

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

**TÍTULO DO TRABALHO:**

INFLUÊNCIA DE MALTENOS NA AGREGAÇÃO DE ASFALTENOS

AUTORES:

Gabriel Medeiros do Nascimento Costa e Ronaldo Gonçalves dos Santos

INSTITUIÇÃO:

Centro Universitário FEI

INFLUÊNCIA DE MALTENOS NA AGREGAÇÃO DE ASFALTENOS

Resumo

A fração asfaltenos representa as moléculas do óleo bruto de maior massa molar, polaridade e atividade interfacial. Asfaltenos dificultam e encarecem os processos petroquímicos devido à diminuição da produtividade e necessidade de manutenções causadas pela sua facilidade de agregação e adsorção em paredes sólidas. Maltenos, que representam o restante do óleo após a extração dos asfaltenos, influenciam no processo agregativo, mas não apresentam estudos suficientes para elucidar as suas interações com asfaltenos de forma clara. O presente trabalho descreve a influência das interações asfaltenos-asfaltenos, asfaltenos-maltenos e maltenos-maltenos no processo agregativo de asfaltenos. Em específico, o estudo descreve a influência dos maltenos na concentração de agregação crítica (CAC), na reologia de gotas pulsantes e em filmes de monocamadas de asfaltenos. Gotas de soluções asfaleno-maltenos foram submetidas a ensaios de tensiometria. Filmes de monocamadas de asfaltenos-maltenos foram submetidos a ensaios na cuba de Langmuir. Os resultados demonstraram que o aumentar da proporção mássica de maltenos causa um acréscimo na CAC, chegando a valores de 0,0526g/L, postergando o processo agregativo dos asfaltenos, além de diminuir o módulo de elasticidade de gotas pulsantes. Observa-se que com o acréscimo de maltenos, nas soluções estudadas, diminui-se drasticamente o caráter elástico da interface, formando filmes menos rígidos apresentando uma reologia que desfavorece a agregação e facilita o fluxo de matéria. Ensaios de tensiometria com gotas estáticas e ensaios oscilatórios na cuba de Lagmuir mostram uma transição crítica entre as frações mássicas de asfaltenos igual a 0,4 e 0,6, interferindo na taxa de decaimento da CAC e na taxa de aumento módulo de elasticidade com o aumento da quantidade de maltenos na solução. Conclui-se com este trabalho a comprovação da importância dos maltenos na solubilidade dos asfaltenos em óleo bruto, postergando o processo agregativo para concentrações maiores, tendendo a estabilização do módulo de elasticidade e sua parcela elástica mesmo em frequências de oscilação altas. Este trabalho representa grandes avanços na área petroquímica com o incentivo ao foco nos estudos dos maltenos no processo agregativo de asfaltenos, não somente na construção de novos modelos agregativos, mas também no desenvolvimento de soluções para esse problema como, por exemplo, elaboração de inibidores agregativos ou de depósitos e aditivos para melhorar o fluxo de matéria.

Palavras-chave: asfaltenos, petróleo, filmes interfaciais, elasticidade.

Abstract

The asphaltene represents the crude oil fraction containing the highest molar weight, polarity and interfacial activity. Asphaltenes make petrochemical processes more difficult and expensive due to the decrease in productivity and the need for maintenance caused by their ease of aggregation and adsorption on solid surfaces. Maltenes represent the remainder of the oil after the extraction of asphaltenes and, consequently they influence the asphaltene aggregation process. There are not enough studies to clearly elucidate their interactions with asphaltenes. This work describes the influence of asphaltene interactions on the its aggregation process. Specifically, the study describes the influence of

maltenes on the critical aggregation concentration (CAC), and on the rheology of asphaltene monolayer films. Asphaltene-maltenes solutions were subjected to tensiometry tests. Monolayer films of asphaltene-maltenes were subjected to tests in the Langmuir trough. The results showed that increasing the proportion of maltenes in solution causes an increase in the CAC, reaching values of 0.0526 g/L, delaying the aggregation process of asphaltenes, in addition to decreasing the modulus of elasticity. It was observed that with the addition of maltenes, forming less rigid films that disfavors aggregation and facilitates the flow. Tensiometry tests with static drops and oscillatory tests in the Langmuir trough show a critical transition between mass fractions of asphaltenes from 0.4 to 0.6, interfering in the rate of decay of the CAC and in the rate of increase in the modulus of elasticity with the increase in the amount of maltenes in the solution. This work accomplishes the importance of maltenes in the solubility of asphaltenes in crude oil, postponing the aggregation process for higher concentrations, tending to stabilize the modulus of elasticity and its elastic portion even at high oscillation frequencies. This work represents advances in the petrochemical area by encouraging the focus on studies of maltenes in the aggregation process of asphaltenes, not only in the construction of new aggregation models, but also in the development of solutions for problems, such as the development of aggregation inhibitors and additives to improve the flow of material.

Keywords: asphaltene, crude oil, interfacial film, elasticity.

Introdução

A fração asfaltenos apresenta os compostos mais polares e de maior massa molar do petróleo, sendo estruturado por núcleos poliaromáticos e cadeias alifáticas (Mullins et al., 2012). Asfaltenos contém funções orgânicas polares e apolares que atribuem proporcionam característica anfifílica, permitindo a adsorção de moléculas asfálticas na interface e favorecendo processos agregativos (Davies e Rideal, 1963; Shaw, 1992). A redução da solubilidade dos asfaltenos no óleo cru pode resultar na formação de precipitados, que se aderem a interfaces. Desta forma, o estudo das interações asfaltenos-maltenes torna-se imprescindível para esclarecimentos deste fenômeno.

A adsorção de agregados de asfaltenos em rochas-reservatório diminuem sua permeabilidade gerando maior dificuldade nos processos de extração, elevação e recuperação do petróleo (Ho e Briggs, 1982; Santos et al., 2014; Thomas, 2004). Estima-se um prejuízo econômico mundial na ordem de bilhões de dólares por ano devido aos problemas causados por fenômenos relacionados as interações de asfaltenos com a rocha-reservatório (Ovalles et al., 1998). Além das interações com as rochas-reservatórios, asfaltenos estão relacionados a deposição de agregados em oleodutos, diminuindo seu diâmetro efetivo, bem como a obstrução de separadores no processamento primários do petróleo (Ho e Briggs, 1982; Santos et al., 2014; Thomas, 2004).

A tensão superficial é um dos conceitos-chave para o estudo de fenômenos interfaciais envolvendo moléculas anfifílicas. Avaliação da tensão superficial é crucial para a análise de filmes monomoleculares. A elucidação e descrição da reologia dos filmes interfaciais e dos processos agregativos envolvendo moléculas anfifílicas tem sido efetivamente realizada através da aplicação da

equação de adsorção de Gibbs, da avaliação do módulo de elasticidade e da determinação da concentração micelar crítica (Ghatee e Shabih, 2017; Machado, 2002).

As interações entre asfaltenos e demais componentes do óleo cru definem o estado de estabilidade do sistema. O processo agregativo de asfaltenos precisa ser descrito para a mitigação de problemas envolvendo a deposição de asfaltenos (Guo et al., 2016). Pesquisas recentes apontam para uma abordagem molecular para a descrição de aspectos coloidais, interfaciais e a análise termodinâmica de interações e formação de agregados de asfaltenos, além da avaliação de modelos estruturais (Derankhshani-Molayousefi e Mccullagh, 2020). Diante disso, o presente trabalho apresenta um estudo experimental das interações sinérgicas ocorrendo entre moléculas asfaltenicas e entre asfaltenos e maltenos, de modo a avaliar os impactos destas interações no processo agregativo de asfaltenos. O estudo utiliza ensaios tensiométricos, utilizando o método da gota pendente, e ensaios oscilatórios de filmes monomoleculares.

Metodologia

Materiais

Neste trabalho foi utilizado o petróleo pesado (BH0-1), oriundo da reserva petrolífera nacional. Os seguintes solventes orgânicos foram utilizados: n-pentano, tolueno, diclorometano, diclorometano deuterado e metanol, todos adquiridos da Sigma-Aldrich.

Métodos

Extração SARA: Para a separação dos asfaltenos, foram adicionados 20 g de petróleo a 800 ml de n-pentano e a mistura foi deixada sob agitação constante em um frasco fechado por 24 h a uma temperatura de 25 °C. O precipitado formado representa a fração de asfaltenos. A mistura foi filtrada a vácuo utilizando-se papel de filtro Whatman 42, separando-se a fração asfaltenos. O sólido precipitado foi envelopado com papel de filtro, colocado em um cartucho de algodão e deixado em refluxo com n-pentano em um sistema de extração Soxhlet por 4 h para a remoção de impurezas e obtenção de amostras de asfaltenos puros. Após a remoção das impurezas, as amostras de asfaltenos foram submetidas à secagem a temperatura ambiente por 24 h, seguido do seu armazenamento para as análises. Os maltenos foram levados a um rotaevaporador modelo RV10 (IKA, Alemanha) para a remoção do solvente (n-pentano). As frações saturados, aromáticos e resinas foram separados por extração em fase sólida em coluna aberta. Para a extração, primeiramente a sílica em gel grau 230 (Merk, Alemanha) foi ativada em uma mufla por 3 h a 450 °C seguido do seu empacotamento em uma coluna de vidro com dimensões 22 mm x 400 mm. A coluna foi condicionada com 10 ml de n-pentano antes das eluições. A fração saturados foi eluída utilizando-se n-pentano. Em seguida, a fração aromáticos foi extraída utilizando-se o tolueno e, por fim, a fração resinas foi extraída por meio de uma mistura tolueno/metanol na proporção de 80:20 em volume.

Ensaio de tensiometria: A concentração de agregação crítica das frações foi determinada através de ensaios de tensão superficial no tensiômetro Attension Theta Lite (Biolin Scientific, Suécia). O equipamento utiliza a técnica da gota pendente. Nesta técnica, uma câmera de vídeo de alta velocidade

captura imagens da gota. O conjunto de imagens é enviada a um computador para o processamento e análise através do software específico. Os ensaios estáticos foram realizados por 600 s a uma taxa de 60 frames por segundo, obtendo assim o comportamento da tensão superficial por tempo.

Ensaios de compressão de filme monomoleculares: A análise dos filmes superficiais das frações SARA do petróleo foi realizada em uma cuba de Langmuir-Blodgett (Biolin Scientific, Suécia) com área de 242,25 cm² e dimensões de 32,3 cm x 7,5 cm. A cuba apresenta duas barreiras móveis e oscilantes que permite a redução da área e a consequente compressão do filme até atingir uma pressão superficial pré-estabelecida, iniciando nesse momento uma oscilação a uma dada frequência para o estudo reológico dos filmes de monocamadas. Água deionizada e bidestilada foi utilizada como a subfase nos ensaios com filmes superficiais. A temperatura da subfase foi mantida a 20 °C por meio de um banho de refrigeração (Julabo, Alemanha). 50 µL da solução de asfaltenos-maltenos com concentração de 2 g/L foi espalhada na superfície da subfase. O sistema foi mantido em repouso por 30 minutos para a evaporação do solvente e a formação da monocamada antes do início dos ensaios.

Resultados e Discussão

Determinação da concentração de agregação crítica

O fracionamento SARA da amostra BHO-1 resultou na composição mássica apresentada na Tabela 1. O óleo pesado em análise apresenta mais que a metade da sua composição formada por moléculas da fração saturados e alta porcentagem de asfaltenos (cerca de 11%). Uma vez que as interações saturado-asfalteno são geralmente desfavoráveis, as interações entre asfaltenos e demais frações SARA foram avaliadas para descrever a manutenção dos asfaltenos em solução apresentada pelo óleo em condições de superfície.

Tabela 1. Composição SARA do petróleo BHO-1.

Fração	Massa (g)	Porcentagem mássica (%)
Saturados	8,48	56,16
Aromáticos	3,63	24,04
Resinas	1,32	8,74
Asfaltenos	1,67	11,06
Total	15,10	100%

Os ensaios de tensiometria forneceram a relação entre a tensão superficial e a concentração de asfaltenos em tolueno para uma série de sistemas com diferentes proporções mássicas asfaltenos-maltenos. As determinações da tensão superficial das soluções foram realizadas em replicadas, resultando em um desvio e erro padrão máximo de $\pm 0,07$ e $\pm 0,003$ mN/m, respectivamente. Os dados de tensão superficial resultante são apresentados na Tabela 2. Nota-se que com a adição dos maltenos em misturas asfaltenos-maltenos promove o aumento da CAC da mistura. Asfaltenos puros mostram a menor CAC (0,006 g/L), enquanto misturas com razão mássica 1:4 (asfaltenos-maltenos) apresentam máximo valor de 0,132 g/L. Os dados indicam o papel fundamental da fração *maltenos* na solubilidade de asfaltenos e a redução das suas características agregativas em solução.

Os resultados demonstraram uma notável ação tensoativa dos asfaltenos mesmo após que a CAC é alcançada. Isto é atribuído ao rearranjo molecular na superfície, indicando que a saturação da superfície não é alcançada. Asfaltenos não adsorvem em interfaces de maneira organizada como surfactantes convencionais, permitindo o rearranjo superficial e o empilhamento π - π de moléculas de asfaltenos.

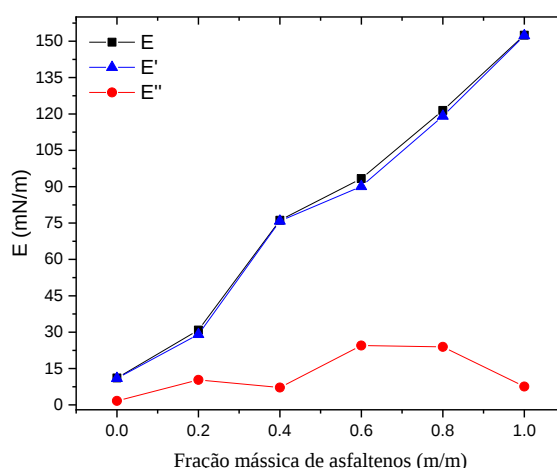
Tabela 2. Concentração de agregação crítica de soluções asfaltenos-maltenos.

Razão asfaltenos:maltenos (m/m)	CAC (g/L)
1:0	0,006
4:1	0,008
3:2	0,017
2:3	0,026
1:4	0,132
0:1	0,062

Determinação do módulo de elasticidade

Para análise da influência da fração mássica de asfaltenos na resistência do filme interfacial, o módulo de elasticidade e suas parcelas viscosa e elástica foram avaliados em diferentes composições de asfaltenos na mistura. Os ensaios foram realizados a frequência oscilatória do filme com pressão superficial constante de 10 mN/m e frequência de oscilação de 50 mHz. Os resultados são apresentados na Figura 1. A Figura 1 mostra que a adição de asfaltenos aos filmes interfaciais aumentam significativamente o módulo de elasticidade do filme. Observa-se no ponto de fração mássica de asfaltenos correspondente a 0,4 uma quebra na tendência de aumento do módulo de elasticidade, indicando uma mudança estrutural do filme, atribuída principalmente às interações moleculares entre asfaltenos e resinas. A variação no módulo de elasticidade pelo aumento da quantidade de asfaltenos no filme indica a formação de filmes com naturezas distintas. Filmes asfaltênicos são essencialmente elásticos, podendo apresentar modulo de elasticidade dez vezes maior que filmes compostos unicamente por resinas.

Figura 1. Módulo de elasticidade de filmes formados por misturas asfaltenos-resinas.



Conclusões

A concentração de agregação crítica para misturas asfaltenos-resinas demonstra a capacidade dos maltenos de postergarem a agregação de asfaltenos em solução. Os resultados colaboram com os modelos atuais de agregação de asfaltenos que afirmam a existência da interferência dos maltenos na agregação de asfaltenos em detrimento a outros modelos que não valorizam as interações intermoleculares entre as frações SARA. As avaliações de soluções asfaltenos-maltenos em diferentes proporções mostram a forte influência dos asfaltenos no caráter elástico da reologia dilatacional de óleos pesados. Em misturas contendo baixas concentrações mássicas de asfaltenos, os valores dos módulos de elasticidade obtidos em ensaios com filmes de Langmuir são significativamente superiores aos de maltenos puros.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fapesp pelo apoio e financiamento através do Processo nº 2022/12848-3, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

Referências Bibliográficas

- DAVIES JT, RIDEAL EK. Interfacial Phenomena. 2ed Estados Unidos: Academic press, 1963.
- DERAKHSHANI-MOLAYOUSEFI M, MCCULLAGH M. Deterring Effect of Resins on the Aggregation of Asphaltenes in n-Heptane. *Energy & Fuels*, v. 34, n. 12, p. 16081-16088, 2020.
- GHATEE MH, SHABIH M. Aggregation behavior of asphaltene of different crude oils as viewed from solution surface tension measurement. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 151, p. 275-283, 2017.
- GUO K, LI H, YU Z. In-situ heavy and extra-heavy oil recovery: a review. *Fuel*, v. 185, p. 886-902, 2016.
- HO B, BRIGGS, DE. Small Angle X-ray Scattering from Coal-derived Liquids. *Colloids and Surfaces*, v. 4, p. 285-303, 1982.
- HUANG J, YURO R, ROMEO GA. Photooxidation of Corbett fraction of asphalt. *Fuel Science and Technology International*, v. 13, n. 9, p. 1121-1134, 1995.
- MACHADO JCV. Reologia e escoamento de fluidos: Ênfase na indústria do petróleo. 1ed Brasil: Interciência, 2002.
- MULLINS OC, SABBAAH H, EYSSAUTIER J, POMERANTZ AE, BARRÉ L, ANDREWS AB, RUIZ-MORALES Y, MOSTOWFI F, MCFARLANE R, GOUAL L, LEPKOWICZ R, COOPER T, ORBULESCU J, LEBLANC RM, EDWARDS J, ZARE RN. Advances in Asphaltene Science and the Yen–Mullins Model. *Energy Fuels*, v. 26, n. 7, 3986-4003, 2012.

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

OVALLES C, GARCIA MC, LUJANO E, AULAR W, BERMÚDEZ R, COTTE E. Structure/interfacial activity relationships and thermal stability studies of Cerro Negro crude oil and its acid, basic and neutral fractions. Fuel, v. 77, n. 3, p. 121-126, 1998.

SANTOS RG, LOH W, BANNWART AC, TREVISAN OV. An overview of heavy oil properties and its recovery and transportation methods. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 31, n. 3, p. 571-590, 2014.

SHAW DJ. Introduction to colloid and surface chemistry, 4ed. Inglaterra: Butterworth- Heinemann, 1992.

THOMAS, J. E. Fundamentos de Engenharia do Petróleo. 2ed. Brasil: Interciência, 2004.