRA-GALEANA, C. A model to calculate the average interaction energy and adhesion force between petroleum asphaltenes and some metallic surfaces, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 301, p. 352-359, 2006.
- PAPADIMITRIOU, N.I., ROMANOS, G.E., CHARALAMBOPOULOU, G.CH., KAINOURGIAKIS, M.E., KATSAROS, F.K., STUBOS, A.K. Experimental investigation of asphaltene deposition mechanism during oil flow in core samples, **Journal of Petroleum Science Engineering**, v. 57, n. 3–4, p. 281–293, 2007.
- PAZUKI, G.R., NIKOOKAR, M. A modified Flory-Huggins model for prediction of asphaltenes precipitation in crude oil, **Fuel**, v. 85, p. 1083–1086, 2006.
- PERAMANU, S., CHANDRESH, S., AGRAWALA, A., YARRANTON, W.H. Investigation on the reversibility of asphaltene precipitation, **Energy & Fuels**, v. 15, p. 910-917, 2001.
- PINEDA-FLORES, G, MESTA-HOWARD AM. Petroleum asphaltenes: generated problematic and possible biodegradation mechanisms, **Revista Latinoam Microbiology**, v. 43, p. 143-50, 2001.
- 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.
- RAHIMIAN I, ZUM, Z. G. Verhalten organischer Losemittel gegenüber Bitumen 1986,1:2–8 *Apud*. REDELIUS, P.G., Solubility parameters and bitumen, **Fuel**, v. 79, p. 27–35, 2000.
- RAMALHO, J. B. V. S. **Efeito de bases desemulsificantes comerciais do tipo copolímeros de poli(óxido de etileno-b-óxido de propileno) na desemulsificação de emulsões água-em-óleo de petróleo: elucidação do mecanismo de desemulsificação**. Tese de Doutorado, Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IMA/UFRJ). Rio de Janeiro, RJ, 2009.
- RAMOS, A.C.S., **Asfaltenos em Petróleos Brasileiros: agregação em solventes aromáticos, desenvolvimento de aditivos e estabilização de emulsões**, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.2001.
- RAVEY, J. C., DUCOURET, G., ESPINAT, D. Asphaltene macrostructure by small angle neutron scattering, **Fuel**, v. 67, p. 1560-1567, 1989.

- REDELIUS, P.G. Solubility parameters and bitumen, **Fuel**, v. 79, p. 27–35, 2000.
- RIAZI M.R., ROOMI, Y.A. A method to predict solubility of hydrogen in hydrocarbons and their mixtures, **Chemical Engineering Science**, v. 62, p. 6649 – 6658, 2007.
- RIAZI, M. R., AL-SAHHAF, T. A. Fluid Phase Equilib. 1996, 117, 217. *Apud* WANG, X., XU, Z., ZHAO, S., XU, C., CHUNG, K. H. Solubility Parameters of Bitumen-Derived Narrow Vacuum Resid Fractions. **Energy & Fuel**, v. 23, p. 386–391, 2009.
- RITTER, U., GROVER, A. Adsorption of petroleum compounds in vitrinite: implications for petroleum expulsion from coal, **International Journal of Coal Geology**, v. 62, p. 183-191, 2005.
- ROGEL, E., LEO´N, O., TORRES, G., ESPIDEL, J. Aggregation of asphaltenes in organic solvents using surface tension measurements, **Fuel**, v. 79, p. 389–1394, 2000
- ROGEL, E., OVALLES, C., MOIR, M. Asphaltene Stability in Crude Oils and Petroleum Materials by Solubility Profile Analysis, **Energy Fuels**, v. 24, n. 8, p. 4369–4374, 2010.
- SCHABRON, J.F. AND SPEIGHT, J.G. The Solubility and Three-Dimensional Structure of Asphaltenes, **Petroleum Science and Technology**, v. 16, n 3-4, p. 361-376, 1998.
- SETARAM Instrumentation, Users Manual, V.07
- SILVA, P.R.S., MANSUR, C,R,E., LUCAS, E.F. Determinação de Calores de Diluição de asfaltenos e de mistura com aditivos através da técnica de microcalorimetria, XXIX Jornada Giulio Massarani de iniciação científica, artística e cultural da UFRJ (Pôster), 2007.
- SIROTA, E.B. Physical structure of asphaltenes, **Energy & Fuels**, v. 19, p. 1290-1296, 2005.
- SOUSA, M. A., OLIVEIRA, G. E., LUCAS, E. F., GONZÁLEZ, G., The onset of precipitation of asphaltenes in solvents of different solubility parameters, **Progress in Colloid and Polymer Science**, v. 128, p. 61-70, 2004.
- SPEIGHT, J.G. The Molecular Nature of Petroleum Asphaltenes, **Arabian Journal for Science and Engineering** 19, 335-353.
- 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, p. 178-193, 2003.
- SPINELLI, L. S., MANSUR, C. R. E., GONZÁLEZ, G., LUCAS, E. F. Evaluation of Process Conditions and Characterization of Particle Size and Stability of Oil_in_Water Nanoemulsions, **Colloid Journal**, v. 72, N. 1, p. 56–65, 2010.

- STACHOWIAK, C, VIGUIÉ, Jr, GROLIER JP, ROGALSKI, M. Effect of n-alkanes on asphaltene structuring in petroleum oils, **Langmuir**, v. 24, p. 4824, 2005.
- 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.
- STORM, D.A., SHEU, E.Y., MAUREEN, M. Macrostructure of asphaltenes in vacuum residue by small-angle X-ray scattering, **Fuel**, v. 72, p. 977-981, 1993.
- THOMAS JE, **Fundamentos de Engenharia do Petróleo**, Editora Interciência, 2 ed., Rio de Janeiro, 2001, 272p.
- VAFAIE-SEFTI, M., MOUSAVI-DEHGHANI, S.A. Application of association theory to the prediction of asphaltene deposition: Deposition due to natural depletion and miscible gas injection processes in petroleum reservoirs, **Fluid Phase Equilibria**, v. 247, p. 182–189, 2006.
- Van Krevelen, D. W. Fuel 1965, 44, 229. *Apud* WANG, X., XU, Z., ZHAO, S., XU, C., CHUNG, K. H. Solubility Parameters of Bitumen-Derived Narrow Vacuum Resid Fractions, **Energy & Fuel**, v. 23, p. 386–391, 2009.
- VAZQUEZ, D., MANSOORI, G.A. Identification and measurement of petroleum precipitates, **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 26, p. 49–55, 2000.
- VERDIER, S., DUONG D., ANDERSEN, S. I. Experimental Determination of Solubility Parameters of Oils as a Function of Pressure, **Energy Fuels**, v. 19, p. 1225–1229, 2005.
- VICTOROV, A.I., FIROOZABADI, A. Thermodynamic micellization model of asphaltene precipitation from petroleum fluids, **AIChE J.** p.1753-1764, 1996.
- VUONG, L.T. **A Simple and accurate experimental technique for measurement of the onset of asphaltene deposition from petroleum reservoir fluids**, Tese de Mestrado, Chemical Engineering Department, University of Illinois, 1985
- WANG, J. **Asphaltene: A General Introduction**, P & Sc Group PRRC, New Mexico Tech Oct. 18, 2000
- WANG, J. X. AND BUCKLEY, J. S. A Two-Component Solubility Model of the Onset of Asphaltene Flocculation in Crude Oils, **Energy & Fuels**, v. 15, p. 1004-1012, 2001.
- WANG, X., XU, Z., ZHAO, S., XU, C., CHUNG, K. H. Solubility Parameters of Bitumen-Derived Narrow Vacuum Resid Fractions. **Energy & Fuel**, v. 23, p. 386–391, 2009.

WERNER, A., BEHAR, F., HEMPTINNE, J.C. 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., YARRANTON, H. W. AKBARZADEH, K., RAHIMI, P. M., TECLEMARIAM, A. The Paradox of Asphaltene Precipitation with Normal Paraffins, **Energy & Fuels**, v. 19, p. 1261-1267, 2005.

WIEHE, I.A., KENNEDY, R. J. The oil compatibility model and crude oil incompatibility, **Energy & Fuels**, v. 14, p. 56-59, 2000a.

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

YANG, Z., MA, C. F., LIN, X. S., YANG, J. T., GUO, T. M. Fluid Phase Equilib. 1999, 157, 143. *Apud* WANG, X., XU, Z., ZHAO, S., XU, C. CHUNG, K. H. Solubility Parameters of Bitumen-Derived Narrow Vacuum Resid Fractions, **Energy & Fuel**, v. 23, 2009,

YUDIN, I. K., NIKOLAENKO, G. L., GORODETSKII, E. E., KOSOV, V. I., V. R., MELIKYAN, MARKHASHOV, E. L., FROT, D., BRIOLANT, Y. Mechanisms of asphaltene aggregation in toluene–heptane mixtures, **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 20, p. 297-301, 1998.

ZAHEDI, G., FAZLALI, A.R. HOSSEINI, S.M. PAZUKI, G.R. SHEIKHATTAR, L. Prediction of asphaltene precipitation in crude oil, **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 68, p. 218-222, 2009.

ZAKI, N., SCHORLING, P.C., RAHIMIAN, I. Effect of asphaltenes and resins on the stability of water-in-wax oil emulsions, **Petroleum Science and Technology**, v. 18, p. 945-963, 2000.

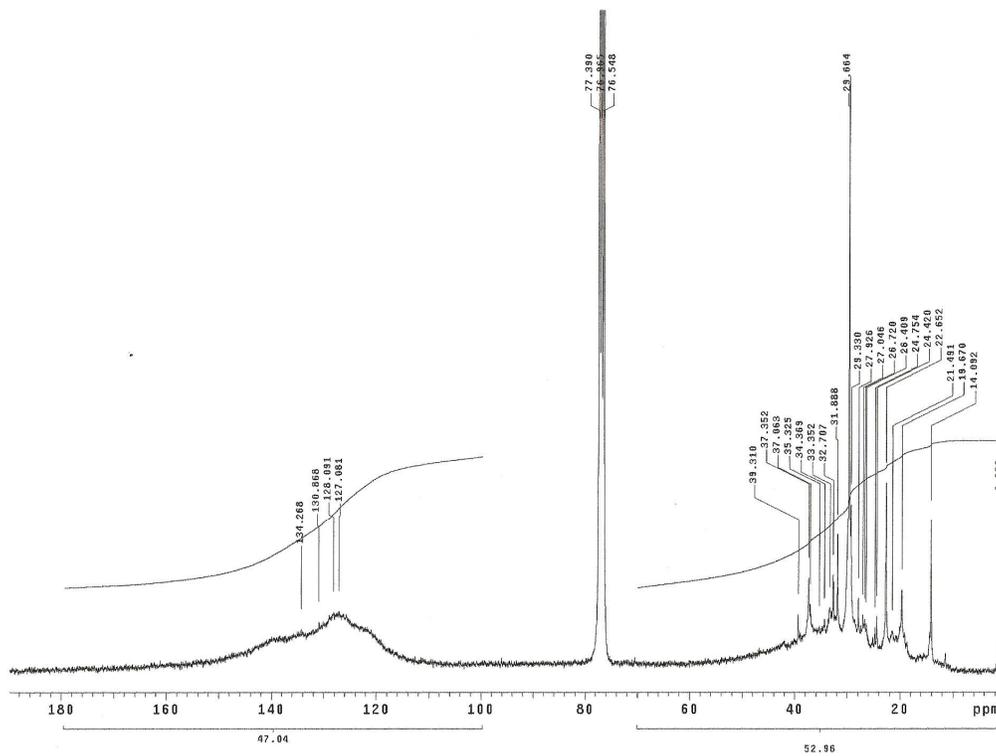
ZHANG Y., TAKANOHASHI, T., SATO, S., KONDO, T., Saito, I. Dissolution and Dilution of Asphaltenes in Organic Solvents, **Energy & Fuels**, v. 17, p. 101-106, 2003.

ZHAO, S.Q., KOTLYAR, L.S., SPARKS, B.D., WOODS, J.R., GAO, J., CHUNG, K.H. Solid contents, properties and molecular structures of asphaltenes from different oilsands, **Fuel**, v. 80, p. 1907–1914, 2001.

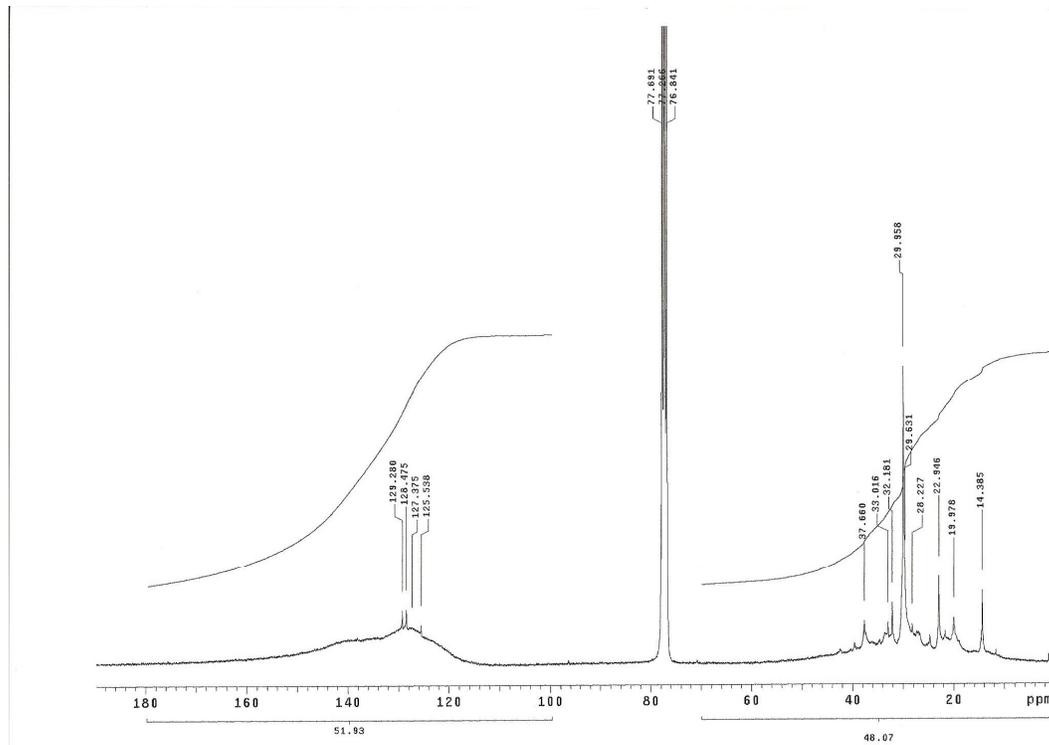
ANEXOS

ANEXO I

Análises de ressonância magnética nuclear de carbono-13



Análise de ressonância magnética nuclear de carbono-13 dos asfaltenos C71 do petróleo A.

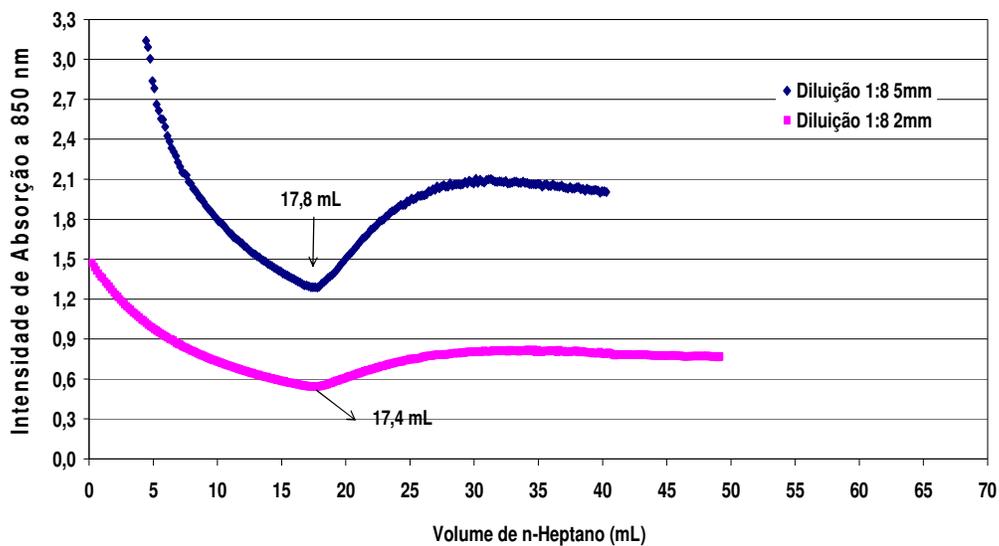


Análise de ressonância magnética nuclear de carbono-13 dos asfaltenos C7I
do petróleo B

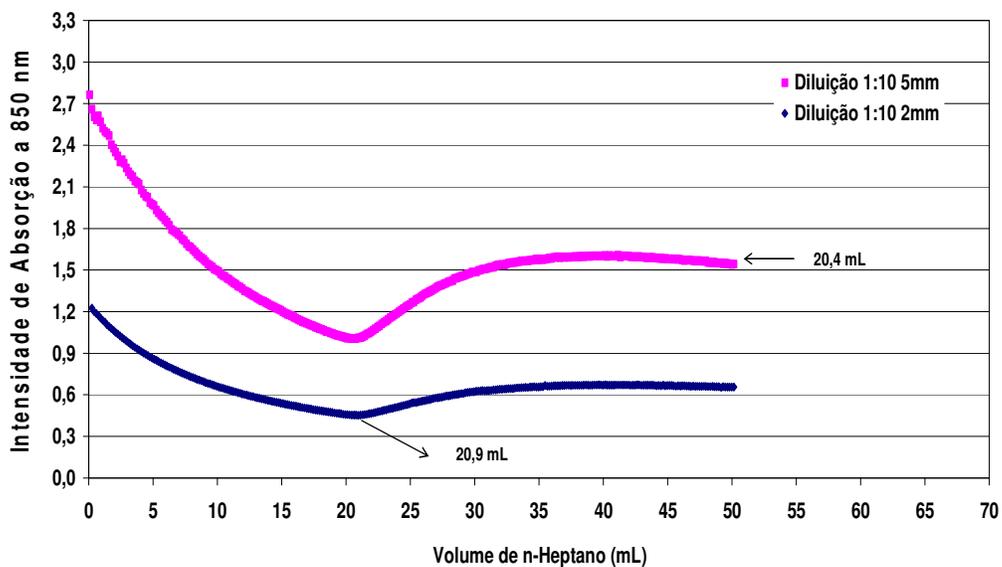
ANEXO II

Curvas de Intensidade de absorção *versus* volume de flocculante em caminhos ópticos diferentes – UV-vis

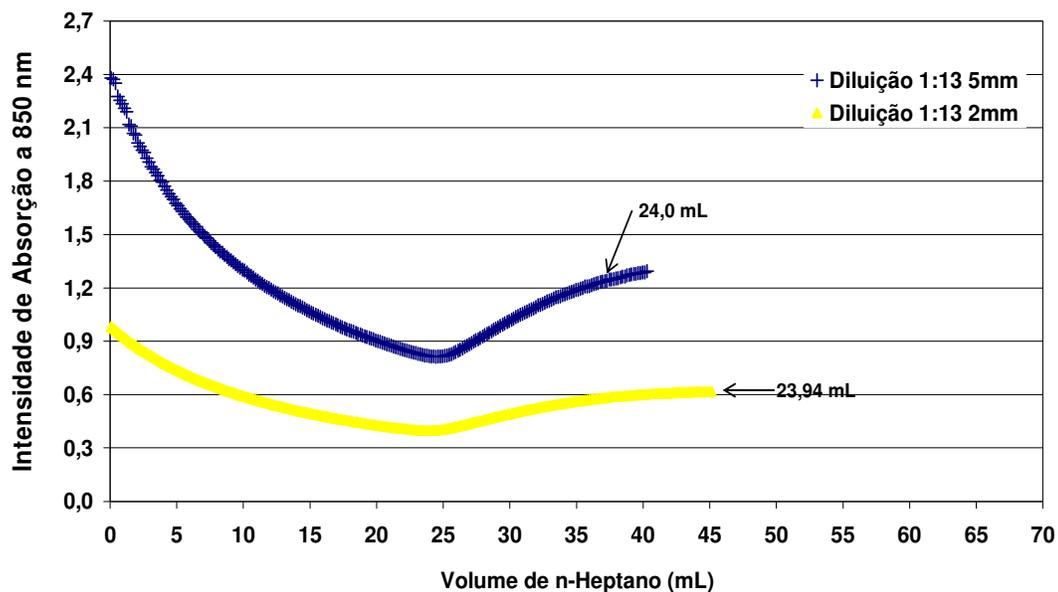
Diluição do petróleo A com Ciclohexano



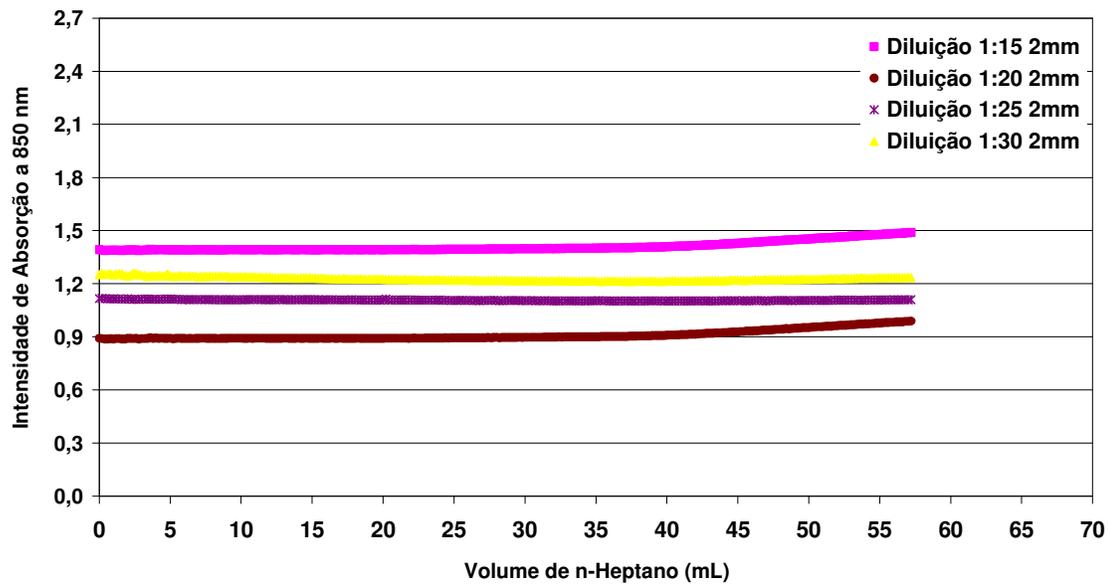
Diluição do petróleo A com Ciclohexano



Diluição do petróleo A com Ciclohexano



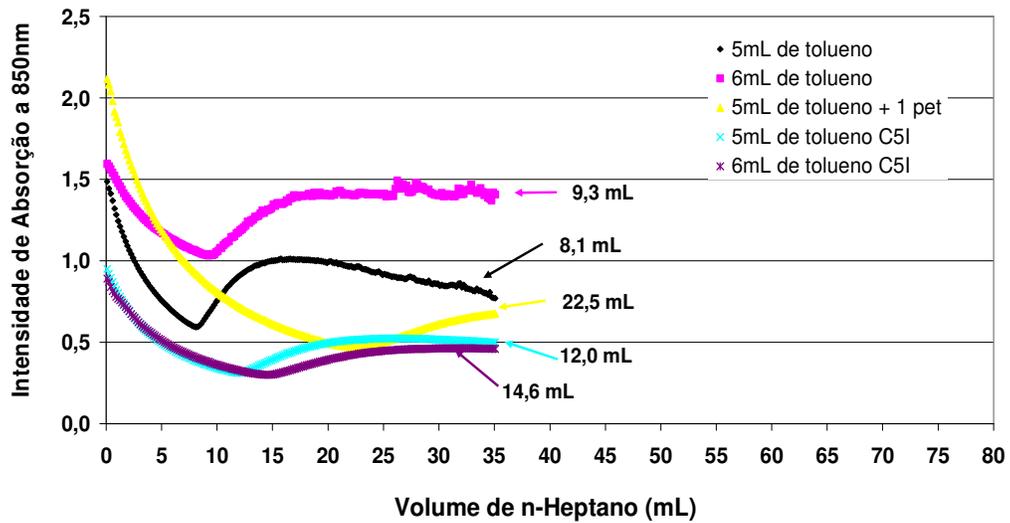
Diluição do Petróleo A com Ciclohexano



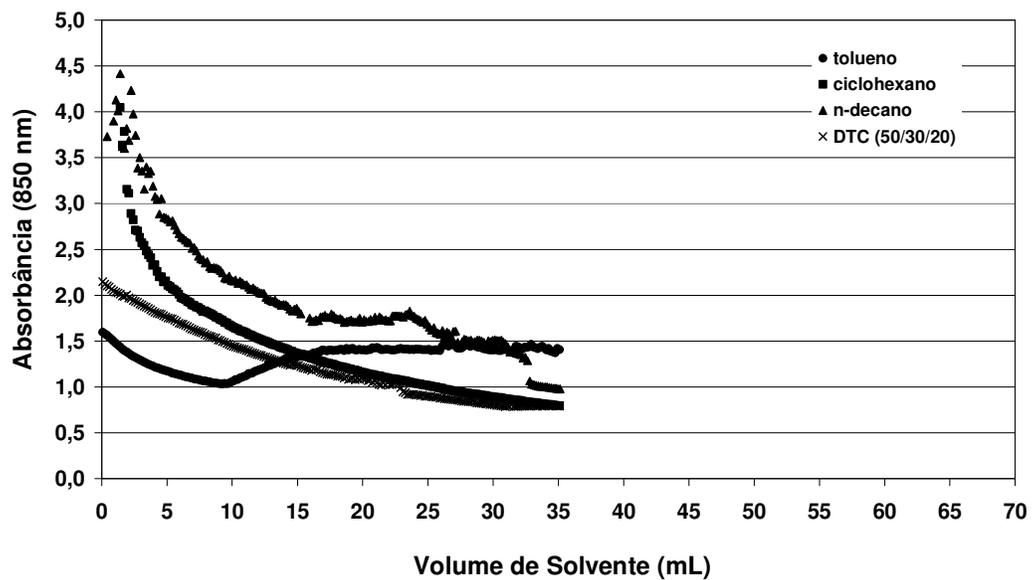
ANEXO III

Curvas para determinação de onset dos asfaltenos C7I e C5I extraídos do petróleo A

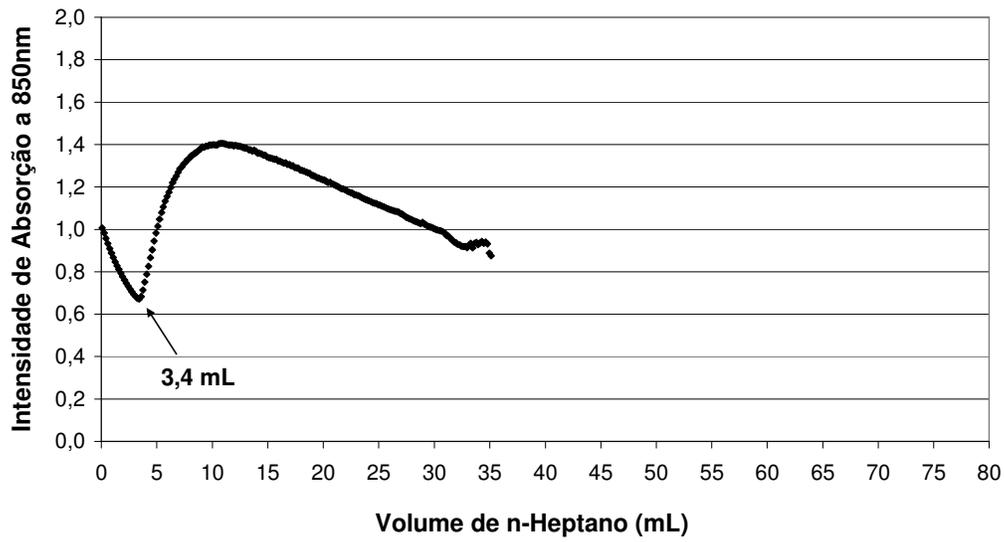
Curva de IP e onset dos asfalteno C7I do petróleo A com Tolueno 5 e 6mL e tol+pet(1:5)



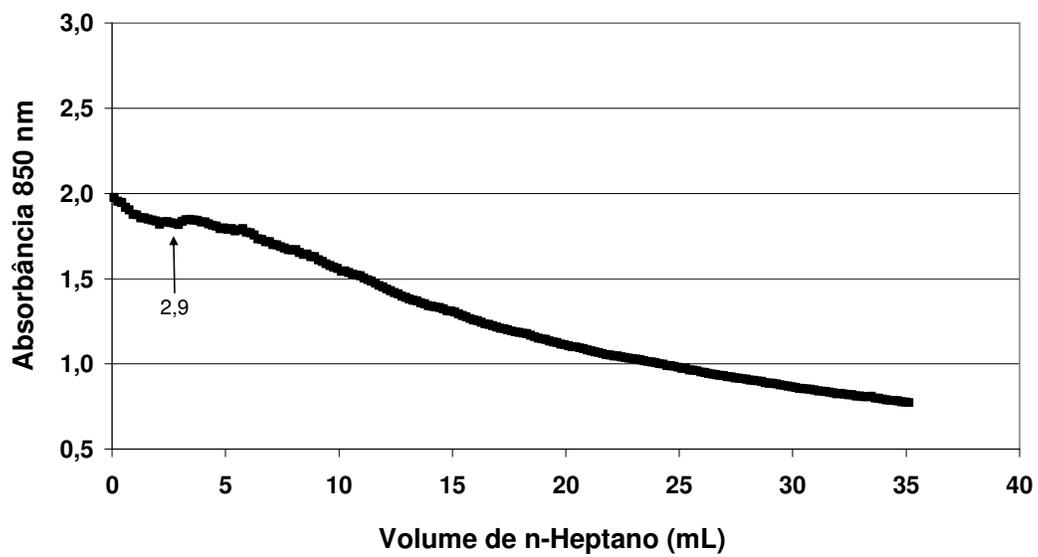
Curvas de Onset do Petróleo A em 6 mL de solvente



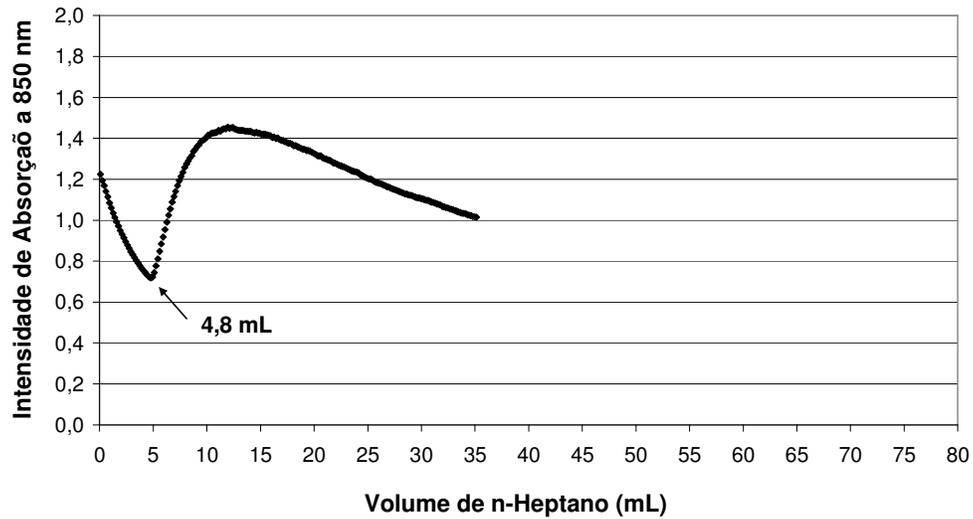
Curvas de Onset C7I do petróleo A com DTC (30/50/20) 6mL



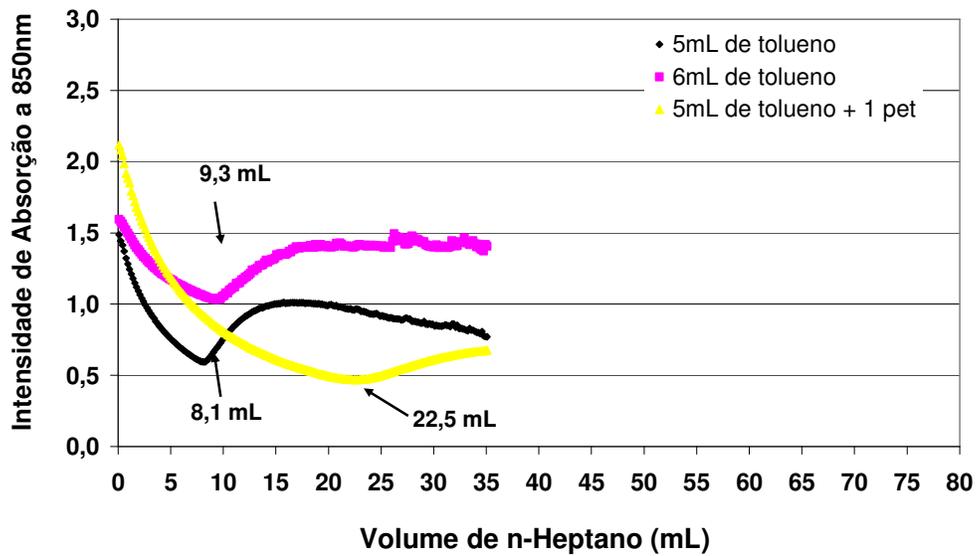
Curvas de Onset C7I do petróleo A com DTC (50/30/20) 6mL



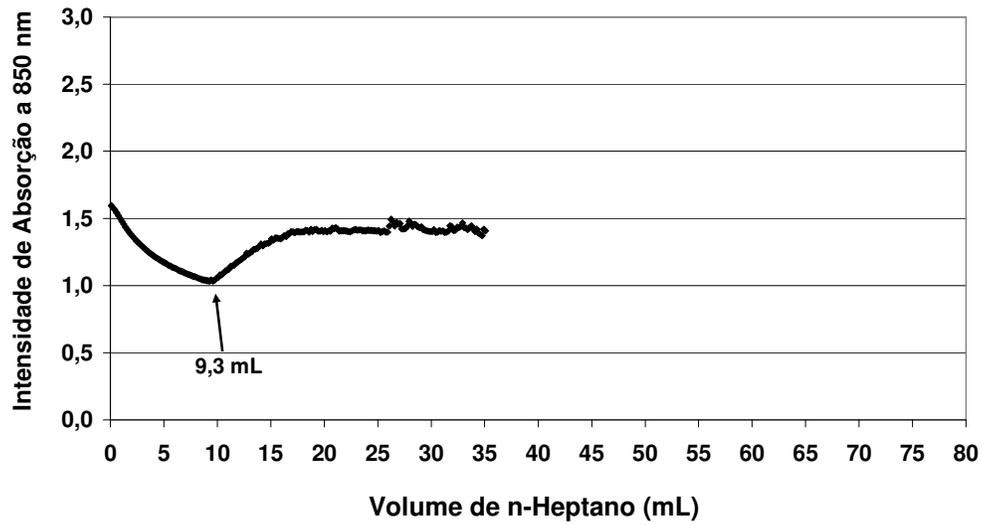
Curvas de Onset C7I do petróleo A com DTC (20/60/20) 6mL



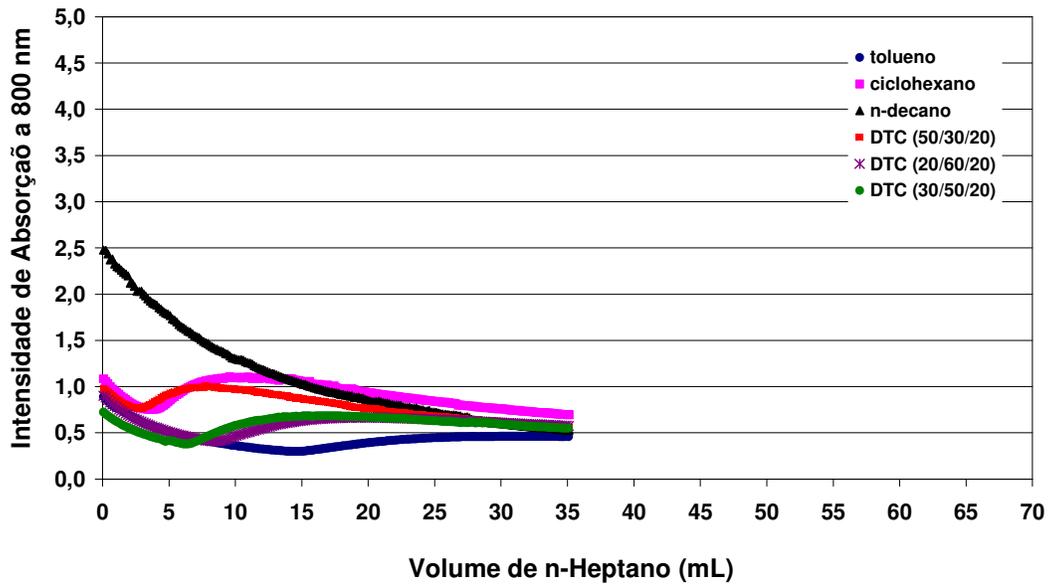
Curva de IP e onset dos asfalto C7I do petróleo A com Tolueno 5 e 6mL e tol+pet(1:5)



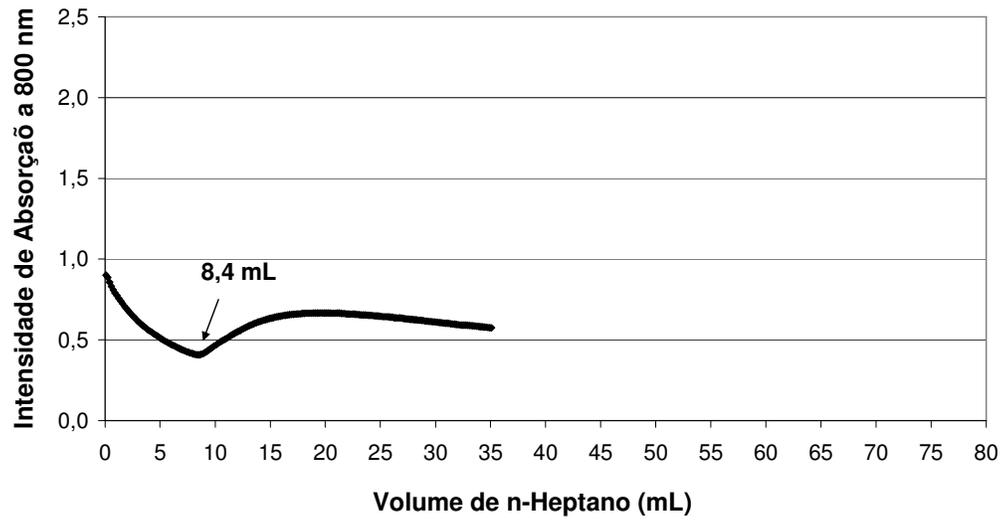
Curva de onset C7I petróleo A com Tolueno 6mL



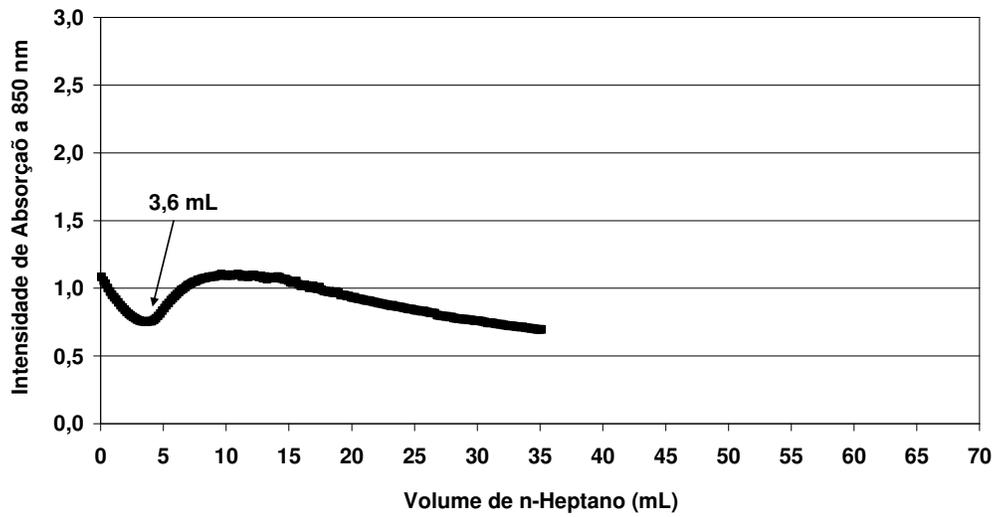
Curvas de Onset C5I do Petróleo A em 6 mL de solvente

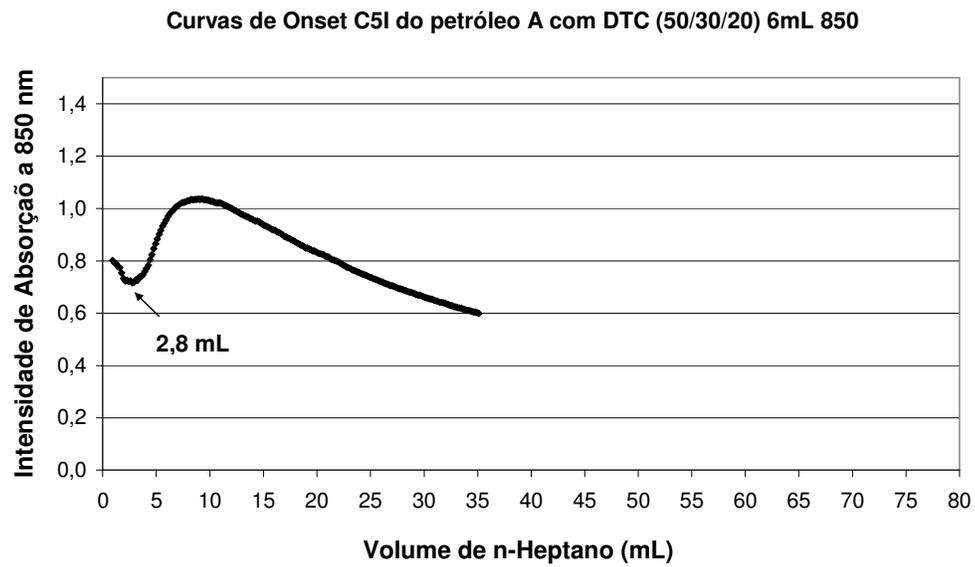
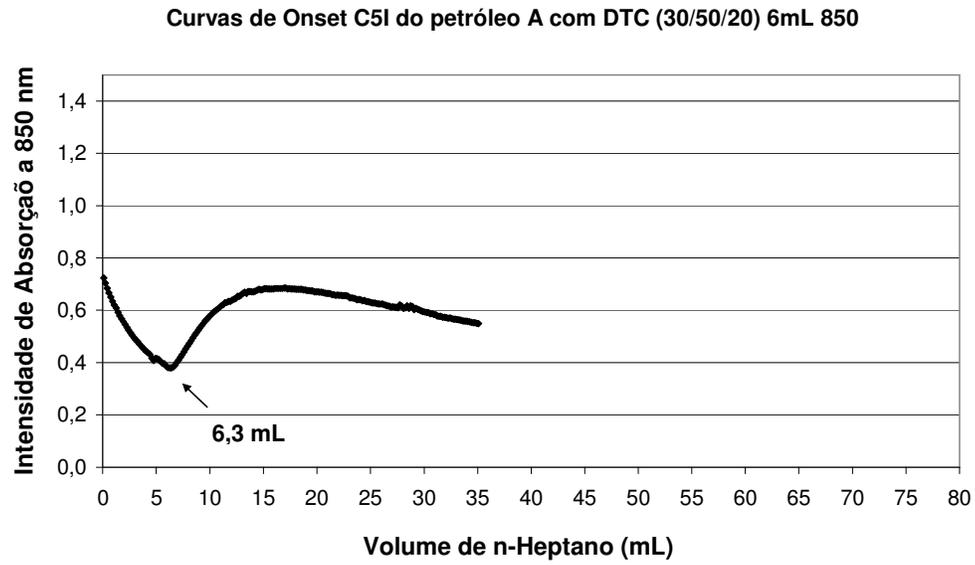


Curvas de Onset C5I do petróleo A com DTC (20/60/20) 6mL

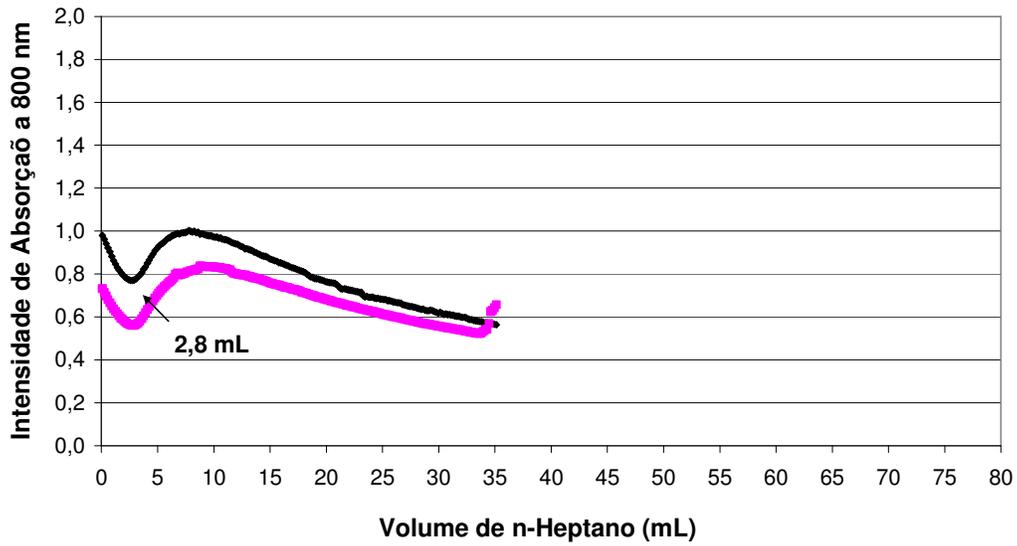


Curva de onset C5I do Petróleo A com Ciclohexano 6mL

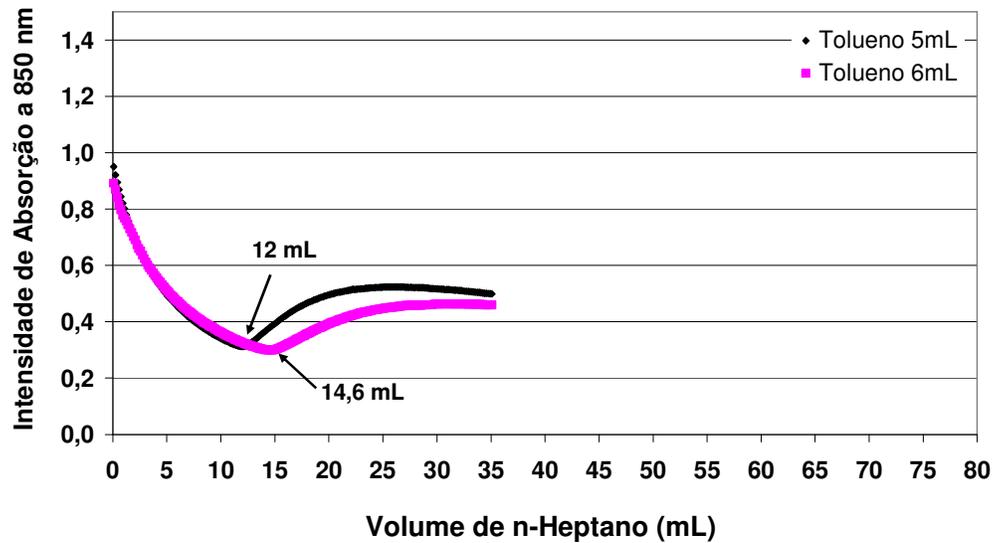




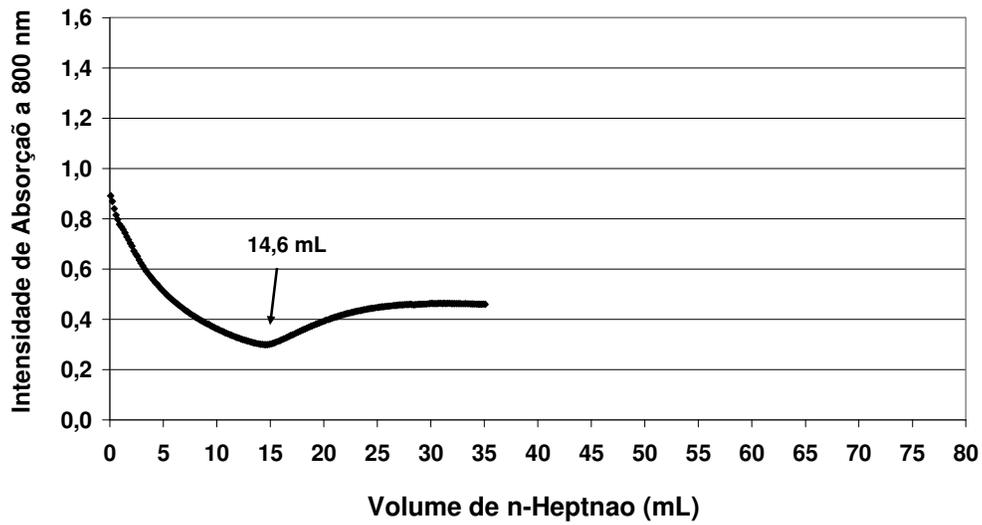
Curvas de Onset C5I do petróleo Marlim P47 com DTC (50/30/20) 6mL



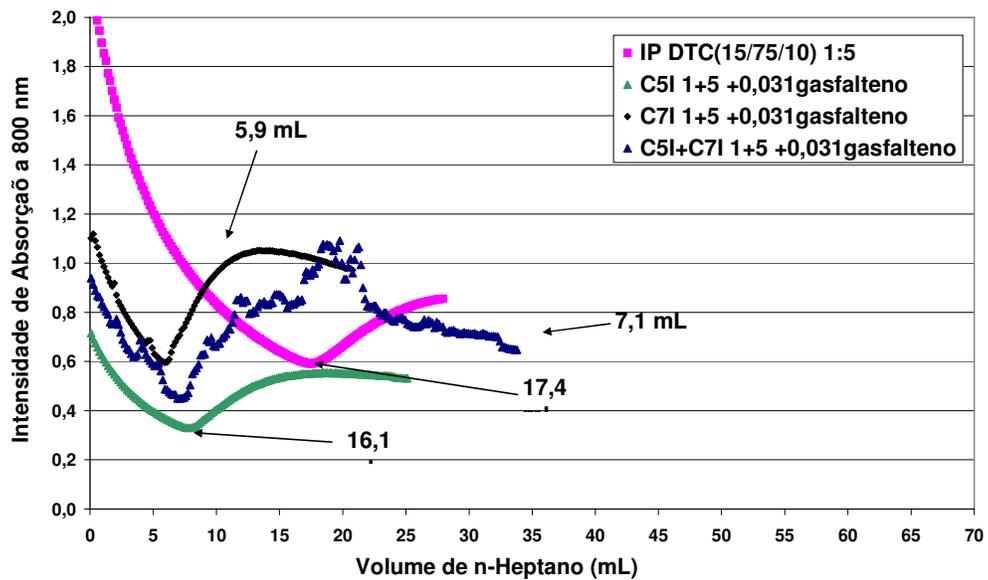
Curva de onset C5I petróleo A com Tolueno 5mL

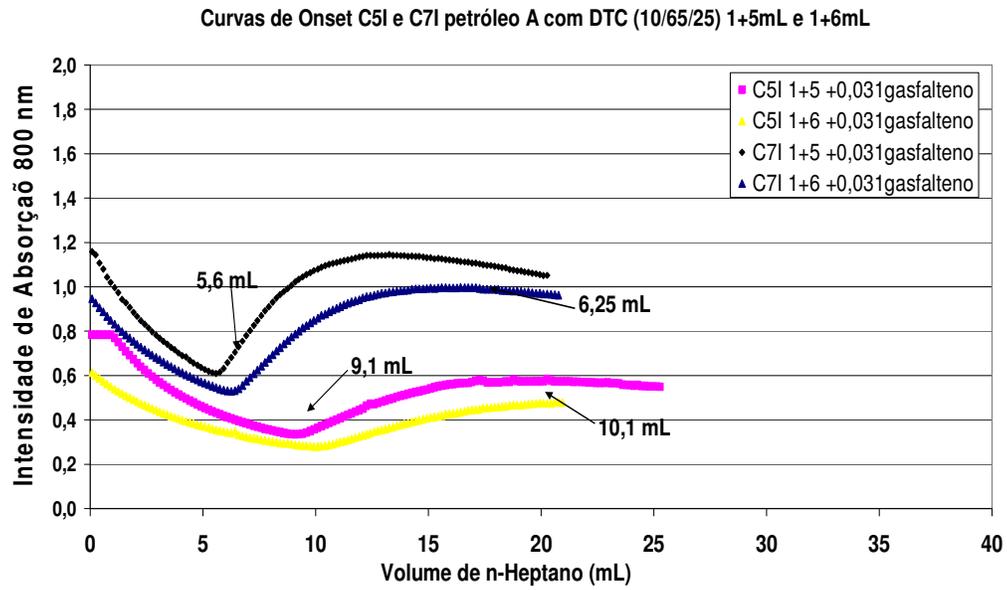


Curva de onset C5I petróleo A com Tolueno 6mL



Curvas de Onset C5I e C7I A com DTC (15/75/10) 1+5mL





ANEXO IV

Tabelas com os cálculos do parâmetro de solubilidade das soluções-modelo

| decano δ | Φ vol (%) | tolueno δ | Φ vol (%) | ciclo δ | Φ vol (%) | δ meio | δ Hansen |
|-----------------|----------------|------------------|----------------|----------------|----------------|---------------|--------------------------|
| 15,6 | 5 | 18,2 | 73 | 16,8 | 22 | 1776,2 | $\bar{\delta}$ total |
| 15,6 | 5 | 18 | 73 | 16,8 | 22 | 1761,6 | $\bar{\delta}$ dispersão |
| 0 | 5 | 1,4 | 73 | 0 | 22 | 102,2 | $\bar{\delta}$ polar |
| 0 | 5 | 2 | 73 | 0 | 22 | 146 | $\bar{\delta}$ ponte H |

| decano δ | Φ vol (%) | tolueno δ | Φ vol (%) | ciclo δ | Φ vol (%) | δ meio | δ Hansen |
|-----------------|----------------|------------------|----------------|----------------|----------------|---------------|--------------------------|
| 15,6 | 5 | 18,2 | 90 | 16,8 | 5 | 1800 | $\bar{\delta}$ total |
| 15,6 | 5 | 18 | 90 | 16,8 | 5 | 1782 | $\bar{\delta}$ dispersão |
| 0 | 5 | 1,4 | 90 | 0 | 5 | 126 | $\bar{\delta}$ polar |
| 0 | 5 | 2 | 90 | 0 | 5 | 180 | $\bar{\delta}$ ponte H |

| decano δ | Φ vol (%) | tolueno δ | Φ vol (%) | ciclo δ | Φ vol (%) | δ meio | δ Hansen |
|-----------------|----------------|------------------|----------------|----------------|----------------|---------------|--------------------------|
| 15,6 | 5 | 18,2 | 85 | 16,8 | 10 | 1793 | $\bar{\delta}$ total |
| 15,6 | 5 | 18 | 85 | 16,8 | 10 | 1776 | $\bar{\delta}$ dispersão |
| 0 | 5 | 1,4 | 85 | 0 | 10 | 119 | $\bar{\delta}$ polar |
| 0 | 5 | 2 | 85 | 0 | 10 | 170 | $\bar{\delta}$ ponte H |

| decano δ | Φ vol (%) | tolueno δ | Φ vol (%) | ciclo δ | Φ vol (%) | δ meio | δ Hansen |
|-----------------|----------------|------------------|----------------|----------------|----------------|---------------|--------------------------|
| 15,6 | 5 | 18,2 | 80 | 16,8 | 15 | 1786 | $\bar{\delta}$ total |
| 15,6 | 5 | 18 | 80 | 16,8 | 15 | 1770 | $\bar{\delta}$ dispersão |
| 0 | 5 | 1,4 | 80 | 0 | 15 | 112 | $\bar{\delta}$ polar |
| 0 | 5 | 2 | 80 | 0 | 15 | 160 | $\bar{\delta}$ ponte H |

| decano δ | Φ vol (%) | tolueno δ | Φ vol (%) | ciclo δ | Φ vol (%) | δ meio | δ Hansen |
|-----------------|----------------|------------------|----------------|----------------|----------------|---------------|--------------------------|
| 15,6 | 10 | 18,2 | 80 | 16,8 | 10 | 1780 | $\bar{\delta}$ total |
| 15,6 | 10 | 18 | 80 | 16,8 | 10 | 1764 | $\bar{\delta}$ dispersão |
| 0 | 10 | 1,4 | 80 | 0 | 10 | 112 | $\bar{\delta}$ polar |
| 0 | 10 | 2 | 80 | 0 | 10 | 160 | $\bar{\delta}$ ponte H |

| decano δ | Φ vol (%) | tolueno δ | Φ vol (%) | ciclo δ | Φ vol (%) | δ meio | δ Hansen |
|-----------------|----------------|------------------|----------------|----------------|----------------|---------------|--------------------------|
| 15,6 | 15 | 18,2 | 81,5 | 16,8 | 3,5 | 1776,1 | $\bar{\delta}$ total |
| 15,6 | 15 | 18 | 81,5 | 16,8 | 3,5 | 1759,8 | $\bar{\delta}$ dispersão |
| 0 | 15 | 1,4 | 81,5 | 0 | 3,5 | 114,1 | $\bar{\delta}$ polar |
| 0 | 15 | 2 | 81,5 | 0 | 3,5 | 163 | $\bar{\delta}$ ponte H |

| decano δ | Φ vol (%) | tolueno δ | Φ vol (%) | ciclo δ | Φ vol (%) | δ meio | δ Hansen |
|--------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------|--------------------------|
| 15,6 | 1 | 18,2 | 69,5 | 16,8 | 29,5 | 1776,1 | $\bar{\delta}$ total |
| 15,6 | 1 | 18 | 69,5 | 16,8 | 29,5 | 1762,2 | $\bar{\delta}$ dispersão |
| 0 | 1 | 1,4 | 69,5 | 0 | 29,5 | 97,3 | $\bar{\delta}$ polar |
| 0 | 1 | 2 | 69,5 | 0 | 29,5 | 139 | $\bar{\delta}$ ponte H |

| decano δ | Φ vol (%) | tolueno δ | Φ vol (%) | ciclo δ | Φ vol (%) | δ meio | δ Hansen |
|--------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------|--------------------------|
| 15,6 | 10 | 18,2 | 75 | 16,8 | 15 | 1773 | $\bar{\delta}$ total |
| 15,6 | 10 | 18 | 75 | 16,8 | 15 | 1758 | $\bar{\delta}$ dispersão |
| 0 | 10 | 1,4 | 75 | 0 | 15 | 105 | $\bar{\delta}$ polar |
| 0 | 10 | 2 | 75 | 0 | 15 | 150 | $\bar{\delta}$ ponte H |

| decano δ | Φ vol (%) | tolueno δ | Φ vol (%) | ciclo δ | Φ vol (%) | δ meio | δ Hansen |
|--------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------|--------------------------|
| 15,6 | 15 | 18,2 | 75 | 16,8 | 10 | 1767 | $\bar{\delta}$ total |
| 15,6 | 15 | 18 | 75 | 16,8 | 10 | 1752 | $\bar{\delta}$ dispersão |
| 0 | 15 | 1,4 | 75 | 0 | 10 | 105 | $\bar{\delta}$ polar |
| 0 | 15 | 2 | 75 | 0 | 10 | 150 | $\bar{\delta}$ ponte H |

| decano δ | Φ vol (%) | tolueno δ | Φ vol (%) | ciclo δ | Φ vol (%) | δ meio | δ Hansen |
|--------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------|--------------------------|
| 15,6 | 10 | 18,2 | 65 | 16,8 | 25 | 1759 | $\bar{\delta}$ total |
| 15,6 | 10 | 18 | 65 | 16,8 | 25 | 1746 | $\bar{\delta}$ dispersão |
| 0 | 10 | 1,4 | 65 | 0 | 25 | 91 | $\bar{\delta}$ polar |
| 0 | 10 | 2 | 65 | 0 | 25 | 130 | $\bar{\delta}$ ponte H |

| decano δ | Φ vol (%) | tolueno δ | Φ vol (%) | ciclo δ | Φ vol (%) | δ meio | δ Hansen |
|--------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------|--------------------------|
| 15,6 | 20 | 18,2 | 60 | 16,8 | 20 | 1740 | $\bar{\delta}$ total |
| 15,6 | 20 | 18 | 60 | 16,8 | 20 | 1728 | $\bar{\delta}$ dispersão |
| 0 | 20 | 1,4 | 60 | 0 | 20 | 84 | $\bar{\delta}$ polar |
| 0 | 20 | 2 | 60 | 0 | 20 | 120 | $\bar{\delta}$ ponte H |

| decano δ | Φ vol (%) | tolueno δ | Φ vol (%) | ciclo δ | Φ vol (%) | δ meio | δ Hansen |
|--------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------|--------------------------|
| 15,6 | 30 | 18,2 | 50 | 16,8 | 20 | 1714 | $\bar{\delta}$ total |
| 15,6 | 30 | 18 | 50 | 16,8 | 20 | 1704 | $\bar{\delta}$ dispersão |
| 0 | 30 | 1,4 | 50 | 0 | 20 | 70 | $\bar{\delta}$ polar |
| 0 | 30 | 2 | 50 | 0 | 20 | 100 | $\bar{\delta}$ ponte H |

| decano δ | Φ vol (%) | tolueno δ | Φ vol (%) | ciclo δ | Φ vol (%) | δ meio | δ Hansen |
|--------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------|--------------------------|
| 15,6 | 50 | 18,2 | 30 | 16,8 | 20 | 1662 | $\bar{\delta}$ total |
| 15,6 | 50 | 18 | 30 | 16,8 | 20 | 1656 | $\bar{\delta}$ dispersão |
| 0 | 50 | 1,4 | 30 | 0 | 20 | 42 | $\bar{\delta}$ polar |
| 0 | 50 | 2 | 30 | 0 | 20 | 60 | $\bar{\delta}$ ponte H |

| CfTC cloroformio δ | Φ vol (%) | tolueno δ | Φ vol (%) | ciclo δ | Φ vol (%) | δ meio | δ Hansen |
|---------------------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------|--------------------------|
| 19 | 21 | 18,2 | 48 | 16,8 | 31 | 1793,4 | $\bar{\delta}$ total |
| 17,8 | 21 | 18 | 48 | 16,8 | 31 | 1758,6 | $\bar{\delta}$ dispersão |
| 3,1 | 21 | 1,4 | 48 | 0 | 31 | 132,3 | $\bar{\delta}$ polar |
| 5,7 | 21 | 2 | 48 | 0 | 31 | 215,7 | $\bar{\delta}$ ponte H |

| cloroformio δ | Φ vol (%) | tolueno δ | Φ vol (%) | ciclo δ | Φ vol (%) | δ meio | δ Hansen |
|-------------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------|--------------------------|
| 19 | 4 | 18,2 | 75 | 16,8 | 21 | 1793,8 | $\bar{\delta}$ total |
| 17,8 | 4 | 18 | 75 | 16,8 | 21 | 1774 | $\bar{\delta}$ dispersão |
| 3,1 | 4 | 1,4 | 75 | 0 | 21 | 117,4 | $\bar{\delta}$ polar |
| 5,7 | 4 | 2 | 75 | 0 | 21 | 172,8 | $\bar{\delta}$ ponte H |

| PETRÓLEO B cloroformio δ | Φ vol (%) | tolueno δ | Φ vol (%) | ciclo δ | Φ vol (%) | δ meio | δ Hansen |
|---------------------------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------|--------------------------|
| 19 | 65 | 18,2 | 30 | 16,8 | 5 | 1865 | $\bar{\delta}$ total |
| 17,8 | 65 | 18 | 30 | 16,8 | 5 | 1781 | $\bar{\delta}$ dispersão |
| 3,1 | 65 | 1,4 | 30 | 0 | 5 | 243,5 | $\bar{\delta}$ polar |
| 5,7 | 65 | 2 | 30 | 0 | 5 | 430,5 | $\bar{\delta}$ ponte H |

| cloroformio δ | Φ vol (%) | tolueno δ | Φ vol (%) | ciclo δ | Φ vol (%) | δ meio | δ Hansen |
|-------------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------|--------------------------|
| 19 | 69 | 18,2 | 23 | 16,8 | 8 | 1864 | $\bar{\delta}$ total |
| 17,8 | 69 | 18 | 23 | 16,8 | 8 | 1776,6 | $\bar{\delta}$ dispersão |
| 3,1 | 69 | 1,4 | 23 | 0 | 8 | 246,1 | $\bar{\delta}$ polar |
| 5,7 | 69 | 2 | 23 | 0 | 8 | 439,3 | $\bar{\delta}$ ponte H |

| cloroformio δ | Φ vol (%) | tolueno δ | Φ vol (%) | ciclo δ | Φ vol (%) | δ meio | δ Hansen |
|-------------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------|--------------------------|
| 19 | 83 | 18,2 | 1 | 16,8 | 16 | 1864 | $\bar{\delta}$ total |
| 17,8 | 83 | 18 | 1 | 16,8 | 16 | 1764,2 | $\bar{\delta}$ dispersão |
| 3,1 | 83 | 1,4 | 1 | 0 | 16 | 258,7 | $\bar{\delta}$ polar |
| 5,7 | 83 | 2 | 1 | 0 | 16 | 475,1 | $\bar{\delta}$ ponte H |

| cloroformio δ | Φ vol (%) | tolueno δ | Φ vol (%) | ciclo δ | Φ vol (%) | δ meio | δ Hansen |
|-------------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------|--------------------------|
| 19 | 60 | 18,2 | 20 | 16,8 | 20 | 1840 | $\bar{\delta}$ total |
| 17,8 | 60 | 18 | 20 | 16,8 | 20 | 1764 | $\bar{\delta}$ dispersão |
| 3,1 | 60 | 1,4 | 20 | 0 | 20 | 214 | $\bar{\delta}$ polar |
| 5,7 | 60 | 2 | 20 | 0 | 20 | 382 | $\bar{\delta}$ ponte H |

| cloroformio δ | Φ vol (%) | tolueno δ | Φ vol (%) | ciclo δ | Φ vol (%) | δ meio | δ Hansen |
|-------------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------|--------------------------|
| 19 | 70 | 18,2 | 12 | 16,8 | 18 | 1850,8 | $\bar{\delta}$ total |
| 17,8 | 70 | 18 | 12 | 16,8 | 18 | 1764,4 | $\bar{\delta}$ dispersão |
| 3,1 | 70 | 1,4 | 12 | 0 | 18 | 233,8 | $\bar{\delta}$ polar |
| 5,7 | 70 | 2 | 12 | 0 | 18 | 423 | $\bar{\delta}$ ponte H |

| decano δ | Φ vol (%) | tolueno δ | Φ vol (%) | ciclo δ | Φ vol (%) | δ meio | δ Hansen |
|--------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------|--------------------------|
| 15,6 | 5 | 18,2 | 73 | 16,8 | 22 | 1776,2 | $\bar{\delta}$ total |
| 15,6 | 5 | 18 | 73 | 16,8 | 22 | 1761,6 | $\bar{\delta}$ dispersão |
| 0 | 5 | 1,4 | 73 | 0 | 22 | 102,2 | $\bar{\delta}$ polar |
| 0 | 5 | 2 | 73 | 0 | 22 | 146 | $\bar{\delta}$ ponte H |

| ETANOL δ | Φ vol (%) | tolueno δ | Φ vol (%) | ciclo δ | Φ vol (%) | δ meio | δ Hansen |
|--------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------|--------------------------|
| 26,5 | 10 | 18,2 | 74 | 16,8 | 16 | 1880,6 | $\bar{\delta}$ total |
| 15,8 | 10 | 18 | 74 | 16,8 | 16 | 1758,8 | $\bar{\delta}$ dispersão |
| 8,8 | 10 | 1,4 | 74 | 0 | 16 | 191,6 | $\bar{\delta}$ polar |
| 19,4 | 10 | 2 | 74 | 0 | 16 | 342 | $\bar{\delta}$ ponte H |

| cloroformio δ | Φ vol (%) | tolueno δ | Φ vol (%) | ciclo δ | Φ vol (%) | δ meio | δ Hansen |
|-------------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------|--------------------------|
| 19 | 69 | 18,2 | 23 | 16,8 | 8 | 1864 | $\bar{\delta}$ total |
| 17,8 | 69 | 18 | 23 | 16,8 | 8 | 1776,6 | $\bar{\delta}$ dispersão |
| 3,1 | 69 | 1,4 | 23 | 0 | 8 | 246,1 | $\bar{\delta}$ polar |
| 5,7 | 69 | 2 | 23 | 0 | 8 | 439,3 | $\bar{\delta}$ ponte H |

| cloroformio δ | Φ vol (%) | tolueno δ | Φ vol (%) | ciclo δ | Φ vol (%) | δ meio | δ Hansen |
|-------------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------|--------------------------|
| 19 | 70 | 18,2 | 12 | 16,8 | 18 | 1850,8 | $\bar{\delta}$ total |
| 17,8 | 70 | 18 | 12 | 16,8 | 18 | 1764,4 | $\bar{\delta}$ dispersão |
| 3,1 | 70 | 1,4 | 12 | 0 | 18 | 233,8 | $\bar{\delta}$ polar |
| 5,7 | 69 | 2 | 12 | 0 | 19 | 417,3 | $\bar{\delta}$ ponte H |

| cloroformio δ | Φ vol (%) | tolueno δ | Φ vol (%) | ciclo δ | Φ vol (%) | δ meio | δ Hansen |
|-------------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------|--------------------------|
| 19 | 60 | 18,2 | 20 | 16,8 | 20 | 1840 | $\bar{\delta}$ total |
| 17,8 | 60 | 18 | 20 | 16,8 | 20 | 1764 | $\bar{\delta}$ dispersão |
| 3,1 | 60 | 1,4 | 20 | 0 | 20 | 214 | $\bar{\delta}$ polar |
| 5,7 | 60 | 2 | 20 | 0 | 20 | 382 | $\bar{\delta}$ ponte H |

| DTC(10/65/25) δ | Φ vol (%) | dioxana δ | Φ vol (%) | δ meio | δ Hansen | |
|---------------------------|-------------------|---------------------|-------------------|---------------|--------------------------|--|
| 17,59 | 62 | 20,5 | 38,000 | 1869,58 | $\bar{\delta}$ total | |
| 17,46 | 62 | 19 | 38,000 | 1804,52 | $\bar{\delta}$ dispersão | |
| 0,91 | 62 | 1,8 | 38,000 | 124,82 | $\bar{\delta}$ polar | |
| 1,3 | 62 | 7,4 | 38,000 | 361,8 | $\bar{\delta}$ ponte H | |
| | | | | 3402772 | | |

| DTC(10/65/25) δ | Φ vol (%) | dioxana δ | Φ vol (%) | δ meio | δ Hansen | |
|---------------------------|-------------------|---------------------|-------------------|---------------|--------------------------|--|
| 17,59 | 58 | 20,5 | 42,000 | 1881,22 | $\bar{\delta}$ total | |
| 17,46 | 58 | 19 | 42,000 | 1810,68 | $\bar{\delta}$ dispersão | |
| 0,91 | 58 | 1,8 | 42,000 | 128,38 | $\bar{\delta}$ polar | |
| 1,3 | 58 | 7,4 | 42,000 | 386,2 | $\bar{\delta}$ ponte H | |
| | | | | 3444194 | | |

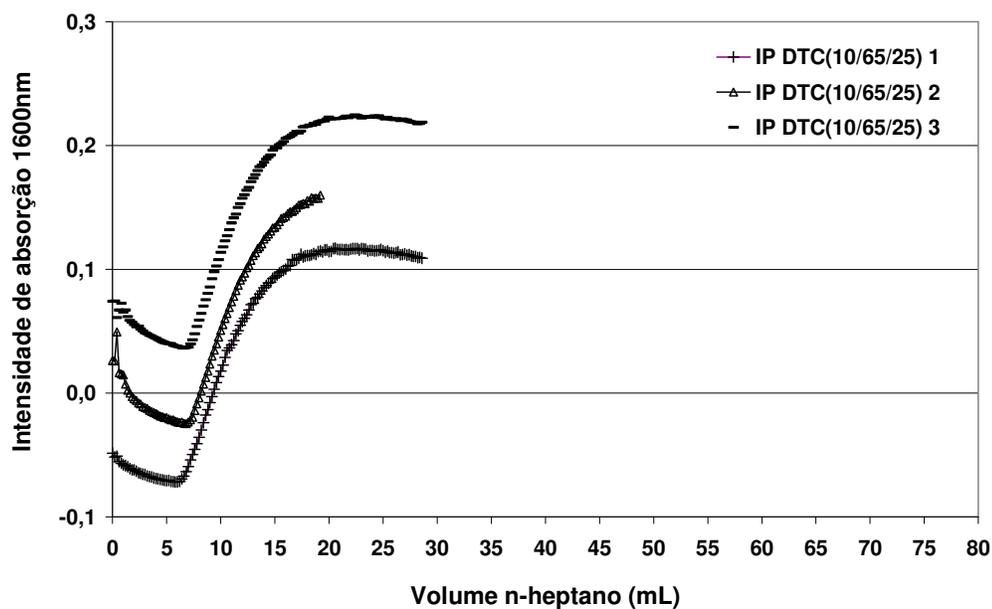
| DTC(10/65/25) δ | Φ vol (%) | dioxana δ | Φ vol (%) | δ meio | δ Hansen | |
|---------------------------|-------------------|---------------------|-------------------|---------------|--------------------------|--|
| 17,59 | 54 | 20,5 | 46,000 | 1892,86 | $\bar{\delta}$ total | |
| 17,46 | 54 | 19 | 46,000 | 1816,84 | $\bar{\delta}$ dispersão | |
| 0,91 | 54 | 1,8 | 46,000 | 131,94 | $\bar{\delta}$ polar | |
| 1,3 | 54 | 7,4 | 46,000 | 410,6 | $\bar{\delta}$ ponte H | |
| | | | | 3486908 | | |

| DTC(10/65/25) δ | Φ vol (%) | dioxana δ | Φ vol (%) | δ meio | δ Hansen | |
|---------------------------|-------------------|---------------------|-------------------|---------------|--------------------------|--|
| 17,59 | 34 | 20,5 | 66,000 | 1951,06 | $\bar{\delta}$ total | |
| 17,46 | 34 | 19 | 66,000 | 1847,64 | $\bar{\delta}$ dispersão | |
| 0,91 | 34 | 1,8 | 66,000 | 149,74 | $\bar{\delta}$ polar | |
| 1,3 | 34 | 7,4 | 66,000 | 532,6 | $\bar{\delta}$ ponte H | |
| | | | | 3719858 | | |

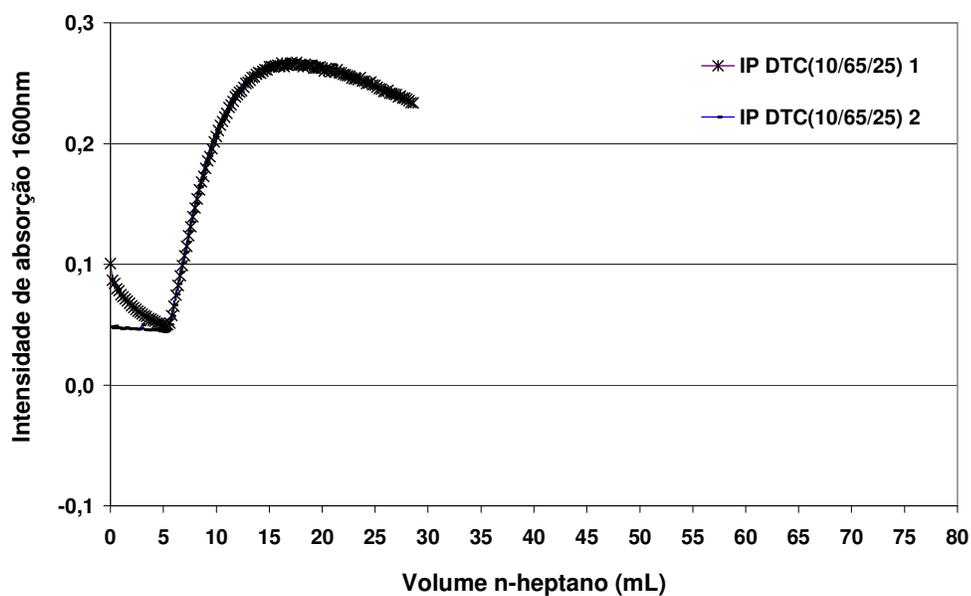
ANEXO VI

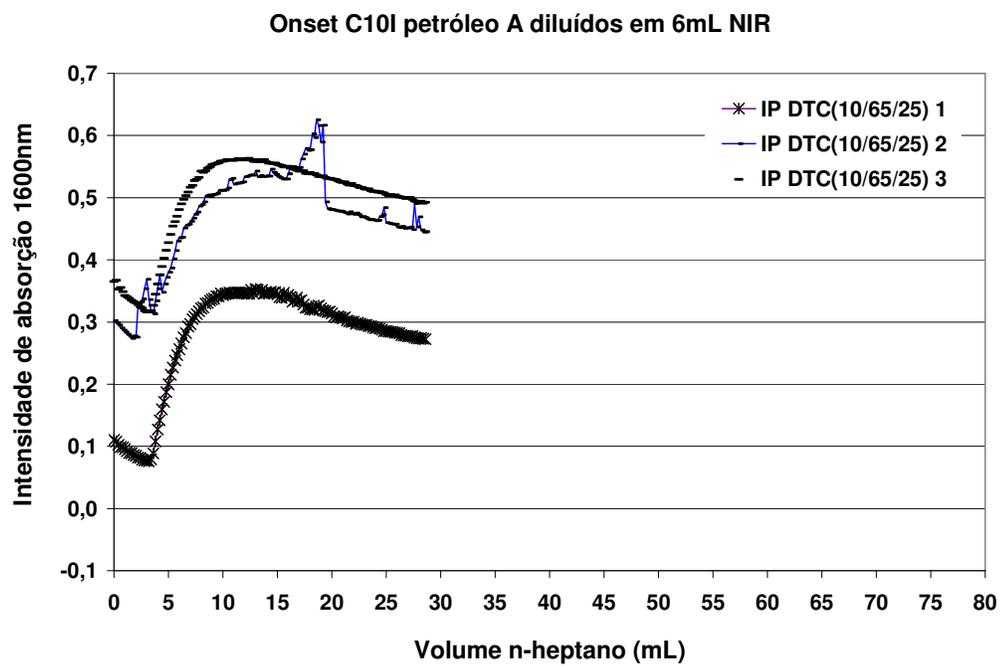
Curvas para determinação de onset dos asfaltenos C6I, C8I e C10I extraídos do petróleo A e dissolvidos

Onset C6I petróleo A diluídos em 6mL NIR



Onset C8I petróleo Marlim diluídos em 6mL NIR





ANEXO VI**Tabelas 1 a 26**

Calores de solubilização calculados para a amostra de asfalto C7I extraído do petróleo A

Tabelas 27 a 50

Calores de solubilização calculados para a amostra de asfalto C7I extraído do Petróleo B

Tabelas 51 a 75

Calores de solubilização calculados para a amostra de petróleo A

Tabelas 76 a 101

Calores de solubilização calculados para a amostra de asfalto C5I extraído do petróleo A

Tabelas 102 a 106

Calores de solubilização calculados para a amostra de asfalto C7I extraído do petróleo A e solubilizado em solventes diferentes

Tabela 1. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C71 do petróleo A em 100 μ L de hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 0,0576 | -9,1992 | 7,2568 | 5,5693 | 1,1690 |
| 2 | -4,6063 | -10,1756 | 5,5693 | | |
| 3 | -5,5063 | -10,5178 | 5,0115 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade do hexano = 14,9 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 2. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C71 do petróleo A em 100 μ L de mistura 30% tolueno + 70% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -6,2906 | -12,7988 | 6,5082 | 5,6334 | 0,6106 |
| 2 | -9,2129 | -14,8463 | 5,6334 | | |
| 3 | -11,4198 | -16,7526 | 5,3328 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 15,89 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 3. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C71 do petróleo A em 100 μ L de mistura 40% tolueno + 60% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -8,8203 | -13,3576 | 4,5373 | 6,0567 | 1,3282 |
| 2 | -6,6958 | -12,7525 | 6,0567 | | |
| 3 | -4,4907 | -11,6748 | 7,1841 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 16,22 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 4. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C71 do petróleo A em 100 μ L de mistura 50% tolueno + 50% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -10,4985 | -20,6978 | 10,1993 | 11,1262 | 1,1943 |
| 2 | -9,6208 | -20,7470 | 11,1262 | | |
| 3 | -11,3103 | -23,8796 | 12,5693 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 16,55 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 5. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C71 do petróleo A em 100µL de mistura 56% tolueno + 44% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -7,0788 | -15,7277 | 8,6489 | 8,6489 | 1,1379 |
| 2 | -11,4032 | -19,3344 | 7,9312 | | |
| 3 | -6,2652 | -16,4556 | 10,1604 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 16,748 (MPa)^{1/2}^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)Tabela 6. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C71 do petróleo A em 100µL de mistura 59% tolueno + 41% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -11,4418 | -18,5241 | 7,0823 | 7,7266 | 0,4502 |
| 2 | -11,7788 | -19,7279 | 7,9491 | | |
| 3 | -10,3359 | -18,0625 | 7,7266 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 16,847 (MPa)^{1/2}^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)Tabela 7. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C71 do petróleo A em 100µL de mistura 60% tolueno + 40% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -5,6529 | -18,9189 | 13,2660 | 15,3145 | 1,8580 |
| 2 | -8,448 | -23,7625 | 15,3145 | | |
| 3 | -11,1812 | -28,1565 | 16,9753 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 16,88 (MPa)^{1/2}^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)Tabela 8. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C71 do petróleo A em 100µL de mistura 65% tolueno + 35% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -11,1304 | -20,9973 | 9,8669 | 9,5663 | 1,5452 |
| 2 | -11,0151 | -20,5814 | 9,5663 | | |
| 3 | -9,7544 | -16,8074 | 7,0530 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 17,045 (MPa)^{1/2}^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 9. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C71 do petróleo A em 100µL de mistura 68% tolueno + 32% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -17,0135 | -28,0189 | 11,0054 | 10,6744 | 2,1442 |
| 2 | -18,2368 | -25,2832 | 7,0464 | | |
| 3 | -11,1273 | -21,8017 | 10,6744 | | |
| 4 | -12,0947 | -19,9174 | 7,8227 | | |
| 5 | -12,9378 | -24,9118 | 11,9740 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 17,144 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 10. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C71 do petróleo A em 100µL de mistura 70% tolueno + 30% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -11,3144 | -20,3956 | 9,0812 | 9,7906 | 0,9166 |
| 2 | -13,9116 | -23,7022 | 9,7906 | | |
| 3 | -11,0542 | -21,9540 | 10,8998 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 17,21 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 11. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C71 do petróleo A em 100µL de mistura 71% tolueno + 29% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -15,3755 | -26,4256 | 11,0501 | 11,0501 | 1,5725 |
| 2 | -9,6854 | -22,6650 | 12,9796 | | |
| 3 | -12,8275 | -22,6915 | 9,8640 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 17,243 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 12. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C71 do petróleo A em 100µL de mistura 74% tolueno + 26% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -14,5800 | -27,8258 | 13,2458 | 10,6492 | 1,9942 |
| 2 | -14,9620 | -25,6112 | 10,6492 | | |
| 3 | -14,0636 | -23,1154 | 9,0518 | | |
| 4 | -15,1536 | -27,3871 | 12,2335 | | |
| 5 | -17,3473 | -31,3285 | 13,9812 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 17,342 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 13. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo A em 100µL de mistura 77% tolueno + 23% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -12,7693 | -30,8065 | 18,0382 | 15,7883 | 1,2207 |
| 2 | -12,7712 | -29,2807 | 16,5095 | | |
| 3 | -10,3979 | -28,8948 | 18,4969 | | |
| 4 | -11,5482 | -27,3365 | 15,7883 | | |
| 5 | -15,1368 | -31,1689 | 16,0321 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 17,441 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 14. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo A em 100µL de mistura 80% tolueno + 20% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -12,2609 | -25,4596 | 13,1987 | 14,0342 | 1,1378 |
| 2 | -15,7518 | -31,2013 | 15,4495 | | |
| 3 | -12,3754 | -26,4096 | 14,0342 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 17,54 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 15. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo A em 100µL de mistura 90% tolueno + 10% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -16,9902 | -30,2486 | 13,2584 | 15,0760 | 2,3372 |
| 2 | -17,8955 | -35,7923 | 17,8968 | | |
| 3 | -10,0846 | -25,1606 | 15,0760 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 17,87 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 16. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo A em 100µL de tolueno ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -24,1425 | -41,6407 | 17,4982 | 16,5362 | 1,6237 |
| 2 | -17,8023 | -31,9586 | 14,1563 | | |
| 3 | -12,8236 | -29,3597 | 16,5362 | | |
| 4 | -20,5127 | -39,0415 | 18,5288 | | |
| 5 | -21,8294 | -38,2170 | 16,3876 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade do tolueno = 18,2 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 17. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo A em 100µL de mistura 88% tolueno + 12% etanol ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -0,9824 | -22,4187 | 21,4363 | 21,6046 | 1,1579 |
| 2 | -0,2599 | -21,8645 | 21,6046 | | |
| 3 | -2,8032 | -26,3239 | 23,5207 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 19,136 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 18. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo A em 100µL de mistura 78% tolueno + 22% etanol ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -0,1818 | -23,1102 | 22,9284 | 23,3513 | 1,6284 |
| 2 | 3,9122 | -22,0242 | 25,9364 | | |
| 3 | -1,2221 | -24,5734 | 23,3513 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 19,916 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 19. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo A em 100µL de mistura 68% tolueno + 32% etanol ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -4,8657 | -25,3904 | 20,5247 | 22,3537 | 1,2292 |
| 2 | -1,0149 | -23,8766 | 22,8617 | | |
| 3 | 3,6517 | -19,0566 | 22,3537 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 20,696 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 20. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo A em 100µL de mistura 58% tolueno + 42% etanol ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -7,0219 | -17,3345 | 24,3564 | 21,2343 | 2,4786 |
| 2 | -5,9986 | -15,2357 | 21,2343 | | |
| 3 | -5,6942 | -14,6611 | 20,3553 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 21,476 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 21. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo A em 100µL de mistura 48% tolueno + 52% etanol ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -4,3881 | -15,7686 | 20,1567 | 19,3234 | 0,5514 |
| 2 | -5,7929 | -13,5305 | 19,3234 | | |
| 3 | -6,4566 | -12,6579 | 19,1145 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 22,256 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 22. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo A em 100µL de mistura 38% tolueno + 62% etanol ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -2,1581 | -18,5439 | 16,3858 | 15,0439 | 1,0210 |
| 2 | -4,6306 | -19,0125 | 14,3819 | | |
| 3 | -6,3380 | -21,3819 | 15,0439 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 23,036 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 23. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo A em 100µL de mistura 28% tolueno + 72% etanol ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 6,869 | -11,1463 | 18,0153 | 19,2497 | 1,0130 |
| 2 | -2,9672 | -22,2169 | 19,2497 | | |
| 3 | 0,3121 | -19,7118 | 20,0239 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 23,816 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 24. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo A em 100µL de mistura 18% tolueno + 82% etanol ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -2,4362 | -13,3642 | 10,9280 | 10,9280 | 0,9363 |
| 2 | -1,4665 | -13,5811 | 12,1146 | | |
| 3 | -10,3803 | -20,6471 | 10,2668 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 24,596 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 25. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo A em 100µL de mistura 8% tolueno + 92% etanol ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -7,9970 | -10,4723 | 2,4753 | 2,4753 | 1,3648 |
| 2 | -13,0725 | -15,2013 | 2,1288 | | |
| 3 | -9,8060 | -14,4528 | 4,6468 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 25,376 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 26. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo A em 100µL de 100% etanol ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -9,631 | -9,559 | -0,072 | -0,072 | 0,2752 |
| 2 | -13,4534 | -13,1527 | -0,3007 | | |
| 3 | -9,7043 | -9,9515 | 0,2472 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 26,0 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 27. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo B em 100µL de hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -1,9041 | -9,0716 | 7,1675 | 7,1675 | 1,9572 |
| 2 | 3,9764 | -5,8850 | 9,8617 | | |
| 3 | -1,7134 | -7,7687 | 6,0553 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 14,90 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 28. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo B em 100µL de mistura 20% tolueno + 80% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 0,9408 | 10,992 | 11,9328 | 11,9802 | 0,824 |
| 2 | 3,0304 | -8,9498 | 11,9802 | | |
| 3 | 1,6026 | -10,4907 | 12,0933 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 15,56 (MPa)^{1/2}^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)Tabela 29. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo B em 100µL de mistura 40% tolueno + 60% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -9,118 | -16,9063 | 7,7883 | 8,4579 | 0,5220 |
| 2 | -4,0825 | -12,5404 | 8,4579 | | |
| 3 | -2,183 | -10,9999 | 8,8169 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 16,22 (MPa)^{1/2}^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)Tabela 30. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo B em 100µL de mistura 50% tolueno + 50% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -8,2603 | -15,6296 | 7,3693 | 5,8866 | 0,9011 |
| 2 | -5,6452 | -11,3860 | 5,7408 | | |
| 3 | -6,9635 | -12,8501 | 5,8866 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 16,55 (MPa)^{1/2}^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)Tabela 31. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo B em 100µL de mistura 56% tolueno + 44% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -8,7723 | -15,3912 | 6,6189 | 7,9598 | 1,4266 |
| 2 | -7,518 | -16,9885 | 9,4705 | | |
| 3 | -11,3478 | -19,3076 | 7,9598 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 16,75 (MPa)^{1/2}^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 32. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo B em 100µL de mistura 59% tolueno + 41% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -10,6882 | -19,7941 | 9,1059 | 7,6102 | 0,9818 |
| 2 | -17,403 | -24,6593 | 7,2563 | | |
| 3 | -5,5778 | -13,1887 | 7,6102 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 16,85 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 33. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo B em 100µL de mistura 60% tolueno + 40% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -6,8522 | -17,4618 | 10,6096 | 10,6096 | 3,0764 |
| 2 | -10,3108 | -23,4365 | 13,1257 | | |
| 3 | -10,5776 | -16,9014 | 6,3238 | | |
| 4 | -17,9876 | -25,2052 | 7,2176 | | |
| 5 | -3,8494 | -16,3914 | 12,542 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 16,88 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 34. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo B em 100µL de mistura 65% tolueno + 35% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -7,044 | -17,8141 | 10,7701 | 10,0788 | 0,6498 |
| 2 | -15,3844 | -24,8558 | 9,4714 | | |
| 3 | -10,0406 | -20,1194 | 10,0788 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 17,045 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 35. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo B em 100µL de mistura 70% tolueno + 30% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 9,52 | 18,8051 | 9,2851 | 10,2639 | 1,0772 |
| 2 | -8,0086 | -18,2725 | 10,2639 | | |
| 3 | -2,5977 | -14,0343 | 11,4366 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 17,21 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 36. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo B em 100µL de mistura 74% tolueno + 26% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -9,8151 | -20,1241 | 10,3090 | 10,5442 | 0,9333 |
| 2 | -8,1511 | -20,1814 | 12,0303 | | |
| 3 | -9,4931 | -20,0373 | 10,5442 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 17,342 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 37. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo B em 100µL de mistura 77% tolueno + 23% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -8,2823 | -25,1105 | 16,8282 | 16,8282 | 0,1638 |
| 2 | -6,0797 | -22,9333 | 16,8536 | | |
| 3 | -16,6632 | -33,2212 | 16,5580 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 17,441 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 38. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo B em 100µL de mistura 80% tolueno + 20% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -13,0488 | -24,4383 | 11,3895 | 11,3895 | 1,4350 |
| 2 | -11,4272 | -21,5838 | 10,1566 | | |
| 3 | -10,8518 | -23,8695 | 13,0177 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 17,54 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 39. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo B em 100µL de mistura 90% tolueno + 10% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -11,1252 | -29,0817 | 17,9565 | 17,9565 | 1,4506 |
| 2 | -9,6332 | -25,4319 | 15,7987 | | |
| 3 | -6,4329 | -24,9901 | 18,5572 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 17,87 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 40. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo B em 100µL de tolueno ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -5,6504 | -25,0367 | 19,3863 | 18,9560 | 1,0509 |
| 2 | -7,8183 | -26,7743 | 18,9560 | | |
| 3 | -15,4986 | -32,8881 | 17,3895 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 18,20 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 41. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo B em 100µL de mistura 88% tolueno + 12% etanol ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -7,2134 | -27,9368 | 20,7234 | 19,0039 | 1,2003 |
| 2 | -8,7172 | -27,7211 | 19,0039 | | |
| 3 | -13,5787 | -31,9917 | 18,413 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 19,136 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 42. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo B em 100µL de mistura 78% tolueno + 22% etanol ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 0,0942 | -20,5379 | 20,6321 | 19,9085 | 1,3572 |
| 2 | -12,2478 | -32,1563 | 19,9085 | | |
| 3 | -9,946 | -27,9506 | 18,0046 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 19,916 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 43. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo B em 100µL de mistura 68% tolueno + 32% etanol ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -5,7366 | -27,149 | 21,4124 | 21,4124 | 0,2895 |
| 2 | -3,0299 | -24,8497 | 21,8198 | | |
| 3 | -6,9382 | -28,1981 | 21,2599 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 20,696 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 44. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo B em 100µL de mistura 58% tolueno + 42% etanol ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -9,4114 | -28,3062 | 18,8948 | 18,8948 | 1,5925 |
| 2 | -5,7928 | -26,8809 | 21,0881 | | |
| 3 | -3,9789 | -21,9703 | 17,9914 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 21,476 (MPa)^{1/2}^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)Tabela 45. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo B em 100µL de mistura 48% tolueno + 52% etanol ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -5,9367 | -26,3992 | 20,4325 | 19,1956 | 1,2976 |
| 2 | -1,7480 | -21,4476 | 19,1956 | | |
| 3 | -4,9224 | -22,7606 | 17,8382 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 22,256 (MPa)^{1/2}^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)Tabela 46. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo B em 100µL de mistura 38% tolueno + 62% etanol ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -1,6095 | -20,1993 | 18,5898 | 16,2269 | 1,6304 |
| 2 | -8,2595 | -23,7219 | 15,4624 | | |
| 3 | -2,0391 | -18,2660 | 16,2269 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 23,036 (MPa)^{1/2}^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)Tabela 47. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo B em 100µL de mistura 28% tolueno + 72% etanol ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -0,7124 | -16,2827 | 15,5753 | 15,5753 | 1,3589 |
| 2 | 0,9898 | -15,7276 | 16,7174 | | |
| 3 | -1,8836 | -15,8942 | 14,0106 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 23,816 (MPa)^{1/2}^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 48. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo B em 100µL de mistura 18% tolueno + 82% etanol ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -0,8246 | -14,8841 | 14,0695 | 14,0695 | 1,8675 |
| 2 | -4,6445 | -17,8563 | 13,2118 | | |
| 3 | -3,6594 | -20,4482 | 16,7888 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 24,596 (MPa)^{1/2}^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)Tabela 49. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo B em 100µL de mistura 8% tolueno + 92% etanol ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -11,3066 | -20,8286 | 9,5220 | 9,3320 | 0,1517 |
| 2 | -9,3653 | -18,5874 | 9,2221 | | |
| 3 | -10,7355 | -20,0675 | 9,3320 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 25,376 (MPa)^{1/2}^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)Tabela 50. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo B em 100µL de etanol ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -7,3089 | -10,5915 | 3,2826 | 5,1134 | 1,1083 |
| 2 | -7,2258 | -12,3392 | 5,1134 | | |
| 3 | -8,7337 | -14,0138 | 5,2801 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 26,0 (MPa)^{1/2}^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)Tabela 51. Determinação do calor de mistura pela a adição de 32 mg de petróleo A em 100µL de hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 2,8595 | 1,3071 | 1,5524 | 2,0595 | 0,46227 |
| 2 | 3,1661 | 0,4712 | 2,6949 | | |
| 3 | 3,1783 | 1,1478 | 2,0305 | | |
| 4 | 3,383 | 0,8043 | 2,5787 | | |
| 5 | 3,0868 | 1,0273 | 2,0595 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 14,90 (MPa)^{1/2}^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 52. Determinação do calor de mistura pela a adição de 32 mg de petróleo A em 100µL de mistura 20% tolueno + 80% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 1,9122 | 0,0498 | 1,8624 | 1,024 | 0,5008 |
| 2 | 0,3826 | 1,024 | 0,3826 | | |
| 3 | 1,5782 | 0,6098 | 0,9685 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 15,56 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 53. Determinação do calor de mistura pela a adição de 32 mg de petróleo A em 100µL de mistura 30% tolueno + 70% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 1,9779 | 0,7303 | 1,2476 | 1,2476 | 0,5403 |
| 2 | 1,9157 | -0,1758 | 2,0915 | | |
| 3 | 1,336 | 0,2775 | 1,085 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 15,89 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 54. Determinação do calor de mistura pela a adição de 32 mg de petróleo A em 100µL de mistura 40% tolueno + 60% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 1,486 | -0,0335 | 1,5194 | 1,5812 | 0,1571 |
| 2 | 1,7381 | -0,079 | 1,8171 | | |
| 3 | 1,5303 | -0,0509 | 1,5812 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 16,22 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 55. Determinação do calor de mistura pela a adição de 32 mg de petróleo A em 100µL de mistura 50% tolueno + 50% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 2,4659 | -0,2341 | 2,7 | 2,700 | 0,4678 |
| 2 | 1,8822 | -0,9143 | 2,7965 | | |
| 3 | 0,9213 | -1,0209 | 1,9422 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 16,55 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 56. Determinação do calor de mistura pela a adição de 32 mg de petróleo A em 100µL de mistura 56% tolueno + 44% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 1,9305 | 0,1532 | 1,7773 | 1,809 | 0,17143 |
| 2 | 1,837 | 0,028 | 1,809 | | |
| 3 | 2,1387 | 0,0499 | 2,0888 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 16,75 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 57 Determinação do calor de mistura pela a adição de 32 mg de petróleo A em 100µL de mistura 59% tolueno + 41% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 2,514 | -0,3322 | 2,8462 | 2,6309 | 0,1590 |
| 2 | 2,349 | -0,2819 | 2,6309 | | |
| 3 | 4,4666 | -0,0692 | 2,5358 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 16,85 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 58. Determinação do calor de mistura pela a adição de 32 mg de petróleo A em 100µL de mistura 60% tolueno + 40% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 2,5287 | 0,0905 | 2,4382 | 2,7889 | 0,3646 |
| 2 | 2,4606 | -0,7067 | 3,1673 | | |
| 3 | 2,3229 | -0,466 | 2,7889 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 16,88 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 59. Determinação do calor de mistura pela a adição de 32 mg de petróleo A em 100µL de mistura 65% tolueno + 35% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 2,6754 | -0,3567 | 3,0321 | 2,8942 | 0,4613 |
| 2 | 2,4665 | 0,2933 | 2,1732 | | |
| 3 | 2,6761 | -0,2181 | 2,8942 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 17,045 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 60. Determinação do calor de mistura pela a adição de 32 mg de petróleo A em 100 μ L de mistura 70% tolueno + 30% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 2,8803 | -0,3305 | 3,2108 | 3,2108 | 0,1290 |
| 2 | 3,2722 | 0,2484 | 3,0238 | | |
| 3 | 2,9324 | -0,3389 | 3,2713 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 17,21 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 61. Determinação do calor de mistura pela a adição de 32 mg de petróleo A em 100 μ L de mistura 77% tolueno + 23% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 3,4708 | -1,0191 | 4,4899 | 4,1321 | 0,2881 |
| 2 | 3,7275 | -0,4046 | 4,1321 | | |
| 3 | 3,7995 | -0,1203 | 3,9198 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 17,441 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 62. Determinação do calor de mistura pela a adição de 32 mg de petróleo A em 100 μ L de mistura 80% tolueno + 20% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 3,0958 | -0,2758 | 3,3716 | 3,3716 | 0,6683 |
| 2 | -2,7039 | -0,0685 | 2,7724 | | |
| 3 | 3,3598 | -0,7469 | 4,1067 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 17,54 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 63. Determinação do calor de mistura pela a adição de 32 mg de petróleo A em 100 μ L de mistura 90% tolueno + 10% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 4,721 | -0,9322 | 5,6532 | 5,0234 | 0,6099 |
| 2 | 4,392 | -0,6305 | 5,0234 | | |
| 3 | 3,7593 | -0,6742 | 4,4335 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 17,87 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 64. Determinação do calor de mistura pela a adição de 32 mg de petróleo A em 100µL de tolueno ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 4,7428 | -0,6857 | 5,4285 | 5,5427 | 0,1477 |
| 2 | 5,1551 | -0,6011 | 5,7562 | | |
| 3 | 5,0928 | -0,4675 | 5,5603 | | |
| 4 | 4,9983 | -0,5444 | 5,5427 | | |
| 5 | 5,2758 | -0,0968 | 5,3726 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 18,20 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 65. Determinação do calor de mistura pela a adição de 32 mg de petróleo A em 100µL de mistura 98% tolueno + 2% etanol ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 4,7183 | 0,6334 | 4,0849 | 4,3794 | 0,4348 |
| 2 | 4,6864 | -0,3599 | 5,0463 | | |
| 3 | 4,7232 | 0,3438 | 4,3794 | | |
| 4 | 4,0117 | -0,06 | 4,0717 | | |
| 5 | 4,8627 | 0,0624 | 4,8003 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 18,356 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 66. Determinação do calor de mistura pela a adição de 32 mg de petróleo A em 100µL de mistura 88% tolueno + 12% etanol ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 4,9483 | 0,2284 | 4,7199 | 5,1025 | 0,63161 |
| 2 | 5,3659 | -0,4137 | 5,7796 | | |
| 3 | 4,5955 | 0,1752 | 4,4203 | | |
| 4 | 5,9412 | 0,0967 | 5,8445 | | |
| 5 | 4,7712 | -0,3313 | 5,1025 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 19,136 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 67. Determinação do calor de mistura pela a adição de 32 mg de petróleo A em 100µL de mistura 78% tolueno + 22% etanol ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 5,2045 | 0,0928 | 5,1117 | 4,8974 | 1,2202 |
| 2 | 4,4365 | -0,4609 | 4,8974 | | |
| 3 | 3,9563 | 0,1239 | 3,8324 | | |
| 4 | 3,5366 | 1,2161 | 2,3205 | | |
| 5 | 5,0732 | -0,1252 | 5,1984 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 19,916 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 68. Determinação do calor de mistura pela a adição de 32 mg de petróleo A em 100µL de mistura 68% tolueno + 32% etanol ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 4,2707 | 0,0833 | 4,1874 | 4,8527 | 0,8908 |
| 2 | 5,1058 | -0,4295 | 5,5353 | | |
| 3 | 4,717 | -0,1357 | 4,8527 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 20,696 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 69. Determinação do calor de mistura pela a adição de 32 mg de petróleo A em 100µL de mistura 58% tolueno + 42% etanol ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 3,9809 | 0,0811 | 3,8998 | 4,0738 | 0,3638 |
| 2 | 3,8391 | -0,2347 | 4,0738 | | |
| 3 | 4,0713 | -0,0131 | 4,0844 | | |
| 4 | 3,3237 | -0,1015 | 3,4352 | | |
| 5 | 3,9375 | -0,4845 | 4,422 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 21,476 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 70. Determinação do calor de mistura pela a adição de 32 mg de petróleo A em 100µL de mistura 38% tolueno + 62% etanol ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 5,6461 | -0,2647 | 5,9108 | 5,3723 | 0,3222 |
| 2 | 5,6066 | 0,2717 | 5,3349 | | |
| 3 | 5,1363 | -0,236 | 5,3723 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 23,036 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 71. Determinação do calor de mistura pela a adição de 32 mg de petróleo A em 100 μ L de mistura 48% tolueno + 52% etanol ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 4,2718 | -0,1988 | 4,4706 | 4,6662 | 0,3975 |
| 2 | 4,1945 | -0,4717 | 4,6662 | | |
| 3 | 5,0206 | 0,3149 | 4,7057 | | |
| 4 | 4,5181 | -0,7841 | 5,3022 | | |
| 5 | 4,3625 | 0,1302 | 4,2323 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 22,256 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 72. Determinação do calor de mistura pela a adição de 32 mg de petróleo A em 100 μ L de mistura 28% tolueno + 72% etanol ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 5,626 | -0,0532 | 5,6792 | 5,2912 | 0,5485 |
| 2 | 4,9451 | -0,3461 | 5,2912 | | |
| 3 | 5,3959 | 0,0633 | 5,3326 | | |
| 4 | 5,3396 | 1,1227 | 4,2169 | | |
| 5 | 4,8936 | -0,2701 | 5,1637 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 23,816 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 73. Determinação do calor de mistura pela a adição de 32 mg de petróleo A em 100 μ L de mistura 18% tolueno + 82% etanol ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 5,9412 | -0,0144 | 5,9556 | 5,8793 | 0,1088 |
| 2 | 5,4138 | -0,4655 | 5,8793 | | |
| 3 | 5,4877 | -0,2311 | 5,7188 | | |
| 4 | 5,9427 | 0,0171 | 5,9256 | | |
| 5 | 6,1158 | 0,3783 | 5,7375 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 24,596 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 74. Determinação do calor de mistura pela a adição de 32 mg de petróleo A em 100µL de mistura 8% tolueno + 92% etanol ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 4,3113 | 0,2924 | 4,0189 | 4,8958 | 0,4439 |
| 2 | 5,0057 | 0,4563 | 4,5494 | | |
| 3 | 4,9283 | -0,2437 | 5,172 | | |
| 4 | 5,3101 | 0,408 | 4,9021 | | |
| 5 | 4,9119 | 0,0161 | 4,8958 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 25,376 (MPa)^{1/2}^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)Tabela 75. Determinação do calor de mistura pela a adição de 32 mg de petróleo MA em 100µL de etanol ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 3,8998 | -0,3724 | 4,2722 | 4,2228 | 0,0955 |
| 2 | 3,6105 | -0,6768 | 4,2873 | | |
| 3 | 3,9145 | -0,1926 | 4,1071 | | |
| 4 | 3,6107 | -0,6121 | 4,2228 | | |
| 5 | 3,7076 | -0,3713 | 4,0789 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 26,0 (MPa)^{1/2}^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)Tabela 76. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C5I do petróleo A em 100µL de hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -4,2671 | -13,8901 | 9,623 | 11,7266 | 2,2876 |
| 2 | 2,5668 | -9,1598 | 11,7266 | | |
| 3 | 4,7086 | -13,4849 | 14,1935 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade do hexano = 14,9 (MPa)^{1/2}^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)Tabela 77. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C5I do petróleo A em 100µL de mistura 20% tolueno + 80% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 9,3089 | -3,2483 | 12,5572 | 12,5572 | 3,4195 |
| 2 | 12,5563 | -3,9255 | 16,4818 | | |
| 3 | 2,8559 | -6,8131 | 9,669 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 15,56 (MPa)^{1/2}^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 78. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C5I do petróleo A em 100µL de mistura 40% tolueno + 60% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 6,6145 | -11,0855 | 17,7 | 15,5771 | 1,6204 |
| 2 | 5,7601 | -8,7577 | 14,5178 | | |
| 3 | 4,5435 | -11,0336 | 15,5771 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 16,22 (MPa)^{1/2}^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)Tabela 79. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C5I do petróleo A em 100µL de mistura 70% tolueno + 30% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 1,4037 | -17,2518 | 18,6555 | 17,1046 | 1,0394 |
| 2 | 1,3583 | -15,7463 | 17,1046 | | |
| 3 | 4,2519 | -12,4294 | 16,6813 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 17,21 (MPa)^{1/2}^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)Tabela 80. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C5I do petróleo A em 100µL de mistura 80% tolueno + 20% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 5,0079 | -15,7145 | 20,7224 | 17,3395 | 2,1465 |
| 2 | -5,176 | -20,9101 | 15,7341 | | |
| 3 | -4,5043 | -21,8438 | 17,3395 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 17,54 (MPa)^{1/2}^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)Tabela 81. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C5I do petróleo A em 100µL de mistura 90% tolueno + 10% hexano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 14,7316 | -14,8007 | 29,5323 | 25,1893 | 3,3473 |
| 2 | 7,4638 | -17,7255 | 25,1893 | | |
| 3 | 6,925 | -16,0236 | 22,9486 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 17,87 (MPa)^{1/2}^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 82. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C5I do petróleo A em 100µL de tolueno ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 4,9174 | -21,2275 | 26,1449 | 26,1449 | 4,0943 |
| 2 | 1,9264 | -31,1266 | 33,053 | | |
| 3 | 19,7563 | -6,0347 | 25,791 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 18,20 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 83. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg asfalto C5I do petróleo A em 100µL de mistura 12% etanol + 88% tolueno ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 1,0885 | -25,9477 | 27,0362 | 27,0362 | 2,3243 |
| 2 | 0,7275 | -26,1975 | 26,925 | | |
| 3 | -0,1794 | -31,1846 | 31,0052 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 19,136 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 84. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C5I do petróleo A em 100µL de mistura 22% etanol + 78% tolueno ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 10,558 | -18,368 | 28,926 | 28,926 | 1,4905 |
| 2 | -1,3645 | -32,2526 | 30,8881 | | |
| 3 | 2,5972 | -25,3663 | 27,9635 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 19,916 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 85. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C5I do petróleo A em 100µL de mistura 32% etanol + 68% tolueno ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -0,1265 | -22,5792 | 22,4527 | 24,0352 | 1,5699 |
| 2 | 1,5408 | -22,4944 | 24,0352 | | |
| 3 | 1,5653 | -24,0272 | 25,5925 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 20,696 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 86. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C5I do petróleo A em 100µL de mistura 42% etanol + 58% tolueno ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 0,72 | -19,6631 | 20,3831 | 18,6234 | 1,3461 |
| 2 | -4,9177 | -23,5411 | 18,6234 | | |
| 3 | -1,8938 | -19,6325 | 17,7387 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 21,476 (MPa)^{1/2}^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)Tabela 87. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C5I do petróleo A em 100µL de mistura 52% etanol + 48% tolueno ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 3,0826 | -16,6401 | 19,7227 | 16,2566 | 2,2636 |
| 2 | -6,7336 | -22,201 | 15,4674 | | |
| 3 | 8,973 | -7,2836 | 16,2566 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 22,256 (MPa)^{1/2}^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)Tabela 88. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C5I do petróleo A em 100µL de mistura 62% etanol + 38% tolueno ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 0,5942 | -14,3897 | 14,9839 | 16,5386 | 1,6546 |
| 2 | -2,8992 | -21,1904 | 18,2912 | | |
| 3 | -2,5219 | -19,0605 | 16,5386 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 23,036 (MPa)^{1/2}^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)Tabela 89. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C5I do petróleo A em 100µL de mistura 72% etanol + 28% tolueno ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | 1,1489 | -9,7512 | 10,9001 | 10,1867 | 1,3106 |
| 2 | 2,6973 | -7,4894 | 10,1867 | | |
| 3 | 3,853 | -4,506 | 8,359 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 23,816 (MPa)^{1/2}^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 100. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C5I do petróleo A em 100 μ L de mistura 92% etanol + 8% tolueno ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -6,6747 | -13,846 | 7,1713 | 7,1713 | 2,8242 |
| 2 | -1,5064 | -13,8529 | 12,3465 | | |
| 3 | 0,2303 | -6,0126 | 6,2429 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 25,376 (MPa)^{1/2}^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)Tabela 101. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C5I do petróleo A em 100 μ L de etanol ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -3,1771 | -7,4273 | 4,2502 | 7,6067 | 1,8852 |
| 2 | -6,6775 | -14,2842 | 7,6067 | | |
| 3 | -11,4223 | -17,7799 | 6,3576 | | |
| 4 | -2,5781 | -10,7147 | 8,1366 | | |
| 5 | -6,7456 | -15,898 | 9,1524 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade da mistura = 26,0 (MPa)^{1/2}^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)Tabela 102. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo A em 100 μ L de n-Decano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -9,9115 | -14,1612 | 4,2497 | 3,2739 | 1,2279 |
| 2 | -6,9562 | -8,9684 | 2,0122 | | |
| 3 | -6,1239 | -8,1331 | 2,0092 | | |
| 4 | -0,8961 | -5,5463 | 4,6502 | | |
| 5 | -11,4217 | -14,6956 | 3,2739 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade do solvente n-decano = 13,5 (MPa)^{1/2}^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)Tabela 103. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C7I do petróleo A em 100 μ L de n-Octano ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -2,615 | -7,4818 | 4,8668 | 4,8668 | 0,6609 |
| 2 | 0,0859 | -5,6026 | 5,6885 | | |
| 3 | -7,2198 | -11,6007 | 4,3809 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade do solvente n-octano = 15,6 (MPa)^{1/2}^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 104. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C71 do petróleo A em 100 μ L de xileno ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -6,7384 | -24,0135 | 17,2751 | 17,2751 | 2,3330 |
| 2 | -7,3401 | -26,7325 | 19,3924 | | |
| 3 | -5,5181 | -20,2509 | 14,7328 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade do solvente xileno = 18,0 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 105. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C71 do petróleo A em 100 μ L de ciclohexanona ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -13,1001 | -30,5843 | 17,4842 | 13,2699 | 3,0727 |
| 2 | -9,4329 | -22,7028 | 13,2699 | | |
| 3 | -22,9725 | -34,476 | 11,5035 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade do solvente ciclohexanona = 20,3 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)

Tabela 106. Determinação do calor de mistura pela a adição de 1mg de asfalto C71 do petróleo A em 100 μ L de álcool butílico ^(a)

| Análise | Entalpia 1 (J/g) ^(b) | Entalpia 2 (J/g) ^(c) | Entalpia do processo de adição (J/g) ^(d) | Valor mediano (J/g) | Desvio padrão (J/g) |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| 1 | -10,1479 | -11,9034 | 1,7555 | 1,7555 | 1,1803 |
| 2 | -5,7286 | -6,8874 | 1,1588 | | |
| 3 | -9,161 | -12,851 | 3,69 | | |
| 4 | -8,0248 | -11,412 | 3,3872 | | |
| 5 | -8,7844 | -10,1552 | 1,3708 | | |

^(a) Parâmetro de solubilidade do solvente álcool butílico = 23,3 (MPa)^{1/2}

^(b) Valor de entalpia obtido no primeiro pico

^(c) Valor de entalpia obtido no segundo pico

^(d) Valor de entalpia calculado no processo de adição (entalpia 1 - entalpia 2)