



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**  
Centro de Tecnologia e Ciências  
Instituto de Química

Lucas Silva Lima

**Estudo do efeito do grau de associação na relação entre parâmetro  
de solubilidade e pressão interna de petróleos via modelos PC-  
SAFT e CPA**

Rio de Janeiro

2016

Lucas Silva Lima

**Estudo do efeito do grau de associação na relação entre parâmetro de solubilidade e pressão interna de petróleos via modelos PC-SAFT e CPA**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Luis Lyra Paredes

Rio de Janeiro

2016



Lucas Silva Lima

**Estudo do efeito do grau de associação na relação entre parâmetro de solubilidade e pressão interna de petróleo via modelos PC-SAFT e CPA**


Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovada em 21 de Setembro de 2016.


Orientador:

Prof. Dr. Márcio Luis Lyra Paredes  
Instituto de Química - UERJ


Banca Examinadora:

  
\_\_\_\_\_

Prof. Dr. Eduardo Rocha de Almeida Lima  
Instituto de Química - UERJ

  
\_\_\_\_\_

Dra. Shayane Pereira de Magalhães  
Instituto de Química - UERJ

  
\_\_\_\_\_

Prof. Dr. Victor Rolando Ruiz Ahón  
Universidade Federal Fluminense

Rio de Janeiro

2016

## DEDICATÓRIA

*A minha esposa por todo amor e paciência.*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pois sei que sem Ele nunca poderia ter conquistado nada até hoje e com Ele certamente vencerei ainda muitos desafios.

A Rafaela, por todo o amor e compreensão, sendo sempre uma auxiliadora nos momentos de dificuldade e uma companheira perfeita para caminhar essa jornada da vida.

A meus pais que sempre me apoiaram em toda minha carreira sendo um forte alicerce para eu alcançar vãos mais altos.

Ao professor Marcio Paredes por sua orientação, sendo sempre solícito e paciente e mais que um professor, uma pessoa que posso contar para a vida inteira.

Ao David Santos por ceder informações essenciais para o desenvolvimento desta dissertação.

Aos colegas da pós-graduação por todos os momentos de estudo, aprendizado mútuo e descontração que tornaram essa jornada mais agradável

Ao programa de pós-graduação em engenharia química da UERJ por me conceder cursar nesta instituição de renome uma das etapas mais importantes da minha carreira.

## RESUMO

LIMA, Lucas Silva. *Estudo do efeito do grau de associação na relação entre parâmetro de solubilidade e pressão interna de petróleos via modelos PC-SAFT e CPA*. 2016, 95f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016

Neste trabalho foi avaliado o efeito da associação dos asfaltenos na relação entre o parâmetro de solubilidade e a raiz quadrada da pressão interna de petróleos por meio de predição com equações de estado PC-SAFT e CPA, pois o parâmetro de solubilidade é uma propriedade termodinâmica usada para a previsão de compatibilidade de petróleos, que apresenta uma relação direta com a pressão interna para fluidos que não se associam, mas que não é válida para fluidos que se associam, como os asfaltenos. A pressão interna pode ser determinada experimentalmente mesmo para frações que não vaporizam via medições de densidade, velocidade do som e capacidade calorífica. Os resultados de modelagem mostraram que, mesmo para os cenários de modelos nos quais a auto-associação entre asfaltenos está presente, não são identificadas grandes diferenças entre o parâmetro de solubilidade, obtido a partir da pressão interna do asfaleno, e a relação entre parâmetro de solubilidade e pressão interna para substâncias de cadeias mais curtas, corroborando a hipótese de que a relação para cadeias mais curtas podem ser extrapoladas para asfaltenos, assim como para resinas, e logo, podem ser extrapolados para petróleos e suas frações.

Palavras-Chave: Parâmetro de Solubilidade. Pressão Interna. PC-SAFT. CPA. Asfaltenos.

## ABSTRACT

LIMA, Lucas Silva. *Study of the effect of the degree of association in the relationship between solubility parameter and internal pressure of oils via PC-SAFT and CPA models*. 2016, 95f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

In this work it was evaluated the effect of asphaltene association in the relationship between solubility parameter and the square root of the internal pressure of oils through forecasts with equations of state PC-SAFT and CPA, as solubility parameter is a thermodynamical property used to predict oil compatibility, which has a direct relationship with the internal pressure for not associative fluids, but that is not valid for associative fluids such as asphaltenes. The internal pressure can be determined experimentally in oil fractions; even if that ones do not vaporize, by measurements of density, speed of sound and heat capacity. The modeling results show that even for scenarios in which the association between the asphaltenes is present, it was not identified large differences among the solubility parameter obtained from the internal pressure of asphaltenes and by the relationship between solubility parameter and internal pressure for shorter chains substances, supporting the hypothesis that the relation existing for shorter chains can be extrapolated to asphaltenes, as well as resins and may soon be extrapolated to oil and its fractions.

Keywords: Solubility parameter. Internal pressure. PC-SAFT. CPA. Asphaltenes.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Parâmetro de solubilidade ( $\delta$ ) de petróleos modelados a partir da pressão interna ( $\pi$ ) utilizando dados de sistemas monofásicos.....	18
Figura 2 – Parâmetro de solubilidade de compostos puros modelados a partir da pressão interna utilizando dados de sistemas monofásicos a 20°C.....	19
Figura 3 – Dados de ELV do composto metanol – Temperatura versus densidade molar.....	60
Figura 4 – Dados de ELV do composto metanol – Temperatura versus pressão.....	61
Figura 5 – Dados de ELV do composto n-hexano – Temperatura versus densidade molar.....	61
Figura 6 – Dados de ELV do composto n-hexano – Temperatura versus pressão.....	62
Figura 7 – ELV de mistura metanol (1) / Pentano (2).....	63
Figura 8 – Comparativo entre a massa específica determinado pelo modelo PC-SAFT versus a obtida experimentalmente.....	64
Figura 9 – Comparativo entre o parâmetro de solubilidade determinado pelo modelo PC-SAFT versus o obtido experimentalmente.....	65
Figura 10 – Comparativo entre a raiz quadrada da pressão interna determinado pelo modelo PC-SAFT versus a obtida experimentalmente.....	66
Figura 11 – Comparativo entre dados de parâmetro de solubilidade e raiz quadrada da pressão interna de compostos puros; modelados e experimentais.....	67
Figura 12 – Parâmetro de solubilidade versus raiz quadrada da pressão interna de pseudocompostos dos petróleos e de hidrocarbonetos (alifáticos e aromáticos) experimental e modelo PC-SAFT.....	69
Figura 13 – Parâmetro de Solubilidade versus raiz quadrada da pressão interna de pseudocompostos dos petróleos e de hidrocarbonetos (alifáticos e aromáticos) experimental e modelo – PC-SAFT COPOL.....	71
Figura 14 – Análise do grau de associação na relação $\delta_{\text{mod}} - \delta_{\text{reta}}$ – PC-SAFT.....	74
Figura 15 – Comparativo entre a massa específica determinado pelo modelo CPA versus a obtida experimentalmente.....	76
Figura 16 – Comparativo entre o parâmetro de solubilidade determinado pelo modelo CPA versus o obtido experimentalmente.....	77

Figura 17 – Comparativo entre a raiz quadrada da pressão interna determinado pelo modelo CPA versus a obtida experimentalmente.....	78
Figura 18 – Comparativo entre dados de parâmetro de solubilidade e raiz quadrada da pressão interna de compostos puros; modelados e experimentais – CPA.....	79
Figura 19 – Parâmetro de solubilidade versus raiz quadrada da pressão interna de pseudo- compostos dos petróleos e de hidrocarbonetos (alifáticos e aromáticos) experimental e modelo – CPA .....	80
Figura 20 – Análise do grau de associação na relação $\bar{\delta}_{\text{mod}} - \bar{\delta}_{\text{reta}}$ – CPA.....	85
Figura 21 – Diluição de asfaltenos – Modelo PC-SAFT.....	87
Figura 22 – Diluição de asfaltenos – Modelo PC-SAFT COPOL.....	88
Figura 23 – Diluição de asfaltenos – Modelo CPA.....	89

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros para compostos puros – PC-SAFT.....	47
Tabela 2 – Parâmetros para compostos puros – CPA.....	48
Tabela 3 – Parâmetros para pseudocompostos dos petróleos – PC-SAFT.....	49
Tabela 4 – Parâmetros para pseudocompostos dos petróleos – CPA.....	52
Tabela 5 – Parâmetros para pseudocompostos dos petróleos – PC-SAFT COPOL.....	57
Tabela 6 – Análise do efeito do grau de associação – PC-SAFT.....	72
Tabela 7 – Análise do efeito do grau de associação – CPA.....	83

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
LJ	<i>Lennard-Jones</i>
CPA	<i>Cubic Plus Association</i>
DIPPR	<i>Design Institute for Physical Properties</i>
ELV	<i>Equilíbrio líquido-vapor</i>
FHT	<i>Flory-Huggins-Theory</i>
MM	Massa molar
PC-SAFT	<i>Perturbed Chain Statistical Association Fluid Theory</i>
PC-SAFT COPOL	<i>Perturbed Chain Statistical Association Fluid Theory para copolímeros</i>
PR	Peng-Robinson
SAFT	<i>Statistical Association Fluid Theory</i>
SAFT-VR	<i>Statistical Association Fluid Theory for Range Variable</i>
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
SCILAB	Software de programação de cálculos
SRK	Soave-Redlich-Kwong

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\delta$	Parâmetro de solubilidade, MPa <sup>1/2</sup>
$\pi$	Pressão interna, MPa
$c$	Energia coesiva, MPa
$\Delta_{\text{vap}}U$	Energia interna de vaporização, J.mol <sup>-1</sup>
$v^l$	Volume molar de líquido, m <sup>3</sup>
$R$	Constante universal dos gases, J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
$T$	Temperatura absoluta, K
$U_{\text{res}}$	Energia interna residual, J/mol
$\Delta_{\text{vap}}H$	Entalpia de vaporização, J.mol <sup>-1</sup>
$\delta_{\text{mist}}$	Parâmetro de solubilidade de mistura, MPa <sup>1/2</sup>
$\phi_i$	Fração volumétrica
$U$	Energia interna, J.mol <sup>-1</sup>
$V$	Volume molar, mol.m <sup>3</sup>
$T$	Temperatura, K
$P$	Pressão externa, MPa
$\alpha_p$	Coefficiente de expansividade térmica, K <sup>-1</sup>
$k_T$	Coefficiente de compressibilidade isotérmica, MPa <sup>-1</sup>
$u$	Velocidade do som, m.s <sup>-1</sup>
$\rho_R$	Densidade molar, mol.m <sup>-3</sup> , mol.A <sup>-3</sup> (PC-SAFT), mol.cm <sup>-3</sup> (CPA)
$C_p$	Capacidade calorífica a pressão constante, J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
$\delta_v$	Parâmetro de solubilidade físico, MPa <sup>1/2</sup>
$\delta_R$	Parâmetro de solubilidade químico, MPa <sup>1/2</sup>
$a^{\text{res}}$	Energia livre de Helmholtz residual, J.mol <sup>-1</sup>
$a^{\text{seg}}$	Energia livre de Helmholtz de segmentos, J.mol <sup>-1</sup>
$a^{\text{cad}}$	Energia livre de Helmholtz cadeias rígidas, J.mol <sup>-1</sup>
$a^{\text{assoc}}$	Energia livre de Helmholtz associativo, J.mol <sup>-1</sup>
$Z^{\text{res}}$	Fator de compressibilidade residual
$Z^{\text{seg}}$	Fator de compressibilidade de segmentos
$Z^{\text{cad}}$	Fator de compressibilidade cadeias rígidas
$Z^{\text{assoc}}$	Fator de compressibilidade associativo
$\sigma_i$	Diâmetro de Lennard-Jones independente da temperatura, A
$\epsilon_x$	Parâmetro energético de Lennard-Jones de uma mistura, J.mol <sup>-1</sup>

$d$	Diâmetro efetivo de esferas rígidas, A
$k$	Constante de Boltzmann, $J.mol^{-1}$
$m_x$	Somatório do número de segmentos ponderado pela fração molar
$m_{ii}$	Número de segmentos presentes no composto i
$x_i$	Fração molar do composto i
$\epsilon_i$	Parâmetro energético de Lennard-Jones do composto i, $J^{-1}$
$\epsilon_{ij}$	Parâmetro energético médio de Lennard-Jones, J
$\sigma_{ij}$	Diâmetro médio de Lennard-Jones independente da temperatura, A
$k_{ij}$	Parâmetro de regra de combinação
$a^{hs}$	Energia livre de Helmholtz de esferas rígidas, $J.mol^{-1}$
$a^{disp}$	Energia livre de Helmholtz dispersiva, $J.mol^{-1}$
$\eta$	Densidade de segmentos reduzida
$N_{AV}$	Número de Avogadro, $mol^{-1}$
$\rho_R$	Densidade molar reduzida
$g_{ii}$	Função de distribuição radial entre compostos i e i
$\zeta_1$	Função para calculo da função de distribuição radial $g_{ii}$ e $g_{ij}$ , $A^{-2}$
$\zeta_2$	Função para calculo da função de distribuição radial $g_{ii}$ e $g_{ij}$ , $A^{-1}$
$\zeta_3$	Função para calculo da função de distribuição radial $g_{ii}$ e $g_{ij}$ ,
$\epsilon^{AiBj}$	Parâmetro energético das associações, J
$k^{AiBj}$	Parâmetro volumétrico das associações
$\Delta^{AiBj}$	Força de associação, $A^3$ (PC-SAFT), $dm^3$ (CPA)
$X^{Ai}$	Fração de sítios A não-ligados
$M_i$	Número de sítios por composto i
$g_{ij}$	Função de distribuição radial entre compostos i e j
$S^{Bi}$	Quantidade de sítios B no composto i
$\mu_i^{assoc}$	Potencial químico associativo, $J.mol^{-1}$
$Z^{id}$	Fator de compressibilidade do gás ideal
$Z^{hc}$	Fator de compressibilidade de cadeias rígidas
$Z^{disp}$	Fator de compressibilidade dispersivo
$\bar{m}$	Somatório do número de segmentos ponderado pela fração molar
$C_1$	Função de $\bar{m}$ e $\eta$ para calculo de termo dispersivo
$C_2$	Derivada de $C_1$ em relação a $\eta$
$I_1$	Integral de uma função de distribuição radial
$I_2$	Integral de uma função de distribuição radial
$a_j$	Coeficientes para calculo de $I_1$
$b_j$	Coeficientes para calculo de $I_2$

$\gamma$	Grau de aromaticidade da substância
$\alpha$	Termo energético da equação SRK, $\text{bar}\cdot\text{dm}^{-6}\text{ mol}^{-2}$
$b$	Co-volume de um fluido, $\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
$\beta^{AiBj}$	Parâmetro volumétrico das associações na equação CPA, $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
$g(d)^{hs}$	Função de distribuição radial de esferas rígidas
$g(d)^{seg}$	Função de distribuição radial de segmentos
$Z^{CPA}$	Fator de compressibilidade calculado pela equação CPA
$Z^{SRK}$	Fator de compressibilidade da parte física da CPA
$b_i$	Co-volume de um composto $i$ , $\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
$a_o$	Parâmetro do termo energético, $\text{bar}\cdot\text{dm}^{-6}\text{ mol}^{-2}$
$c_1$	Parâmetro do termo energético
$T_c$	Temperatura crítica, K ou R
$P_c$	Pressão crítica, bar ou psi
$\omega$	Fator acêntrico
$F_{obj}$	Função objetivo usada para calcular a densidade molar
$MM$	Massa molar, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
$U^{res}$	Energia interna residual, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$a^{SRK}$	Energia livre de Helmholtz da parte física da equação CPA, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$U^{assoc}$	Energia interna associativa, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>16</b>
<b>1</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>21</b>
<b>1.1</b>	<b>Asfaltenos.....</b>	<b>21</b>
<b>1.2</b>	<b>Parâmetro de solubilidade.....</b>	<b>25</b>
<b>1.3</b>	<b>Pressão Interna.....</b>	<b>27</b>
<b>1.4</b>	<b>Equação de estado para fluidos que se associam.....</b>	<b>28</b>
<b>1.4.1</b>	<b><u>Equação de estado SAFT</u>.....</b>	<b>28</b>
<b>1.4.1.1</b>	Termo de contribuição de segmentos.....	30
<b>1.4.1.2</b>	Termo de contribuição de cadeias.....	32
<b>1.4.1.3</b>	Termo de contribuição associativa.....	33
<b>1.4.1.4</b>	Aplicação a asfaltenos.....	35
<b>1.4.2</b>	<b><u>Equação de estado PC-SAFT</u>.....</b>	<b>36</b>
<b>1.4.2.1</b>	Contribuição das cadeias rígidas.....	37
<b>1.4.2.2</b>	Contribuição do termo dispersivo.....	37
<b>1.4.2.3</b>	Aplicação e parametrização em asfaltenos.....	38
<b>1.4.3</b>	<b><u>Equação de estado CPA</u>.....</b>	<b>42</b>
<b>1.4.3.1</b>	Aplicação e parametrização em asfaltenos.....	45
<b>2</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>47</b>
<b>2.1</b>	<b>Cálculo da massa específica.....</b>	<b>54</b>
<b>2.2</b>	<b>Cálculo do parâmetro de solubilidade.....</b>	<b>55</b>
<b>2.3</b>	<b>Cálculo da pressão interna.....</b>	<b>56</b>
<b>2.4</b>	<b>PC-SAFT para copolímeros.....</b>	<b>56</b>
<b>2.5</b>	<b>Diluição de asfaltenos.....</b>	<b>58</b>
<b>2.6</b>	<b>Análise do efeito do grau de associação.....</b>	<b>58</b>
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>60</b>
<b>3.1</b>	<b>Validação dos modelos implementados.....</b>	<b>60</b>
<b>3.2</b>	<b>Modelo PC-SAFT.....</b>	<b>63</b>
<b>3.3</b>	<b>Modelo CPA.....</b>	<b>75</b>
<b>3.4</b>	<b>Diluição de asfaltenos.....</b>	<b>86</b>
<b>3.4.1</b>	<b><u>Modelo PC-SAFT</u>.....</b>	<b>86</b>

<b>3.4.2</b>	<b><u>Modelo CPA</u></b> .....	<b>89</b>
	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>90</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>91</b>

## INTRODUÇÃO

Os asfaltenos são um dos principais agentes dificultadores do processo de produção e refino do petróleo devido principalmente a sua característica de precipitação em diversas condições de temperatura, pressão e composição. A deposição dos asfaltenos pode causar o entupimento de equipamentos, tubulações e tanques, restrições à produção em poços de petróleo e ainda envenenamento de catalisadores (TING, HIRASAKI e CHAPMAN, 2003; PUNNAPALA e VARGAS, 2013).

Os asfaltenos são definidos como a fração mais pesada, polidispersa e polar do petróleo que se precipita com a adição de solventes parafínicos leves como n-heptano, e que, contudo é solúvel em solventes aromáticos tais como o benzeno e o tolueno (TING, HIRASAKI e CHAPMAN, 2003; BEHBAHANI et al., 2013; PANUGANTI et al., 2013).

Devido à sua definição física, essa fração do petróleo pode ser composta por uma mistura de aproximadamente um milhão de diferentes estruturas químicas, que são caracterizadas por sua alta massa molar e alta aromaticidade (WIEHE, 2012).

Segundo Sjöblom, Simon e Xu (2015), uma característica peculiar dos asfaltenos é o fato de que estes formam autoassociações tanto quando estão contidos em petróleos como quando estão dissolvidos em solventes, como o tolueno. Existem diferentes teorias para explicar a forma de associação dos asfaltenos, sendo as principais:

- Teoria de peptização de Pfeiffer – Os asfaltenos formam colóides que são peptizados pelas resinas e esta estrutura é rodeada pelos componentes mais leves do óleo;

- Modelo de Yen – Os asfaltenos se agregam por meio da formação de  $\pi$ - $\pi$  *stacking* das suas partes poliaromáticas formando “partículas” que podem se autoassociar formando agregados maiores.

- Modelo de Yen modificado – Baseia-se em seis moléculas modelos que se autoassociam formando nanoagregados que por sua vez formam clusters.

A importância dessas associações para a precipitação dos asfaltenos é um ponto chave e bastante controverso entre os pesquisadores, enquanto que alguns entendem serem estas as ligações responsáveis pelo equilíbrio de fase dos

asfaltenos (WU, FIROOZABADI e PRAUSNITZ (1998); LI e FIROOZABADI (2009); ZHANG, PEDROSA e MOORWOOD (2011)) outros entendem que estas somente têm importância na formação dos nanoagregados que por sua vez se unem devido a ligações de van der Waals e interações dispersivas formando grandes agregados (TING et al. (2003); GONZALEZ et al. (2007); PUNNAPALA e VARGAS (2013)).

Nesse contexto, muitos pesquisadores têm utilizado o parâmetro de solubilidade ( $\delta$ ) como uma ferramenta importante na predição do ponto de precipitação dos asfaltenos, bem como do seu comportamento de fase em solução.

Wiehe e Kennedy (2000) fizeram uma série de testes, dissolvendo óleo Souedie em diferentes solventes, observando, após vários dias sob agitação frequente quais compostos solubilizaram completamente o óleo e quais não. Através deste estudo, os autores constataram que compostos com parâmetro de solubilidade igual ou menor que o do metilciclohexano não solubilizam completamente o petróleo, enquanto que, todos os líquidos que mantiveram os asfaltenos em solução possuíam parâmetro de solubilidade igual ou maior que o do ciclohexano, chegando à conclusão de que qualquer petróleo que contenha asfaltenos tem um parâmetro de solubilidade de flocculação e que se o parâmetro de solubilidade do meio for mantido acima desse valor, não ocorrerão problemas de precipitação (WIEHE, 2012).

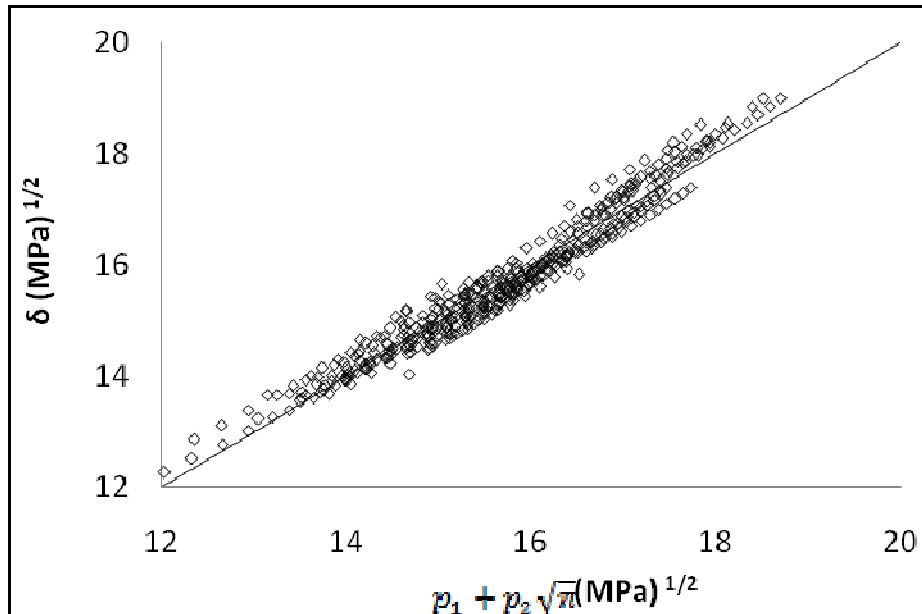
Um trabalho recentemente desenvolvido no nosso grupo de pesquisa por Santos et al. (2016) empregou a metodologia de Wiehe e Kennedy (2000) para petróleos brasileiros e, apesar de ter encontrado um valor diferente para o parâmetro de solubilidade crítico de flocculação, encontrou-se um valor único para petróleos e misturas de asfaltenos brasileiros em diversos solventes, corroborando o conceito de que o parâmetro de solubilidade é uma propriedade capaz de determinar o limite de compatibilidade e estabilidade de óleos (SANTOS et al., 2016).

Assim como o parâmetro de solubilidade, outra propriedade coesiva de grande importância no estudo de fluidos que se encontram nas fases líquida e vapor é a pressão interna ( $\pi$ ), devido à sua facilidade de obtenção, via medição de densidade, capacidade calorífica e velocidade do som, que podem ser medidas para frações não vaporizáveis.

Observa-se na literatura que, apesar de inferirem a coesão dos fluidos de maneira diferente, a raiz quadrada da pressão interna pode ser usada como uma boa estimativa para determinar o valor do parâmetro de solubilidade de substâncias quando não existem ligações associativas como, por exemplo, as ligações de

hidrogênio (VERDIER e ANDERSEN, 2005). Na Figura 1 é mostrada a relação entre raiz da pressão interna e parâmetro de solubilidade para diferentes classes de substâncias que não se associam em varias temperaturas.

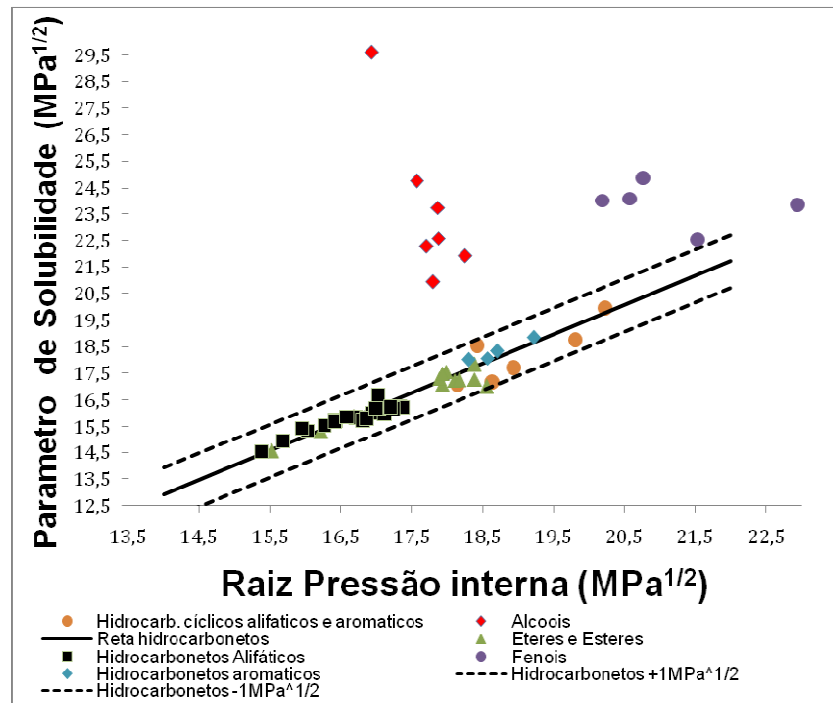
Figura 1 – Parâmetro de solubilidade ( $\delta$ ) de petróleos modelados a partir da pressão interna ( $\pi$ ) utilizando dados de sistemas monofásicos



Fonte: SANTOS et al., 2015.

Analisando-se a relação entre o parâmetro de solubilidade e a pressão interna para diferentes classes de compostos, pode-se observar que a inserção de ligações associativas, como as ligações de hidrogênio, faz com que haja um descolamento entre essas duas propriedades, conforme notado na Figura 2. Alcoóis e fenóis (em geral) afastam-se fortemente da linearidade, enquanto que hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos seguem uma tendência linear, assim como os compostos que não se associam como os ésteres e éteres quando analisados em meios nos quais não ocorra associação cruzada.

Figura 2 - Parâmetro de solubilidade de compostos puros modelados a partir da pressão interna utilizando dados de sistemas monofásicos a 20°C



Fonte: SANTOS, 2016.

Atualmente com a acentuada evolução das ferramentas computacionais, a termodinâmica molecular vem ganhando espaço em aplicações de engenharia. Trazer os conceitos microscópicos para o mundo macroscópico tem se tornado cada vez mais rotineiro, e isso, tem permitido uma evolução na abordagem dos problemas e no estudo do comportamento de fase de sistemas complexos, cujas teorias tradicionais e empíricas necessitam de fatores de ajuste para a sua correta modelagem. Dentro deste cenário, algumas equações que vêm ganhando destaque são as equações baseadas na SAFT (*Statistical Association Fluid Theory*), apresentando uma abordagem moderna que muitas vezes necessita de poucos parâmetros ajustáveis, e possuindo uma aplicabilidade vasta em diversas áreas.

A equação de estado PC-SAFT é uma variação da equação de estado SAFT, cuja principal característica trata da mudança do fluido de referência para um fluido de cadeias rígidas que se atraem devido a forças dispersivas, além de possuírem pontos de interação associativa. Estas equações encontraram um campo de aplicação especialmente para sistemas com macromoléculas ou que se associam, que é o caso dos asfaltenos.

A união das equações de estado cúbicas com o termo associativo da família SAFT possibilitou a criação de uma teoria mais simples que, igualmente, pode ser aplicada a sistemas complexos como os petróleos e derivados.

Esta dissertação traz como objetivo analisar o efeito das associações no parâmetro de solubilidade e pressão interna utilizando, para isso, toda a robustez das equações de estado PC-SAFT e das equações de estado cúbicas com termo associativo (CPA), visando avaliar a extensão do efeito da associação de asfaltenos na relação entre parâmetro de solubilidade e pressão interna que é presente para hidrocarbonetos.

A validação da correlação entre essas propriedades coesivas para o estudo dos asfaltenos pode abrir margem para uma nova abordagem no problema de precipitação dos asfaltenos e, assim, constituir um caminho mais direto para a predição da precipitação dos mesmos em petróleos e derivados através do uso da pressão interna.

Esta dissertação propõe-se ainda a:

- Avaliar a relação entre parâmetro de solubilidade e raiz quadrada da pressão interna calculada com as equações de estado PC-SAFT e CPA para hidrocarbonetos, resinas, asfaltenos, e álcoois e avaliar se esses modelos representam tais propriedades como observado experimentalmente;

- Avaliar o efeito da diluição de asfaltenos em petróleos na relação entre parâmetro de solubilidade e raiz quadrada da pressão interna.

No capítulo 1 será realizada uma revisão dos trabalhos mais recentes com foco na modelagem do comportamento de fase dos asfaltenos em petróleos, bem como entender como o parâmetro de solubilidade e a pressão interna têm sido utilizados e obtidos atualmente. Além disso, será demonstrado o uso das equações de estado PC-SAFT e CPA na predição das propriedades de petróleos e derivados.

No capítulo 2 será apresentada a metodologia utilizada para o cálculo do parâmetro de solubilidade e da pressão interna via equações de estado PC-SAFT e CPA.

No capítulo 3 serão demonstrados os resultados obtidos por meio da modelagem realizada com base na parametrização atualmente utilizada na literatura.

Em seguida, são abordadas as conclusões e ao final encontram-se as referências bibliográficas.

# 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 1.1 Asfaltenos

O estudo das propriedades dos asfaltenos é de suma importância na indústria do petróleo devido ao seu potencial de se separar e formar agregados por meio das condições de temperatura, pressão e composição do meio que os contém. À medida que a produção de petróleo avança em direção a reservatórios mais profundos e confia mais em sistemas de produção integrados, as chances de se ter um problema associado à precipitação de asfaltenos, bem como os custos para remediar estes problemas tornam-se cada vez mais elevados (TING, HIRASAKI e CHAPMAN, 2003).

Os asfaltenos são uma fração do petróleo de especial interesse devido a sua tendência de precipitação durante as diversas etapas da cadeia de produção do petróleo e seu processamento (PUNNAPALA e VARGAS, 2013).

Durante a etapa de produção do petróleo (*Upstream*), a deposição de asfaltenos nos poros dos reservatórios pode causar uma redução na permeabilidade e afetar a “molhabilidade” dos mesmos causando danos a formação rochosa e entupindo os poços, além disso, a deposição destes nas tubulações diminui significativamente o fluxo de óleo gerando grandes custos com remediação, seja química ou mecânica, e diminuindo o rendimento dos poços explorados. (GONZALEZ et al., 2008; PUNNAPALA e VARGAS, 2013).

Nas diversas etapas de processamento do petróleo (*Downstream*), os asfaltenos podem se depositar em tubulações, bombas, válvulas, tanques e em equipamentos atuando até mesmo como precursores de formação de coque e envenenadores de catalisadores (PUNNAPALA e VARGAS, 2013).

O que torna a questão ainda mais interessante é o fato de que os problemas de deposição ocorrem com maior severidade em óleos leves com um pequeno conteúdo de asfaltenos se comparados a óleos pesados com muitos asfaltenos e que diferentemente das parafinas e hidratos, os asfaltenos não são bem caracterizados e podem depositar mesmo em altas temperaturas (PANUGANTI et al., 2013).

Faz-se necessário ressaltar também que a precipitação dos asfaltenos é observada ao serem misturados petróleos com diferentes densidades e viscosidades, e ainda quando são adicionadas frações mais leves, como por exemplo, gasolinas naturais a petróleos com o objetivo de reduzir sua viscosidade (ZÚNIGA-HINOJOSA et al., 2014).

Os asfaltenos são definidos no meio industrial e acadêmico como a fração mais pesada, polidispersa e polar do petróleo que se precipita com a adição de solventes parafínicos leves como n-pentano ou n-heptano, e que, contudo é solúvel em solventes aromáticos tais como o benzeno e o tolueno (TING, HIRASAKI e CHAPMAN, 2003; BEHBAHANI et al., 2013; PANUGANTI et al., 2013).

Devido a sua definição física, esta fração do petróleo pode ser composta por uma mistura de aproximadamente um milhão de diferentes estruturas químicas que são caracterizadas por ter uma alta massa molar e por ter uma alta aromaticidade (WIEHE, 2012).

Essas espécies químicas, por sua vez, consistem em anéis aromáticos polinucleares e cadeias alifáticas e alicíclicas, possuindo ainda uma pequena quantidade de heteroátomos como oxigênio, nitrogênio, enxofre e vanádio. Os asfaltenos possuem uma massa específica média entre 1,13 e 1,2 g/cm<sup>3</sup> e um parâmetro de solubilidade entre 19 e 24 MPa<sup>1/2</sup> nas condições ambientes de temperatura e pressão (TING, HIRASAKI e CHAPMAN, 2003).

As principais estruturas aceitas atualmente para os asfaltenos são as estruturas em “arquipélago” e em “ilha”. Enquanto que a primeira define os asfaltenos como constituídos por estruturas aromáticas ligadas entre si por meio de pontes de cadeias alquílicas, a outra por sua vez denota a estrutura dos asfaltenos como um único anel policíclico aromático que contém cadeias alquílicas nas extremidades (FORTE e TAYLOR, 2015).

Devido à complexidade dos asfaltenos existem diversas teorias que tentam definir e interpretar as observações experimentais das unidades básicas que os compõem bem como as suas propriedades. Segundo o modelo de Yen (MULLINS et al., 2007), as moléculas presentes nos asfaltenos estão ligadas entre si por meio de uma interação entre as nuvens  $\pi$  dos anéis aromáticos conjugados, formando assim uma pilha (*stacking*) de camadas de asfaltenos monoméricos interagindo fortemente uns com os outros pelas nuvens  $\pi$  dos anéis aromáticos. Estas estruturas foram

definidas por Yen como micelas que, na medida em que novos anéis fossem inseridos, se tornariam clusteres

Mullins (2010) propôs um modelo no qual as moléculas de asfaltenos são constituídas de um anel policíclico aromático polar que se liga aos anéis de outras moléculas por meio de interações dipolo-dipolo e dipolo induzido-dipolo induzido, estas interações são de curto alcance e, portanto, à medida que se aumenta a quantidade de anéis fundidos, as cadeias alifáticas ligadas a eles começam a impedir estericamente o acoplamento de novos anéis, formando assim, nanoagregados com no máximo seis agregados. Observou-se que estas estruturas estão presentes mesmo em bons solventes como o tolueno.

A forma como os asfaltenos comportam-se e tendem a se agregar é objeto de muitos estudos e controvérsias entre os pesquisadores. Nesse cenário, podem ser destacadas duas linhas de pesquisa principais que são consideradas pelos estudiosos como sendo os principais modelos que explicam o comportamento de fase dos asfaltenos: a teoria coloidal e a teoria de solubilidade (PUNNAPALA et al., 2013; FORTE e TAYLOR, 2015).

Os estudos baseados na teoria coloidal propõem que os asfaltenos são partículas sólidas estabilizadas no óleo pela presença das resinas. Desta forma, a precipitação ocorreria à medida que as resinas fossem retiradas do óleo levando a agregação dos primeiros. Entende-se, desta forma, que o processo de precipitação é irreversível. Os estudos baseados nesta teoria são influenciados pelo trabalho de Nellensteynin na década 1930 (PUNNAPALA e VARGAS 2013).

Dentro desta abordagem ganham destaque os trabalhos de Leontaritis e Mansoori que, em 1987, propuseram um modelo de estabilização estérico no qual os asfaltenos são suspensos como uma função direta do potencial químico das resinas nas fases asfalteno e solvente (petróleo). Victorov e Firoozabadi (1996) propuseram um modelo que leva em consideração a formação de micelas de asfaltenos e resinas (PANUGANTI et al., 2013; SABETI et al., 2015).

Por outro lado, a teoria de solubilidade assume que os asfaltenos fazem parte do petróleo e modela a sua precipitação como um equilíbrio líquido-líquido ou sólido-líquido, sendo assim, considerado um processo reversível. Os modelos baseados na teoria de solução regular de Flory-Huggins (FHT) bem como o uso de equações de estado são os principais meios clássicos de abordagem baseados nesta teoria (TING, HIRASAKI e CHAPMAN, 2003).

Baseando-se na FHT, Hirschberg et al. (1984), modelaram o petróleo de maneira bastante simplificada assumindo este como uma mistura binária de um solvente cuja composição é formada pela fração do petróleo solúvel em parafinas leves (maltenos) e outros hidrocarbonetos leves, enquanto que o outro componente são os asfaltenos. Considerou também que a fase rica em asfaltenos era constituída somente por essas substâncias e que estes estariam diluídos no ponto de precipitação (WIEHE, 2012).

Wang e Buckley (2001) se basearam na mesma simplificação de Hirschberg et al. (1984) assumindo que o petróleo é composto por uma mistura binária de solvente e asfaltenos. O solvente apresenta-se como uma mistura de maltenos e hidrocarbonetos leves que, por sua vez, estão misturados em proporções iguais em ambas as fases no ponto de precipitação. Desta forma, conseguiram prever com sucesso o índice de refração de petróleos no ponto de precipitação dos asfaltenos (WIEHE, 2012).

Alboudwarej et al. (2003) ao utilizar as premissas de Hirschberg et al. (1984) propuseram um modelo simplificado para o petróleo que, entretanto, possuía um número bem maior de componentes incluindo n-parafinas, saturados, aromáticos e resinas, e tratou os asfaltenos como associados e distribuídos com base em suas massas molares, assumindo ainda que a fase rica em asfaltenos possuía também resinas. Como resultado, os autores conseguiram prever com sucesso a precipitação do petróleo Athabasca em função da diluição com n-pentano, n-hexano e n-heptano a 23°C e também a fração volumétrica máxima de n-parafinas no ponto em que começa a precipitação dos asfaltenos (WIEHE, 2012).

Os modelos com base na FHT aproveitam-se da simplicidade de aplicação e da interpretação em termos de parâmetros de solubilidade. Apesar de a FHT possuir uma grande aplicabilidade na indústria do petróleo, uma grande desvantagem desta teoria está na não inclusão do efeito do aumento de compressibilidade da fase líquida (devido à solubilização de gases no líquido) nas propriedades dos sistemas, principalmente quando possuem moléculas com grandes diferenças de tamanho. Desta forma, os efeitos de compressibilidade são inseridos no parâmetro de solubilidade por meio de equações de estado (VARGAS et al., 2009a).

## 1.2 Parâmetro de solubilidade

Hildebrand (1950) observou, em misturas de iodo com solventes apolares que a simplificação adotada por van Laar, em sua teoria para soluções, nas quais a entropia de excesso e o volume molar de excesso pudessem ser negligenciados era válida. Desta forma, foi definido o conceito de solução regular como sendo aquela em que os componentes são misturados sem haver nenhuma entropia de excesso e que não existe nenhuma variação de volume devido à mistura (PRAUSNITZ, LICHTENTHADER e AZEVEDO, 1999).

Com base nesta definição Hildebrand e Scatchard (1950), independentemente, definiram um parâmetro  $c$  de acordo com a equação 1 (PRAUSNITZ, LICHTENTHADER e AZEVEDO, 1999).

$$c = \frac{\Delta_{vap}u}{v^L} = \frac{U^{res}}{v^L} = \frac{\Delta_{vap}H - RT}{v^L} \quad (1)$$

em que  $c$  é definido como a energia coesiva,  $\Delta u_{vap}$  e  $U_{res}$  são a energia de vaporização, ou seja, a variação de energia da vaporização isotérmica do líquido saturado ao estado de gás ideal,  $v^L$  é o volume molar do líquido saturado (PRAUSNITZ, LICHTENTHADER e AZEVEDO, 1999).

Com base nesta definição e aplicando a misturas binárias, Hildebrand e Scatchard (1950) definiram o parâmetro de solubilidade ( $\delta$ ) como a raiz quadrada da energia coesiva, conforme mostrado na equação 2 (PRAUSNITZ, LICHTENTHADER e AZEVEDO, 1999).

$$\delta = \sqrt{c} \quad (2)$$

A partir da definição de parâmetro de solubilidade, podem-se utilizar dados experimentais de volume molar e de energia de vaporização para gerar dados pseudoexperimentais de parâmetro de solubilidade, que são tratados aqui, por simplicidade, como dados também experimentais. Entretanto, dados de vaporização não estão disponíveis para substâncias muito pesadas, e, por isso são necessários outros métodos para gerar valores de parâmetro de solubilidade dessas substâncias.

O parâmetro de solubilidade tem sido largamente utilizado em diversas indústrias para aplicações práticas devido a sua simplicidade e disponibilidade para os líquidos mais comuns (HANSEN, 2004).

Com base nas premissas adotadas e definições propostas na teoria de Hildebrand e Scatchard, tem-se que o parâmetro de solubilidade de uma mistura de líquidos é obtido por meio da aditividade em base volumétrica da mesma. Desta forma, para uma solução de  $n$  componentes tem-se que o parâmetro de solubilidade da mistura será definido pelo resultado da equação 3 (PRAUSNITZ, LICHTENTHADER e AZEVEDO, 1999).

$$\delta_{mist} = \sum_{i=1}^n \varphi_i \delta_i \quad (3)$$

em que  $\varphi_i$  e  $\delta_i$  são, respectivamente, a fração volumétrica e o parâmetro de solubilidade do componente  $i$ .

Vargas et al. (2009a) propuseram uma metodologia geral para a predição da precipitação de asfaltenos. Nesta, o parâmetro de solubilidade é associado a dados de índice de refração e densidade de maneira a ser usado para prever o ponto de bolha de petróleos vivos, bem como o ponto de precipitação dos asfaltenos em função da temperatura e pressão.

Durante o processo, foi obtida uma nova regra de mistura para o parâmetro de solubilidade visando corrigir a baixa capacidade da regra de mistura original para sistemas assimétricas entre as moléculas tais como sistemas com gases dissolvidos. A nova regra de mistura proposta é apresentada na equação 4.

$$\delta_{mist}^2 = \sum_{i=1}^n \varphi_i \delta_i^2 \quad (4)$$

O parâmetro de solubilidade tem sido muito utilizado como uma ferramenta para a predição da precipitação dos asfaltenos. De acordo com estudo de Wiehe e Kennedy (2000), todos os líquidos que precipitam asfaltenos têm o parâmetro de solubilidade igual ou menor que o metilciclohexano ( $15,9 \text{ MPa}^{1/2}$ ), enquanto que todos os líquidos que solubilizam os asfaltenos têm parâmetro de solubilidade maior ou igual ao do ciclohexano ( $16,8 \text{ MPa}^{1/2}$ ).

Portanto, pode-se entender que qualquer petróleo contendo asfaltenos tem um parâmetro de solubilidade crítico de floculação e que, se o parâmetro de solubilidade do petróleo estiver acima do valor crítico de floculação, os asfaltenos não precipitarão. Esse resultado, corroborado por Santos et al. (2016) para petróleos brasileiros, mostra a importância em prever com precisão o parâmetro de solubilidade de petróleos.

### 1.3 Pressão Interna

As forças coesivas são de extrema importância no estudo dos líquidos, devido à intensa interação intermolecular nesta fase (ABDULAGATOV, POLIKHRONIDI e BATYROVA, 2016).

As forças atrativas e repulsivas entre as moléculas de líquido geram uma pressão dentro do líquido, denominada pressão interna ( $\pi$ ). Termodinamicamente define-se a pressão interna pelas seguintes expressões (GOHARSHADI e NAZARI, 2001):

$$\pi = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P = T \frac{\alpha_p}{k_T} - P \quad (5)$$

em que  $P$  é a pressão externa,  $T$  é a temperatura,  $V$  é o volume molar e  $U$  é a energia interna,  $\alpha_p$  é o coeficiente de expansividade térmica e  $k_T$  é o coeficiente de compressibilidade isotérmica, Definidos, respectivamente, pelas equações 6 e 7 (VERDIER e ANDERSEN, 2005):

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (6)$$

$$k_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{u^2 \rho} + \frac{\alpha_p^2 T}{\rho C_p} \quad (7)$$

em que  $u$  é a velocidade do som e  $C_p$  é a capacidade calorífica a pressão constante.

Os métodos de obtenção da pressão interna podem ser divididos em dois grandes grupos, os métodos diretos nos quais a mesma é calculada a partir da medição direta do coeficiente de pressão-térmica  $(\partial P/\partial T)_V$  e os métodos indiretos, nos quais a pressão interna é calculada a partir de  $\alpha_p$  e  $k_T$  (ABDULAGATOV, POLIKHRONIDI e BATYROVA, 2016).

A maioria dos dados de pressão interna apresentados na literatura são obtidos indiretamente, baseando-se nos dados de  $\alpha_p$  e  $k_T$  derivados de medidas de PVT ou velocidade do som. Os casos em que a pressão interna é calculada pelo coeficiente de pressão-térmica, na maioria das vezes são utilizadas equações de estado e, muito raramente, via medidas diretas da derivada  $(\partial P/\partial T)_V$  (ABDULAGATOV, POLIKHRONIDI e BATYROVA, 2016).

BARTON (2004 apud VERDIER e ANDERSEN, 2005) afirma que a raiz quadrada da pressão interna é uma forma de se obter uma boa estimativa para o parâmetro de solubilidade para fluidos simples. Quando se fala em compostos que apresentam altas densidades ou que sejam complexos, estes valores divergem de maneira significativa.

BAGLEY, NELSON e SCIGLIANO em 2004, subdividiram o parâmetro de solubilidade em duas partes: uma denominada “física” ou “não-química” definida pela equação 8, e outro componente que seria um parâmetro residual considerando os efeitos “químicos” das moléculas (equação 9).

$$\delta_v^2 = \pi \quad (8)$$

$$\delta_R^2 = \frac{(\Delta_{vap}u - \pi v^L)}{v^L} \quad (9)$$

As ligações de hidrogênio, assim como outras interações associativas, aumentam a energia coesiva enquanto que não afetam a pressão interna, ratificando a premissa de que a raiz quadrada da pressão interna é adequada para a estimativa do parâmetro de solubilidade desde que não haja ligações de hidrogênio presentes.

## 1.4 Equações de Estado para fluidos que se associam

### 1.4.1 Equação de estado SAFT

Associações moleculares afetam profundamente o comportamento de fase e propriedades de transporte de misturas de fluidos. Nestas moléculas, ocorre a formação de cadeias e clusters, devido à ligações do tipo ponte de hidrogênio, doador-aceptor de elétrons ou formação de complexos (CHAPMAN et al., 1990).

Essas ligações fazem com que tais fluidos apresentem propriedades muito diferentes em relação aos monômeros que os compõem, sendo importantes em equilíbrio de fases. O entendimento do efeito de tais ligações é crucial para a análise das propriedades observadas em fluidos e misturas de fluidos importantes, como: água, alcoóis, ácidos carboxílicos, e outros solventes polares. Além disso, estas

ligações afetam a reologia de complexos e macromoléculas como polímeros, asfaltenos e soluções biomoleculares (CHAPMAN et al., 1990).

Devido à importância de tais fluidos, algumas teorias foram propostas para a modelagem e predição de suas propriedades. As mais conhecidas são a teoria química (Dolezalek, 1908; Heidemann e Prausnitz, 1976; Ikonomou e Donohue, 1988; Anderko, 1989), as teorias de lattice-fluido/quase-químicas (Wilson, 1964; Panayiotou e Sanchez, 1991), e a teoria de perturbação (Chapman et al. 1990; Huang e Radosz, 1990, apud KONTOGEOGRIS et al., 2006).

, Chapman et al. (1990), desenvolveram a partir da teoria de perturbação de primeira ordem de Wertheim, um modelo para abordagem de fluidos que se associam denominado SAFT (*Statistical Association Fluid Theory*). Em sua teoria, Wertheim derivou a energia de Helmholtz em uma série de integrais de funções de distribuição molecular e potenciais de associação. Wertheim previu ainda que muitas destas integrais eram desprezíveis, obtendo assim uma expressão simplificada para a determinação da energia livre de Helmholtz (CHAPMAN et al., 1990).

Em sua modelagem, Chapman et al. (1990) propuseram, primeiramente, um fluido base composto por uma mistura de esferas de Lennard-Jones (LJ), nas quais somente dois tipos de ligações eram permitidas: ligações do tipo covalente, formadoras de cadeias, e ligações associativas que interagem especificamente. Desta forma, o modelo seria abrangente para os mais diversos tipos de compostos que se associam e que não se associam.

A partir da teoria de perturbação de primeira ordem de Wertheim, Chapman et al. (1990) apresentaram uma equação de estado molecular, que tinha como referência um fluido que incorpora tanto cadeias (formato molecular) quanto associações moleculares, ao invés do fluido de esferas rígidas base para a maioria dos modelos de engenharia existentes.

Assim, a equação de estado proposta por Chapman et al. (1990) na forma de energia de Helmholtz residual apresenta-se como um somatório das contribuições dos termos de segmentos, cadeias e associações.

$$a^{res} = a^{seg} + a^{cad} + a^{assoc} \quad (10)$$

A descrição detalhada dos termos apresentados na equação 10 encontra-se nos itens 1.4.1.1 a 1.4.1.3.

De maneira similar o cálculo do fator de compressibilidade residual a partir da teoria SAFT conforme explicitado por Chapman et al. (1990) é descrito pela equação 11:

$$Z^{res} = Z^{seg} + Z^{cad} + Z^{assoc} \quad (11)$$

em que cada termo é descrito conforme as equações apresentadas nos itens 1.4.1.1 a 1.4.1.3.

#### 1.4.1.1 Termo de contribuição de segmentos

Os segmentos esféricos de LJ podem ser desde moléculas inteiras a partes de moléculas como, por exemplo, grupos funcionais ou elementos de repetição. São descritos como esferas de LJ sendo, portanto, calculados a partir dos parâmetros volumétrico ( $\sigma$ ) e energético ( $\epsilon$ ).

Sendo  $\sigma$  o diâmetro de esfera independente da temperatura, Chapman et al. (1990) calcularam o diâmetro efetivo de esfera rígida ( $d$ ) dependente da temperatura a partir da teoria de perturbação de Baker-Henderson (1967). Desta forma, foi proposta a equação 12 para o cálculo do diâmetro efetivo de esfera rígida  $d$ , conforme visto a seguir:

$$d = \sigma_x f\left(\frac{kT}{\epsilon_x}, m\right) \quad (12)$$

$$f\left(\frac{kT}{\epsilon_x}, m_x\right) = \frac{1 + 0,2977 \frac{kT}{\epsilon_x}}{1 + 0,33163 \frac{kT}{\epsilon_x} + \left(0,0010477 + 0,025337 \frac{m_x - 1}{m_x}\right) \left(\frac{kT}{\epsilon_x}\right)^2} \quad (13)$$

$$\sigma_x = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \sigma_{ij}^3}{\left(\sum_i x_i m_i\right)^2} \quad (14)$$

$$\epsilon_x \sigma_x = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \sigma_{ij}^3 \epsilon_{ij}}{\left(\sum_i x_i m_i\right)^2} \quad (15)$$

$$m_x = \sum_i x_i m_i \quad (16)$$

em que  $x_i$  é a fração molar do composto  $i$  e o parâmetro  $m_i$  representa o número de segmentos presentes no composto  $i$  da mistura sendo, portanto, mais um parâmetro a ser ajustado para o modelo.

Nas equações 14 e 15. os termos cruzados dos parâmetros de LJ  $\sigma_{ij}$  e  $\varepsilon_{ij}$  podem ser calculados, respectivamente, pela média aritmética e geométrica ponderada dos parâmetros de cada componente conforme as regras de combinação indicadas nas equações 17 e 18.

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (17)$$

$$\varepsilon_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (18)$$

O parâmetro  $k_{ij}$  é ajustado de acordo com o sistema em estudo podendo ser simplificado para zero reduzindo as equações 17 e 18 para as regras de combinação de Lorentz e Berthelot. (CHAPMAN et al., 1990)

A contribuição dos segmentos descrita na equação 10 pode ser calculada então pela equação 19 descrita a seguir, conforme demonstrado por Chapman et al. (1990):

$$\frac{a^{seg}}{RT} = \frac{a_o^{seg}}{RT} \sum_A X_i m_i \quad (19)$$

em que o termo  $a_o^{seg}$  pode ser definido como a energia de Helmholtz residual dos segmentos esféricos não associados. No modelo proposto por Chapman et al. (1990), os segmentos foram descritos como esferas de Lennard-Jones permitindo o termo  $a_o^{seg}$  ser composto por dois termos, um representativo do fluido de referência de esferas-rígidas e outro correspondente à parte dispersiva do potencial intermolecular de LJ como segue:

$$a_o^{seg} = a_o^{hs} + a_o^{disp} \quad (20)$$

em que o termo  $a_o^{hs}$  é o termo de esferas rígidas e pode ser calculado tanto para fluidos puros quanto para misturas pela formulação proposta por Carnahan-Starling (1969), conforme equação 21:

$$\frac{a_o^{hs}}{RT} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)} \quad (21)$$

em que o termo  $\eta$  é a densidade reduzida calculada por:

$$\eta = \frac{\pi N_{AV}}{6} \rho d^3 \sum_i x_i m_i \quad (22)$$

O termo dispersivo da equação 10 pode ser determinado pelas equações 23 a 26:

$$a_o^{disp} = \frac{\varepsilon_x R}{k} \left( a_{o1}^{disp} + \frac{a_{o2}^{disp}}{kT / \varepsilon_x} \right) \quad (23)$$

$$a_{o1}^{disp} = \rho_R \left[ -8,5959 - 4,5424 \rho_R - 2,1268 \rho_R^2 + 10,285 \rho_R^3 \right] \quad (24)$$

$$a_{o2}^{disp} = \rho_R \left[ -1,9075 - 9,9724 \rho_R - 22,216 \rho_R^2 + 15,904 \rho_R^3 \right] \quad (25)$$

$$\rho_R = \left[ \frac{6}{(2^{0,5} \pi)} \right] \eta \quad (26)$$

A contribuição dos segmentos para o cálculo do fator de compressibilidade é descrita como segue:

$$Z^{seg} = 1 + (Z_o^{seg} - 1) \sum_i X_i m_i \quad (27)$$

$$Z_o^{seg} = Z_o^{hs} + Z_o^{disp} \quad (28)$$

$$Z_o^{hs} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad (29)$$

$$Z_o^{disp} = \frac{Z_{o1}^{disp}}{kT / e_x} + \frac{Z_{o2}^{disp}}{(kT / e_x)^2} \quad (30)$$

$$Z_{o1}^{disp} = \rho_R \left[ -8,5959 - 2(4,5424 \rho_R) - 3(2,1268 \rho_R^2) + 4(10,285 \rho_R^3) \right] \quad (31)$$

$$Z_{o2}^{disp} = \rho_R \left[ -1,9075 - 2(9,9724 \rho_R) - 3(22,216 \rho_R^2) + 4(15,904 \rho_R^3) \right] \quad (32)$$

#### 1.4.1.2 Termo de contribuição de cadeias

As cadeias de segmentos  $m_i$  são formadas por ligações fortes, do tipo covalente, de segmentos de mesmo tamanho.

O incremento na energia de Helmholtz oriundo das ligações entre as cadeias pode ser determinado a partir da equação 33:

$$\frac{a^{cad}}{RT} = \sum_A X_i (1 - m_i) \ln g_{ii} (d_{ii})^{hs} \quad (33)$$

em que  $g_{ii}(d_{ii})$  é a função de distribuição radial de interação entre dois segmentos de esferas rígidas  $i$  avaliada a partir da simplificação da equação 34, substituindo-se o termo  $d_{jj}$  por  $d_{ii}$ :

$$g_{ij}(d_{ij})^{hs} = \frac{1}{1-\zeta_3} + \frac{3d_{ii}d_{jj}}{(d_{ii}+d_{jj})(1-\zeta_3)^2} + 2\left[\frac{d_{ii}d_{jj}}{d_{ii}+d_{jj}}\right]^2 \frac{\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \quad (34)$$

$$\zeta_k = \frac{\pi N_{AV}}{6} \rho \sum x_i m_i d_{ii}^k \quad (35)$$

A contribuição das cadeias de segmentos pode ser calculada pelas equações 36 e 37:

$$Z^{cad} = \sum_A x_i (1-m_i) \rho \left[ \frac{\partial \ln g_{ii}(d_{ii})^{hs}}{\partial \rho} \right]_{T, X_i} \quad (36)$$

$$\rho \left[ \frac{\partial \ln g_{ii}(d_{ii})^{hs}}{\partial \rho} \right]_{T, X_i} = \frac{1}{g_{ii}(d_{ii})^{hs}} \left[ \frac{\zeta_3}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{3d_{ii}}{2(1-\zeta_3)^2} + \frac{3d_{ii}^2 \zeta_2 \zeta_3}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{d_{ii}^2 \zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{3d_{ii}^2 \zeta_2^2 \zeta_3}{2(1-\zeta_3)^4} \right] \quad (37)$$

#### 1.4.1.3 Termo de contribuição associativa

O termo associativo da equação 10, conforme demonstrado por Chapman et al. (1990) é calculado para misturas a partir da equação 38:

$$\frac{a^{assoc}}{RT} = \sum_i X_i \left[ \sum_{A_i} \left[ \ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} \right] + \frac{1}{2} M_i \right] \quad (38)$$

em que::

$$X^{A_i} = \left[ 1 + N_{AV} \sum_j \sum_B \rho_j X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right]^{-1} \quad (39)$$

$$\Delta^{A_i B_j} = d_{ij}^3 g_{ij}(d_{ij})^{seg} k^{A_i B_j} \left[ \exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{kT}\right) - 1 \right] \quad (40)$$

$$d_{ij} = \frac{d_{ii} + d_{jj}}{2} \quad (41)$$

Tan, Adidharama e Radosz em 2004, propuseram uma simplificação para o cálculo das frações não associadas dos sítios associativos ( $X^A$ ) agrupando a

quantidade de sítios do mesmo tipo, de maneira a melhorar o tempo de processamento dos cálculos envolvendo o somatório da equação 39.

$$X^{A_i} = \left[ 1 + N_{AV} \rho \sum_{j=1}^n x_j \sum_{B=1}^l S^{B_j} X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right]^{-1} \quad (42)$$

em que  $S^{B_i}$  é a quantidade de sítios do mesmo tipo B presentes no composto i e os demais termos são os mesmos definidos pelas equações 40 e 41.

Por fim a contribuição das ligações associativas pode ser descrita pela equação 43::

$$Z^{assoc} = \sum_A X_i \frac{\mu_i^{assoc}}{RT} - \frac{a^{assoc}}{RT} \quad (43)$$

em que a equação para o cálculo da contribuição do termo associativo para o cálculo do potencial químico encontra-se detalhada por Chapman et al. (1990).

O termo associativo é uma função do total de sítios associativos presentes em cada componente do fluido ( $M_i$ ) e da fração destes que não estão ligados ( $X^{A_i}$ ). Por definição, lê-se sítios do tipo A da molécula i não ligados.

A determinação da fração de sítios não ligados é função da “força de associação” ( $\Delta^{A_i B_j}$ ) entre os sítios. Esta por sua vez é uma função de parâmetros específicos das interações associativas que são o volume de associação ( $k^{A_i B_j}$ ) e a energia de associação ( $\varepsilon^{A_i B_j}$ ) e de uma função de distribuição radial  $g$  entre os segmentos que possuem sítios associativos. Com base nas aproximações feitas por Chapman et al. (1990), a função de distribuição radial pode ser determinada a partir da equação de Carnahan e Starling (1969).

Huang e Radosz em 1990 criaram uma terminologia para definir os diferentes tipos de associações existentes. Definindo assim, os esquemas de associação em função das interações entre os sítios das moléculas. Alguns exemplos desses esquemas seriam:

- Esquema 1A: A molécula é assumida ter apenas um sítio associativo que pode se associar com o mesmo sítio presente em outra molécula (sugerido para ácidos carboxílicos);

- Esquema 2B: A molécula possui dois sítios diferentes (um “positivo” e outro “negativo”) e ambos podem se associar somente com sítios de polaridade oposta em outras moléculas (sugerido para alcoóis);

- Esquema 3B: A molécula possui três sítios sendo dois de uma polaridade e o terceiro de outra e novamente a associação somente ocorre entre sítios de polaridade oposta em outras moléculas (sugerido para alcoóis).

#### 1.4.1.4 Aplicação a asfaltenos

A equação SAFT foi utilizada para descrever sistemas contendo asfaltenos primeiramente por Wu, Firoozabadi e Prausnitz em 1998, juntamente com uma teoria coloidal. Por esta abordagem, a peptização dos asfaltenos pelas resinas é considerada como o fator essencial para a manutenção dos asfaltenos em solução. Utilizando a teoria de Mcmillan-Mayer juntamente com a equação SAFT para o cálculo das associações entre as resinas e os asfaltenos e entre os asfaltenos, este trabalho conseguiu prever semiquantitativamente a precipitação de asfaltenos por efeito da composição dos petróleos e explicar outras características do comportamento de fase de asfaltenos em função da variação de pressão do meio.

A versão da equação SAFT para potenciais de alcance variável (SAFT-VR) aplicada à teoria de solução aplicada a coloides de Mcmillan-Mayer foi utilizada por Buenostro-Gonzalez et al. (2004) e Aquino-Olivos et al. (2013) para modelar o comportamento de fases dos asfaltenos, em petróleos mexicanos em função da variação de composição e pressão, obtendo, respectivamente, erros relativos menores que 7% e 9% na predição do ponto de precipitação dos asfaltenos.

Em 2003, Ting, Hirasaki e Chapman utilizaram uma abordagem diferente para a precipitação dos asfaltenos em solução. Com base na teoria de solubilidade, eles utilizaram a equação SAFT e usando como premissa que o tamanho molecular e interações não-polares de van der Waals dominam o comportamento de fase dos asfaltenos em solução, não usou o termo associativo para calcular as propriedades dos asfaltenos.

Artola et al. em 2011 utilizaram a equação SAFT-VR para modelar petróleos utilizando a teoria de solubilidade, desconsiderando as ligações associativas de maneira a simplificar os cálculos e ainda assim obtendo resultados próximos aos experimentais.

### 1.4.2 Equação de estado PC-SAFT

Após o desenvolvimento da equação SAFT, muitas modificações foram sugeridas ao longo dos anos. Uma destas modificações foi a mudança da escolha do fluido de referência de esferas rígidas para um fluido de cadeias rígidas melhorando a predição de propriedades de fase de substâncias puras e misturas (GROSS e SADOWSKI, 2001).

A teoria de perturbação divide as interações das moléculas em contribuições repulsivas e atrativas. Para calcular as repulsões primeiramente escolhe-se um fluido em que não existam atrações, que são tratadas a posteriori por meio de uma perturbação no fluido de referência (GROSS e SADOWSKI, 2001).

Dessa forma, a equação de estado PC-SAFT (*Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory*), de maneira similar à SAFT, é descrita como a soma das contribuições repulsivas (fluido de referência de cadeias rígidas), contribuições atrativas (contribuição dispersiva) e interações específicas (termo associativo). A equação 44 nos fornece a expressão para o cálculo do fator de compressibilidade por meio da equação de estado PC-SAFT:

$$Z = Z^{id} + Z^{hc} + Z^{disp} + Z^{assoc} \quad (44)$$

em que  $Z^{id}$  é o fator de compressibilidade do gás ideal ( $Z^{id} = 1$ ),  $Z^{hc}$  é a contribuição do termo de cadeias rígidas (*hard-chain*),  $Z^{disp}$  é a contribuição do termo dispersivo (atrativo) e  $Z^{assoc}$  é a contribuição das interações associativas como, por exemplo, ligações de hidrogênio.

O termo associativo da equação de estado PC-SAFT é exatamente o mesmo descrito na equação SAFT, com exceção da função de distribuição radial que utiliza o diâmetro  $\sigma$  ao invés do diâmetro corrigido  $d$ . Portanto, nessa seção serão descritos somente os termos de cadeias rígidas e dispersivo.

De maneira similar à equação SAFT, a PC-SAFT apresenta cinco parâmetros ajustáveis para substâncias puras, sendo três aplicáveis a substâncias não associativas e associativas ( $\epsilon, \sigma$  e  $m$ ) e dois específicos para substâncias associativas ( $\epsilon^{AiBj}$  e  $k^{AiBj}$ ). Além destes, para misturas, existem outros dois parâmetros que são aplicados nas regras de combinação dos parâmetros energéticos  $\epsilon$  e  $\epsilon^{AB}$ , são eles o  $k_{ij}$  e o  $k_{ij}^{AB}$ .

#### 1.4.2.1 Contribuição das cadeias rígidas

A contribuição fornecida pelo termo de cadeias rígidas é calculada conforme equações 45 e 46.

$$Z^{hc} = \bar{m}Z^{hs} - \sum_{i=1}^n x_i(m_i - 1)\rho \frac{\partial \ln g_{ii}^{hs}}{\partial \rho} \quad (45)$$

$$\bar{m} = \sum_{i=1}^n x_i m_i \quad (46)$$

em que  $Z^{hs}$  e  $\rho \frac{\partial \ln g_{ii}^{hs}}{\partial \rho}$  definidos, respectivamente, como a contribuição de esferas rígidas para o cálculo do fator de compressibilidade e o produto da derivada do logaritmo neperiano da função de distribuição radial em função de densidade molar e são calculados segundo detalhado por Gross e Sadowki (2001).

#### 1.4.2.2 Contribuição do termo dispersivo

Após a definição do fluido de referência, define-se por meio da teoria de perturbação de Baker e Henderson a parte atrativa das interações das cadeias rígidas. A equação 47 nos fornece a contribuição do termo dispersivo para o fator de compressibilidade. (GROSS E SADOWSKI, 2001)

$$Z^{disp} = -2\pi\rho \frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \eta} \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} - \pi\rho m \left[ C_1 \frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \eta} + C_2 \eta I_2 \right] \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} \quad (47)$$

em que  $C_1$  e  $C_2$  foram descritos por Gross e Sadowki (2001) e  $\frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \eta}$  e  $\frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \eta}$  são definidos pelas equações 48 e 49:

$$\frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \eta} = \sum_{j=0}^6 a_j(\bar{m})(j+1)\eta^j \quad (48)$$

$$\frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \eta} = \sum_{j=0}^6 b_j(\bar{m})(j+1)\eta^j \quad (49)$$

em que os coeficientes  $a_j$  e  $b_j$  foram descritos por Gross e Sadowki (2001).

### 1.4.2.3 Aplicação e parametrização em asfaltenos

A equação de estado PC-SAFT, primeiramente destinada a prever propriedades de misturas poliméricas, encontrou na indústria do petróleo um vasto campo de aplicação. Trabalhos recentes vêm mostrando que a PC-SAFT consegue prever propriedades de fase de petróleos bem como a precipitação de asfaltenos nas condições dos reservatórios (“petróleos vivos”), seja devido a variações de composição, injeção de gases e variações de temperatura e pressão modelando a fração asfaleno como um composto monodisperso, ou considerando a sua polidispersidade, obtendo resultados significativamente próximos das observações experimentais (GONZALEZ et al., 2005, 2007, 2008; VARGAS et al., 2009a, 2009b; PANUGANTI et al., 2012, 2013; PUNAPALA e VARGAS, 2013; TAVAKKOLI et al., 2014a, 2014b; ZUNIGA-HIJOSA et al., 2014; TAVAKKOLI, CHEN e VARGAS, 2016).

Conforme descrito nas seções anteriores, as equações de estado SAFT e PC-SAFT apresentam cinco parâmetros ajustáveis para substâncias puras. A aplicação destas equações a sistemas complexos como o petróleo, encontra na parametrização um problema muito grande de implementação, devido ao excesso de parâmetros que devem ser ajustados para cada substância e para cada sistema em estudo com base em dados experimentais, limitando também seu poder de predição.

Felizmente, no caso dos alcanos alifáticos e polinucleares, os parâmetros não associativos apresentam uma boa correlação com dados de massa molar (MM). Além disso, compostos que apresentam características entre aromáticas e alifáticas possuem parâmetros que dependem de maneira sistemática com o grau de aromaticidade da substância ( $\gamma$ ) (TING, HIRASAKI e CHAPMAN, 2003).

Os petróleos nas condições de reservatório apresentam compostos tanto na fase gasosa quanto na fase líquida. As composições destas fases são determinadas experimentalmente e mostram que o petróleo apresenta inúmeros compostos de diferentes classes. Para efeitos de modelagem, seria muito complexo calcular parâmetros de todos os compostos presentes nesta mistura.

Uma das formas mais comuns de caracterização e quantificação dos asfaltenos no petróleo é feita por meio do ensaio SARA (ASTM D4124-09). Neste ensaio os petróleos são descritos através das porcentagens mássicas de quatro

classes de compostos presentes na fase líquida do óleo. São estas: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. Com base nas propriedades destes pseudocompostos as propriedades dos petróleos são modeladas.

Evidências experimentais apontam para o fato de que as moléculas de asfaleno formam nanoagregados mesmo na presença de bons solventes entende-se, portanto, que estes nanoagregados são formados a partir de ligações de hidrogênio e ligações polares dos núcleos aromáticos das mesmas. Depois de formados, e com os sítios associativos ocupados, entende-se que a agregação adicional destes nanoagregados ocorre devido a polarizabilidade destas estruturas com a consequente precipitação dos asfaltenos (TAVAKKOLI, CHEN e VARGAS, 2016).

Com base nas premissas discutidas no parágrafo anterior, os modelos baseados na equação de estado PC-SAFT, que vêm sendo aplicados na predição da precipitação de asfaltenos levam em consideração que esta ocorre, principalmente, devido à interações de dispersão e ao tamanho molecular dos asfaltenos, dessa forma, a capacidade de uma substância ser um solvente ou precipitante está relacionada diretamente a estas forças. Compostos mais polarizáveis (resinas e aromáticos) solubilizam os asfaltenos enquanto que os menos polarizáveis como os saturados os desestabilizam (VARGAS et al., 2005).

Além disso, entende-se que os asfaltenos já estão previamente associados e durante a precipitação ocorre a agregação adicional destes flocos, não sendo mais necessário considerar ligações associativas, desta forma, a massa molecular dos asfaltenos nestes modelos é entendida como a massa molecular deste agregado (VARGAS et al., 2005; GONZALEZ et al., 2007; PANUGANTI et al., 2012; TAVAKKOLI et al., 2014).

As principais linhas de pesquisa utilizando a equação de estado PC-SAFT na predição da precipitação de asfaltenos se baseiam na formação de nanoagregados descritas nos parágrafos anteriores e com isso parametrizam os asfaltenos não por meio de compostos, mas sim a partir das propriedades dos nanoagregados já associados. Desta forma, os asfaltenos são definidos em última análise, como pseudocompostos formados por nanoagregados não associativos que estão presentes no petróleo.

Em 2005, Vargas ao modelar o comportamento dos asfaltenos em uma mistura com tolueno e um gás precipitante (óleo modelo) e em um óleo

recombinado, partindo da premissa de que os asfaltenos já se encontram pré-agregados, utilizou os parâmetros não associativos estimados por Ting (2003) e os ajustou com base em medidas de índice de refração na condição de precipitação do óleo modelo e para acertar o ponto inicial de precipitação do petróleo a 3800 psia (condições que caracterizam o óleo original) no caso do óleo recombinado.

Os parâmetros não associativos dos compostos puros foram extraídos da literatura (GROSS e SADOWSKI, 2001). O petróleo morto foi modelado como sendo formado por três pseudocompostos (aromáticos+resinas, saturados e asfaltenos) com base nos dados experimentais de SARA (ASTM D4124-09) e da composição do petróleo.

Os parâmetros não associativos dos saturados foram determinados de acordo com as correlações de Gonzalez, Gross e Sadowski (2003) a partir dos dados de massa molar dos pseudocompostos. Os parâmetros para as resinas e aromáticos foram determinados com base nas correlações para massa molar ponderados pelo fator de aromaticidade que varia de zero, para compostos derivados do benzeno, até um para compostos aromáticos polinucleares.

O ajuste dos parâmetros para os asfaltenos foi feito com base nos dados experimentais de precipitação com n-alcano a temperatura de 293.15K e pressão atmosférica ou por meio dos dados de começo de precipitação em condições de alta pressão quando disponíveis visando obter um parâmetro de solubilidade condizente com a faixa de 18 a 24 MPa<sup>0,5</sup> e massa específica de 1 g/cm<sup>3</sup>.

Os parâmetros de interação entre componentes da mistura ( $k_{ij}$ ), foram ajustados a partir dos dados de equilíbrio líquido-vapor e da razão gás-óleo do petróleo recombinado.

Em 2007, Gonzalez et al. utilizaram a PC-SAFT para modelar a precipitação de asfaltenos em petróleos contaminados com fluidos de perfuração e em petróleos contendo altas razões gás-óleo. Novamente o monômero dos asfaltenos foi considerado como um pré-agregado já associado e, por isso, somente os parâmetros não associativos dos asfaltenos foram determinados e ajustados. Estes parâmetros foram ajustados aos dados de precipitação de asfaltenos em titulações com n-alcenos (C<sub>7</sub>, C<sub>11</sub> E C<sub>15</sub>). Foi estudado também o efeito da consideração da polidispersidade dos asfaltenos com base nas diferentes quantidades desta fração precipitadas com os diferentes n-alcenos.

Punnapala e Vargas (2013), ao usar a equação PC-SAFT para modelar o comportamento de fase de asfaltenos em petróleos dos campos de Abu Dhabi propuseram uma nova metodologia para a determinação dos parâmetros dos asfaltenos usando as mesmas correlações já utilizadas para calcular os parâmetros das frações aromáticos+resinas. Esta abordagem reduziu a quantidade de parâmetros a serem ajustados, que passaram a ser a massa molar e a aromaticidade dos asfaltenos.

Estes parâmetros são ajustados a partir de dados de precipitação de asfaltenos seja por meio da variação de pressão (condições de reservatório) ou pela titulação dos asfaltenos por n-alcenos em temperatura e pressão ambientes.

Neste mesmo trabalho, foi redefinido o conceito de aromaticidade para a determinação das propriedades dos asfaltenos como sendo zero para compostos saturados e um para aromáticos polinucleares. Além disso, utilizando como massa molar a massa dos nanoagregados de asfaltenos, entende-se que as principais interações que influenciam o comportamento de fase dos asfaltenos no petróleo são as ligações de van der Waals.

Em 2014, Zúñiga-Hinojosa et al. modelaram o comportamento de fases dos asfaltenos em petróleos em condições de reservatório utilizando a equação PC-SAFT sem o termo associativo. A fração mássica de asfaltenos obtida por meio do ensaio SARA foi subdividida usando a função de distribuição gama proposta por Yarranton et al. (2004) obtendo trinta subfrações de asfaltenos. O cálculo dos parâmetros da equação PC-SAFT foi feito por meio de correlações empíricas de massa molar e aromaticidade para cada subfração.

Tavakkoli, Chen e Vargas (2016) propuseram uma metodologia para eliminar o efeito do tempo de equilíbrio na parametrização dos asfaltenos. Os autores demonstraram que a estimação dos parâmetros com base no ponto de precipitação pode levar a erros na predição do comportamento de fase dos asfaltenos, uma vez que na literatura não há uma padronização do tempo de equilíbrio permitido para se observar a precipitação dos asfaltenos. Além disso, estes compostos foram modelados como uma fração polidispersa em função da precipitação por meio de quatro n-alcenos diferentes (n-C<sub>5</sub>, n-C<sub>6</sub>, n-C<sub>7</sub> e n-C<sub>8</sub>).

Os parâmetros da equação PC-SAFT para cada subfração foram obtidos a partir dos dados de massa molar e aromaticidade utilizando as correlações propostas por Punnapala e Vargas (2013). A aromaticidade foi mantida constante

para todas as subfrações. A massa molar de cada subfração foi calculada por meio da função de distribuição gama proposta por Yarranton et al. (2004). Por fim, os parâmetros que foram realmente ajustados foram o fator  $\alpha$  e a massa molar de monômero usadas na função de distribuição gama.

Em 2014, Sedghi e Goual, propuseram uma abordagem para a precipitação de asfaltenos utilizando a equação PC-SAFT, mas com um novo modelo que leva em consideração a formação dos nanoagregados a partir de ligações associativas. Para isso, utilizaram dinâmica molecular para determinar os parâmetros associativos de oito moléculas-modelo que seriam a base para os asfaltenos.

A proposta feita pelos autores interpreta os asfaltenos como sendo moléculas com vários anéis aromáticos centrais e cadeias alifáticas nas pontas. Portanto, foi utilizada uma abordagem heterosegmento da PC-SAFT, destinada inicialmente à predição de propriedades de copolímeros, (GROSS et al., 2003) considerando os asfaltenos como tendo ambas as partes; saturada e aromática.

As correlações para os parâmetros de cada parte (aromática e saturada) são as mesmas utilizadas por Punnapala e Vargas (2013), com a diferença de que os asfaltenos são modelados como um composto monodisperso que apresenta tanto segmentos aromáticos quanto saturados. Desta forma, os parâmetros ajustáveis são: a aromaticidade e a massa molar dos asfaltenos.

As associações são usadas para calcular um fator de agregação que por sua vez é usado no cálculo do parâmetro  $m$  que está relacionado com o número dos segmentos dos asfaltenos. Por fim, com os parâmetros não-associativos calculados, determinam-se as propriedades de fase dos asfaltenos de maneira similar ao já realizado por outros autores como Ting, Hirasaki e Chapman (2003); Gonzalez et al. (2005) e Punnapala e Vargas (2013)

#### 1.4.3 Equação de estado cpa

As equações de estado cúbicas têm sido usadas para modelar diversos sistemas na indústria devido a sua praticidade, simplicidade e capacidade de inclusão dos efeitos de compressibilidade, podendo ser usadas tanto em conjunto com outras teorias como diretamente. No estudo do comportamento de fase dos

asfaltenos podem-se citar os trabalhos de Chung et al. (1991) e Burke et al.(1990), que combinaram a FHT, com a equação de estado de Peng-Robinson e com a equação de Zudkevitch-Joffe-Redlich-Kwong, respectivamente, para modelar a solubilidade de asfaltenos em petróleos.

A desvantagem de se trabalhar com as equações de estado cúbicas é o fato de que elas possuem uma capacidade limitada de prever, com exatidão, o comportamento das fases e a densidade da fase líquida de misturas que possuam moléculas com grandes diferenças de tamanho. A explicação para tal limitação está no fato dos parâmetros destas equações serem ajustados com base nos pontos críticos das substâncias envolvidas no sistema.

Tratando-se especificamente dos asfaltenos, estes pontos não são bem definidos, pois estas substâncias se decompõem antes de alcançar tais condições (VARGAS et al., 2009b; PANUGANTI et al., 2012).

Em estudos feitos por Peschel e Wenzel (1984) mostrou-se que não importando a expressão a ser utilizada para a parte física (sendo uma equação de estado cúbica ou não), os modelos resultantes levam a resultados semelhantes, mostrando então, que o crucial para se descrever bem compostos que se associam é a abordagem aplicada ao termo associativo.

Visando simplificar a parte física da resolução de sistemas contendo compostos que se associam, Kontogeorgis et al. (1996) propuseram uma equação de estado que uniria a simplicidade das equações de estado cúbicas com a robustez do termo associativo da SAFT. Desta forma, criou-se a equação de estado CPA (*Cubic Plus Association*).

Para componentes puros a equação proposta é descrita de acordo com a equação 50:

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V(V+b)} + \frac{RT}{V} \rho \sum_A \left[ \frac{1}{X^A} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial X^A}{\partial \rho} \quad (50)$$

em que o termo físico é descrito pela equação de estado SRK (Soave-Redlich-Kwong, 1972) e o termo associativo é obtido pela SAFT (Huang e Radosz, 1990).

O parâmetro energético  $a$  é calculado a partir de uma relação de Soave em função da temperatura:

$$a = a_o (1 + c_1 (1 + \sqrt{T_r}))^2 \quad (51)$$

Em que  $a_0$  e  $c_1$  são calculados respectivamente pelas equações 61 e 62 e  $Tr$  é a temperatura reduzida.

O termo  $X^{Ai}$  é calculado a partir da equação original da SAFT conforme equação 42, em que  $\Delta^{AB}$  é definido pela equação 52:

$$\Delta^{AB} = g(d)^{seg} \left[ \exp\left(\frac{\varepsilon^{AB}}{RT}\right) - 1 \right] \beta b \quad (52)$$

$$g(d)^{seg} \approx g(d)^{hs} = \frac{2 - \frac{b}{4V}}{2 \left(1 - \frac{b}{4V}\right)^3} \quad (53)$$

Como é possível perceber, Kontogeorgis et al. (1996) ajustaram as expressões do termo associativo de maneira a seguirem a SAFT, contudo utilizando os parâmetros ajustáveis da equação de estado de SRK quando necessário.

Para misturas, o fator de compressibilidade é dado pelas equações 54 a 56:

$$Z^{CPA} = Z^{SRK} + z^{assoc} \quad (54)$$

$$Z^{SRK} = \frac{V}{V-b} - \frac{a(T)}{RT(V+b)} \quad (55)$$

$$Z^{ASSOC} = \sum_i x_i \sum_j \rho_j \sum_{A_j} \left[ \left( \frac{1}{X^{A_j}} - \frac{1}{2} \right) \frac{\partial X^{A_j}}{\partial \rho_i} \right] \quad (56)$$

Nas equações 56 a 58 os parâmetros utilizados para a parte física são aqueles originados das regras de mistura clássicas de van der Waals pela sua simplicidade e confiabilidade. Tem-se, portanto o conjunto de equações 57 a 60 para os parâmetros  $a$  e  $b$ .

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (57)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (58)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (59)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (60)$$

O parâmetro  $k_{ij}$  é específico e ajustado de acordo com o sistema em estudo, semelhante ao descrito para a SAFT. Os parâmetros  $\varepsilon^{AiBj}$  e  $\beta^{AiBj}$  do termo associativo também requerem regras de combinação como as explicitadas nas equações 59 a 60, respectivamente.

Os parâmetros físicos  $a_0$ ,  $b$  e  $c_1$  para petróleos descritos na literatura são obtidos por meio de dados de temperatura crítica ( $T_c$ ), pressão crítica ( $P_c$ ) e do fator acêntrico ( $\omega$ ). Por meio das equações 61 a 63:

$$a_0 = 0,42748 \frac{RT_c^2}{P_c} \quad (61)$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (62)$$

$$c_1 = 0,48508 + 1,5517\omega + 0,1561\omega^2 \quad (63)$$

A equação 54, proposta no modelo, não é propriamente cúbica para volume e apresenta cinco parâmetros de componentes puros a serem ajustados. Normalmente estes parâmetros são ajustados de maneira a acertar pressão de vapor e densidade de líquido.

#### 1.4.3.1 Aplicação e parametrização em asfaltenos

A aplicação das equações CPA tem encontrado grande sucesso ao prever a precipitação de asfaltenos em função de mudanças de pressão, temperatura e composição dos petróleos que os compõem.

Li e Firoozabadi (2009) utilizaram a equação de estado CPA para modelar a precipitação de asfaltenos em petróleos pesados e leves, nas condições de reservatório e com a variação de composição de precipitantes como n-alcenos leves. Como parte física foi utilizada a equação de estado de Peng-Robinson (PR) e as associações foram tomadas via termo associativo da equação SAFT. Os parâmetros da equação foram tomados da literatura ou propostos como valores constantes com exceção do parâmetro energético das associações entre resinas e asfaltenos.

Zhang, Pedrosa e Moorwood (2011) calcularam a precipitação de asfaltenos via CPA, utilizando como parte física a equação de estado SRK, os asfaltenos foram considerados como compostos que se associam que possuem quatro sítios de interação e fazem autoassociações e associações com as resinas. A fração dos petróleos em estudo com massa molar maior que n-hexano foram distribuídas em pseudocompostos mediante a função gama de distribuição de massas molares de

Whitson (WHITSON E BURLÉ, 2000), e de maneira que os pseudocompostos mais pesados seriam as resinas e os asfaltenos.

As propriedades críticas dos pseudocompostos, utilizadas para calcular os parâmetros físicos da equação CPA, foram determinadas com base nas relações de Lee-Kesler e Riazi que usam como dados de entrada a massa molar e a temperatura média de ebulição dos compostos.

Os parâmetros associativos referentes à autoassociação dos asfaltenos foram tomados como constantes universais para todos os petróleos estudados, enquanto que os parâmetros da associação cruzada de asfaltenos e resinas foram utilizados como parâmetros ajustáveis.

Shirani, Nikazar e Mousavi-Dehghani (2012), utilizaram a equação CPA para descrever a precipitação de asfaltenos comparando o efeito da parte física como sendo a equação SRK ou a PR. Como resultado foi encontrado que a equação SRK oferece um resultado mais próximo do experimental que a equação de estado PR.

Arya, Solms e Kontogeorgis (2015) utilizaram a equação CPA com a equação SRK como parte física. A fase líquida do petróleo a temperatura ambiente foi resumida em dois pseudocompostos, um denominado fração pesada e outro representando os asfaltenos. Foram consideradas; a autoassociação dos asfaltenos e as associações cruzadas entre os asfaltenos e a fração pesada. Os parâmetros de autoassociação dos asfaltenos foram considerados universais e constantes para todos os petróleos, sendo ajustados somente os parâmetros de interação cruzada entre a fração pesada e os asfaltenos apresentando resultados que conseguem reproduzir adequadamente dados de equilíbrios de seis petróleos de diferentes origens.

Pode-se perceber que, mesmo utilizando equações voltadas para fluidos que se associam, a maioria dos trabalhos voltados para a descrição do equilíbrio de fases dos asfaltenos consideram que as auto-associações apresentam um papel importante apenas para definir a massa molar do agregado asfaltênico, e tal agregado se comporta como fluido que não se associa, e logo a associação passa a não alterar no equilíbrio de fase dos mesmos no petróleo. Esse linha corrobora a hipótese apresentada por esta dissertação de que a raiz de pressão interna poderia ser uma forma razoável de obtenção do parâmetro de solubilidade também para os asfaltenos.

## 2 METODOLOGIA

Utilizou-se o ambiente computacional SCILAB 5.5.2® no desenvolvimento de rotinas para calcular as propriedades massa específica, parâmetro de solubilidade e pressão interna dos asfaltenos e dos pseudocompostos utilizados para modelar os petróleos nos artigos encontrados na literatura que têm como base as equações PC-SAFT e CPA.

Em primeiro lugar foram obtidos parâmetros da literatura de compostos puros encontrados na literatura, na Tabela 1 estão listados os parâmetros de compostos puros utilizados na equação PC-SAFT e na Tabela 2 estão listados os parâmetros de compostos puros utilizados na equação CPA.

Tabela 1 – Parâmetros para compostos puros – PC-SAFT

Composto	M	$\sigma$ (Å <sup>3</sup> )	$\epsilon/k$	$\epsilon^{A Bj} /k$ (K)	$k^{A Bj}$
Etanol	2,3827	3,1771	198,24	2653,4	0,0324
Propanol	2,8148	3,3085	236,34	2370,0	0,0146
2-propanol	3,0929	3,2085	208,42	2253,9	0,0247
Butanol	2,7515	3,6139	259,59	2544,6	0,0067
Pentanol	3,6260	3,4508	247,28	2252,1	0,0103
Hexanol	3,5146	3,6735	262,32	2538,9	0,0057
Heptanol	4,3985	3,5450	253,46	2878,5	0,0012
Octanol	4,3555	3,7145	262,74	2754,8	0,0022
Nonanol	4,6839	3,7292	263,64	2941,9	0,0014
Dodecanol	4,4489	4,3220	283,64	2811,0	0,0033
Hexano	3,0576	3,7983	236,77	-	-
Heptano	3,4831	3,8049	238,40	-	-
Octano	3,8176	3,8373	242,78	-	-
Nonano	4,2079	3,8448	244,51	-	-
Decano	4,6627	3,8384	243,87	-	-
Dodecano	5,3060	3,8959	249,21	-	-
Pentadecano	6,2855	3,9531	254,14	-	-
Heptadecano	6,9809	3,9675	255,65	-	-

Tabela 1 – Parâmetros dos compostos puros – PC-SAFT cont.

Composto	M	$\sigma$ (Å <sup>3</sup> )	$\epsilon/k$	$\epsilon^{A_{iB_j}}/k$ (K)	$k^{A_{iB_j}}$
2-metilpentano	2,9317	3,8535	235,58	-	-
Ciclopentano	2,3655	3,7114	265,83	-	-
Ciclohexano	2,5303	3,8499	278,11	-	-
Metilciclopentano	2,6130	3,8253	265,12	-	-
Metilciclohexano	2,6637	3,9993	282,33	-	-
Benzeno	2,4653	3,6478	287,35	-	-
Tolueno	2,8149	3,7169	285,69	-	-
Etilbenzeno	3,0799	3,7974	287,35	-	-
p-xileno	3,1723	3,7781	283,77	-	-

Fonte: GROSS e SADOWSKI, 2001; GROSS e SADOWSKI, 2002.

Tabela 2 – Parâmetros para compostos puros – CPA

Composto	$a_o$ (bar L <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> )	$b$ (L/mol)	$c_1$	$\epsilon^{A_{iB_j}}/k$ (K)	$\beta^{A_{iB_j}}$
Metanol	4,053100	0,03090	0,43100	2956,85	0,01610
Etanol	8,671600	0,04910	0,73690	2589,03	0,00800
Propanol	11,910200	0,06410	0,91710	2525,07	0,00810
2-propanol	10,601900	0,06410	0,94080	2525,07	0,00910
Butanol	15,694900	0,07970	0,97840	2525,07	0,00820
Pentanol	22,757600	0,09740	0,93580	2525,07	0,00360
Hexanol	27,230000	0,11370	0,92500	2684,87	0,00330
Octanol	41,582200	0,14850	1,14860	3217,53	0,00014
Butano	12,909015	0,07210	0,72358	-	-
Hexano	23,147988	0,10796	0,85348	-	-
Heptano	29,178000	0,12535	0,91370	-	-
Octano	34,058703	0,14248	1,01844	-	-
Decano	46,269657	0,17870	1,15863	-	-
Dodecano	61,798342	0,21917	1,23591	-	-
Ciclohexano	20,951279	0,09040	0,75578	-	-
Benzeno	17,876000	0,07490	0,75766	-	-
Tolueno	23,375000	0,09210	0,80372	-	-
Etilbenzeno	28,860000	0,10870	0,85394	-	-
Metilciclohexano	26,449000	0,10871	0,77664	-	-

Fonte: KONTOGEOGRIS, 2006.

Em seguida, foram obtidos os parâmetros dos pseudocompostos dos petróleos a partir de trabalhos reportados na literatura que utilizam a PC-SAFT e a CPA na modelagem do comportamento das fases dos asfaltenos em diversas condições de temperatura, pressão e composição. Desta forma, na Tabela 3 encontram-se listados os parâmetros dos pseudocompostos bem como os parâmetros não associativos dos nanoagregados de asfaltenos reportados nos artigos que utilizaram a PC-SAFT para calcular o comportamento de fase de asfaltenos.

Tabela 3 – Parâmetros para pseudocompostos dos petróleos – PC-SAFT

Petróleo	Pseudocomposto	% molar	MM	$\sigma(A^3)$	m	$\epsilon/k(K)$
1	Saturados	66,87	207,63	3,93	5,97	254,05
	Aromáticos + resinas	32,94	270,50	3,82	6,47	342,08
	Asfaltenos	0,19	1700,00	4,30	29,50	420,00
2	Tolueno	47,86	92,14	2,81	285,69	204,96
	Asfaltenos	52,14	4000,00	80,00	350,80	254,05
3	Saturados	70,45	233,62	3,95	6,84	259,28
	Aromáticos+resinas	28,62	256,33	3,79	6,66	290,76
	Asfaltenos	0,93	1700,00	4,33	29,50	395,00
4	Saturados	61,88	200,95	3,93	6,01	254,34
	Aromáticos+resinas	37,00	232,38	3,78	6,15	286,14
	Asfaltenos	1,12	1700,00	4,39	29,50	388,00
5	Saturados	43,24	250,00	3,96	7,25	261,50
	Aromáticos+resinas	56,34	230,00	3,75	6,42	258,98
	Asfaltenos	0,42	1700,00	4,30	29,50	392,30
6	Saturados	43,24	250,00	3,96	7,25	261,50
	Aromáticos+resinas	56,34	230,00	3,75	6,42	258,98
	n-C15+ Asfaltenos	0,11	1850,00	4,31	39,40	402,50
	n-C7-15 Asfaltenos	0,09	1510,00	4,31	32,30	394,40
	n-C5-7 Asfaltenos	0,22	1170,00	4,30	25,20	369,00
7	Saturados	62,52	250,00	3,96	7,25	261,50
	Aromáticos	62,04	220,00	3,75	6,17	259,32
	n-C15+Asfaltenos	0,09	1950,00	4,31	41,50	404,70

Tabela 3 – Parâmetros para pseudocompostos dos petróleos – PC-SAFT cont.

Petróleo	Pseudocomposto	% molar	MM	$\sigma(A^3)$	m	$\epsilon/k(K)$
7	n-C7-15Asfaltenos	0,06	1610,00	4,31	34,40	397,00
	n-C5-7Asfaltenos	0,12	1310,00	4,30	28,20	388,70
	Resinas	2,59	800,00	4,15	17,60	369,00
8	Saturados	35,00	160,40	3,90	4,98	246,95
	Aromáticos	24,00	97,20	3,72	2,82	285,69
	Resinas	32,00	670,00	3,86	6,47	253,00
	Asfaltenos	9,00	1700,00	4,30	29,50	395,00
9	Saturados	66,87	207,60	3,93	5,97	254,05
	Aromáticos+resinas	32,94	270,50	3,87	6,47	332,52
	Asfaltenos	0,19	1700,00	4,30	29,50	392,50
10	Saturados	75,96	159,73	3,89	4,95	248,96
	A+R	23,99	222,28	4,12	4,51	390,10
	Asfaltenos	0,06	1700,00	4,23	29,00	373,00
11	Saturados	67,08	193,00	3,92	5,81	251,53
	A+R	32,71	283,00	4,17	5,58	389,36
	Asfaltenos	0,21	1700,00	4,30	29,50	377,00
12	Saturados	81,92	176,08	33,91	5,37	250,36
	Aromáticos+resinas	18,06	256,14	4,00	6,36	293,30
	Asfaltenos	0,02	1700,00	4,49	37,22	413,54
13	Saturados	79,41	169,17	3,90	5,19	249,81
	Aromáticos+resinas	20,58	234,78	4,03	5,57	319,70
	Asfaltenos	0,02	1700,00	4,48	35,75	413,42
14	Saturados	81,92	176,10	3,91	5,37	250,36
	Aromáticos+resinas	18,06	256,10	3,97	7,18	270,33
	Asfaltenos	0,02	2818,50	4,23	57,86	350,40
15	Saturados	79,39	169,20	3,90	5,19	249,81
	Aromáticos+resinas	20,58	234,80	4,02	5,65	313,49
	Asfaltenos	0,02	2536,60	4,23	56,06	349,05
16	Saturados	75,95	167,70	3,90	5,15	249,69
	Aromáticos+resinas	23,70	253,80	3,95	7,34	256,60
	Asfaltenos	0,36	1474,30	4,22	32,78	350,16

Tabela 3 – Parâmetros para pseudocompostos dos petróleos – PC-SAFT cont.

Petróleo	Pseudocomposto	% molar	MM	$\sigma(A^3)$	m	$\epsilon/k(K)$
17	Saturados	73,16	193,20	3,92	5,81	251,56
	Aromáticos+resinas	26,82	264,60	4,09	5,84	345,75
	Asfaltenos	0,02	2183,90	4,22	45,09	349,97
18	Saturados	73,88	177,90	3,91	5,42	250,48
	Aromáticos+resinas	25,98	310,40	4,22	5,71	410,87
	Asfaltenos	0,14	2690,40	4,19	61,53	334,20
19	Saturados	75,97	167,68	3,90	5,15	249,69
	Aromáticos+resinas	23,71	253,79	3,99	6,41	285,00
	Asfaltenos	0,32	1700,00	4,20	33,00	353,50
20	Saturados	77,81	176,43	3,91	5,38	250,36
	Aromáticos+resinas	22,06	277,00	4,01	6,86	290,30
	n-C5–7Asfaltenos	0,09	1700,00	4,24	32,93	353,20
	n-C7+Asfaltenos	0,04	2500,00	4,25	47,94	356,11
21	Saturados	57,40	212,89	3,93	6,32	252,69
	Aromáticos+resinas	41,20	248,50	4,05	5,78	325,82
	Asfaltenos	1,40	2631,90	4,26	50,33	357,13
22	Saturados	61,30	164,77	3,89	5,08	249,41
	Aromáticos+resinas	38,20	244,00	4,01	5,99	301,15
	Asfaltenos	0,50	1700,00	4,28	31,09	373,04
23	Saturados	73,797	166,05	3,90	5,11	249,52
	Aromáticos+resinas	26,107	196,85	4,08	4,14	381,70
	C5-6 Asfaltenos	0,018	1749,05	4,21	36,55	347,51
	C6-7 Asfaltenos	0,034	1920,11	4,22	40,02	347,74
	C7-8 Asfaltenos	0,003	2084,79	4,22	43,35	347,92
	C8+ Asfaltenos	0,040	2701,92	4,23	55,84	348,37
24	Saturados	75,97	167,68	3,90	5,15	249,69
	Aromáticos+resinas	23,71	253,79	3,99	6,41	285,00
	Asfaltenos	0,32	1700,00	4,20	33,00	353,50
25	Saturados	56,71	170,08	3,90	5,22	249,86
	Aromáticos+resinas	43,03	264,59	4,15	5,50	386,05
	Asfaltenos	0,27	1700,00	4,29	23,60	383,50

Tabela 3 – Parâmetros para pseudocompostos dos petróleos – PC-SAFT cont.

Petróleo	Pseudocomposto	% molar	MM	$\sigma(A^3)$	M	$\epsilon/k(K)$
26	Saturados	73,53	178,87	3,91	5,44	250,55
	Aromáticos+resinas	26,47	271,47	4,11	6,18	353,39
	Asfaltenos	0,01	1700,00	4,03	77,94	263,41
27	Saturados	49,98	207,43	3,92	6,17	259,32
	Aromáticos+resinas	49,76	219,44	4,05	4,99	342,30
	C10+Asfaltenos	0,08	4307,22	4,22	86,49	343,60
	C7–10 Asfaltenos	0,03	2950,00	4,22	59,53	338,74
	C5–7 Asfaltenos	0,15	2900,00	4,22	58,54	338,56
28	C15+ Asfaltenos	39,49	1475,00	4,00	26,84	375,76
	C7–15 ASPHATENE	32,36	1200,00	4,00	22,05	374,44
	C5–7 Asfaltenos	28,14	1150,00	4,00	21,18	374,17

Fonte: petróleos 1 e 2 - GONZALEZ et al., 2005; petróleos 3 a 7 - GONZALEZ et al., 2007; petróleos 8 e 9 - GONZALEZ et al., 2008; petróleos 10 e 11 - ZHANG, PEDROSA e MOORWOOD, 2012; petróleos 12 e 13 - PANUGANTI et al., 2012; petróleos 14 a 18 - PUNNAPALA e VARGAS, 2013; petróleo 19 - PANUGANTI et al., 2012; petróleos 20 a 22 - TAVAKKOLI et al., 2014a; petróleo 23 – TAVAKKOLI CHEN e VARGAS, 2016; petróleos 24 e 26 - ALHAMMADI, VARGAS e CHAPMAN, 2015; petróleos 27 e 28 - TAVAKKOLI et al., 2014b.

De maneira semelhante, na Tabela 4 encontram-se os parâmetros dos pseudocompostos que descrevem os petróleos modelados pela equação CPA segundo detalhado por Arya, Solms e Kontogeorgis, (2015) e Shirani, Nikazar e Mousavi-Dehghan (2012). De maneira geral, os petróleos são descritos por meio de distribuições como a de Whitson (WHITSON e BRULÉ, 2000) e em seguida são divididos em pseudocompostos de acordo com suas massas específicas. Por haver o entendimento de que as resinas se associam com os asfaltenos, estes compostos são descritos como uma fração à parte e utilizados desta forma na modelagem de óleos.

Tabela 4 – Parâmetros para pseudocompostos do petróleo – CPA

Petróleo	Pseudo-composto	% molar	MM (g/mol)	Tc ("R)	Pc (psi)	$\omega$	$\epsilon^{AiBj}/k$ (K)	$\beta^{AiBj}$
1	PS-1	37,94	142,00	1106,8	364,15	0,590	-	-
	PS-2	29,14	274,00	1363,3	213,26	1,064	-	-
	PS-3	7,69	350,90	1452,0	169,74	1,322	-	-

Tabela 4 – Parâmetros para pseudocompostos do petróleo – CPA cont.

Petróleo	Pseudo-composto	% molar	MM (g/mol)	T <sub>c</sub> ("R)	P <sub>c</sub> (psi)	ω	ε <sup>AiBj</sup> /k (K)	β <sup>AiBj</sup>
1	PS-4	-	-	-	-	-	-	-
	Resina	18,62	603,00	1651,8	124,77	1,400	-	-
	Asfaltenos	6,61	850,00	2070,3	127,67	1,800	706,8	0,0011
2	PS-1	58,59	189,92	1248,0	228,00	0,516	-	-
	PS-2	24,14	352,14	1531,0	173,00	0,844	-	-
	PS-3	11,05	512,41	1720,0	108,00	1,016	-	-
	PS-4	5,16	672,53	1671,0	81,24	1,100	-	-
	Resina	-	-	-	-	-	-	-
	Asfaltenos	1,06	2033,42	2430,4	59,00	1,896	870,5	0,0163
3	PS-1	48,99	179,00	1198,9	253,25	1,064	-	-
	PS-2	24,11	312,00	1410,5	147,98	1,322	-	-
	PS-3	12,15	442,00	1533,0	102,34	1,400	-	-
	PS-4	7,91	582,00	1637,2	76,09	1,488	-	-
	Resina	5,27	850,00	1803,9	127,67	1,800	-	-
	Asfaltenos	1,58	1244,00	1980,3	75,54	1,900	4386,4	0,0199
4	Fração Pesada	98,47	295,44	1427,5	258,02	0,951	1648,2	0,05
	Asfaltenos	1,53	750,00	1872,0	223,36	1,540	3000,0	0,05

Fonte: petróleos 1 a 3 - SHIRANI, NIKAZAR e MOUSAVI-DEHGHANI, 2012; petróleo 4 - ARYA, SOLMS, KONTORGEOGIS, 2015

Calculou-se a fração X<sup>A</sup> por meio da equação 42, utilizando o método numérico de substituições sucessivas, devido a sua praticidade de aplicação conforme demonstrado por Tan, Adidharma e Radosz (2014).

Tanto na modelagem utilizando a equação PC-SAFT quanto na que utiliza a equação CPA, os alcoóis foram considerados como sendo compostos que se associam por meio do esquema 2B.

Quando foi utilizado o modelo CPA, os asfaltenos foram considerados como contendo 4 sítios associativos que se autoassociam (Esquema 4A) enquanto que as resinas foram consideradas como compostos que não se associam nos petróleos 1 a 3 e como contendo um sítio que se associa com os asfaltenos no petróleo 4.

Calculou-se ainda a pressão interna, o parâmetro de solubilidade e a massa específica de substâncias que se associam e que não se associam e suas misturas.

Nos itens 2.2, 2.3 e 2.4 são descritos os cálculos da massa específica, do parâmetro de solubilidade e da pressão interna, respectivamente.

## 2.1 Cálculo da massa específica

Programou-se uma rotina computacional para calcular a densidade molar de substâncias puras e misturas por meio das equações PC-SAFT e CPA com os parâmetros listados nas Tabelas 1 e 2.

Por meio do método numérico *Newton-Raphson* foram calculados os valores de densidade molar ( $\rho$ ) das substâncias puras e misturas utilizando para isso a função objetivo descrita pela equação 64

$$F_{obj} = Z - \frac{P}{\rho RT} \quad (64)$$

em que Z é o fator de compressibilidade calculado para as equações PC-SAFT e CPA, respectivamente, pelas equações 44 e 56, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta, e P é a pressão externa.

A equação 64 foi escolhida devido a sua simplicidade de aplicação para as equações propostas nesta dissertação e devido a atender de maneira satisfatória aos cálculos efetuados nas condições de temperatura e pressão utilizados neste estudo (298,15K e 100 kPa).

A partir da densidade molar calculou-se a massa específica das substâncias puras e suas misturas com o auxílio das suas massas molares conforme equação 65.

$$\rho_m = MM \times \rho \quad (65)$$

em que MM é a massa molar em g/mol,  $\rho$  é a densidade molar em mol/L e  $\rho_m$  é a massa específica em g/L. A comparação dos dados de massa específica calculados pelas equações CPA e PC-SAFT foram comparados com dados experimentais por meio da determinação do erro relativo entre estes dados conforme equação 66:

$$erro = 100 \times \left( 1 - \frac{\rho_m^{mod}}{\rho_m^{exp}} \right) \quad (66)$$

em que  $\rho_m^{mod}$  é a massa específica calculada pela equação PC-SAFT ou pela equação CPA e  $\rho_m^{exp}$  é medida experimental de massa específica.

## 2.2 Cálculo do parâmetro de solubilidade

Calculou-se a energia interna residual a partir da definição termodinâmica escrita na equação 67:

$$\frac{U^{res}}{RT} = -T \left( \frac{\partial A^{res}/RT}{\partial T} \right)_\rho \quad (67)$$

Em seguida calculou-se a derivada da energia de Helmholtz residual de acordo com as equações 67 utilizando a PC-SAFT e 68 utilizando a CPA,

$$\left( \frac{\partial a^{res}/RT}{\partial T} \right)_\rho = \left( \frac{\partial a^{hc}/RT}{\partial T} \right)_\rho + \left( \frac{\partial a^{disp}/RT}{\partial T} \right)_\rho + \left( \frac{\partial a^{assoc}/RT}{\partial T} \right)_\rho \quad (68)$$

em que os sobrescritos *hc*, *disp* e *assoc* referem-se respectivamente às contribuições dos termos de cadeias rígidas, dispersivo e associativo para a derivação da energia livre de Helmholtz.

$$\left( \frac{\partial a^{res}/RT}{\partial T} \right)_\rho = \left( \frac{\partial a^{SRK}/RT}{\partial T} \right)_\rho + \left( \frac{\partial a^{assoc}/RT}{\partial T} \right)_\rho \quad (69)$$

em que os sobrescritos *SRK* e *assoc* referem-se respectivamente às contribuições dos termos físico (equação SRK) e associativo para a derivação da energia de Helmholtz.

A descrição de cada termo das equações 69 e 71 foi detalhada por Tan, Adidharma e Radosz (2014), Kontogeorgis et al. (1996) e Gross e Sadowski (2001).

Em seguida, foi calculada a energia coesiva e o parâmetro de solubilidade a partir das equações 1 e 2.

Os dados de parâmetro de solubilidade obtidos pelo modelo foram comparados com dados de parâmetro de solubilidade calculados utilizando a

equação 1, por meio de dados experimentais de  $\Delta H_{\text{vap}}$  e volume molar obtidos do banco de dados DIPPR.

### 2.3 Cálculo da pressão interna

Para calcular a pressão interna, primeiramente calculou-se a derivada da energia interna residual em relação à densidade molar conforme equação 70:

$$\frac{\partial U^{\text{res}}/RT}{\partial \rho} = -T \left( \frac{\partial^2 a^{\text{res}}/RT}{\partial T \partial \rho} \right)_{\rho, T} \quad (70)$$

De maneira semelhante à apresentada nas equações 70 e 71, a derivada de segunda ordem da energia livre de Helmholtz em relação a  $T$  e  $\rho$  é calculada conforme equação 71 para equação PC-SAFT e equação 72 para equação CPA.

$$\left( \frac{\partial^2 a^{\text{res}}/RT}{\partial T \partial \rho} \right)_{\rho, T} = \left( \frac{\partial^2 a^{\text{hc}}/RT}{\partial T \partial \rho} \right)_{\rho, T} + \left( \frac{\partial^2 a^{\text{disp}}/RT}{\partial T \partial \rho} \right)_{\rho, T} + \left( \frac{\partial^2 a^{\text{assoc}}/RT}{\partial T \partial \rho} \right)_{\rho, T} \quad (71)$$

$$\left( \frac{\partial^2 a^{\text{res}}/RT}{\partial T \partial \rho} \right)_{\rho, T} = \left( \frac{\partial^2 a^{\text{SRK}}/RT}{\partial T \partial \rho} \right)_{\rho, T} + \left( \frac{\partial^2 a^{\text{assoc}}/RT}{\partial T \partial \rho} \right)_{\rho, T} \quad (72)$$

A descrição de cada termo das equações 71 e 72 foi detalhada por Tan, Adidharma e Radosz (2014), Kontogeorgis et al., (1996) e Gross e Sadowki (2001). Os dados de pressão interna de hidrocarbonetos obtidos pelo modelo foram comparados com dados de pressão interna calculados utilizando a equação 5 a partir de dados experimentais de velocidade do som, massa específica e capacidade calorífica retirados do banco de dados DIPPR.

Os dados de pressão interna de alcoóis modelados foram comparados com dados de pressão interna calculados utilizando a equação 5 a partir de dados experimentais de velocidade do som, massa específica e capacidade calorífica fornecidos por Santos et al. (2016).

## 2.4 PC-SAFT para copolímeros

Conforme descrito no item 1.4, a equação PC-SAFT desenvolvida para copolímeros (GROSS et al., 2003) foi utilizada para calcular o equilíbrio de fase de asfaltenos por Sedghi e Goual (2014). Nesta dissertação a PC-SAFT copolímeros foi usada de duas formas. As propriedades coesivas dos asfaltenos foram calculadas conforme as premissas propostas no trabalho de Sedghi e Goual (2014), sendo o primeiro a abordar as ligações associativas nos asfaltenos via PC-SAFT

A massa específica, o parâmetro de solubilidade e a pressão interna dos asfaltenos foram calculados usando a equação PC-SAFT para copolímeros (doravante chamada PC-SAFT COPOL) conforme a abordagem adotada para a equação PC-SAFT tradicional (doravante chamada PC-SAFT) segundo os itens 2.1, 2.2 e 2.3, respectivamente. As equações detalhadas para cada termo das equações 68 e 71 quando a equação PC-SAFT COPOL é empregada encontram-se descritos por Gross et al. (2003).

Ao utilizar a abordagem PC-SAFT COPOL foram realizados dois tipos de cálculos, um deles seguindo a abordagem proposta no trabalho de Sedghi e Goual (2014) e outro considerando que as associações dos asfaltenos são responsáveis pelo comportamento de fases dos mesmos calculando desta forma, as propriedades coesivas dos asfaltenos como compostos que se associam.

Nesta segunda abordagem foi considerado que as moléculas de asfaltenos possuem dois segmentos diferentes, um aromático e outro saturado e que os sítios associativos encontram-se no segmento aromático. Os segmentos aromáticos são considerados como tendo dois sítios associativos (Esquema 2A segundo Huang e radosz (1990))Na Tabela 5 encontram-se as parametrizações dos pseudocompostos utilizadas nas duas formas de abordagem adotadas nesta dissertação que envolvem a equação PC-SAFT COPOL.

Tabela 5 – Parâmetros para pseudocompostos dos petróleos – PC-SAFT COPOL

Petróleo	pseudocomposto	MM	%molar	$\sigma(\text{Å}^3)$	m	$\varepsilon/k(\text{K})$	$\varepsilon^{A_i B_j}/k(\text{K})$	$k^{A_i B_j}$
1	Saturados	176,10	81,916	3,91	5,37	250,36	-	-
	Aromáticos+resinas	256,10	18,057	3,97	7,18	270,33	-	-

Tabela 5 – Parâmetros para pseudocompostos dos petróleos – PC-SAFT COPOL cont.

Petróleo	pseudocomposto	MM	%molar	$\sigma(A^3)$	m	$\varepsilon/k(K)$	$\varepsilon^{AIBj}/k(K)$	$K^{AIBj}$
1	seg. Asf. Saturado	384,63	0,014	3,97	10,73	257,79	-	-
	seg Asf. Aromático	520,38	0,014	4,44	6,99	488,28	4302,53	0,1
2	Saturados	169,20	79,392	3,90	5,19	249,81	-	-
	Aromáticos+resinas	234,80	20,584	4,02	5,65	313,49	-	-
	seg. Asf. Saturado	539,70	0,012	3,99	14,71	259,63	-	-
3	seg. Asf. Aromático	72,90	0,013	4,43	6,88	487,69	4203,59	0,1
	Saturados	167,70	75,95	3,90	5,15	249,69	-	-
	Aromáticos+resinas	253,80	23,70	3,95	7,34	256,60	-	-
	seg. Asf. Saturado	230,40	0,22	3,93	6,77	253,55	-	-
	seg. Asf. Aromático	369,60	0,14	4,36	5,46	475,05	2821,87	0,1

Fonte: PUNNAPALA e VARGAS, 2013; SEDGHI e GOUAL, 2014.

## 2.5 Diluição de asfaltenos

Visando avaliar o efeito das associações no parâmetro de solubilidade e na pressão interna em função de diferentes quantidades de asfaltenos, foram simuladas misturas contendo diferentes teores molares de asfaltenos tendo como base alguns petróleos descritos na literatura. Calcularam-se então as propriedades: pressão interna e parâmetro de solubilidade para quatro petróleos selecionados aleatoriamente da Tabela 3 por meio da equação PC-SAFT, para os quatro petróleos descritos na Tabela 4 por meio da equação CPA e para os três petróleos descritos na Tabela 5 utilizando a equação PC-SAFT COPOL. Neste último caso novamente foram utilizadas duas parametrizações diferentes, uma segundo a literatura e outra considerando a relevância das ligações associativas para o equilíbrio de fase dos asfaltenos.

## 2.6 Análise do efeito do grau de associação

O efeito do grau de associação nos asfaltenos foi analisado de dois modos diferentes: o primeiro é o estudo da relação entre a fração de sítios associativos não ligados ( $X^{Ai}$ ) e o termo associativo na formação da energia interna, determinado pela equação 73, com a diferença entre, os parâmetros de solubilidade de compostos que se associam (alcoóis e asfaltenos), calculados pelas equações de estado PC-SAFT e CPA e, os parâmetros de solubilidade obtidos a partir da aplicação dos dados de raiz de pressão interna daqueles compostos na curva de ajuste da correlação entre raiz de pressão interna e parâmetro de solubilidade de compostos que não se associam (hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos).

A segunda abordagem relaciona a contribuição das ligações associativas na energia residual explicitada na equação 74 à diferença citada no parágrafo anterior.

Para a equação de estado PC-SAFT, os asfaltenos analisados neste item da dissertação são aqueles cujas ligações associativas foram consideradas durante os cálculos do parâmetro de solubilidade e raiz da pressão interna, ou seja, os petróleos 1, 2 e 3 calculados pela equação PC-SAFT COPOL na segunda abordagem descrita no item 2.4.

Para a equação CPA todos os quatro petróleos listados na tabela 3 foram considerados nesta análise.

$$\frac{U^{assoc}}{RT} = -T \left( \frac{\partial A^{assoc} / RT}{\partial T} \right)_\rho \quad (73)$$

$$\% cont. assoc. = 100 \times \left( \frac{U^{assoc}}{U^{res}} \right) \quad (74)$$

em que  $\frac{U^{assoc}}{RT}$  é a contribuição das ligações associativas para o cálculo da energia interna residual e % cont. assoc. é a contribuição percentual do termo associativo para a energia interna residual.

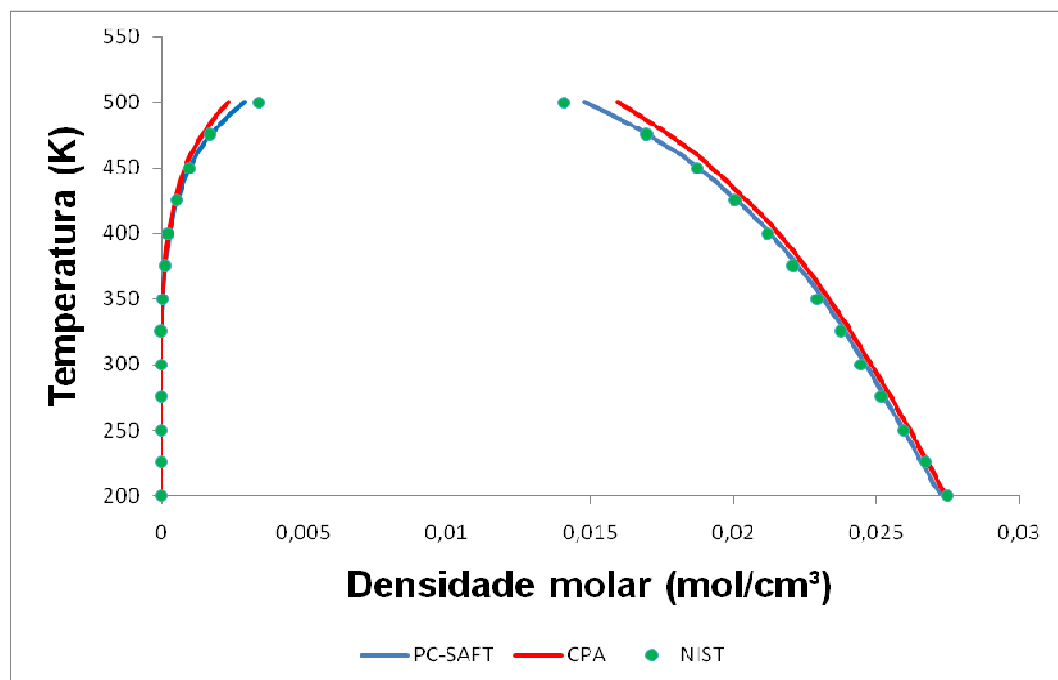
### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Validação dos modelos implementados

Foram efetuados cálculos de equilíbrio de fases de substâncias que se associam e que não se associam bem como de uma mistura entre estas substâncias de maneira a validar a implementação das equações PC-SAFT e CPA.

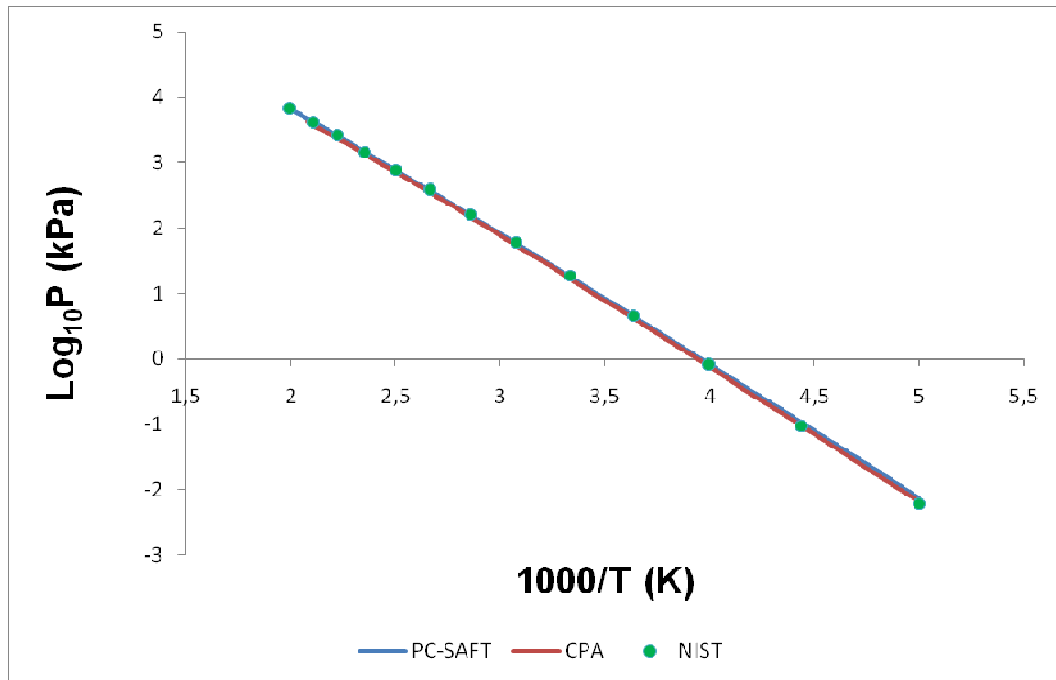
Desta forma, foi calculado o equilíbrio de fases do composto metanol, e n-hexano em várias temperaturas e pressões, seguindo o algoritmo descrito por Smith, Van Ness e Abbot (2007). Foram utilizados os parâmetros fornecidos por Gross e Sadowski (2002) e Kontogeorgis (2006) respectivamente para as equações PC-SAFT e CPA, e comparou-se os resultados com dados do banco NIST. As Figuras 3 e 4 mostram o equilíbrio líquido-vapor (ELV) do metanol enquanto que as Figuras 5 e 6 mostram os resultados obtidos para o ELV do n-hexano.

Figura 3 – Dados de ELV do composto metanol – Temperatura versus densidade molar



Fonte: O autor, 2016; NIST, 2015.

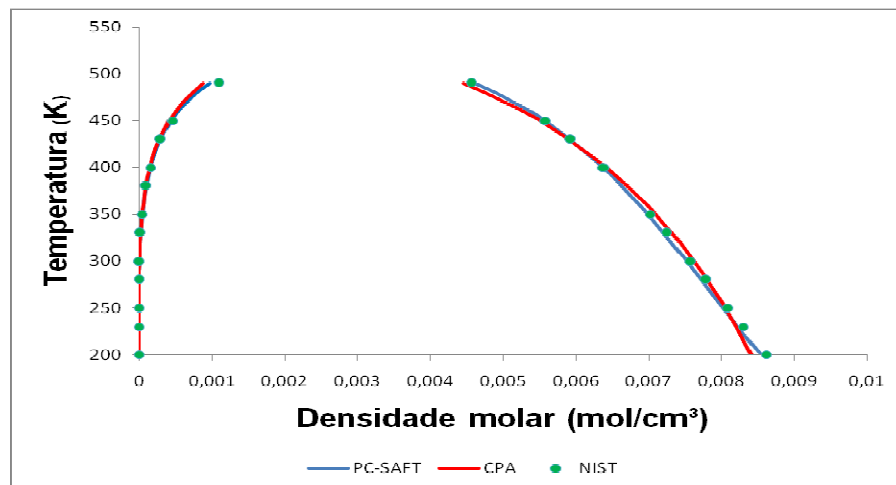
Figura 4 – Dados de ELV do composto metanol, Temperatura versus Pressão



Fonte: O autor, 2016; NIST, 2015.

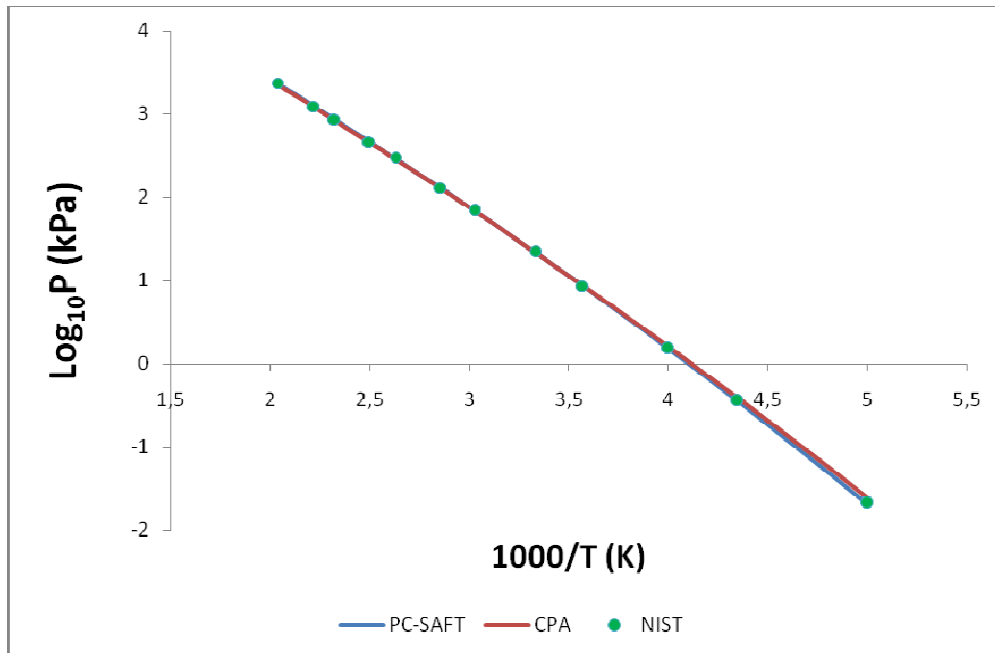
Pode-se notar que, para o metanol, ambas as modelagens apresentaram um descolamento dos dados experimentais somente na região crítica. Para os fins desta dissertação tais desvios não são considerados importantes uma vez que, toda a análise foi realizada em condições de temperatura e pressão ambientes (298,15 K e 100 kPa).

Figura 5 – Dados de ELV do composto n-hexano – Temperatura versus densidade molar



Fonte: O autor, 2016; NIST, 2015.

Figura 6 – Dados de ELV do composto n-hexano, Temperatura versus Pressão



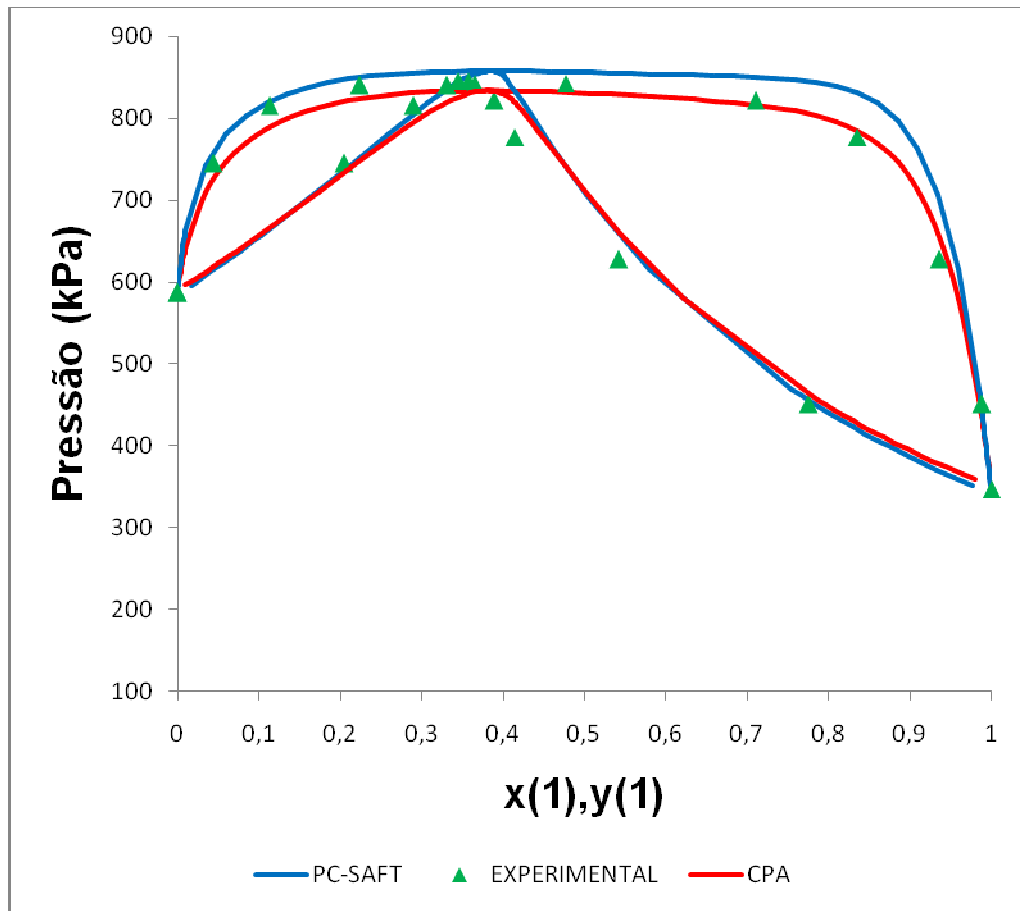
Fonte: O autor, 2016; NIST, 2015.

Analisando os resultados obtidos para o n-hexano, ambas as modelagens apresentaram resultados coerentes com dados experimentais em toda a faixa de análise.

Foi efetuado o cálculo do equilíbrio líquido-vapor de uma mistura contendo um composto que se associa e um que não se associa de maneira a avaliar a utilização das equações para o cálculo das propriedades de misturas.

Os parâmetros da equação CPA foram coletados do trabalho de Yakoumis et al. (1997) enquanto que os parâmetros da equação PC-SAFT foram extraídos do trabalho de Gross e Sadowski (2001; 2002). Os resultados foram comparados com dados experimentais apresentados no trabalho de WILSAK, CAMPBELL e THODOS (1987). A Figura 7 mostra o ELV calculado para esta mistura na temperatura de 372.7 K.

Figura 7 – ELV de mistura metanol(1)/ pentano(2)



Fonte: O autor, 2016; WILSAK, CAMPBELL e THODOS, 1987.

Pode-se perceber que ambas as equações conseguem descrever o comportamento de fase de uma mistura de composto que se associa com um composto que não se associa, ratificando a eficácia do modelo na predição de equilíbrio de fases deste tipo de misturas.

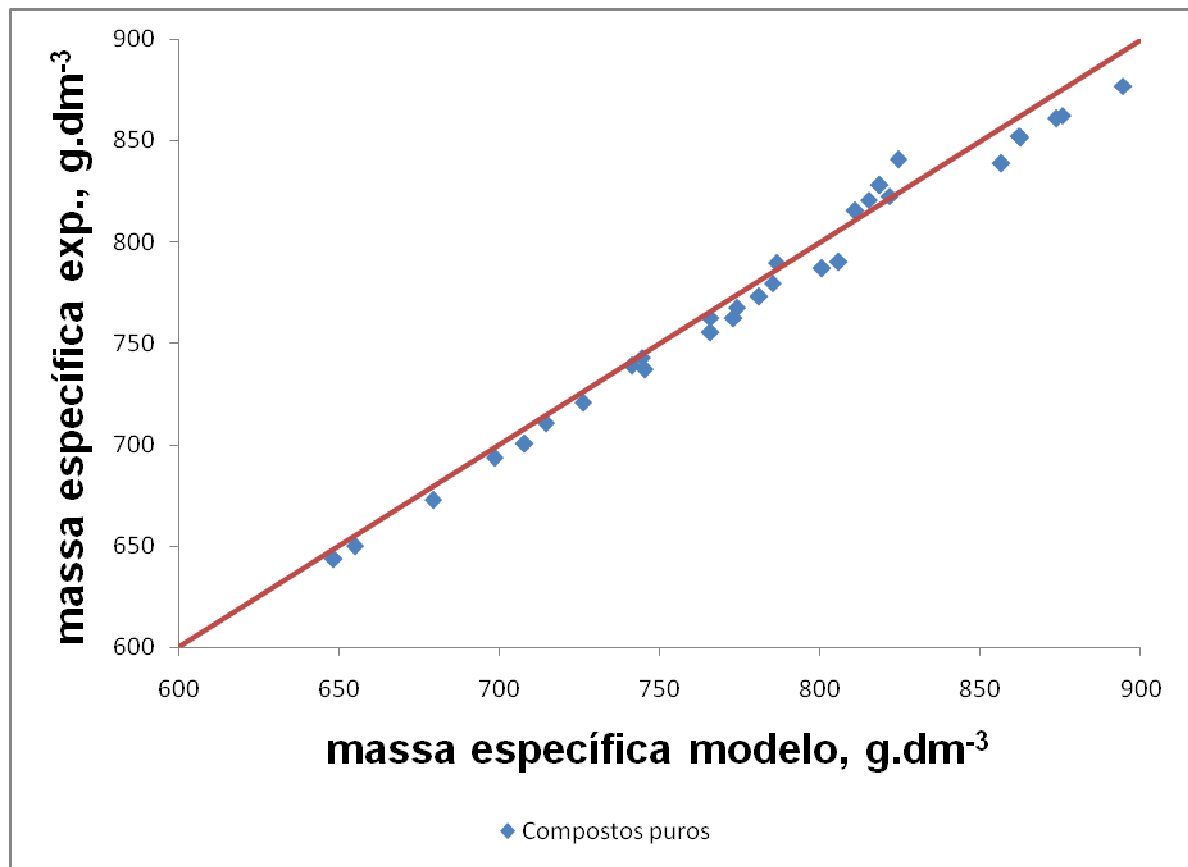
Os resultados da aplicação das equações PC-SAFT e CPA são apresentados a seguir, organizados por equação avaliada.

### 3.2 Modelo PC-SAFT

Foi calculado o parâmetro de solubilidade, a pressão interna e a massa específica de alcanos alifáticos normais e cíclicos, compostos aromáticos e alcoóis

nas condições de 298,15 K e 100 kPa. Como resultados foram obtidos para tais compostos um erro relativo máximo, em módulo, de 2,1% para massa específica quando comparados com dados obtidos do banco DIPPR. A Figura 8 mostra a comparação entre os dados de massa específica obtidos experimentalmente e modelados de acordo com a equação de estado PC-SAFT.

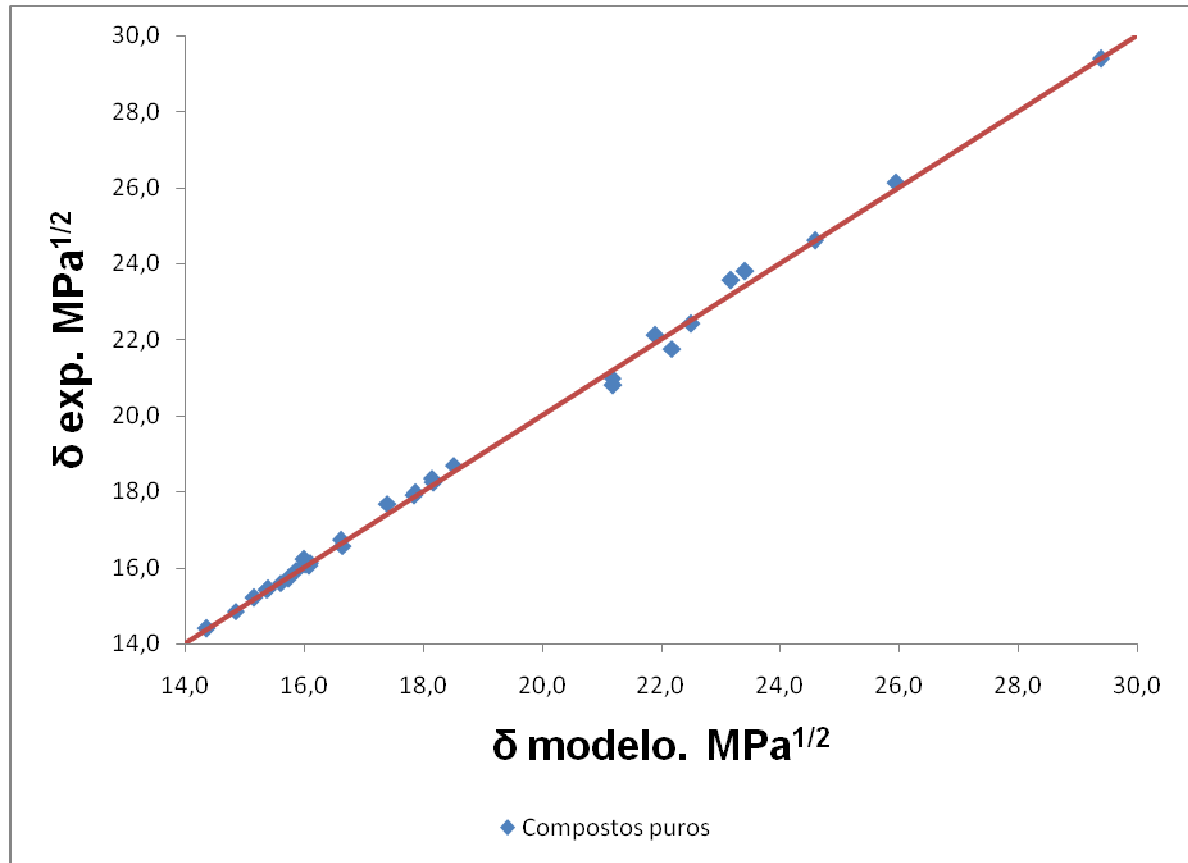
Figura 8 – Comparativo entre a massa específica determinado pelo modelo PC-SAFT versus a obtida experimentalmente.



Fonte: O autor, 2016; DIPPR, 2016.

Ao ser calculado o parâmetro de solubilidade para tais substâncias, foram obtidos desvios de cerca de  $0,5 \text{ MPa}^{1/2}$  (menores que 2%), prevendo o parâmetro de solubilidade com baixo desvio. A Figura 9 mostra graficamente o comportamento dos dados discutidos neste parágrafo.

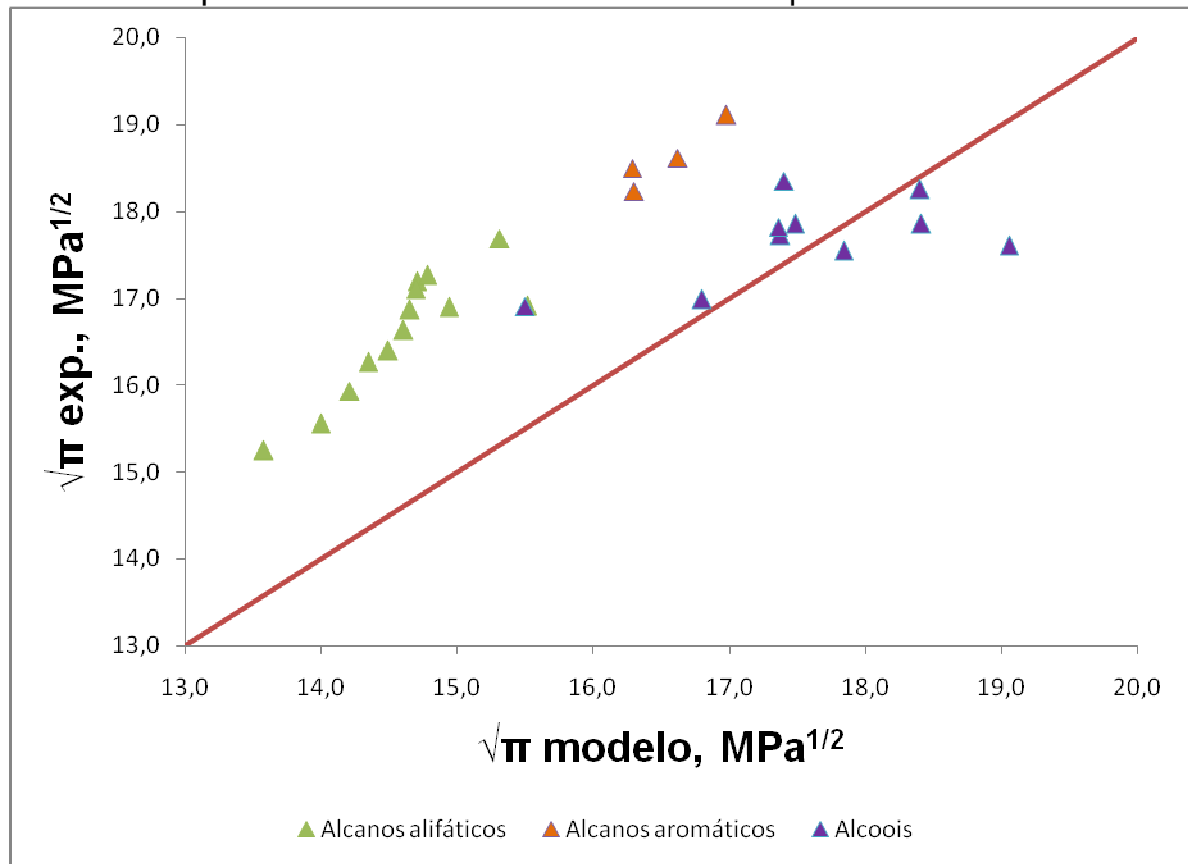
Figura 9 – Comparativo entre o parâmetro de solubilidade determinado pelo modelo PC-SAFT versus o obtido experimentalmente.



Fonte: O autor, 2016; SANTOS, 2016.

O cálculo da pressão interna apresentou um comportamento diferenciado para os diferentes grupos de substâncias estudadas. Os dados calculados de raiz quadrada de pressão interna para os alcanos alifáticos apresentaram um desvio de  $-1.4 MPa^{1/2}$  a  $-2.5 MPa^{1/2}$  em relação aos dados experimentais enquanto que os compostos aromáticos apresentaram um comportamento um pouco mais constante com o desvio da raiz quadrada da pressão interna variando de  $-1.9 MPa^{1/2}$  a  $-2.2 MPa^{1/2}$ . Os alcoóis apresentaram desvios  $-1.45 MPa^{1/2}$  a  $1.40 MPa^{1/2}$  indicando que são desvios pequenos e que não apresentam uma tendência sistemática. A Figura 10 apresenta graficamente as informações discutidas neste parágrafo.

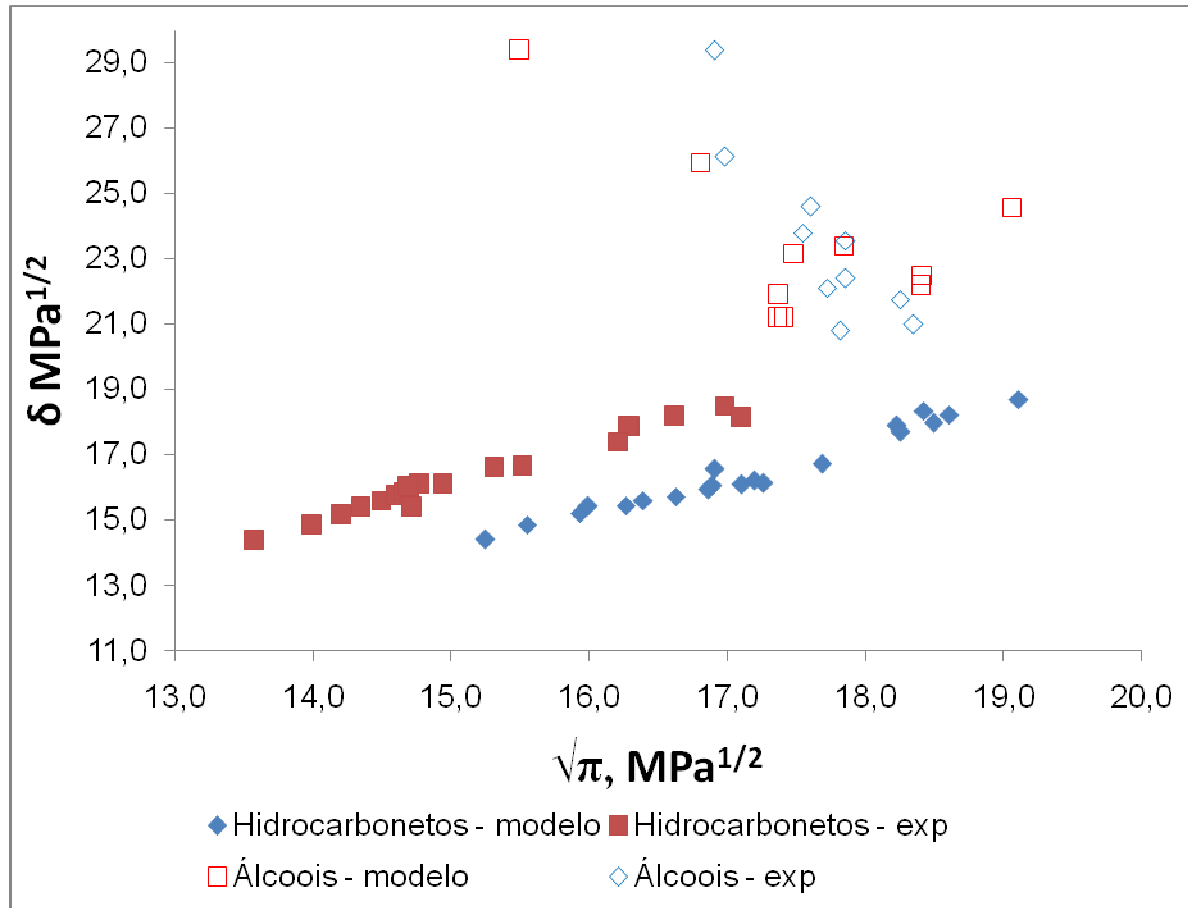
Figura 10 – Comparativo entre a raiz quadrada da pressão interna determinado pelo modelo PC-SAFT versus a obtida experimentalmente.



Fonte: O autor, 2016; SANTOS, 2016.

Como pode ser observado pela Figura 11, para alcanos normais e cíclicos bem como para compostos aromáticos (hidrocarbonetos), a raiz quadrada da pressão interna e o parâmetro de solubilidade apresentam valores próximos (diferenças menores que  $1,6 \text{ MPa}^{1/2}$ ), enquanto que compostos que apresentam ligações associativas (ligações de hidrogênio) como o caso dos alcoóis apresentam uma discrepância entre estas propriedades com diferenças entre estas propriedades que variam entre  $3,7$  e  $13,9 \text{ MPa}^{1/2}$ .

Figura 11 – Comparativo entre dados de parâmetro de solubilidade e raiz quadrada da pressão interna de compostos puros; modelados e experimentais



Fonte: O autor, 2016; SANTOS, 2016.

Conforme já discutido, os asfaltenos são uma fração do petróleo que contém diferentes tipos de compostos que têm em comum a presença de anéis aromáticos e cadeias alifáticas; estes anéis aromáticos se associam formando nanoagregados que por sua vez se unem formando agregados grandes que podem vir a precipitar dependendo das condições de composição, temperatura e pressão do meio.

Um ponto de discussão importante no comportamento de fase dos asfaltenos trata justamente da relevância das associações na formação destes agregados. Existe uma linha de pesquisa (Gonzalez et al., 2007; Punnapala e Vargas, 2009; Tavakkoli et al., 2016) que defende que as associações são importantes na formação dos nanoagregados, contudo, à medida que estes nanoagregados são formados, as cadeias alifáticas impedem que novas ligações associativas envolvendo os núcleos aromáticos sejam formadas, estabelecendo assim um limite

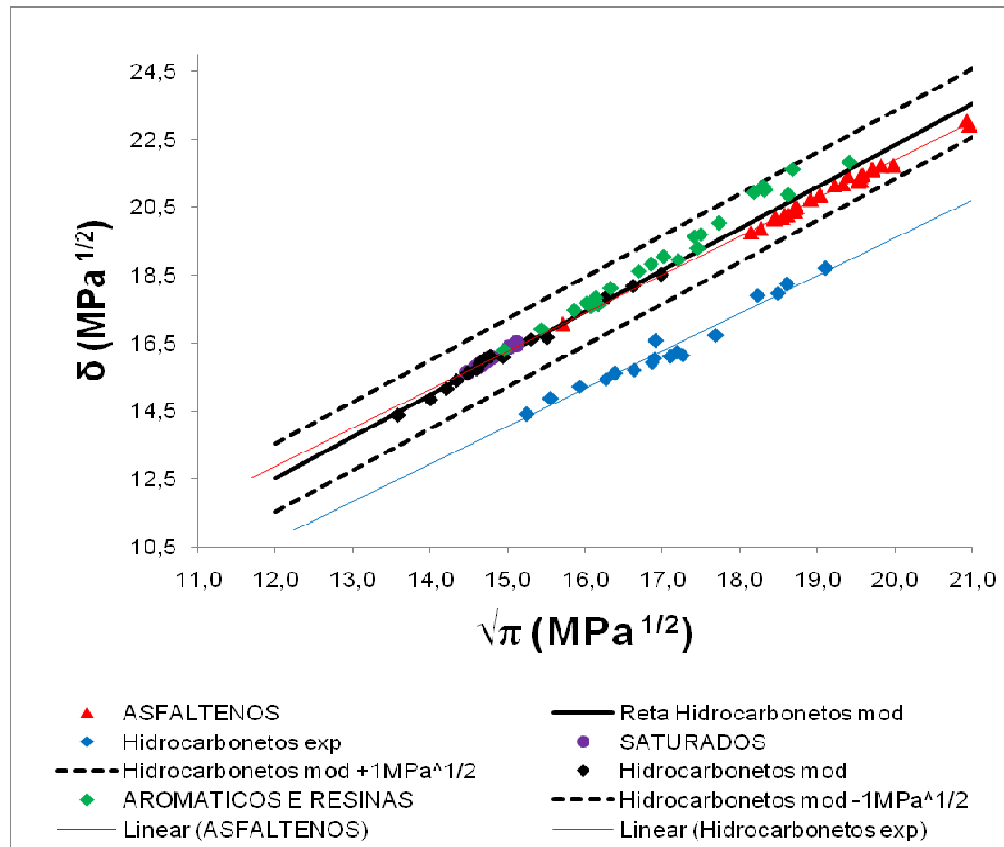
de tamanho dos nanoagregados e impedindo associações até mesmo com as resinas. Se esta premissa é válida e ainda assim ocorre a precipitação dos asfaltenos, Surge a questão de como explicar a formação de agregados maiores que possibilitam a separação dos asfaltenos do petróleo.

Muitos pesquisadores propõem que a resposta a essa questão está na polarizabilidade dos asfaltenos, portanto, a medida em que os nanoagregados são formados, caso as condições do meio favoreçam a aproximação dos asfaltenos, estes tendem a se polarizar e se unir por meio de interações de van der Waals (dipolo induzido-dipolo induzido) Segundo Barton (2004 *apud* VERDIER e ANDERSEN, 2005), a relação entre raiz quadrada da pressão interna e parâmetro de solubilidade observada para compostos de cadeia curta e que não se associam, pode não ocorrer para compostos grandes.

Conforme pode ser observado na Figura 12 a partir dos cálculos da raiz quadrada da pressão interna e do parâmetro de solubilidade pelo modelo PC-SAFT, mesmo considerando os asfaltenos com as propriedades dos nanoagregados, não foi observado um desvio que pudesse ser vinculado ao tamanho destes.

Utilizando a mesma abordagem descrita na literatura e parâmetros descritos na Tabela 3 foram calculadas as propriedades: parâmetro de solubilidade, pressão interna e massa específica dos asfaltenos na temperatura de 298,15 K e pressão de 100 kPa. A Tabela 2 fornece os parâmetros utilizados enquanto que a Figura 12 mostra os dados calculados de raiz quadrada de pressão interna e parâmetro de solubilidade para estes compostos.

Figura 12 – Parâmetro de solubilidade versus raiz quadrada da pressão interna de pseudocompostos dos petróleos e de hidrocarbonetos (alifáticos e aromáticos) experimental e modelo PC-SAFT



Fonte: O autor, 2016; SANTOS, 2016.

Na literatura a principal forma de modelar os petróleos para uso da equação PC-SAFT é pela distribuição das substâncias presentes nestes em pseudocompostos com base nos dados obtidos por meio do ensaio SARA (ASTM D4124-09). Desta forma, foram calculadas, separadamente, as propriedades de interesse dos pseudocompostos saturados, Aromáticos+resinas e dos já calculados asfaltenos, com base nos parâmetros utilizados na literatura estudada. Pode-se observar, por meio dos dados de raiz quadrada de pressão interna e parâmetro de solubilidade dos asfaltenos, que estes dados não apresentam diferenças altas entre si, sendo que a diferença entre estas propriedades apresentou valores entre 1,4 e 2,1 MPa<sup>1/2</sup>. Como a associação não foi modelada, não é esperado o efeito de associação dos alcoóis nessa análise.

Pode-se perceber também que no tocante à relação entre pressão interna e parâmetro de solubilidade, os asfaltenos se comportam aproximadamente como previsto pela extrapolação linear da relação dessas propriedades para os compostos saturados e a não ser por um pequeno desvio positivo (entre 0,7 e 2,1MPa<sup>1/2</sup>), se comportam como previsto na extrapolação linear das propriedades de compostos aromáticos e resinas.

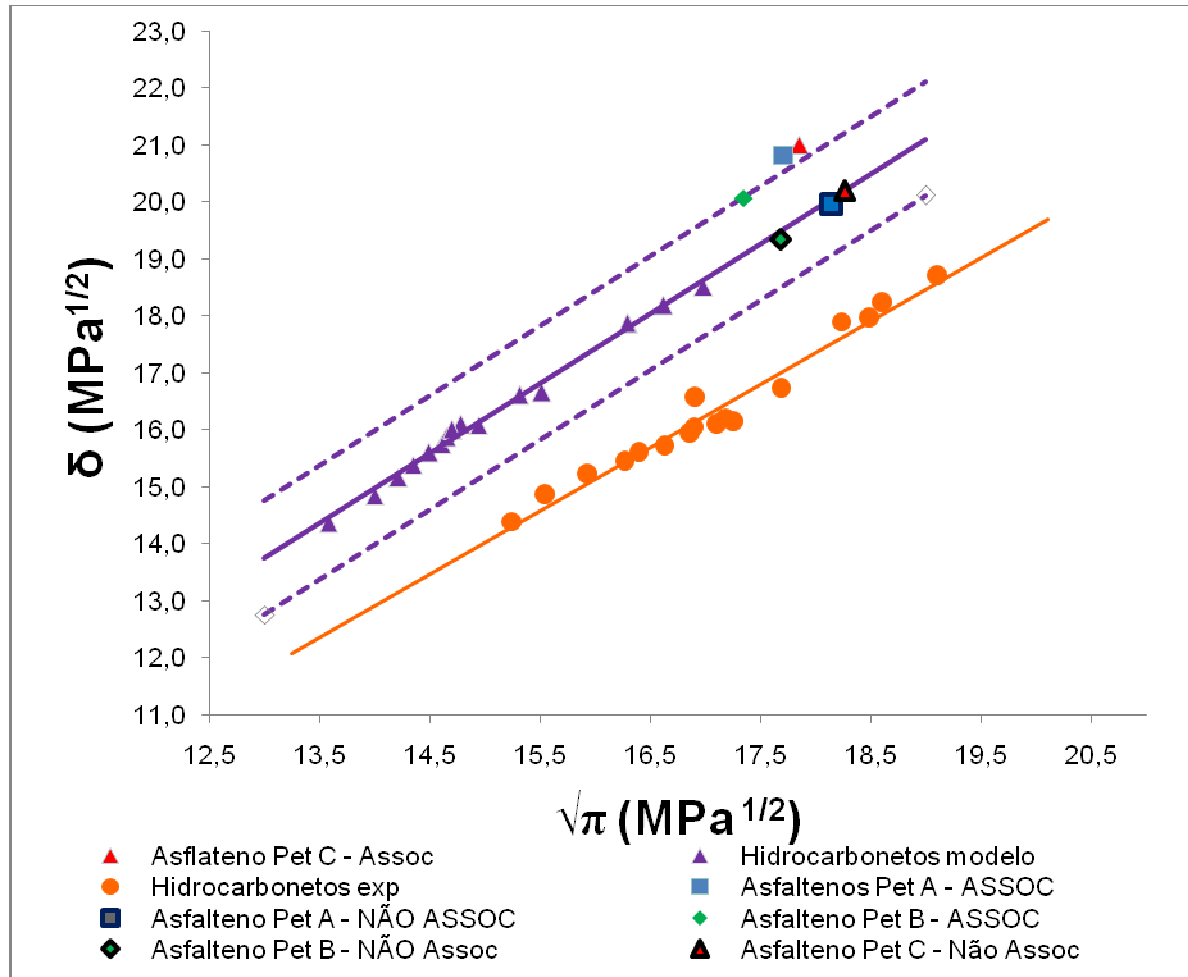
Os parâmetros de solubilidade obtidos para os asfaltenos, com exceção de um dado reportado por AlHammadi, Vargas e Chapman (2015) apresentam valores na faixa de 18 a 24 MPa<sup>1/2</sup>, coerentes com os critérios encontrados na literatura. Em relação à massa específica, novamente com exceção dos parâmetros utilizados por AlHammadi, Vargas e Chapman (2015) no petróleo B (489 g/L), todos os demais asfaltenos tiveram massa específica em torno de 832 a 1463 g/L, sendo compatíveis com dados obtidos experimentalmente na literatura.

Quando comparados com a relação entre pressão interna e parâmetro de solubilidade de hidrocarbonetos leves (tanto aromáticos quanto alifáticos), calculados por meio da equação PC-SAFT, observa-se que os dados de parâmetro de solubilidade dos asfaltenos podem ser obtidos com um pequeno desvio negativo (em torno de 0,3 MPa<sup>1/2</sup>) diretamente a partir dos dados de raiz quadrada de pressão interna utilizando uma equação linear (reta em preto na Figura 12).

Ao serem levados em consideração os dados experimentais de pressão interna e parâmetro de solubilidade de hidrocarbonetos leves (tanto aromáticos quanto alifáticos), pode-se notar na Figura 12 que a reta de tendência linear dos asfaltenos (linha vermelha) possui um coeficiente angular próximo ao da reta de tendência linear dos hidrocarbonetos leves obtidos da literatura (linha azul), possuindo um desvio no coeficiente linear de 2,155 MPa<sup>1/2</sup>, ratificando que as propriedades dos asfaltenos podem ser extrapoláveis a partir da relação obtida de compostos de pequena massa molar.

Ao ser utilizada a equação PC-SAFT COPOL da maneira como orientada por Sedghi e Goual (2014) utilizando os valores dos parâmetros fornecidos no artigo, foram encontrados os valores mostrados na Figura 13 (petróleos A, B e C não associativos) bastante coerentes com os dados já observados para equação PC-SAFT conforme Figura 12.

Figura 13 – Parâmetro de solubilidade versus raiz quadrada da pressão interna de pseudocompostos dos petróleos e dos hidrocarbonetos (alifáticos e aromáticos) experimental e modelo PC-SAFT COPOL



Fonte: O autor, 2016; SANTOS, 2016.

Utilizando a equação PC-SAFT COPOL com associação observou-se que, apesar de haver um distanciamento do parâmetro de solubilidade calculado para os asfaltenos em relação à equação da reta dos hidrocarbonetos calculados pelo modelo, este distanciamento não passou de  $1,3 \text{ MPa}^{1/2}$ .

No caso dos cálculos usando a PC-SAFT COPOL sem associações, a diferença entre os dados de parâmetro de solubilidade calculados pela reta dos hidrocarbonetos modelados e os dados calculados pelo modelo para os asfaltenos foi de no máximo  $0,2 \text{ MPa}^{1/2}$ , com um comportamento típico de substâncias não-associativas e permitindo uma extrapolação razoável utilizando hidrocarbonetos leves.

Nota-se, por meio das Figuras 12 e 13 que, a relação entre o parâmetro de solubilidade e a raiz quadrada da pressão interna de compostos que não se associam obedece a uma correlação, que pode ser determinada por regressão linear. Desta forma, a equação 75 representa este ajuste linear dos dados de compostos que não se associam.

$$\delta_{\text{reta}} = 1,225\sqrt{\pi} - 2,166 \quad (75)$$

em que  $\delta_{\text{reta}}$  é o parâmetro de solubilidade obtido pela reta de ajuste linear dos dados de raiz quadrada da pressão interna e parâmetro de solubilidade de compostos que não se associam, calculados pela equação de estado PC-SAFT.

Efetou-se a análise do efeito do grau de associação de alcoóis e dos asfaltenos com base no afastamento dos dados de parâmetro de solubilidade obtidos, respectivamente, pela equação de estado PC-SAFT e PC-SAFT COPOL, em relação aos calculados pela equação 75.

A tabela 6 compila os dados obtidos pelos modelos PC-SAFT e PC-SAFT COPOL para a análise do efeito do grau de associação na relação entre raiz quadrada da pressão interna e parâmetro de solubilidade.

Tabela 6 – Análise do efeito do grau de associação – PC-SAFT

Composto	$\chi^{Ai}$	$\frac{U^{assoc}}{RT}$	$\frac{U^{res}}{RT}$	$\% \frac{U^{assoc}}{U^{res}}$	$\frac{\epsilon^{AiBj}}{m\epsilon}$	$\sqrt{\pi}$ mod.	$\delta$ mod., MPa <sup>1/2</sup>	$\delta$ reta, MPa <sup>1/2</sup>	$\delta$ mod - $\delta$ reta, MPa <sup>1/2</sup>
metanol	0,326	-4,0	-5,4	73,3	10,1	15,5	29,4	16,8	12,6
etanol	0,059	-8,5	-16,0	53,4	5,6	16,8	26,0	18,4	7,5
2-propanol	0,140	-6,6	-17,1	38,8	3,5	17,8	23,4	19,7	3,7
propanol	0,136	-7,0	-18,5	37,9	3,6	19,1	24,6	21,2	3,4
butanoil	0,142	-7,4	-20,3	36,7	3,6	17,5	23,2	19,3	3,9
pentanol	0,208	-6,1	-22,1	27,7	2,5	18,4	22,5	20,4	2,1
hexanol	0,169	-7,2	-24,0	29,9	2,8	17,4	21,9	19,1	2,8
heptanol	0,231	-7,5	-27,8	27,1	2,6	18,4	22,2	20,4	1,8
octanol	0,205	-7,5	-28,6	26,1	2,4	17,4	21,2	19,2	2,0
nonanol	0,193	-8,1	-31,1	26,0	2,4	17,4	21,2	19,1	2,1

Tabela 6 – Análise do efeito do grau de associação – PC-SAFT cont.

Composto	$X^{Ai}$	$\frac{U^{assoc}}{RT}$	$\frac{U^{res}}{RT}$	$\% \frac{U^{assoc}}{U^{res}}$	$\frac{\epsilon^{AiBj}}{m\epsilon}$	$\sqrt{\pi}$ mod.	$\delta$ mod., MPa <sup>1/2</sup>	$\delta$ reta, MPa <sup>1/2</sup>	$\delta$ mod - $\delta$ reta, MPa <sup>1/2</sup>
dodecanol	0,153	-8,1	-32,3	25,1	2,2	14,4	17,9	15,5	2,4
Asfalteno pet. 1	0,003	-14,5	-148,4	9,8	1,3	17,7	20,8	19,5	1,3
Asfalteno pet. 3	0,028	-9,3	-100,9	9,2	1,3	17,9	21,0	19,7	1,3
Asfalteno pet. 2	0,004	-14,2	-164,8	8,6	1,1	17,3	20,1	19,1	1,0

Fonte: O autor, 2016

Ao ser efetuada a correlação entre os dados de fração de sítios não associativos  $X^{Ai}$  em relação ao afastamento do parâmetro de solubilidade modelado ( $\delta_{mod}$ ) e o obtido pela reta de ajuste da equação 75 ( $\delta_{reta}$ ), percebe-se que não há uma correlação direta entre estes dados, indicando que, somente analisar o grau de associação não explica os desvios que os compostos associativos apresentam na relação entre a raiz da pressão interna e o parâmetro de solubilidade. Esta comparação está demonstrada graficamente na Figura 14a.

Fazendo a mesma análise do parágrafo anterior com o termo associativo da energia interna  $\left(\frac{U^{assoc}}{RT}\right)$ , confirma-se que somente o termo associativo não responde ao comportamento apresentado pelos compostos que se associam. (Figura 14b)

Entretanto, nota-se por meio da Figura 14c que, ao correlacionar-se a contribuição percentual do termo associativo para a energia interna residual, com o afastamento da reta de compostos que não se associam, pode ser observada uma tendência quadrática indicando um nível de interdependência entre estas variáveis. Por sua vez, esta correlação denota que, o efeito das associações deve ser analisado em conjunto com as demais interações físicas.

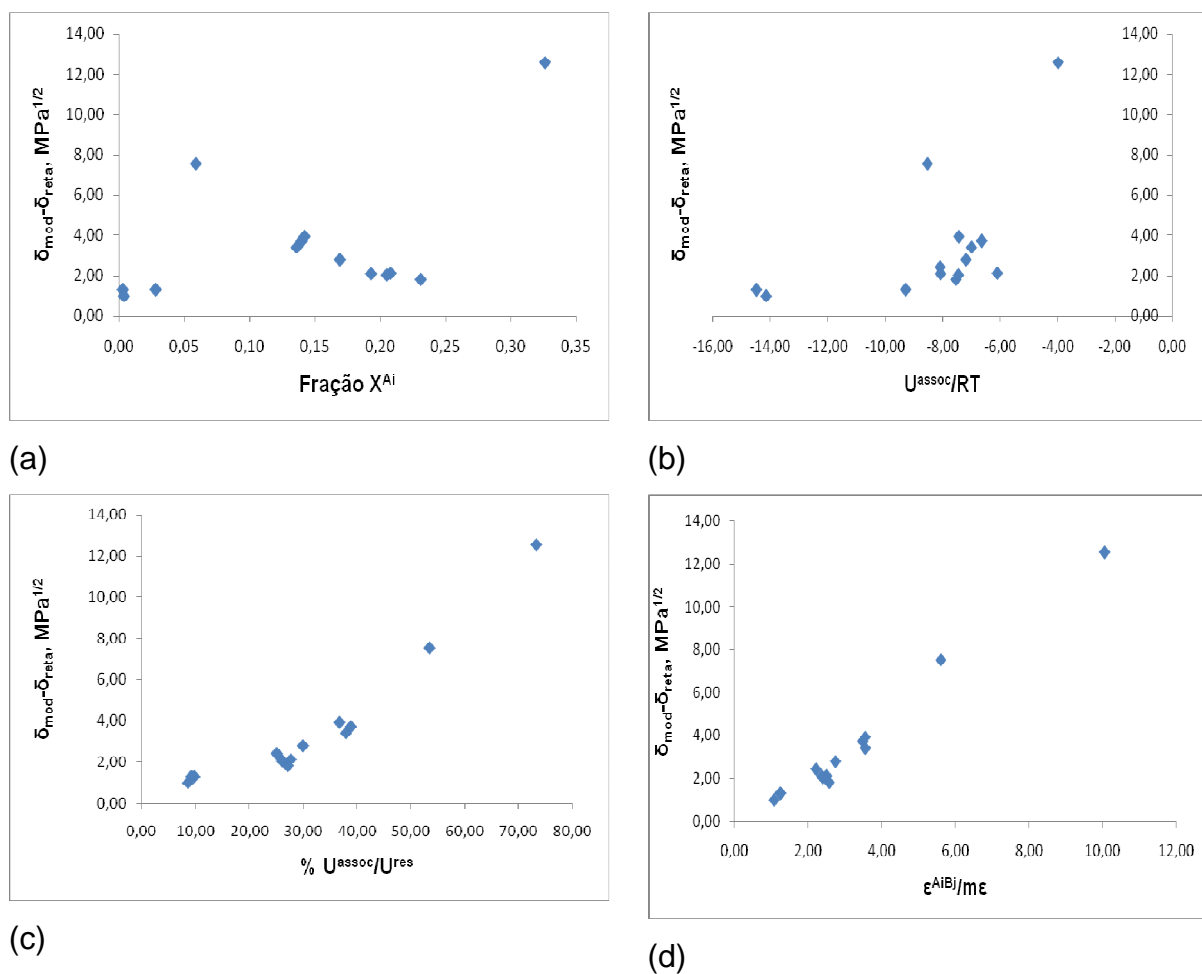
Com base na correlação apresentada na Figura 14c, inferiu-se que poderia haver uma relação entre os parâmetros de entrada associativos e não-associativos da equação PC-SAFT que, também, possuiriam uma correlação com o afastamento

do parâmetro de solubilidade dos compostos que se associam em relação à reta dos compostos que não se associam.

Propôs-se então, efetuar esta correlação com a fração  $\frac{\epsilon^{AiBj}}{m\epsilon}$ , uma vez que, estes termos seriam uma medida comparativa entre, a força de associação presente no composto e, a contribuição proveniente das interações não-associativas (dispersivas).

Desta forma, como pode ser notado na Figura 14d, existe uma correlação bem definida entre estes dados. Observa-se também que, todos os compostos que apresentaram parâmetros de solubilidade com desvios maiores que  $1 \text{ MPa}^{1/2}$  em relação a reta de ajuste da equação 75, apresentam valores para a relação  $\frac{\epsilon^{AiBj}}{m\epsilon}$  maiores que 1.

Figura 14 – Análise do grau de associação na relação  $\delta_{\text{mod}} - \delta_{\text{reta}} - \text{PC-SAFT}$



Legenda: (a) Relação Fração  $X^{Ai}$  versus  $\delta_{\text{mod}} - \delta_{\text{reta}}$ ; (b) Relação  $U^{\text{assoc}}$  versus  $\delta_{\text{mod}} - \delta_{\text{reta}}$ ; (c) Relação  $\% U^{\text{assoc}}/U^{\text{res}}$  versus  $\delta_{\text{mod}} - \delta_{\text{reta}}$ ; (d) Relação  $\epsilon^{AiBj}/m\epsilon$

versus  $\delta_{\text{mod}} - \bar{\delta}_{\text{reta.}}$

Fonte: O autor, 2016

A correlação observada nas Figuras 14c e 14d demonstra que, o efeito do grau de associação, na relação entre as propriedades coesivas: pressão interna e parâmetro de solubilidade, não é diretamente o fator causador do afastamento entre estas propriedades, apesar de influenciá-lo. Percebe-se então que a influência das forças físicas não deve ser desconsiderada no estudo destas propriedades para os compostos que se associam.

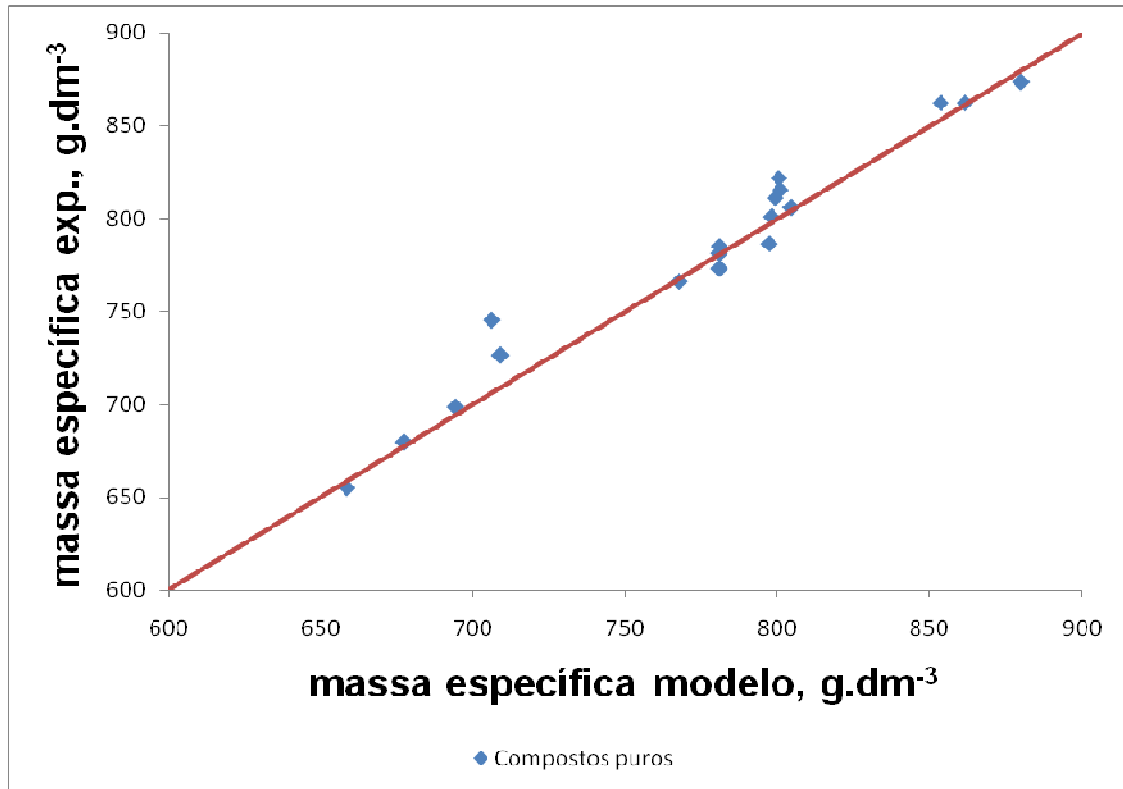
### 3.3 Modelo CPA

De maneira semelhante à apresentada para o modelo PC-SAFT, foram obtidos parâmetros da literatura para a equação CPA. Na tabela 3 estão listados os parâmetros utilizados para compostos puros.

Foram calculadas as propriedades parâmetro de solubilidade, pressão interna e massa específica para alcanos alifáticos normais e cíclicos, compostos aromáticos e alcoóis nas condições de 298,15 K e 100 kPa.

Foram obtidos para os compostos puros estudados erros relativos dentro de uma variação de 1,4% a -2,6% para massa específica. A Figura 15 mostra a comparação dos dados de massa específica experimentais em relação aos dados calculados pela equação CPA.

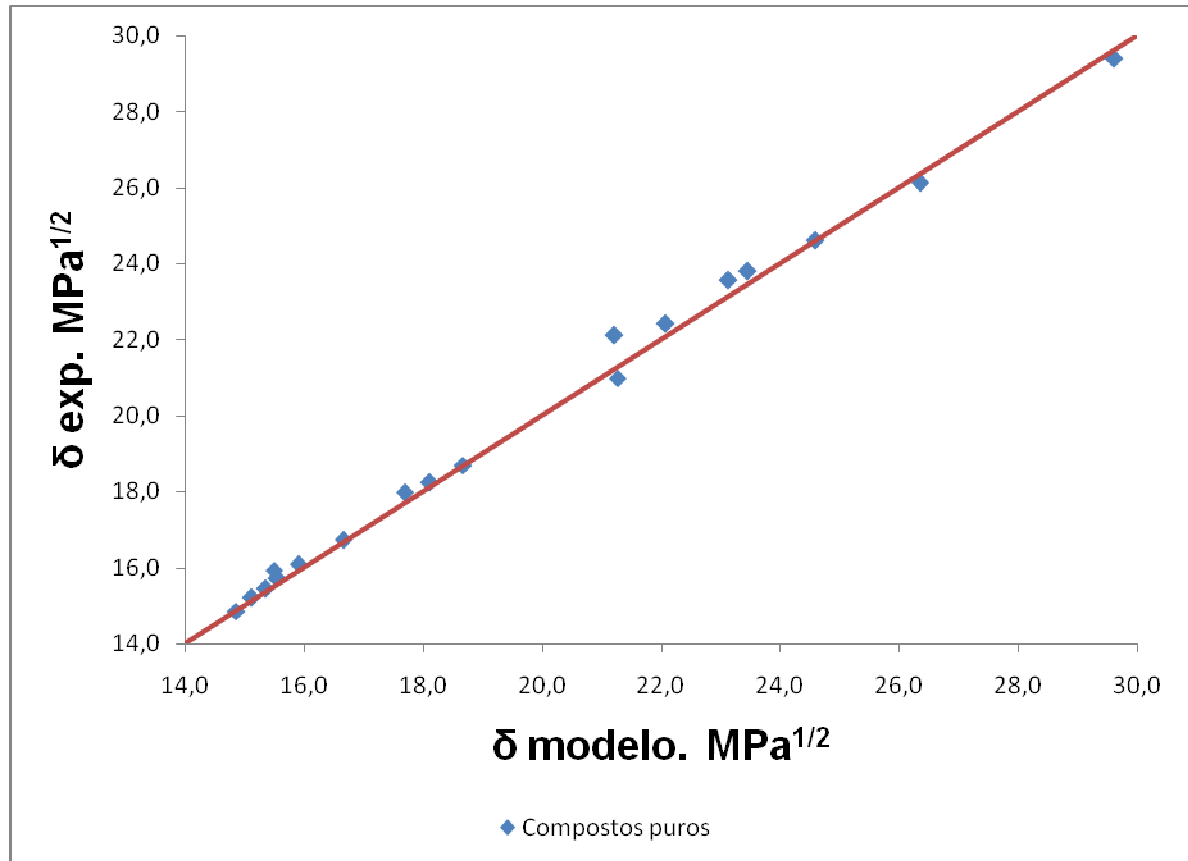
Figura 15 – Comparativo entre a massa específica determinado pelo modelo CPA versus a obtida experimentalmente.



Fonte: O autor, 2016; DIPPR, 2016.

Ao ser calculado o parâmetro de solubilidade para tais substâncias, foram obtidos desvios entre  $-0,9 \text{ MPa}^{1/2}$  e  $0,3 \text{ MPa}^{1/2}$  (menores que 5%), prevendo com significativa exatidão dados de parâmetro de solubilidades inclusive de compostos que se associam. A Figura 16 apresenta graficamente as informações discutidas neste parágrafo.

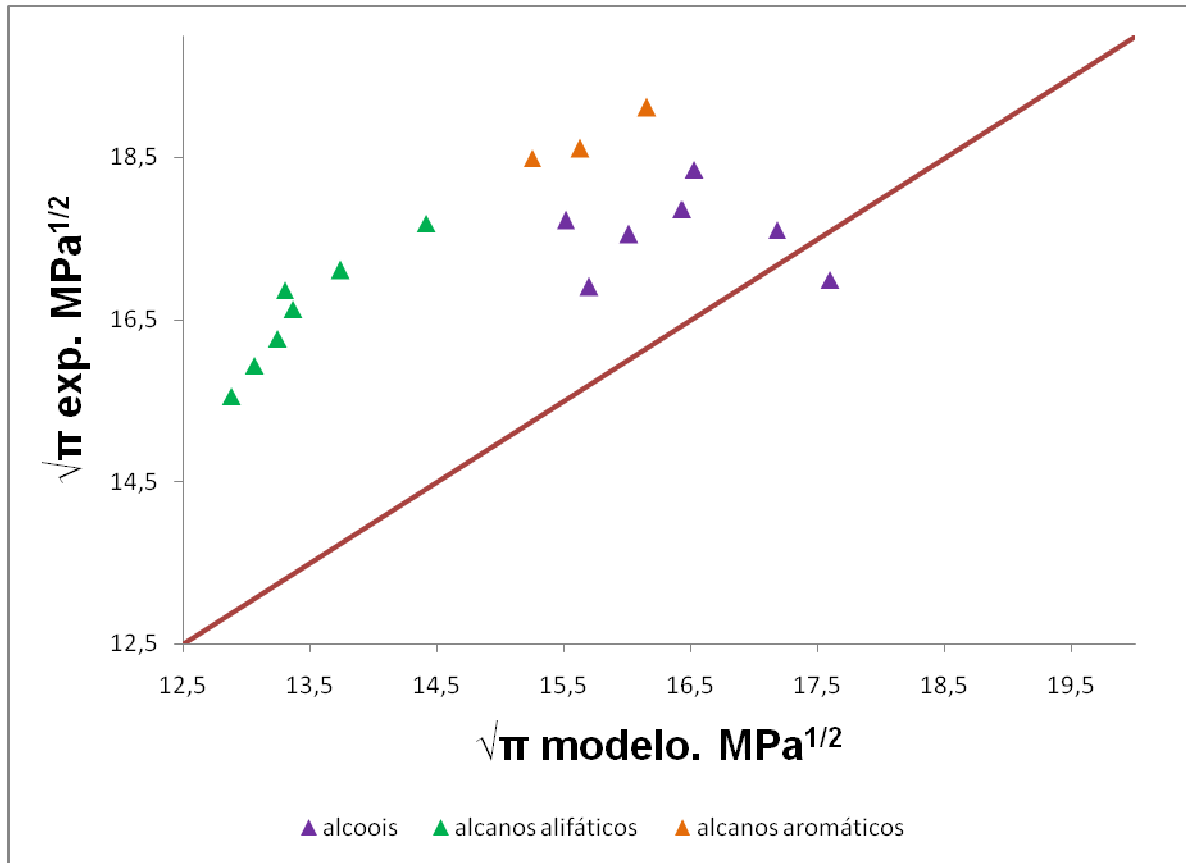
Figura 16 – Comparativo entre o parâmetro de solubilidade determinado pelo modelo CPA versus o obtido experimentalmente.



Fonte: O autor, 2016; SANTOS, 2016.

O cálculo da pressão interna apresentou um comportamento diferenciado para os diferentes grupos de substâncias estudadas. Os dados calculados de raiz quadrada da pressão interna para os alcanos alifáticos apresentaram um desvio de -2,67  $MPa^{1/2}$  a -3,56  $MPa^{1/2}$  em relação aos dados experimentais enquanto que os compostos aromáticos apresentaram um comportamento com a raiz quadrada da pressão interna variando de -2,96  $MPa^{1/2}$  a -3,24  $MPa^{1/2}$ . Os alcoóis apresentaram desvios de 0,61  $MPa^{1/2}$  a -2,21  $MPa^{1/2}$  apresentando-se de maneira não sistemática e com uma tendência diferente daquela apresentada pelos dados experimentais e que foi melhor descrita pela equação de estado PC-SAFT. A Figura 17 apresenta graficamente as informações discutidas neste parágrafo.

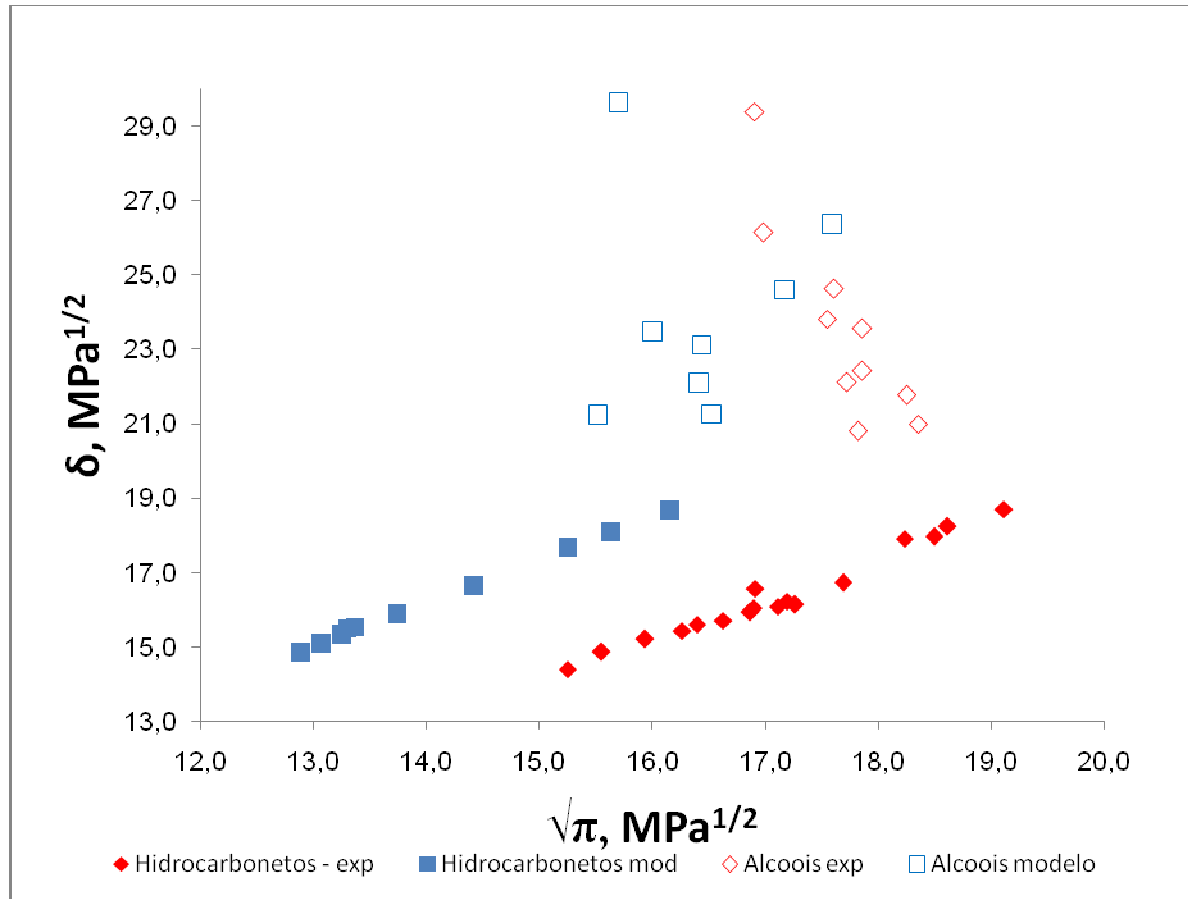
Figura 17 – Comparativo entre a raiz quadrada da pressão interna determinado pelo modelo CPA versus a obtida experimentalmente.



Fonte: O autor, 2016; SANTOS, 2016.

Ao ser analisado o gráfico da Figura 18, nota-se que o modelo foi capaz de prever qualitativamente o comportamento das propriedades coesivas de compostos que se associam e que não se associam. A diferença entre o parâmetro de solubilidade e a raiz quadrada da pressão interna de compostos que não se associam (hidrocarbonetos) variou entre 2 e 2,5 MPa<sup>1/2</sup> enquanto que as diferenças entre estas duas propriedades para os alcoóis variou entre 4,7 e 13,9 MPa<sup>1/2</sup>.

Figura 18 – Comparativo entre dados de parâmetro de solubilidade e raiz quadrada da pressão interna de compostos puros; modelados e experimentais – CPA



Fonte: O autor, 2016; SANTOS, 2015.

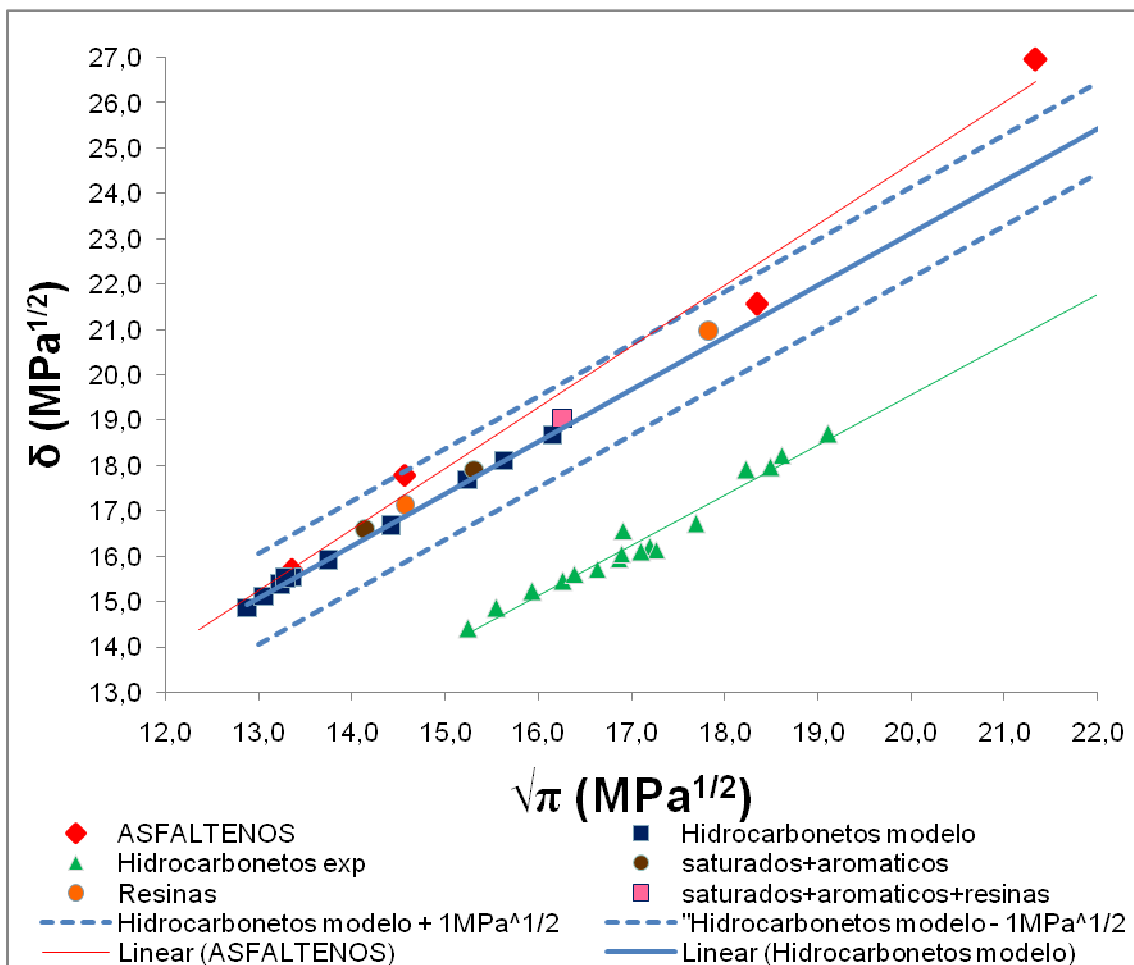
Analisando-se novamente a relevância das associações para propriedades de asfaltenos, os trabalhos da literatura voltados para o estudo da precipitação destes via equação CPA credita às auto-associações dos asfaltenos e à associação cruzada com as resinas as principais ligações que regem o comportamento desta fração do petróleo.

Utilizou-se os parâmetros dos asfaltenos de acordo com a metodologia proposta na literatura que tem como base a CPA para a predição da precipitação destes; de uma maneira em geral os petróleos são descritos por meio de distribuições como a de Whitson (WHITSON e BURLÉ, 2000) e em seguida são divididos em pseudocompostos de acordo com suas massas específicas. Por haver o entendimento de que as resinas se associam com os asfaltenos, estes compostos

são descritos como uma fração à parte e utilizados desta forma na modelagem de óleos. A parametrização dos petróleos calculados está descrita na Tabela 4.

Calculou-se o parâmetro de solubilidade e a raiz quadrada da pressão interna dos asfaltenos e desses pseudocompostos de alguns petróleos da literatura, e os resultados obtidos estão descritos na Figura 19.

Figura 19 – Parâmetro de solubilidade versus raiz quadrada da pressão interna de pseudocompostos dos petróleos e de hidrocarbonetos (alifáticos e aromáticos) experimental e modelado – CPA



Fonte: O autor, 2016; SANTOS, 2016.

Na pesquisa bibliográfica realizada para confecção desta dissertação, somente foram encontrados sete artigos que utilizam a CPA para modelar o comportamento termodinâmico de asfaltenos, dentre os quais dois tratam especificamente da CPA usando como parte física a equação PR, quatro utilizaram a equação SRK e um utilizou ambas as equações. Dentre os artigos que usaram a

equação SRK, três o fazem exatamente com os mesmos parâmetros para descrição dos asfaltenos, conforme é mostrado na Tabela 4 para o petróleo 4, e o outro modela três petróleos com diferentes parametrizações para os asfaltenos. Em resumo, foram encontradas apenas quatro parametrizações diferentes para descrição de petróleos apresentado na Figura 19.

Como pode ser observado, na Figura 19, um asfalteno apresentou valor de parâmetro de solubilidade dentro do esperado para asfaltenos (entre 18 e 24 MPa<sup>1/2</sup>), enquanto que em relação aos outros três, apresentaram-se da seguinte forma: dois com valores abaixo e o terceiro com valores acima do esperado.

Os dados que apresentaram valores abaixo do esperado foram calculados segundo a parametrização descrita por Shirani, Nikazar e Mousavi-Dehghani (2012); neste trabalho, o parâmetro energético das auto-associações dos asfaltenos ( $\epsilon^{A/Bj}$ ) é fornecido sem qualquer unidade de medida, mediante esta situação e tendo em vista que, se fossem desconsiderados os petróleos fornecidos neste artigo, apenas haveria um dado de asfaltenos, foi feita a consideração de que estes dados estão na unidade de psi·m<sup>3</sup>/mol, pois desta forma, ao converter estes dados para a forma de uso empregada na equação CPA, seriam obtidos valores típicos para o parâmetro energético possibilitando a realização dos cálculos das propriedades em questão.

O dado que se apresentou com valor mais alto, e inclusive com comportamento mais semelhante a compostos que se associam, possui a mesma parametrização associativa descrita por Zhang, Pedrosa e Moorwood (2011); Arya, Solms e Kontogeorgis (2015) e AlHammadi, Vargas e Chapman (2015), já os parâmetros físicos coincidem em duas referências e na terceira não é fornecido. Nos artigos em questão foi descrito que esta parametrização é representativa de asfaltenos com parâmetro de solubilidade de 18 MPa<sup>1/2</sup>.

Os parâmetros físicos podem ser calculados se mantida a relação original entre eles e a temperatura (Tc) e pressão (Pc) críticas de compostos que não se associam. Entretanto, a associação altera Tc e Pc dos compostos, e uma forma de utilização possível da informação apresentada sobre Tc e Pc seria calcular os parâmetros físicos de forma a reproduzir Tc e Pc informados mas considerando a associação. Esse não foi o procedimento utilizado nessa dissertação, sendo usados os valores informados de Tc e Pc diretamente nas relações usuais com os parâmetros da contribuição física.

Pode-se perceber que três das quatro parametrizações para petróleos apresentaram parâmetro de solubilidade versus raiz quadrada da pressão interna que, apesar de se distanciarem um pouco dos correspondentes aos hidrocarbonetos simples, não apresentaram afastamento significativo do parâmetro de solubilidade para uma dada raiz quadrada da pressão interna, sendo, no pior caso, de  $0,9\text{MPa}^{1/2}$ , reforçando que até o modelo que leva em consideração as associações diretamente no cálculo de propriedades dos asfaltenos indica que as propriedades coesivas estudadas são correlatas para tais compostos e para hidrocarbonetos simples. Apenas para uma parametrização, cujo parâmetro de solubilidade calculado não foi compatível com o valor de referência apresentado no artigo original, o parâmetro de solubilidade calculado pela relação entre parâmetro de solubilidade e pressão interna de substâncias leves dista cerca de  $3\text{MPa}^{1/2}$  do valor calculado para essa propriedade. Esses resultados indicam a relação obtida para substâncias leves pode ser usada para petróleos e até combustíveis ricos em asfaltenos, com óleo bunker, com apenas uma parametrização indicando desvios maiores.

De maneira semelhante à análise feita para o modelo PC-SAFT nota-se, por meio da Figura 19 que, a relação entre o parâmetro de solubilidade e a raiz quadrada da pressão interna de compostos que não se associam obedece a uma correlação, que pode ser determinada por regressão linear. Desta forma, a equação 76 representa esta reta.

$$\delta_{\text{reta}} = 1,153\sqrt{\pi} + 0,074 \quad (76)$$

em que  $\bar{\delta}_{\text{reta}}$  é o parâmetro de solubilidade obtido pela reta de ajuste linear da correlação entre raiz quadrada da pressão interna e parâmetro de solubilidade de compostos que não se associam calculados pela equação de estado CPA.

Efetou-se a análise do efeito do grau de associação de alcoóis e dos asfaltenos com base no afastamento dos dados de parâmetro de solubilidade obtidos, pela equação de estado CPA, em relação aos calculados pela equação 76.

A tabela 7 compila os dados obtidos para a análise do efeito do grau de associação na relação entre raiz quadrada da pressão interna e parâmetro de solubilidade para o modelo CPA.

Tabela 7 – Análise do efeito do grau de associação – CPA

Composto	$X^{Ai}$	$\frac{U^{assoc}}{RT}$	$\frac{U^{res}}{RT}$	$\% \frac{U^{assoc}}{U^{res}}$	$\frac{\varepsilon^{AiBj}b}{a_o}$	$\sqrt{\pi}$ mod.	$\delta$ mod., MPa <sup>1/2</sup>	$\delta$ reta, MPa <sup>1/2</sup>	$\delta$ mod - $\delta$ reta, MPa <sup>1/2</sup>
metanol	0,39	-3,6	-5,5	66,5	1,9	15,7	29,6	18,2	11,4
etanol	0,11	-7,7	-16,5	46,7	1,2	17,6	26,3	20,4	6,0
2-propanol	0,12	-7,5	-17,1	43,9	1,3	16,0	23,4	18,5	4,9
propanol	0,12	-7,4	-18,4	40,6	1,1	17,2	24,6	19,9	4,7
butanol	0,12	-7,5	-19,9	37,6	1,1	16,4	23,1	19,0	4,1
pentanol	0,17	-7,0	-21,7	32,4	0,9	16,4	22,1	19,0	3,1
hexanol	0,14	-7,8	-23,2	33,5	0,9	15,5	21,2	18,0	3,2
octanol	0,25	-8,1	-29,7	27,3	1,0	16,5	21,3	19,1	2,1
Asfalteno pet. 4	0,01	-19,9	-145,3	13,7	0,6	21,3	27,0	24,7	2,3
Asfalteno pet. 3	0,00	-14,7	-196,9	7,5	0,8	14,6	17,8	16,9	0,9
Asfalteno pet. 2	0,75	-0,8	-239,8	0,3	0,1	13,4	15,7	15,5	0,2
Asfalteno pet. 1	0,96	-0,1	-178,8	0,1	0,1	18,3	21,6	21,2	0,3

Fonte: O autor, 2016

Plotando-se os dados de fração de sítios não associativos  $X^{Ai}$  contra o afastamento do parâmetro de solubilidade modelado ( $\delta_{mod}$ ) e o obtido pela reta de ajuste da equação 76 ( $\delta_{reta}$ ), percebe-se que não há uma correlação direta entre estes dados, indicando que, também por meio do modelo CPA, somente o grau de associação não explica os desvios que os compostos associativos apresentam na relação entre a raiz quadrada da pressão interna e o parâmetro de solubilidade. Esta comparação está demonstrada graficamente na Figura 20a.

Fazendo a mesma análise do parágrafo anterior com o termo associativo da energia interna  $\left(\frac{U^{assoc}}{RT}\right)$ , confirma-se que a somente o termo associativo não responde pelo comportamento apresentado pelos compostos que se associam. (Figura 20b)

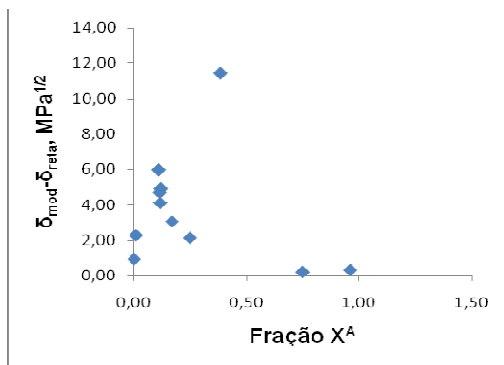
Entretanto, nota-se por meio da figura 20c que, ao correlacionar-se a contribuição percentual do termo associativo para a energia interna residual, com o afastamento da reta de compostos que não se associam, foi observado o mesmo comportamento com uma tendência quadrática, observado na equação de estado PC-SAFT, indicando um nível de interdependência entre estas variáveis. Por sua vez, esta correlação denota que, o efeito das associações deve ser analisado em conjunto com as demais interações físicas, de maneira a se conseguir efetuar um estudo abrangente da relação entre estas propriedades coesivas.

Com base no resultado apresentado na Figura 20c, inferiu-se que poderia haver uma relação entre os parâmetros de entrada associativos e não-associativos da equação CPA que, também, possuiriam uma correlação com o afastamento dos compostos que se associam em relação à reta dos compostos que não se associam.

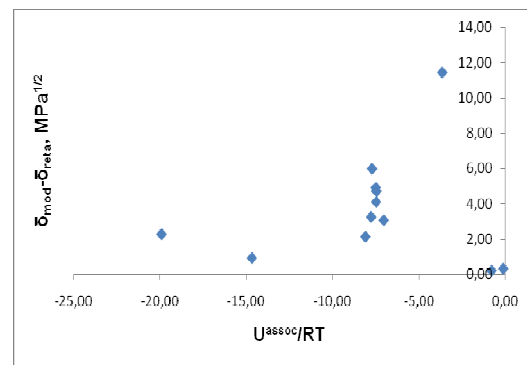
Propôs-se então, efetuar esta correlação com a fração  $\frac{\varepsilon^{AiBj}b}{a_o}$ , uma vez que, estes termos seriam uma medida comparativa entre, a força de associação presente no composto e, a contribuição proveniente das interações não-associativas (físicas)

Desta forma, como pode ser notado na Figura 20d, existe uma correlação entre estes dados. Observa-se, que para o modelo CPA, os compostos que apresentaram parâmetros de solubilidade com desvios maiores que  $1 \text{ MPa}^{1/2}$  em relação a reta de ajuste da equação 76, apresentam valores para a relação  $\frac{\varepsilon^{AiBj}b}{a_o}$  maiores que 0,6. Este valor, contudo, não pode ser utilizado, inequivocamente, como uma referência de desvio significativo, uma vez que, um dos petróleos que apresentou desvio menor que  $1 \text{ MPa}^{1/2}$ , apresentou um valor de 0,8 para a relação entre estes parâmetros de entrada da CPA. Apesar desta pequena inconsistência esta informação ainda possibilita que seja feita uma análise, de maneira simples, se haverá um afastamento significativo ( $> 1 \text{ MPa}^{1/2}$  em módulo) entre estas propriedades coesivas, utilizando somente os parâmetros de entrada da equação de estado CPA necessitando de uma análise mais profunda neste intervalo (0,6 a 0,8).

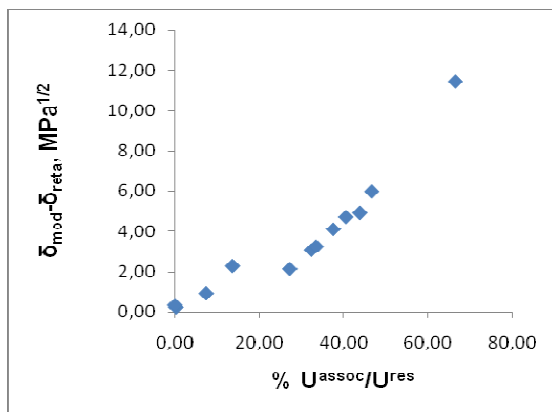
Figura 20 – Análise do grau de associação na relação  $\delta_{\text{mod}} - \delta_{\text{reta}} - \text{CPA}$



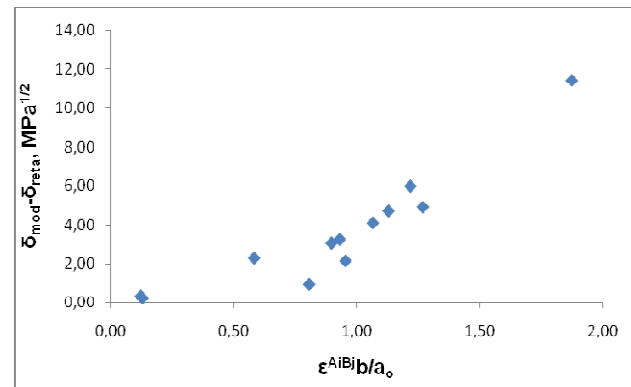
(a)



(b)



(c)



(d)

Legenda: (a) Relação Fração  $X^{\text{Ai}}$  versus  $\delta_{\text{mod}} - \delta_{\text{reta}}$ ; (b) Relação  $U^{\text{assoc}}$  versus  $\delta_{\text{mod}} - \delta_{\text{reta}}$ ; (a) Relação  $\% U^{\text{assoc}}/U^{\text{res}}$  versus  $\delta_{\text{mod}} - \delta_{\text{reta}}$ ; (a) Relação  $\epsilon^{\text{AiBj}}/m\epsilon$  versus  $\delta_{\text{mod}} - \delta_{\text{reta}}$ .

Fonte: O autor, 2016

A correlação observada nas Figuras 20c e 20d demonstra que, o efeito do grau de associação, na relação entre pressão interna e parâmetro de solubilidade, não é diretamente o fator causador do afastamento entre estas propriedades, apesar de influenciá-lo. Percebe-se então que a influência das forças físicas não deve ser desconsiderada no estudo destas propriedades para os compostos que se associam.

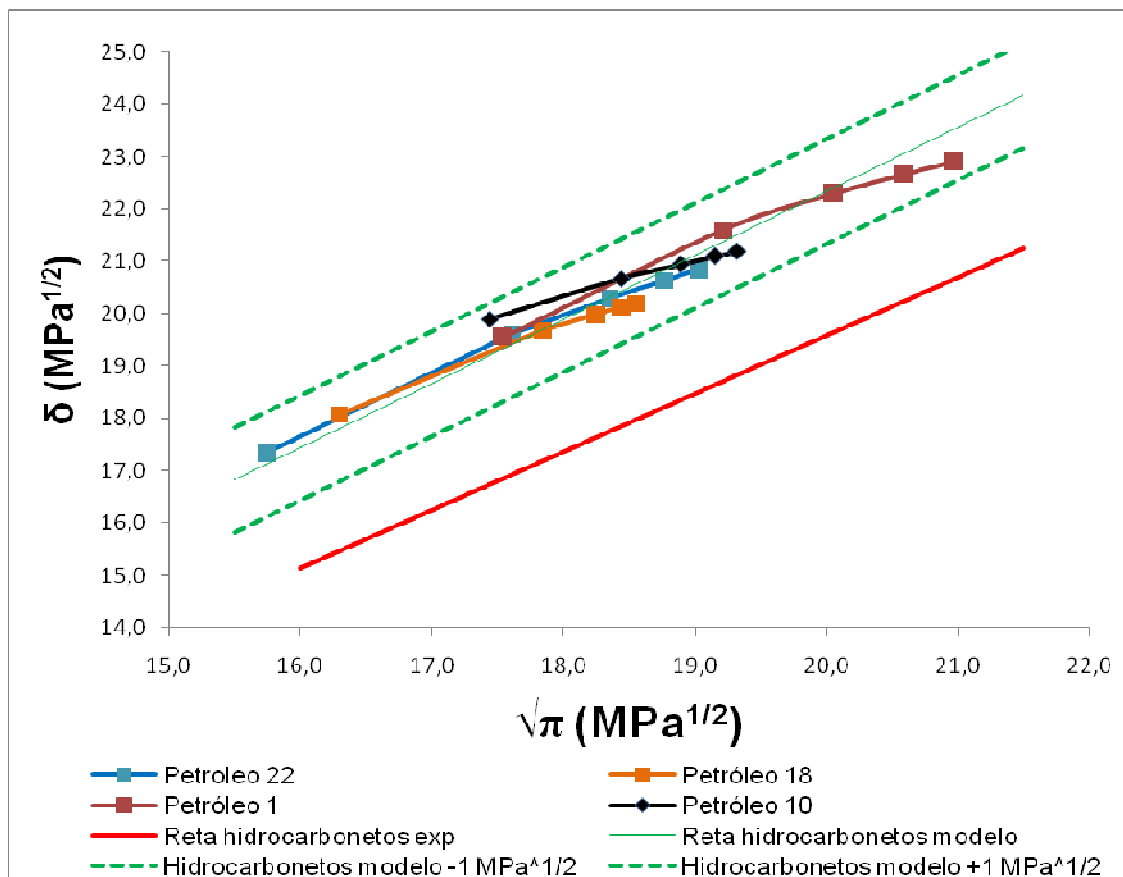
### 3.4 Diluição de asfaltenos

A seguir é apresentado o efeito de diluição de asfaltenos na relação entre parâmetro de solubilidade e pressão interna como calculado por diferentes modelos.

#### 3.4.1 Modelo PC-SAFT

Foram simuladas variações na composição do teor de asfaltenos de quatro petróleos com parâmetros encontrados na literatura, buscando encontrar a relação entre a concentração de asfaltenos e o distanciamento entre a predição do parâmetro de solubilidade pela raiz quadrada da pressão interna e o resultado da regressão linear dos dados de raiz quadrada da pressão interna e parâmetro de solubilidade de hidrocarbonetos leves. Foram simulados cinco óleos contendo teores de 0%, 25%, 50%, 75% e 100% molar de asfaltenos, mantendo as proporções dos demais componentes segundo fornecido na literatura. Pode-se observar pelos dados da Figura 21 que mesmo com teores elevados de asfaltenos nos óleos analisados, nenhum dado se distanciou mais que  $0,7 \text{ MPa}^{1/2}$  da reta de regressão dos hidrocarbonetos leves indicando um comportamento típico de compostos que não se associam e mostrando que a possibilidade de desvio desse comportamento, como sugerido na literatura (BARTON, 2004 apud VERDIER e ANDERSEN , 2005), não foi confirmada no presente trabalho, indicando que a relação obtida para substâncias mais leves pode ser utilizada eficazmente para petróleos ou até frações pesadas ricas em asfaltenos.

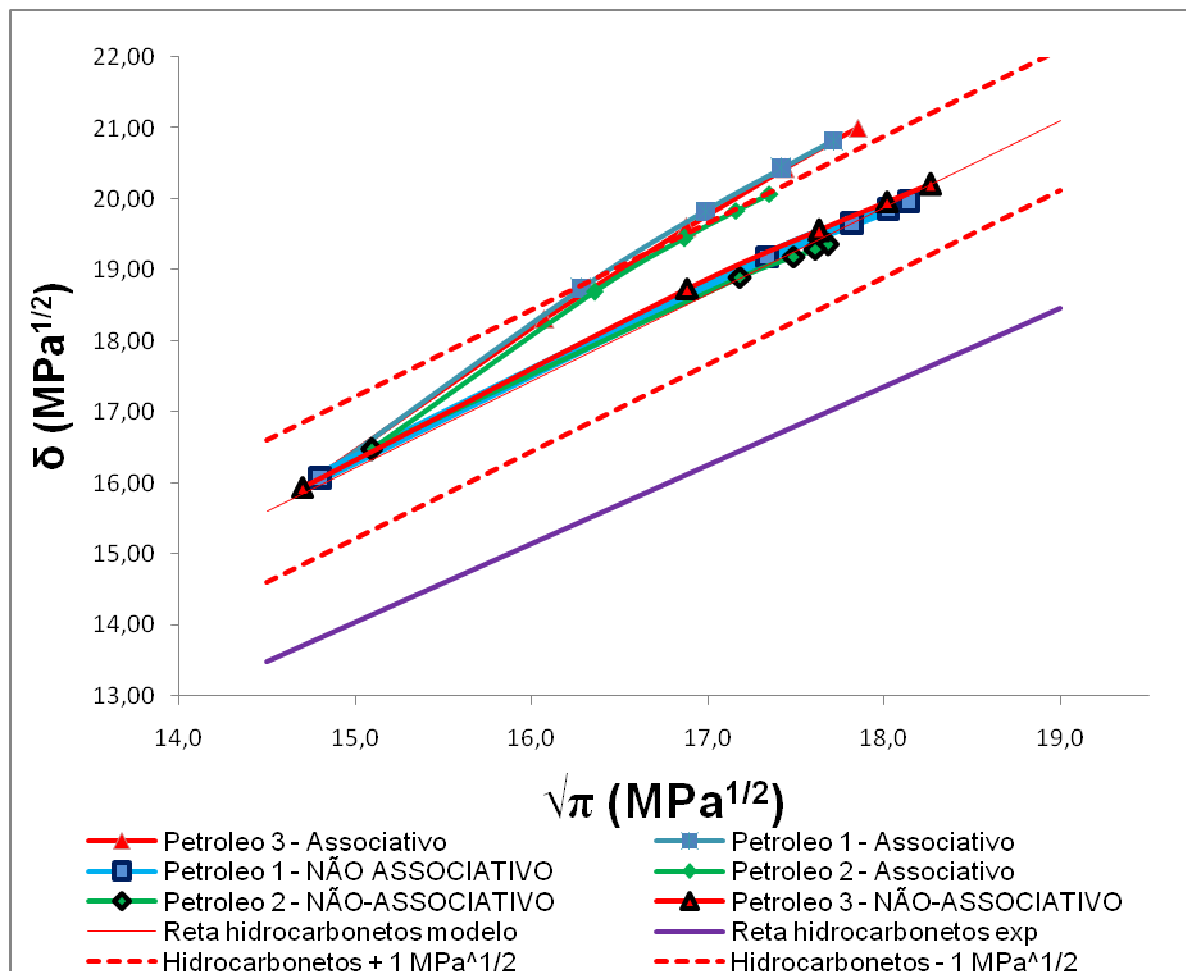
Figura 21 – Diluição de asfaltenos – Modelo PC-SAFT



Fonte: O autor, 2016; SANTOS, 2016.

A abordagem realizada utilizando a PC-SAFT COPOL com o termo associativo para a simulação das propriedades dos asfaltenos em diferentes composições em petróleos foi realizada de maneira semelhante à mostrada para a equação PC-SAFT. Neste caso, foram modelados os três petróleos descritos por Sedghi e Goual (2014) com a parametrização e com a abordagem utilizada no mesmo. Também foi utilizada a parametrização do artigo, de outro modo, considerando que as associações dos asfaltenos são o mecanismo de formação dos clusters. A Figura 22 mostra os resultados obtidos.

Figura 22 – Diluição de asfaltenos – Modelo PC-SAFT COPOL



Fonte: O autor, 2016; SANTOS, 2016.

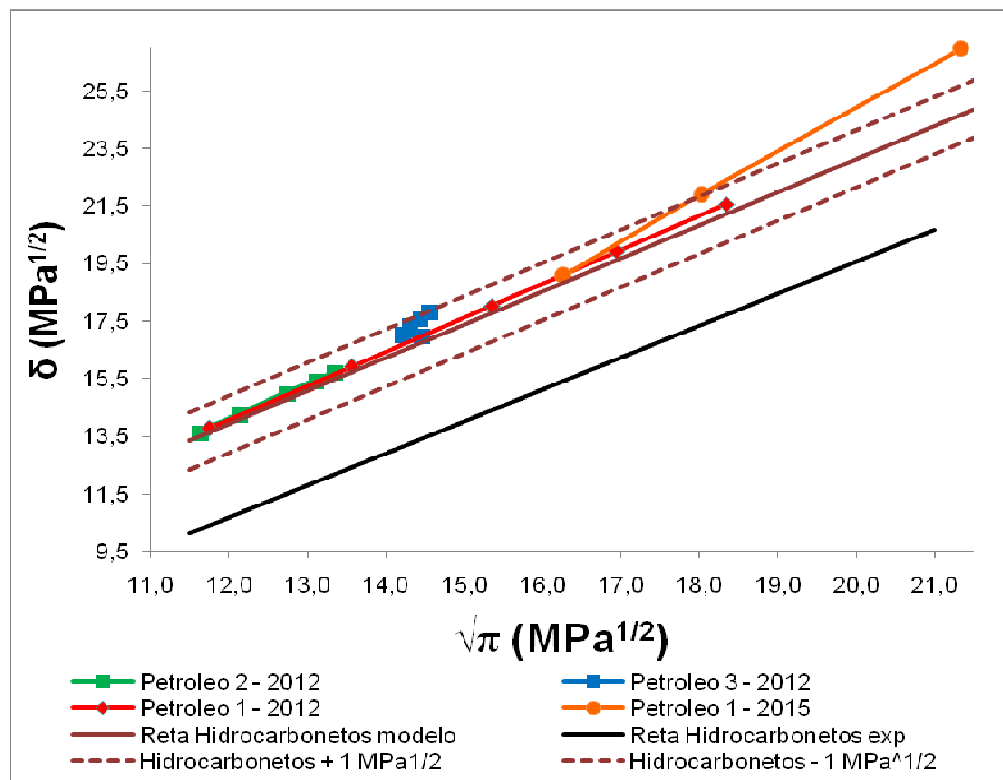
Utilizando a equação PC-SAFT COPOL com associação, observou-se que apesar de haver um distanciamento do parâmetro de solubilidade calculado para os asfaltenos em relação à equação da reta dos hidrocarbonetos leves calculados pelo modelo, este distanciamento não passou de  $1,3 \text{ MPa}^{1/2}$ , sendo que em todos os casos à medida que foi diluído o asfalteno, o distanciamento foi menor que  $1 \text{ MPa}^{1/2}$  para os casos com 25% de asfaltenos, que em situações mais críticas como o caso de óleos combustíveis, já seria uma situação atípica (muito rica em asfaltenos).

No caso dos cálculos usando a PC-SAFT COPOL sem associações a diferença entre os dados de parâmetro de solubilidade calculados pela reta dos hidrocarbonetos leves modelados e os dados calculados pelo modelo para os asfaltenos foi de no máximo  $0,2 \text{ MPa}^{1/2}$ , permitindo uma extrapolação razoável utilizando hidrocarbonetos leves.

### 3.4.2 Modelo CPA

Ao ser utilizada a equação de estado CPA, como resultado foi observado que, somente um óleo distanciou-se de maneira mais significativa da reta de predição formulada a partir de dados calculados de raiz quadrada de pressão interna e parâmetro de solubilidade de hidrocarbonetos leves, obtendo valores em torno de  $2,3 \text{ MPa}^{1/2}$ . Os demais petróleos obtiveram diferenças menores que  $1 \text{ MPa}^{1/2}$ . O estudo de diluição mostrou que a presença de 25% de asfaltenos não levaria a desvio entre o valor esperado e o predito do parâmetro de solubilidade acima de  $1 \text{ MPa}^{1/2}$ , indicando que mesmo para combustíveis ricos em asfaltenos, como óleo bunker, pode ser utilizada a extrapolação da relação para hidrocarbonetos leves entre raiz quadrada da pressão interna e parâmetro de solubilidade com desvios menores que  $1 \text{ MPa}^{1/2}$  que não comprometeriam a análise do comportamento de fases dos asfaltenos. As informações discutidas neste parágrafo encontram-se plotadas na Figura 23.

Figura 23 – Diluição de asfaltenos – Modelo CPA



Fonte: O autor, 2016; SANTOS, 2015.

## CONCLUSÕES

Os dados obtidos por meio desta dissertação demonstram que a correlação existente entre parâmetro de solubilidade e pressão interna que envolve compostos que não se associam pode ser aplicada a misturas contendo asfaltenos. Apesar destes últimos serem formados por compostos que se associam, pode-se notar mediante três abordagens diferentes que estas associações não influenciam significativamente, para asfaltenos, na quase equivalência entre parâmetro de solubilidade e raiz quadrada de pressão interna, ratificando a validade da abordagem que utiliza o primeiro para prever compatibilidade de petróleo e que mostra total aderência às previsões de equações de estado modernas como a PC-SAFT.

O grau de associação dos compostos que se associam, isoladamente, não é capaz de prever adequadamente, os desvios na relação entre parâmetro de solubilidade e pressão interna destas substâncias, sendo necessário relacioná-lo com os demais efeitos físicos presentes nestes compostos para se conseguir uma boa correlação entre  $\delta$  e  $\pi$ . Demonstrou-se que por meio de uma análise simples dos parâmetros de entrada das equações de estado PC-SAFT e CPA pode-se inferir o nível de desvio apresentado pelos compostos associativos na relação entre estas propriedades coesivas.

Pode-se perceber que apesar das equações preverem um desvio significativo na pressão interna, estas equações continuam mantendo o perfil de correlação entre as propriedades parâmetro de solubilidade e raiz quadrada de pressão interna tanto para compostos puros que não se associam quanto para compostos puros que se associam na maioria das parametrizações.

Para as poucas parametrizações nas quais os desvios foram mais altos entre parâmetro de solubilidade calculado pelo modelo e calculados pela relação linear com a raiz quadrada de pressão interna dos hidrocarbonetos leves, ainda assim mostrou-se que 25% de asfaltenos na mistura não leva a desvio no parâmetro de solubilidade calculado a partir da pressão interna que seja superior a  $1 \text{ MPa}^{1/2}$ , indicando que tal correlação pode ser utilizada para petróleo e até combustíveis ricos em asfaltenos, como óleo bunker.

## REFERÊNCIAS

ABDULAGATOV, I. M.; POLKHRONIDI, N. G.; BATYROVA, R. G. Internal pressure of liquids from the calorimetric measurements near the critical point. *Journal of Molecular Liquids*, v. 216, p. 862–873, 2016.

ALBOUDWAREJ, H. et al. Regular solution model for asphaltene precipitation from bitumens and solvents. *AIChE J.*, v. 49, p. 2948–2956, 2003.

ALHAMMADI, A. A.; VARGAS, F. M.; CHAPMAN, W. G. Comparison of Cubic-Plus-Association and Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Methods for Modeling Asphaltene Phase Behavior and Pressure –Volume– Temperature Properties. *Energy Fuels*, v. 29, p. 2864–2875, 2015.

AQUINO-OLIVOS, M. A. et al. Determination of the Asphaltene Precipitation Envelope and Bubble Point Pressure for a Mexican Crude Oil by Scanning Transitiometry. *Energy Fuels*, v. 27, p. 1212–1222, 2013.

ARTOLA, P. A. et al. Understanding the fluid phase behavior of crude oil: Asphaltene precipitation. *Fluid Phase Equilibria*, v. 306, p. 129–136, 2011.

ARYA, A.; SOLMS, N. V.; e KONTOGEORGIS, G. M.; Determination of asphaltene onset conditions using the cubic plus association equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 400, p. 8–19, 2015.

BAGLEY, E. B.; NELSON, T. P.; SCIGLIANO, Three-dimensional solubility parameters and their relationship to internal pressure measurements in polar and hydrogen bonding solvents. *J. Paint Technol.*, v. 43, p. 35-42, 1971.

BARTON, A. F. M. Solubility Parameters, *Chem. Rev.* v. 75, p. 731–753, 1975.

BEHBAHANI, T. J. et al. A modified scaling equation based on properties of bottom hole live oil for asphaltene precipitation estimation under pressure depletion and gas injection conditions, *Fluid Phase Equilibria*, v. 358, p. 212–219, 2013.

BUENROSTRO-GONZALEZ, E. et al. Asphaltene Precipitation in Crude Oils: Theory and Experiments. *AIChE J.*, v. 50, n. 10, p. 2552-2550, 2004.

BURKE N. E.; HOBBS R. E.; KASHOU S.F. Measurement and modeling of asphaltene precipitation. *JPT Trans AIME*, v. 289, 1440–1446, 1990

CHAPMAN, W. G. et al., New Reference Equation of State for Associating Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 29, p. 1709-1721, 1990.

CHUNG, F.; SARATHI, P.; JONES, R. Modeling of asphaltene and wax precipitation. NIPER-498, 47 p., 1991.

DIPPR – Design Institute for Physical Properties. Disponível em: <<http://www.aiche.org/dippr>>. Acesso em: 21 set. de 2015

FORTE, E.; TAYLOR, S. E. Thermodynamic modelling of asphaltene precipitation and related phenomena. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 217, p. 1–12, 2015.

GOHARSHADI, E. K.; NAZARI, F. Computation of internal pressure of liquids using a statistical mechanical equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, v.187–188, p. 425–43, 2001.

GONZALEZ, D. L. et al. Prediction of Asphaltene Instability under Gas Injection with the PC-SAFT Equation of State. *Energy & Fuels*, v. 19, p. 1230-1234, 2005.

GONZALEZ, D. L. et al. Modeling of Asphaltene Precipitation Due to Changes in Composition Using the Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State. *Energy & Fuels*, v. 21, p. 1231-1242, 2007.

GONZALEZ, D. L. et al. Modeling Study of CO<sub>2</sub>-Induced Asphaltene Precipitation. *Energy & Fuels*, v. 22, p. 757–762, 2008.,

GROSS, J.; SADOWSKI, G. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, p. 1244-1260, 2001.

GROSS, J. et al. Modeling Copolymer Systems Using the Perturbed Chain SAFT Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, p. 1266-1274, 2003.

HANSEN, C. M. 50 Years with solubility parameters—past and future. *Progress in Organic Coatings*, v. 51, p. 77–84, 2004.

HIRSCHBERG, A.; DEJONG, L. N. J.; SCHIPPER, B. A.; MEIJER, J.G. Influence of temperature and pressure on asphaltene flocculation. *Soc Petrol Eng J*, v. 24, p. 283–293, 1984.

HUANG, S. H.; RADOSZ, M. Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 29, p. 2284-2294, 1990.

KONTOGEORGIS, G. M. et al. Ten Years with the CPA (Cubic-Plus-Association) Equation of State. Part 1. Pure Compounds and Self-Associating Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 45, p. 4855-4868, 2006.

KONTOGEORGIS, G. M. et al. An Equation of State for Associating Fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 35, p. 4310-4318, 1996.

LEONTARITIS K. J.; MANSOORI G. A. Asphaltene flocculation during oil production and processing: a thermodynamic colloidal model. *SPE international symposium on oilfield chemistry*. Society of Petroleum Engineers, p. 149-158, 1987.

LI, Z.; FIROOZABADI, A. Cubic-Plus-Association Equation of State for Asphaltene Precipitation in Live Oils. *Energy Fuels*, v. 24, p. 2956–2963, 2010.

LI, Z.; FIROOZABADI, A. Modeling Asphaltene Precipitation by n-Alkanes from

Heavy Oils and Bitumens Using Cubic-Plus-Association Equation of State. *Energy Fuels*, v. 24, p. 1106–1113, 2010.

MULLINS O. C. et al. *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics*, New York, Springer Science+Business Media, 2007, 677 p.

MULLINS, O. C. The Modified Yen Model. *Energy Fuels*, v. 24, p. 2179–2207, 2010.

NIST – National Institute of Standards and Technology - Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/chemistry/>> Acesso em: 10 ago. de 2015

PANUGANTI, S. R. et al. PC-SAFT characterization of crude oils and modeling of asphaltene phase behavior. *Fuel*, v. 93, p. 658–669, 2012.

PANUGANTI, S. R. et al. SAFT model for upstream asphaltene applications. *Fluid Phase Equilibria*, v. 359, p. 2–16, 2013.

PESCHEL, F. C.; WENZEL, H. Equation of state predictions of phase equilibria at elevated pressures in mixtures containing methanol. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, v. 88, p. 807, 1984.

PRAUSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, E. G., AZEVEDO, E. G. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. 3rd ed. Ed. Prentice Hall, 1999, 864 p.

PUNNAPALA, S.; VARGAS F. M. Revisiting the PC-SAFT characterization procedure for an improved asphaltene precipitation prediction, *Fuel*, v. 108, p. 417–429, 2013.

SABETI, M. et al. Estimation of asphaltene precipitation and equilibrium properties of hydrocarbon fluid phases using the PC-SAFT equation of state. *Journal of Molecular Liquids*, v. 209, p. 447–460, 2015.

SANTOS, D. C. et al., 2015, Aracaju, *Parâmetro de solubilidade de petróleo modelados a partir da pressão interna utilizando dados de sistemas monofásicos*, Anais do VIII Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada.

SANTOS, D. C. et al. Asphaltene flocculation parameter in brazilian crude oils and solubility behavior in synthetic mixtures. *Energy and Fuels*, submetido, 2016.

SANTOS, D. C. Comunicação pessoal, 2016.

SEDGHI, M.; GOUAL, L. PC-SAFT modeling of asphaltene phase behavior in the presence of nonionic dispersants, *Fluid Phase Equilibria*, v. 369, p. 86–94, 2014.

SHIRANI, B.; NIKAZAR, M.; MOUSAVI-DEHGHANI, S. A. Prediction of asphaltene phase behavior in live oil with CPA equation of state, *Fuel*, v. 97, p. 89–96, 2012.

SJÖBLOM, J.; SIMON, S.; XU, Z. Model molecules mimicking asphaltenes. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 218, p. 1–16, 2015.

- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. (2007). *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, Editora LTC. 7<sup>a</sup> Ed., 2007, 640 p.
- TAN, S. P.; ADIDHARMA, H.; RADOSZ, M. Generalized Procedure for Estimating the Fractions of Nonbonded Associating Molecules and Their Derivatives in Thermodynamic Perturbation Theory. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 43, p. 203-208, 2004.
- TAVAKKOLI, M. et al. Precipitated Asphaltene Amount at High-Pressure and High-Temperature Conditions. *Energy Fuels*, v. 28, p. 1596–1610, 2014a.
- TAVAKKOLI, M. et al. Understanding the polydisperse behavior of asphaltenes during precipitation. *Fuel*, v. 117 p. 206–217, 2014b.
- TAVAKKOLI, M.; CHEN, A.; VARGAS F. M. Rethinking the modeling approach for asphaltene precipitation using the PC-SAFT Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*, v. 416, p. 120-129, 2016.
- TING, P. D.; HIRASAKI, G. J.; CHAPMAN, W. G.; Modeling of Asphaltene Phase Behavior with the SAFT Equation of State. *Petroleum Science and Technology*, v. 21, n<sup>os</sup>. 3 e 4, p. 647–661, 2003.
- VARGAS, F. M. et al. Development of a General Method for Modeling Asphaltene Stability. *Energy & Fuels*, v. 23, p. 1147–1154, 2009a.
- VARGAS, F. M. et al., Modeling Asphaltene Phase Behavior in Crude Oil Systems Using the Perturbed Chain Form of the Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT) Equation of State. *Energy & Fuels*, v. 23, p. 1140–1146, 2009b.
- VERDIER, S.; ANDERSEN, S. I. Internal pressure and solubility parameter as a function of pressure. *Fluid Phase Equilibria*, v. 231, p. 125–137, 2005.
- VICTOROV, A. I.; FIROOZABADI, A. Thermodynamic micellization model of asphaltene precipitation from petroleum fluids. *AIChE J.*, v. 42, p. 1753–64, 1996.
- WANG, J. X.; 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.
- WHITSON, C., H.; BRULÉ, M. R. *Phase Behavior*, Society of Petroleum Engineers Inc., C2000, v. 20, 233 p.
- WIEHE, I. A.; KENNEDY, R. J. The oil compatibility model and crude oil compatibility. *Energy Fuels*, v. 14, p. 56–59, 2000.
- WIEHE, I. A. Asphaltene Solubility and Fluid Compatibility. *Energy Fuels*, v. 26, p. 4004–4016, 2012.
- WILSAK R. A.; CAMPBELL S. W.; THODOS G. Vapor-liquid equilibrium measurements for the n-pentane-methanol system at 372.7, 397.7 and 422.6 K, *Fluid Phase Equilibria*, v. 33, p. 157-171, 1987.

WU J.; PRAUSNITZ J. M.; FIROOZABADI A. Molecular-Thermodynamic Framework for Asphaltene-Oil Equilibria. *AIChE J.*, v. 44, n. 5, p. 1188-1199, 1998.

WU J.; PRAUSNITZ J. M.; FIROOZABADI A. Molecular Thermodynamics of Asphaltene Precipitation in Reservoir Fluids. *AIChE J.*, v. 46, n. 1, p. 197-209, 2000.

YAKOUMIS I. V. et al. Vapor-liquid equilibria for alcohol/hydrocarbon systems using the CPA Equation of State, *Fluid Phase Equilibria*, v. 130, p. 31-47, 1997

ZHANG, X.; PEDROSA, N.; MOORWOOD, T. Modeling Asphaltene Phase Behavior: Comparison of Methods for Flow Assurance Studies. *Energy Fuels*, v. 26, p. 2611–2620, 2012.

ZÚÑIGA-HINOJOSA, M. A. et al. Modeling of asphaltene precipitation from n-alkane diluted heavy oils and bitumens using the PC-SAFT equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 376, p. 210–224, 2014.