

A ESTRUTURA FÍSICA DO PETRÓLEO E SUA RELAÇÃO COM A PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS

ROSSETTI, Isabella¹; ALMEIDA, Forlan¹; RIBEIRO, Andrezza¹; RAMOS, Antonio Carlos da Silva²

¹Universidade Federal de Pelotas – Engenharia de Petróleo; ²Universidade Federal de Pelotas, Centro de Desenvolvimento Tecnológico. akarloss@yahoo.com.br.

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é um fluido multicomponente formado essencialmente de hidrocarbonetos (99% de carbono e hidrogênio), ocorrendo ainda, em menor proporção, átomos de oxigênio, nitrogênio, enxofre e metais como níquel e vanádio.

Uma classificação divide o petróleo em quatro grupos principais: saturados (S), aromáticos (Ar), resinas (R) e asfaltenos (A) [Speight, 2004]. Na qual se verifica uma ordem crescente de polaridade dos saturados aos asfaltenos.

A maior polaridade relativa dos asfaltenos é atribuída a sua estrutura química, na qual consiste de núcleos poliaromáticos condensados e cadeias alifáticas laterais, ocorrendo ainda, heteroátomos e metais [Speight, 2004]. A norma técnica IP143/84 de 1989 define asfaltenos como o sólido precipitado do petróleo por um excesso de n-heptano e solúvel em tolueno [IP 143/84 1989].

Um dos principais aspectos negativos relacionados aos asfaltenos é a formação de depósitos durante as operações de produção e processamento dos petróleos [Gawel *et al.*, 2005]. Depósitos podem ocorrer nos reservatórios, nas linhas de escoamento, nos equipamentos, e nos tanques de estocagem. A deposição pode inviabilizar ou onerar significativamente os custos, e representa atualmente um dos maiores desafios das indústrias petrolíferas [Mansoori, 1997].

É de fundamental importância o conhecimento da estrutura física do petróleo a fim de contribuir com a descrição do seu equilíbrio de fases e auxiliar em medidas operacionais que minimizem os custos de produção.

Duas abordagens ou variações delas são encontradas na literatura para representar a estrutura física do petróleo. Ou o petróleo se apresenta como solução ou como um sistema coloidal. Essas abordagens são frequentemente empregadas para explicar a precipitação dos asfaltenos.

Um importante parâmetro aplicado para descrever a precipitação de asfaltenos é o parâmetro de solubilidade de Hildebrand definido como uma densidade da energia coesiva [Wiehe e Kennedy, 2000]. Duas substâncias com parâmetros de solubilidade próximos são mutuamente solúveis. Dessa forma, tornou-se importante, apesar de difícil experimentalmente, a obtenção dos parâmetros de solubilidade tanto dos asfaltenos quanto dos petróleos. No entanto, a sua aplicabilidade nos modelos merece uma discussão mais aprofundada [Wiehe e Kennedy, 2000].

Nesse trabalho serão discutidos os principais enfoques físicos dos petróleos e sua relação com a precipitação dos asfaltenos, bem como a relação do parâmetro de solubilidade dos petróleos na curva de extração dos asfaltenos.

2 METODOLOGIA (MATERIAL E MÉTODOS)

A curva de extração dos asfaltenos foi obtida do trabalho de Ramos, 2001. Os asfaltenos foram separados de acordo com procedimento descrito na norma técnica IP 143/84 de 1989.

O petróleo A foi cedido pela empresa PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. (PETROBRAS) e representa uma amostra de importante campo em produção no Brasil.

Os modelos físicos dos petróleos foram obtidos na literatura científica relacionada ao assunto.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A abordagem termodinâmica se baseia na teoria de soluções regulares, inicialmente desenvolvida para modelar polímeros monodispersos em soluções aquosas. Uma primeira aplicação desta teoria para os asfaltenos foi desenvolvida por Hirschberg que considerou os asfaltenos nos petróleos, tratados como um sistema monodisperso, semelhantes aos polímeros em solução aquosa. Todavia, diversos trabalhos têm mostrado que os asfaltenos são sistemas altamente polidispersos e, devido a isso, várias adaptações foram realizadas objetivando modelos mais próximos a complexidade dos petróleos.

Alguns autores, por exemplo, não diferem moléculas de asfaltenos (maior massa molar) de moléculas de resinas (menor massa molar), tratando tudo como uma fração asfáltica contínua [Ramos, 2001].

Trabalhos sobre agregação dos asfaltenos em sistemas modelo, tais como, tolueno, benzeno, piridina e nitrobenzeno têm caracterizado a formação de um primeiro agregado não específico, geralmente tratado como micela. Esses agregados são determinados através de técnicas de tensão superficial/interfacial, medidas de titulação calorimétrica, medidas de espalhamento de raios x e de nêutrons em baixo ângulo, dentre outras. Um mecanismo para agregação dos asfaltenos pode ser extraído: asfaltenos→micelas→flocos.

Segundo esse mecanismo, asfaltenos dissociados em solventes modelo produziram, com o aumento da concentração, um primeiro agregado (micelas) e flocos representando a saída da solução. Tais estudos forneceram um melhor conhecimento do comportamento dos asfaltenos, sobretudo, do seu caráter agregativo; porém, muitos pesquisadores consideram equivocado comparar o comportamento dos asfaltenos em solventes modelo com seu comportamento em petróleos; assumindo que nos petróleos, os asfaltenos podem não estar completamente dissociados.

A fim de modelar termodinamicamente o fenômeno de precipitação dos asfaltenos algumas concepções são adotadas:

- os asfaltenos estão totalmente dissociados nos petróleos;
- os asfaltenos podem ser encontrados em diversos estados de agregação;
- os asfaltenos estão dissociados e posteriormente formariam flocos.

Outros modelos para a macroestrutura dos petróleos consideram o mesmo como um sistema coloidal.

Uma primeira proposta foi realizada pelos pesquisadores Pfeiffer e Saal em 1940, e resultou em uma visão do petróleo como uma estrutura organizada, na qual moléculas de asfaltenos, mais polares e insolúveis no meio, formam uma suspensão ocupando o centro de um agregado coloidal e se verifica um gradiente de polaridade em direção ao meio essencialmente formado por hidrocarbonetos.

Uma segunda proposta para o petróleo como um sistema coloidal resulta dos trabalhos de Dickie e Yen, 1967, nos quais partículas de asfaltenos são mantidas em suspensão no petróleo pelas moléculas de resinas, semelhante à estabilização de emulsões em sistemas surfatantes.

De acordo com esse modelo, por exemplo, a precipitação dos asfaltenos ocorre devido à remoção das moléculas de resinas das superfícies dos sólidos asfálticos. Entende-se, nesse caso, que o papel das resinas é fundamental na estabilização dos asfaltenos.

Ambos os modelos para a macroestrutura dos petróleos recebem fortes críticas ao apresentar esses sistemas como uma estrutura altamente organizada, sendo que, devida à complexidade natural dos petróleos e asfaltenos não possibilitariam a formação de estruturas específicas com redução da entropia. Por outro lado, o aumento da concentração de resinas deveria causar um aumento da estabilidade dos asfaltenos, e, alguns trabalhos tem mostrado que essa relação não acontece.

O modelo de asfaltenos peptizados por moléculas de resinas ainda é bastante empregado para explicar a atividade de inibidores no processo de estabilização dos asfaltenos.

Independente da estrutura física do petróleo, um dos parâmetros cruciais de entrada nos modelos, é o parâmetro de solubilidade de Hildebrand.

Na Figura 1-a e 1-b verificam-se a curva de extração dos asfaltenos e a dos parâmetros de solubilidade de uma mistura petróleo e heptano em várias diluições.

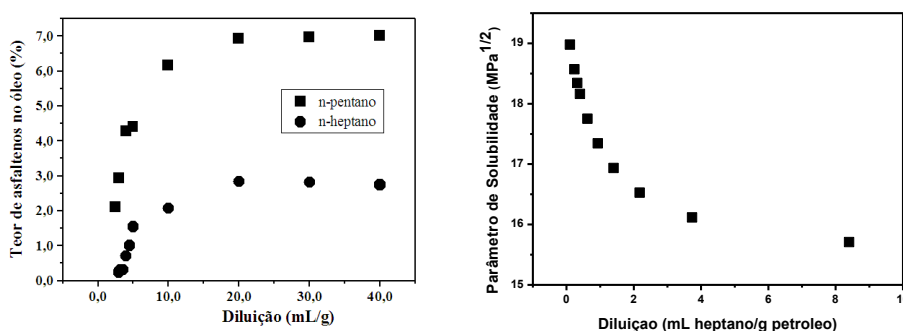


Figura 1 – (a) Curva de extração dos asfaltenos; (b) Parâmetro de mistura em função da diluição

Na Fig. 1-b, em diluições bem pequenas de heptano o parâmetro de solubilidade da mistura se aproxima do parâmetro de solubilidade do petróleo (19,39 MPa^{1/2}). Em altas concentrações de heptano o parâmetro de solubilidade da mistura se aproxima do parâmetro do heptano (15,30 MPa^{1/2}). Variações significativas no parâmetro de solubilidade da mistura ocorrem até a diluição igual a 4 e, a partir desse valor, a curva tende a atingir um patamar. O parâmetro de floculação dos asfaltenos é de 16,35 MPa^{1/2}, o que implica que a precipitação dos asfaltenos ocorre entre 16,35 e 15,30 MPa^{1/2}. Dessa forma, os asfaltenos iniciam a precipitação na diluição na qual já não existe uma alteração significativa no parâmetro da mistura. Essa análise tem uma implicação direta na interpretação da curva de extração frente

a vários flocculantes. É sabido que, quanto menor a cadeia do hidrocarboneto maior é a quantidade de asfaltenos precipitado, tipicamente os mais utilizados são o heptano e o pentano (Fig. 1-a). Esse resultado mostra que pequenas diferenças nos valores dos parâmetros de solubilidade da mistura são suficientes para precipitar uma quantidade maior de asfaltenos dos petróleos e que, no caso do heptano particularmente, diluições acima de 10 não precipitariam mais asfaltenos, pois, não alteram mais o parâmetro da mistura. Essa análise é importante na incorporação dos parâmetros de solubilidade nos modelos para predizer a precipitação dos asfaltenos.

4 CONCLUSÃO

Mostraram-se os vários enfoques para a estrutura física dos petróleos. Contudo, ainda não se tem um conhecimento desejável para uma concepção mais realista, e que contribua para melhorar, por exemplo, os modelos desenvolvidos na precipitação dos asfaltenos. Alguns modelos físicos continuam a ser utilizados, embora, evidências experimentais comprometam a sua validade. A incorporação dos parâmetros de solubilidades nos modelos pode ser prejudicada pela adoção de valores referentes apenas a precipitação do heptano.

5 REFERÊNCIAS

DICKIE, J. D.; YEN, T. F. Macrostructures of the Asphaltic Fractions by Various Instrumental methods. **Analyt. Chem.**, v. 39, p. 1847 – 1851, 1967.

GEWEL, I. *et al.* Effect of Asphaltenes on Hydroprocessin Gof Heavy Oils and Resídua. **Applied catalysis A: General**, v. 295, p. 89-94, 2005.

MANSOORI, G. A. Modeling of asphaltene and other heavy organic depositions. **Journal of petroleum science and engineering**, v 17, p. 101-111, 1997.

PFEIFFER, J. P.; SAAL, R. N. J. Asphaltenic Bitumen as a Colloid system. **J. Phys. Chem**, v. 44, p. 139, 1940.

RAMOS, A. C. S. **Asfaltenos em Petróleos Brasileiros: Agregação em Solventes Aromáticos, Desenvolvimento de Aditivos e Estabilização de Emulsões**. 2001. Tese de Doutorado - Departamento de Termofluidodinâmica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001. (in Portuguese).

SPEIGHT, J. G. Petroleum Asphaltnes – *Part 1* – Asphaltenes, Resines and the structure of Petroleum. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 59, n. 5, p. 467 – 477, 2004.

WIEHE, I. A.; KENNEDY, R. J. Application of the Oil Compatibility Model to Refinery Streams. **Energy & Fuels**, Nova Jersey, n. 14, p. 60 – 63, 2000.