

## Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências Instituto de Química

Mischelle Paiva dos Santos

Estudo da estabilidade de asfaltenos em função da temperatura e contribuição das interações entre asfaltenos via modelagem coloidal

Rio de Janeiro 2023 Mischelle Paiva dos Santos

Estudo da estabilidade de asfaltenos em função da temperatura e contribuição das interações entre asfaltenos via modelagem coloidal

> Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora, 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.

Orientadores: Prof. Dr. Eduardo de Almeida Rocha Lima Prof. Dr. Márcio Luís Lyra Paredes

> Rio de Janeiro 2023

### CATALOGAÇÃO NA FONTE UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

1						
S237	Santos, Mischelle Paiva dos.					
	Estudo da estabilidade de asfaltenos em função da temperatura e contribuição das interações entre asfaltenos via modelagem coloidal. – 2023. 180 f.					
	Orientador (s): Eduardo de Almeida Rocha Lima. Márcio Luís Lyra Paredes.					
	Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química.					
	<ol> <li>Engenharia química – Teses. 2. Asfaltenos – Teses. 3. Petróleo – Teses. I. Lima, Eduardo de Almeida Rocha. II. Paredes, Márcio Luís Lyra.</li> <li>III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.</li> </ol>					
	CDU 622.323					

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Kischelle Paiva dos Sontos Assinatura

22/03/2024 Data

### Mischelle Paiva dos Santos

### Estudo da estabilidade de asfaltenos em função da temperatura e contribuição das interações entre asfaltenos via modelagem coloidal

Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora, 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 01 de setembro de 2023.

Banca examinadora:

Edwardo R. de A. Lina

Dr. Eduardo de Almeida Rocha Lima (Orientador) Instituto de Química-UERJ Marshusby altredes

Dr. Márcio Luís Lyra Paredes (Orientador) Instituto de Química- UERJ

Onthi-

Dr. André Luiz Hemerly Costa Instituto de Ouímica-UERJ

Dr. Claudio Dariva Universidade Tiradentes

Dr. Marlus Pinheiro Rolemberg Universidade Federal de Alfenas

Dra. Rita de Cássia Pessanha Nunes

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Dr/Rodrigo Azevedo dos Reis Instituto de Química- UERJ

> Rio de Janeiro 2023

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à Deus, minha mãe e ao meu irmão, por todo apoio e incentivo!

### AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter guiado todos os meus passos durante essa trajetória.

A minha mãe, Sandra da Fonte Paiva, por todo apoio, incentivo e paciência ao longo desse árduo trabalho.

A meu irmão, Matheus Paiva dos Santos, por toda compreensão, palavras de força e apoio.

A minha cunhada, Amanda Alexandre, por todo apoio e auxílio.

Aos meus queridos orientadores, Prof. Dr. Eduardo Rocha de Almeida Lima e Prof. Dr. Márcio Luís Lyra Paredes por todos os ensinamentos e empenho ao longo de toda a orientação.

Ao professor, Dr. André Luiz Hemerly Costa por todo incentivo e apoio ao longo da minha caminhada na engenharia química.

Aos meus amigos, Ana Magalhaes, Danyelle Ribeiro, Camilla Vianna, Érica Mendez, Erika Gutiérrez, Giovanna Ronzé, Rafael Santos, Thaysse Leite, Vanessa da Silva, Aparecida Mauro, Igor Ramathur, Jehniffer Nobre e Mateus Moraes pelo apoio e incentivo de sempre.

Ao Felipe Pereira, uma pessoa muito especial e um grande incentivador ao longo dessa trajetória.

#### RESUMO

SANTOS, Mischelle Paiva dos. *Estudo da estabilidade de asfaltenos em função da temperatura e contribuição das interações entre asfaltenos via modelagem coloidal*. 2023. 179 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

Nesta tese foi realizado o estudo de estabilidade de asfaltenos em óleo cru, em função da temperatura, comparando diferentes técnicas de detecção do início da precipitação (onset), por meio da identificação e quantificação das partículas de asfalteno e de sua distribuição de tamanhos, impondo ciclos de variação de temperatura. Na análise de microscopia, foi possível obter fotos das lâminas, que posteriormente foram tratadas com o auxílio do software ImageJ. Em seguida, foi realizado o estudo experimental da evolução da distribuição dos asfaltenos em função temperatura, um ciclo de temperatura foi realizado, aquecimento seguido de resfriamento com retorno para a temperatura inicial. A comparação das diferentes técnicas de detecção do início da precipitação permitiu concluir que a microscopia óptica apresenta resultados mais confiáveis para o início desta deteccão, mas requer treinamento do analista para identificar o início da floculação, principalmente quando a amostra é óleo, devido à presença de outros componentes além dos asfaltenos. A análise do índice de refração pode ser usada em conjunto com a densidade para ajudar a inferir rapidamente a região onde começa a precipitação do asfalteno, mas essa análise deve ser feita com cuidado, pois o *onset* pode não ser identificado. O uso apenas do índice de refração não levou à identificação do onset. A análise por espectroscopia UV-Vis apresentou algumas limitações, portanto a sugestão para trabalhos futuros é o uso de espectroscopia de refletância difusa ou usar caminhos ópticos menores, ou ainda um possível uso de DLS (Dynamic light scattering) para identificar pequenos aglomerados que não foram detectados por microscopia óptica devido à limitação do tamanho de detecção. Os dados obtidos através da microscopia óptica foram tratados permitindo quantificar a distribuição de tamanhos de partículas, em função das condições do sistema. A análise estatística dos resultados da microscopia óptica permitiu uma análise detalhada do fenômeno. Ao comparar os volumes dos precipitados antes e depois do resfriamento, é possível observar que o volume das partículas menores não varia significativamente em cada classe, mas o volume das partículas maiores continua aumentando mesmo com o resfriamento, mostrando que o fenômeno é irreversível. Outra contribuição é a modelagem das forças de interação, que foi realizada através da análise teórica com base na teoria de Hamaker e na teoria repulsiva De Gennes. Quando os parâmetros do termo atrativo e do termo repulsivo do modelo foram mantidos constantes, verificou-se maior estabilidade com o aumento da temperatura, diferente do que foi encontrado experimentalmente. Por outro lado, observou-se que a redução do parâmetro relacionado ao comprimento das cadeias alquílicas pode explicar o comportamento macroscópico experimental do Shale oil estudado e alguns comportamentos diferentes relatados na literatura, como aumento do volume de floculado com o aumento da temperatura. Esta redução de tamanho do comprimento das cadeias alquila pode ser atribuída a um efeito de dessolvatação. Assim, a parametrização adequada do modelo pode mimetizar o comportamento do efeito da temperatura. Além disso, o uso adequado desta teoria parece ser uma forma promissora de representar interações microscópicas em sistemas asfaltenos, incluindo resultados anteriores da literatura.

Palavras-chave: precipitação de asfaltenos; efeito da temperatura; óleo cru.

#### ABSTRACT

SANTOS, Mischelle Paiva dos. *Study of the stability of asphaltenes as a function of temperature and contribution of interactions between asphaltenes via colloidal modeling*. 2023. 179 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

In this thesis, a study of the stability of asphaltenes in crude oil was carried out, as a function of temperature, comparing different techniques for detecting the onset of precipitation (onset), through the identification and quantification of asphaltene particles and their size distribution, imposing temperature variation cycles. In the microscopy analysis, it was possible to obtain photos of the slides, which were later treated with the help of ImageJ software. Next, an experimental study of the evolution of the distribution of asphaltenes as a function of temperature was carried out, a temperature cycle was carried out, heating followed by cooling with a return to the initial temperature. The comparison of different techniques for detecting the beginning of precipitation allowed us to conclude that optical microscopy presents more reliable results for the beginning of this detection but requires analyst training to identify the beginning of flocculation, especially when the sample is oil, due to the presence of components other than asphaltenes. Refractive index analysis can be used in conjunction with density to help quickly infer the region where asphaltene precipitation begins, but this analysis must be done with caution as the onset may not be identified. Using only the refractive index did not lead to the identification of the onset. The analysis by UV-Vis spectroscopy presented some limitations, therefore the suggestion for future work is the use of diffuse reflectance spectroscopy or using smaller optical paths, or even a possible use of DLS (Dynamic light scattering) to identify small clusters that were not detected by optical microscopy due to limitation of detection size. The data obtained through optical microscopy were processed allowing the particle size distribution to be quantified, depending on the system conditions. Statistical analysis of optical microscopy results allowed a detailed analysis of the phenomenon. When comparing the volumes of precipitates before and after cooling, it is possible to observe that the volume of smaller particles does not vary significantly in each class, but the volume of larger particles continues to increase even with cooling, showing that the phenomenon is irreversible. Another contribution is the modeling of interaction forces, which was carried out through theoretical analysis based on Hamaker theory and De Gennes repulsive theory. When the parameters of the attractive term and repulsive term of the model were kept constant, there was greater stability with increasing temperature, different from what was found experimentally. On the other hand, it was observed that the reduction of the parameter related to the length of the alkyl chains can explain the experimental macroscopic behavior of the Shale oil studied and some different behaviors reported in the literature, such as an increase in the flocculate volume with increasing temperature. This size reduction in the length of the alkyl chains can be attributed to a desolvation effect. Thus, adequate parameterization of the model can mimic the behavior of the temperature effect. Furthermore, proper use of this theory appears to be a promising way to represent microscopic interactions in asphaltene systems, including previous results from the literature.

Keywords: asphaltene precipitation; temperature effect; crude oil.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1–Esquema de fracionamento SARA de uma amostra de petróleo23
Figura 2–Conformações do $\pi$ -stacking em moléculas de asfaltenos25
Figura 3- Representação da estrutura proposta para os asfaltenos27
Figura 4– Principais modos de interações de asfaltenos27
Figura 5- Distribuição do tamanho de partículas do óleo cru do Norte do Alaska (N2)29
Figura 6– Fracionamento de um petróleo pesado
Figura 7– Precipitado de asfalteno
Figura 8- Esquema experimental e resultado da precipitação de asfaltenos observado por
microscópio óptico35
Figura 9- Micrografias para a detecção da precipitação de asfaltenos em função do tempo em
34% em volume de heptano em 20°C e 50°C40
Figura 10- Micrografias mostrando a evolução das partículas durante o experimento de ciclo
de temperatura para amostra com 34% em volume de
heptano41
Figura 11– Amostras de asfaltenos
Figura 12- Fotografia representativa da mistura sintética em microscópio com pequenos
agregados, após metodologia de ressolubilização sugerida por Santos et al. (2017),
obtidas à temperatura ambiente (escala na foto)66
Figura 13- Fotografia representativa da mistura sintética em microscópio, com pequenos
agregados, após metodologia de ressolubilização com homogeneização por 24h em
placa de agitação seguida por 2h em banho ultrassônico, à temperatura ambiente
(escala na foto)
Figura 14- Fotografia da célula encamisada e os asfaltenos aderido à parede da
célula
Figura 15-Fotografia representativa da amostra em microscópio após 5 h de homogeneização
em banho ultrassônico à 40 °C da amostra Asf 1 (escala na
foto)
Figura 16-Fotografia representativa da amostra em microscópio após 5h de homogeneização
em banho ultrassônico à 60°C da amostra Asf 1. (escala na
foto) 69

Figura 17- Fotografia representativa da mistura sintética observada em microscópio óptico no
início da floculação da amostra de asfalteno 1 (Asf 1). (escala na
foto)70
Figura 18-Fotografia representativa da mistura sintética observada em microscópio óptico no
início da floculação da amostra de asfalteno 2 (Asf 2). (escala na
foto)70
Figura 19-Micrografias de amostra de óleo em temperatura ambiente (a) no início da floculação
(oh =0,78); (b) com luz polarizada. As escalas são exibidas em cada
imagem73
Figura 20– Análise do índice de refração da amostra de Asfalteno 1 (Asf1)75
Figura 21– Análise do índice de refração da amostra de Asfalteno 2 (Asf 2)76
Figura 22– Análise do índice de refração da amostra de óleo
Figura 23– Resultados da análise do início da precipitação através da análise UV-vis80
Figura 24– Fotografia representativa da amostra de PET2 à temperatura ambiente após agitação
manual durante um minuto (escala na foto)83
Figura 25– Fotografia representativa da amostra de PET2 à temperatura ambiente sem agitação
manual, apenas com luz polarizada (escala na foto)84
Figura 26– Fotografia representativa da amostra de PET2 à temperatura ambiente sem agitação
manual e sem utilizar o polarizador (escala na foto)84
Figura 27– Fotografia representativa da amostra de PET2 à temperatura ambiente após 24 h de
agitação magnética (escala na foto)- Estudo 185
Figura 28– Histograma de Diâmetro Equivalente obtido para os estudos 0, 2 e 3. O estudo 1
não foi mostrado no histograma, pois não apresentou partículas características de
asfaltenos. Primeiras classes destacadas para melhor visualização. Os intervalos de
confiança foram calculados para nível de confiança de
95%
Figura 29- Distribuição do tamanho das partículas obtidas pelo Zetasizer para a amostra
PET2
Figura 30- Força total como uma função da distância de separação da partícula superfície-
superfície para os sistemas estudados92
Figura 31- Força total como uma função da distância de separação da partícula superfície-
superfície para os sistemas estudados em função da temperatura 93

Figura 32- Força total como uma função da distância de separação da partícula superfície-
superfície em função da temperatura do Sistema com a variação de
L096
Figura 33- Energia total como uma função da distância de separação da partícula como uma
função da temperatura com os parâmetros índice de refração e constante dielétrica
em função da temperatura99
Figura 34-Energia total como uma função da distância de separação das partículas superfície-
superfície como uma função da temperatura do sistema- Subfração
Y3100
Figura 35- Fluxograma do cálculo do parâmetro de solubilidade crítico no início da
floculação136
Figura 36– Fluxograma do cálculo da nova razão de fugacidade137
Figura 37- Fluxograma da estrutura da resolução do modelo de Flory-Huggins associado às
contribuições de Hansen
Figura 38– Gráfico δ <sub>floc</sub> em função da fração mássica de asfaltenos139
Figura 39– Gráfico $\phi_h$ em função da fração mássica de asfaltenos139
Figura 40– Curvas $\ln(\frac{f_a^p}{f_a^\circ})$ em função de r para diferentes solventes
Figura 41- Regiões de confiança para as contribuições de Hansen do asfalteno obtidas a partir
de uma mistura de cinco solventes (XL, EB, MNP, TP e CH). A região vermelha
foi obtida através da incerteza padrão combinada, a verde pelo dobro desta incerteza
e a azul, o triplo142
Figura 42– Histograma de menor tamanho de partícula obtido para os estudos 0, 2 e 3. O estudo
1 não foi apresentado no histograma, pois não apresentou partículas características
de asfaltenos. As primeiras classes foram incluídas para melhor visualização dos
resultados. Os intervalos de confiança foram plotados para um nível de confiança
de 95%175
Figura 43– Histograma de maior tamanho de partícula obtido para os estudos 0, 2 e 3. O estudo
1 não foi mostrado no histograma, pois não apresentou partículas características de
asfaltenos. As primeiras classes foram incluídas para melhor visualização dos
resultados. Os intervalos de confiança foram plotados para um nível de confiança
de 95%
Figura 44- Gráfico do Volume de partículas considerando partículas esféricas em função do
diâmetro equivalente das partículas obtido para os estudos 0, 2 e 3. O estudo 1 não

foi	apresentado	no	gráfico,	pois	não	apresentou	partículas	características	de
asf	asfaltenos. Os intervalos de confiança foram plotados para um nível de confiança								
de	95%							1	178

### LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Descrição da amostra de petróleo- PET 153
Tabela 2– Descrição da amostra utilizada na extração54
Tabela 3– Reagentes utilizados
Tabela 4– Faixa dos parâmetros repulsivos utilizados na literatura63
Tabela 5- Descrição dos parâmetros adotados para calcular a força de interação
total
Tabela 6– Codificação das subfrações64
Tabela 7– Fatores utilizados para os parâmetros repulsivos64
Tabela 8-Resultados de fração volumétrica de heptano e parâmetro de solubilidade crítico das
amostras Asf 1 e Asf 2 obtidos pela titulação nos Testes 1 e 2 para
ressolubilização71
Tabela 9- Resultados da fração volumétrica de heptano e parâmetro de solubilidade crítico da
amostra Asf 1 comparando duas formas de homogeneização após adição de
floculante72
Tabela 10– Análise estatística dos volumes90
Tabela 11– Fatores utilizados para os parâmetros repulsivos92
Tabela 12- Fatores usados para os parâmetros repulsivos com a variação da temperatura para
descrever o comportamento do Shale oil e das subfrações
Y1/Y2
Tabela 13– Parâmetros otimizados e seus limites de busca

### LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AFM Atomic Force Microscope (microscopia de força atômica);
- Asf 1 Primeira fração de asfalteno;
- Asf 2 Segunda fração de asfaltenos;
- ASTM American Society for Testing and Materials;
- ATR Attenuated Total Reflectance -Reflectância Total Atenuada;
- C3I Asfaltenos insolúvel em propano;
- C5I Insolúvel em n-heptano;
- C6I Insolúvel em n-hexano;
- C7I Insolúvel em n-pentano;

CENPES - Petrobras Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello;

- CHNS Análise elementar;
- DLA Agregação limitada pela difusão
- DLS Dynamic light scattering;
- DLVO Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek;
- DRX Difração de raios X;
- FTIR Fourier Transform Infrared (Infravermelho por Transformada de Fourier);
- GPC Cromatografia de permeação em gel;
- IF Início da floculação do asfalteno;
- IP Institute of Petroleum of London;
- IR Índice de refração;
- iSAFT Inhomogeneous statistical associating fluid theory;
- LCST Lower Critical Solution Temperature;
- LJ Lennard-Jones;
- n-C5 n- pentano;
- n-C7 n-heptano;
- n-C8 n- octano;
- PET 1 Petróleo 1;
- PET 2 Petróleo 2;
- RICO Oxidação catalisada por íon rutênio;
- RLA Agregação limitada pela reação;
- RMN-13C Ressonância magnética nuclear de carbono;
- RMN-1H Ressonância magnética nuclear de hidrogênio;

- SANS Espalhamento de nêutrons;
- SARA S- Saturados, A- Aromáticos, R- Resinas e A- Asfaltenos;
- SAXS Raios X de baixo ângulo;
- SEC Cromatografia de exclusão por tamanho;
- UV-Vis Espectrofotometria Ultravioleta Visível;
- VPO Osmometria de pressão de vapor.

# SUMÁRIO

INTROD	UÇÃO	16	
1	OBJETIVOS	20	
1.1	Objetivos específicos	20	
Estrutura	Estrutura da Tese		
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22	
2.1.	Petróleo	20	
2.2.	Asfaltenos	23	
2.2.1.	Definição e características	23	
2.2.2.	Caracterização dos asfaltenos	27	
2.2.2.1	Tamanho de partículas	27	
2.2.3.	Extração e obtenção de asfaltenos	30	
2.2.4.	Reversibilidade do Fenômeno de Agregação e Precipitação de		
Asfalteno	<u>s</u>	32	
2.2.5.	Detecção do início da precipitação de Asfaltenos	33	
2.2.6.	Efeito da temperatura na precipitação de asfaltenos	38	
2.3.	Parâmetro de solubilidade	41	
2.3.1.	Teoria de Solução Regular e o Parâmetro de Solubilidade de		
<u>Hildebran</u>	<u>d</u>	41	
2.3.2.	Parâmetro de Solubilidade de Petróleos Brasileiros	45	
2.4.	Forças de interação entre as partículas de asfaltenos	47	
2.4.1.	Força de interação atrativa	49	
2.4.2.	Força de interação repulsiva	50	
2.5. Consi	derações gerais da Revisão Bibliográfica	51	
3 MET	ODOLOGIA	53	
3.1. Artig	o 1	53	
3.1.1.	Materiais utilizados	53	
3.1.2.	Metodologia experimental	55	
3.1.2.1.	Mistura sintética	55	
3.1.2.2.	Petróleo	57	
3.1.3.	Processamento de dados	58	

3.2. Artigo	) 2	60				
3.2.1.	Materiais utilizados					
3.2.2.	Metodologia Experimental					
3.2.3.	Captura da imagem e Análise Estatística	61				
3.2.4.	Avaliação dos parâmetros das forças de interação entre as partículas de					
asfalteno		62				
4 RESU	LTADOS	65				
4.1. Artigo	) 1	65				
4.1.1.	Microscopia óptica	65				
4.1.2.	Índice de Refração e Densidade	73				
4.1.3.	Espectroscopia UV-Vis	79				
4.1.4.	Conclusões parciais	81				
4.2. Obten	ção do Parâmetro de Solubilidade dos asfaltenos a partir da					
Modelage	m de Flory-Huggins	82				
4.3. Artigo	2	82				
4.3.1.	Distribuição do tamanho de partículas e efeito da temperatura					
4.3.2.	Modelagem dos parâmetros das forças de interação entre as partículas					
de asfalten	<u>ю</u>	91				
4.3.3.	Conclusões parciais	100				
CONCLU	SÃO	102				
Proposição	de Trabalhos Futuros	104				
REFERÊ	NCIAS	105				
Apêndice	A - Manuscrito do artigo científico 1 oriundo desta tese de					
doutorado.		116				
Apêndice	<b>B</b> - Estimação do Parâmetro de Solubilidade dos					
Asfaltenos		135				
Apêndice	C - Manuscrito do artigo científico 2 oriundos desta tese de					
doutorado.		143				
Apêndice	D - Histograma do maior e menor tamanho das partículas e análise					
estatística	do volume das partículas	175				

### INTRODUÇÃO

O consumo de combustíveis fósseis apresentou um aumento de aproximadamente 51% no período de 1995-2015, e segundo Dincer (2018), é previsto que o consumo aumentará cerca de 18% entre 2015-2035. De acordo com Mohammed *et al.* (2021), o fornecimento ininterrupto de petróleo bruto é grande impulsionador para a manutenção da economia. Desta forma a indústria de petróleo apresenta constante evolução em seus processos, mas alguns problemas ainda são persistentes como a precipitação e deposição de frações orgânicas pesadas, como os asfaltenos e as parafinas. Os asfaltenos são moléculas ou estruturas complexas presentes no petróleo, que podem ser definidas em termos de solubilidade, como a fração insolúvel em n-alcanos e solúvel em solventes aromáticos. A estrutura é formada por anéis poliaromáticos e pode ser caracterizada por possuir maiores viscosidades, maiores concentrações de heteroátomos e maior teor de metais do que outras frações do petróleo (Werner *et al.*, 1998; Spiecker *et al.*, 2003; Akmaz *et al.*, 2011; Civan, 2015; Mohammed *et al.*, 2021).

A exploração de reservas de petróleo que apresentam problemas de deposição de asfaltenos estimula o interesse e o estudo da estabilidade do asfalteno. Devido à grande tendência à associação, essa fração é responsável pela formação de depósito. Mesmo estando em baixas concentrações, podem se agregar e precipitar, ocasionando inúmeros problemas para a indústria do petróleo (Goual & Firoozabadi, 2002; Silva *et al.*, 2010). Os custos referentes à prevenção e remediação desses problemas é bem elevado. Em uma planta de refino, por exemplo, a floculação e precipitação destas moléculas podem ocasionar perda na produção associada à necessidade de paradas para a limpeza da unidade, maior gasto de energia devido à formação de depósitos em trocadores de calor ou coque nos tubos do forno etc., que têm alto custo de eliminação (Mohammed *et al.*, 2021).

Um petróleo pode ser considerado estável quando reúne características físicas e químicas que mantêm suas frações em suspensão ou solubilizadas. De uma maneira geral, o teor de asfaltenos não está diretamente relacionado com a estabilidade de um petróleo (Ashoori *et al.*, 2017), pois o teor de resinas que o petróleo possui pode estar diretamente relacionado com os efeitos coloidais, que tendem a estabilizar as moléculas de asfaltenos, influenciando na estabilidade do petróleo.

A literatura apresenta duas abordagens sobre o estado físico dos agregados de asfaltenos, uma delas defende a existência de uma suspensão coloidal (Espinat *et al.*, 1998; Barré *et al.*, 2009; Goual *et al.*, 2011; Mullins *et al.*, 2012), em que os asfaltenos apresentam-se rodeados por moléculas de estruturas anfifilicas (resinas). Já a outra linha, termodinâmica, considera que as moléculas de asfaltenos estão dispersas, formando uma solução verdadeira (Goual *et al.,* 2011; Mullins *et al.,* 2012), e as duas convergem para a hipótese de solução verdadeira em soluções de concentrações muito baixas (< 10<sup>-4</sup> em fração mássica).

Utilizando a abordagem termodinâmica, é possível estabelecer um critério de estabilidade do petróleo, a partir do conceito do parâmetro de solubilidade ( $\delta$ ), uma propriedade que foi definida com êxito primeiramente por Hildebrand (1929), relacionando este parâmetro com a entalpia de vaporização do componente e seu volume molar. O critério de estabilidade pode ser obtido ao garantir que a diferenca entre o parâmetro de solubilidade de Hildebrand dos asfaltenos e do petróleo desasfaltenado não ultrapasse um valor crítico, a partir do qual formase uma nova fase rica em asfalteno. O maior desafio que essa abordagem apresenta é a dificuldade associada à obtenção do parâmetro de solubilidade do óleo e do asfalteno, uma vez que ambos apresentam polidispersão de tamanho e tipo de hidrocarboneto. No caso dos asfaltenos, a literatura vem apresentando valores entre 18 e 24 (MPa)<sup>1/2</sup> para esse parâmetro (Carbognani; Rogel, 2002). Alguns trabalhos como os de Santos et al. (2017); Mazzeo et al. (2018), Li et al., (2022) e Santos (2023) utilizam a modelagem de equilíbrio líquido-líquido com o objetivo de calcular o parâmetro de solubilidade crítico de precipitação de asfaltenos em misturas sintéticas. Existe uma importante limitação experimental associada à obtenção direta do parâmetro de solubilidade do petróleo utilizando a teoria de Hildebrand, uma vez que as frações pesadas do óleo são ricas em asfaltenos e estes não vaporizam, sendo necessária a utilização de outras abordagens que não requeiram dados de entalpia de vaporização, como correlação com outras propriedades físicas mensuráveis do petróleo; correlação com funções termodinâmicas; e utilização de equações de estado.

A determinação do início da precipitação dos asfaltenos é muito importante para a obtenção do parâmetro de solubilidade crítico. A literatura apresenta diversas técnicas para detecção do primeiro floco de asfalteno em óleos mortos como método gravimétrico, método da medição da viscosidade, método da microscopia óptica, método do índice de refração, método da medição da tensão interfacial, método de transferência de calor, método da medida de densidade, método elétrico, método da ressonância acústica, método da dispersão de luz (Favero *et al.*,2017) e método da espectroscopia UV-Vis (Mansur, *et al.*, 2009). Todos os métodos apresentam vantagens e desvantagens, sendo importante destacar o limite de detecção como um parâmetro importante na escolha do método. O presente trabalho avaliou três técnicas com o objetivo de detectar o *onset*. Foram elas: o método da microscopia óptica, o método do índice de refração e o método da espectroscopia UV-Vis.

Outro estudo interessante é a distribuição dos tamanhos de partículas, que pode ser realizada através da técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS -*Dynamic light scattering*) com ângulo de detecção de 173° onde o raio incidente não passa na amostra inteira (Mansur, Melo, Lucas, 2012). A técnica da microscopia óptica também pode ser utilizada para esse estudo, sendo o número de fotos e o número de partículas por foto um parâmetro a ser estudado. De acordo com Duran *et al.* (2019) pelo menos dezesseis imagens por amostra, com pelo menos quinze medições de tamanho de partícula cada são suficientes para obter uma distribuição com bons resultados. Já Hung, Castillo e Reyes (2005) afirma que pelo menos vinte imagens são necessárias, totalizando mais de 200 imagens armazenadas para um estudo do tamanho de partículas de asfaltenos, tanto na distribuição do tamanho de partícula quanto para o cálculo do volume de precipitado. Outro parâmetro importante refere-se ao fenômeno de agitação associado à redução do tamanho da partícula. Delgado-linares *et al.* (2018) observaram a redução do tamanho das partículas precipitados à medida que a energia de agitação aumenta.

Um parâmetro importante na floculação e precipitação dos asfaltenos é o efeito da temperatura, uma vez que a literatura ainda apresenta visões divergentes associadas a esse parâmetro, a depender do tipo de óleo e do tipo de asfalteno analisados. Segundo Lambourn e Durrieu (1983), para os três petróleos avaliados, localizados na Argélia, Iraque e Arábia Saudita, os asfaltenos apresentam-se estáveis na faixa de temperatura de 100-140°C. Dois dos petróleos analisados, Argélia e Iraque, podem reprecipitar quando a temperatura é superior a 200 °C. Já Winans e Hunt (1999) avaliaram asfaltenos extraídos de um petróleo Maya, solubilizados em 1-metilnaftaleno com fração mássica de 5%, na faixa de temperatura de 20-400 °C, e mostraram a redução do tamanho dos agregados de asfaltenos extraídos na faixa de temperatura de -2 °C até 80 °C, utilizando n-heptano como floculante, observando o aumento da solubilidade com o aumento da temperatura. Mesmos resultados foram obtidos por Hu e Guo (2001), que estudaram asfaltenos utilizando como floculantes alcanos (n-C5 até n-C12) na faixa de temperatura de 20-65 °C e concluíram que o aumento da temperatura favorece o aumento da solubilidade dos asfaltenos.

O fenômeno de agregação com posterior precipitação de asfaltenos envolve muitas variáveis, sendo a reversibilidade uma variável ainda discutida na literatura. Alguns autores como Peramanu *et al.* (2001) e Hammami (2000) sugerem que a precipitação é geralmente reversível, já Rogel *et al.* (2003) e Rad *et al.* (2013) apontam irreversibilidade do fenômeno.

Este tema ainda não está claro na literatura, sendo interessante um estudo aprofundado desse assunto.

Outro tema importante na discussão acerca da precipitação de asfaltenos são as interações moleculares que estão presentes na formação de agregados. A interação atrativa dominante é a força de van der Waals, já a força repulsiva dominante seria a força estérica, sendo esses dois tipos de forças competitivas responsáveis por controlar o comportamento dos asfaltenos (Yang *et al.*, 2016). Segundo Carauta *et al.* (2005) as forças relacionadas às interações entre moléculas de asfaltenos, resinas e demais constituintes são: van der Waals, interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio e interações de transferência de carga. Leon *et al.* (2000) sugerem que, além das mesmas forças citadas por Carauta *et al.* (2005), atrações polares e ligações  $\pi$ - $\pi$  são responsáveis pela agregação e precipitação dos asfaltenos.

O presente trabalho traz uma sumarização do que está presente na literatura, agrega informações sobre o efeito da temperatura na estabilidade de asfaltenos, contribui com estudo sobre a irreversibilidade da precipitação no ciclo térmico, reportando o volume de precipitado e prevê mudanças de estabilidade em função da temperatura, obtendo uma forma promissora de representar interações microscópicas em sistemas de asfaltenos, através da utilização da modelagem de forma adequada. Adicionalmente, compara três diferentes técnicas de detecção do início da precipitação do asfalteno indicando a técnica mais adequada para essa análise e chamando atenção para a importância de um tratamento estatístico adequado dos dados obtidos.

### **1 OBJETIVOS**

O presente trabalho tem como objetivo estudar a estabilidade de asfaltenos em função da temperatura, avaliar o volume de precipitado, possibilitando inferir sobre a irreversibilidade no ciclo térmico, comparar diferentes técnicas de início de precipitação de asfaltenos e prever a partir da modelagem as interações microscópicas em sistemas de asfaltenos.

### 1.1 Objetivos específicos

- Verificar o parâmetro de solubilidade crítico no início da floculação tanto em misturas sintéticas como em petróleo.
- Comparar as diferentes técnicas de detecção de limiar de precipitação de asfaltenos.
- Observar o efeito da temperatura e agitação magnética na estabilização/desestabilização de um *Shale oil* instável.
- Interpretar estatisticamente os dados obtidos em relação ao tamanho das partículas e ao volume de precipitado.
- Descrever, através de uma análise teórica, o efeito coloidal na estabilidade de asfaltenos, em função da temperatura.

### Estrutura da Tese

Este trabalho está organizado em 4 capítulos, sendo dividido da seguinte forma: no Capítulo 1 são apresentados os objetivos, no Capítulo 2 tem-se a revisão bibliográfica, o Capítulo 3 apresenta a metodologia, já o Capítulo 4 discute os resultados. Por fim, segue-se a conclusão do trabalho e as proposições de trabalhos futuros. Esse trabalho originou dois artigos, que são apresentados nos Apêndices. O artigo 1 apresenta uma comparação entre três técnicas de determinação do início da precipitação de asfaltenos e será submetido em breve (Apêndice A). Já o artigo 2 aborda a reversibilidade, o efeito da temperatura na

### 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Petróleo

O petróleo é definido segundo a *American Society for Testing and Materials*, ASTM, através da norma D4175-09a (2010), como:

"Uma mistura de ocorrência natural, composta predominantemente por hidrocarbonetos e compostos orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados e outros elementos."

As características do petróleo variam amplamente de acordo com o campo produtor, podendo ter petróleos muito fluidos e claros, com grandes quantidades de destilados leves, até petróleos muito viscosos e escuros com grandes quantidades de frações pesadas (Farah, 2013).

Para a caracterização de óleos brutos, um dos métodos mais empregados é o método de fracionamento por classes SARA, que é um método clássico de separação no qual o petróleo bruto é separado em quatro frações: Saturados (S), Aromáticos (A), Resinas (R) e Asfaltenos (A), de acordo com a diferença de solubilidade e polaridade. A primeira etapa consiste na precipitação dos asfaltenos utilizando um solvente orgânico apolar. O filtrado obtido é conhecido como malteno, sendo separado por cromatografia em coluna aberta por percolação com solventes orgânicos (Figura 1). Propriedades como viscosidade, densidade e cor variam de acordo com a quantidade de componentes SARA (Aske, Kallevik e Sjoblom, 2001; Francisco *et al.*, 2023). A Figura 1 apresenta o esquema de fracionamento SARA.

A seguir essas frações serão brevemente apresentadas:

I. Saturados

Essa fração é composta por moléculas saturadas, ou seja, só apresentam ligações  $\sigma$  (sigma) entre carbonos e são altamente apolares, englobam os hidrocarbonetos conhecidos como parafinas e naftênicos.

II. Aromáticos

Consistem em compostos que possuem ao menos um anel aromático, como benzeno, ou mais anéis aromáticos como o naftaleno substituído (diaromático) e fenantreno substituído (triaromático), que podem estar ligados a cadeias laterais parafínicas.



### Figura 1- Esquema de fracionamento SARA de uma amostra de petróleo

Fonte: Adaptado de Akbarzadeh et al., 2007.

### III Resinas

A resina é a fração mais polar presente no óleo desasfaltado. Essa fração é fortemente adsorvida na superfície de materiais polares, tais como silicato de alumina, alumina, sílica ou sílica modificada, sendo dessorvidas com uso de piridina, clorofórmio ou tolueno e metanol (Aske, Kallevik e Sjoblom, 2001; Goual e firoozabadi, 2002). Em relação à estrutura, as resinas são componentes policíclicos aromáticos que possuem cadeias alifáticas grandes, que são responsáveis pela sua solubilidade em solventes parafínicos (Speight, Andersen, 1999).

### IV Asfaltenos

Esses compostos apresentam elevada massa molar e polaridade, são compostos por anéis aromáticos fundidos e possuem heteroátomos. Além disso, podem possuir ramificações alifáticas em sua estrutura (Arca *et al.*, 2023).

### 2.2 Asfaltenos

### 2.2.1 Definição e características

Os asfaltenos podem ser definidos formalmente segundo a norma IP 143/84 (1988), desenvolvida pelo *Institute of Petroleum of London*, como "material orgânico isento de cera

insolúvel em heptano, mas solúvel em tolueno quente". Essa definição é baseada no critério de solubilidade, portanto, não considera a estrutura química dos asfaltenos, porém é válida em muitos aspectos associados a problemas operacionais (Alshareef, 2020).

A fração conhecida como asfaltenos foi definida por Nellensteyn, em 1923, como a fração insolúvel em hidrocarbonetos parafínicos de baixo ponto de ebulição, mas solúvel em tetracloreto de carbono e benzeno (Guerrero-Martin *et al.*, 2023). Em 1940, Pfeiffer e Saal, definiram os asfaltenos como a fração insolúvel em n-heptano, mas solúvel em tolueno. Atualmente a definição mais utilizada é que os asfaltenos são solúveis em hidrocarbonetos aromáticos e insolúveis em hidrocarbonetos alifáticos (Mullins *et al.*, 2003; Yarranton, Alboudwarej, Jakher, 2000; Yarranton, Hussein, Masliyah, 2000b; Speight e Andersen, 1999; Murgich, Abanero E Strausz.,1999; Speight, 2001 e 2006).

Murgich, Abanero e Strausz (1999) apresentaram uma definição mais técnica: "asfaltenos são macromoléculas presentes no petróleo capazes de se autoassociarem mesmo em concentrações baixas". A literatura aponta que a combinação de elevada massa molar, polaridade e aromaticidade faz com que esses compostos sejam insolúveis em parafinas leves e, com isso, serem classificados como asfaltenos (Calles *et al.*, 2008; Hoepfner *et al.*, 2013; Ahmed; Abdul-Majeed; Alhuraishawy, 2022). Entretanto, a definição apresentada IP 143/84 é a mais aceita.

Speight (2006) analisou cerca de 57 tipos de asfaltenos de diferentes localidades e observou que a quantidade de carbono e hidrogênio correspondem à faixa de 79-88% e 7,4-11%, respectivamente. Em relação aos heteroátomos, a maior variação reportada foi para o oxigênio e o enxofre, 0,3-4,9% e 0,3-9,7%, respectivamente. Já o nitrogênio apresentou uma variação entre 0,6 e 3,3%.

As moléculas de asfaltenos apresentam polidispersão, com isso a forma como se comportam no óleo está diretamente associada à sua estrutura. As ramificações presentes apresentam um importante papel na estabilidade e formação de flóculos, bem como a presença de heteroátomos (Sugiyama *et al.*, 2018).

A literatura apresenta uma ampla discussão acerca da estrutura desses compostos. A maior parte concorda que eles são compostos de estruturas aromáticas, entretanto, existe uma controvérsia associada à forma como estas estruturas se agrupam, e o tamanho desses sistemas de anéis aromáticos. Esse núcleo (ou os núcleos) aromático contribui para o comportamento em solução e na floculação, devido ao deslocamento constante de elétrons sobre esse plano aromático que confere um efeito de dispersão de carga sobre o núcleo (Castellano, Gimon, Soscun, 2011a). Essa carga é parcialmente negativa, com isto, planos macrocíclicos similares

naturalmente se repelem, entretanto, interações intermoleculares de orbitais  $\pi$  podem ocorrer se a distância intermolecular for pequena e durar o suficiente. Estas interações de orbitais  $\pi$ ocorrem em sistemas que possuam alto grau de insaturação, proporcionando condições necessárias para que ocorra a sobreposição de orbitais coplanares, sobreposição essa, chamada de  $\pi$ - *stacking*. O mecanismo desta interação envolve a sobreposição de orbitais eletrônicos parcialmente preenchidos entre duas espécies moleculares que contenham ligações conjugadas em seu anel. O intercâmbio de elétrons entre orbitais destas espécies conduz a uma força de atração mútua, gerando uma ligação. Esta ligação apresenta um comportamento análogo às forças de dispersão de London, com a exceção de que o agregado resultante pode exibir certo caráter polar. A força desse tipo de ligação intermolecular é intermediária entre as ligações de hidrogênio e as forças de dispersão de London (Martinez, Iverson, 2012).

O  $\pi$ -stacking foi estudado inicialmente com o objetivo de compreender a dimerização do benzeno e as configurações paralelas e perpendiculares observadas nas estruturas cristalinas, em muitos compostos aromáticos simples. Nesse estudo foi possível observar que o empilhamento pode ocorrer de diferentes formas, associadas à distintas energias de interação, levando a propriedades distintas (Mcgaughey, Gagné, Rappé, 1998). Ao ampliar essa análise para moléculas de asfaltenos, é possível concluir que esse tipo de interação está diretamente ligado ao processo de floculação e precipitação de asfaltenos no óleo, uma vez que estas interações levam à perda de estabilidade das moléculas no óleo e à formação de estruturas amorfas que precipitam, a Figura 2 apresenta algumas conformações do  $\pi$ -stacking em moléculas de asfaltenos.

Figura 2– Conformações do  $\pi$ -stacking em moléculas de asfaltenos.



Legenda: (a)face-a-face apresenta interações π-π; (b) *T-shaped*, interações π-σ; (c) deslocado paralelamente, σ-σ.
Fonte: Ganeeva, Yusupova, Romanov, 2011. A forma como esse processo ocorre ainda é tema de divergência na literatura, pois a abordagem utilizada na formação de flóculos pode levar em conta somente uma das configurações de  $\pi$ -stacking, por exemplo. O que se sabe deste processo é que resinas possuem a função de proteger o plano macrocíclico aromático das moléculas asfaltênicas de influências eletrostáticas externas decorrentes de espécies incompatíveis e desaceleram o processo de precipitação pois estabilizam os flóculos de asfalteno no óleo (Castellano *et al.*, 2011b). Além disso, sabe-se que, apesar do tamanho quando comparado ao benzeno, moléculas de asfalteno realizam o empilhamento em diferentes conformações com outras moléculas e, dependendo da estrutura tridimensional, a interação pode ser intramolecular (Headen, Boek, Skipper, 2009).

A estrutura molecular dos asfaltenos ainda é fruto de muitos estudos, sendo duas estruturas propostas: "estrutura arquipélago" e "estrutura ilha". No modelo tipo "arquipélago", as estruturas são formadas por dois ou mais núcleos aromáticos, sendo cada um deles constituído por anéis aromáticos condensados, conectados por cadeias alquílicas, já no modelo do tipo "ilha", as estruturas seriam constituídas por um único centro de anéis aromáticos condensados, possivelmente apresentando cadeias alquílicas laterais (Jarrell *et al.*, 2014; Fakher *et al.*, 2020).

As duas estruturas são mostradas na Figura 3. Estas duas configurações são amplamente abordadas e possuem diferentes características. Muitos autores defendem que os asfaltenos apresentam estruturas do tipo ilha, pois em testes de difusão molecular com despolarização com moléculas asfaltênicas os resultados obtidos são muito próximos de resultados de padrões que possuem características da estrutura do tipo ilha (Groenzin *et al.*, 2003; Groenzin; Mullins, 2007; Mullins, 2010; Mullins *et al.*, 2012; Ramírez e Morales, 2013), ademais testes com espalhamento de luz de baixo ângulo também apontam para estruturas do tipo ilha e agregação via ligações do tipo  $\pi$ -*stacking* (Sirota, 2005; Eyssautier *et al.*, 2011; Hoepfner *et al.*, 2013).

Os múltiplos modos de interação dos agregados de asfaltenos, tais como, empilhamento de anéis aromáticos, ligação hidrogênio, interação ácido-base, interação hidrofóbica e ligação metálica são mostrados na Figura 4.

### Figura 3- Representação da estrutura proposta para os asfaltenos



Legenda: (a) estrutura ilha; (b) estrutura arquipélago. Fonte: Kelland, 2009.

### Figura 4 - Principais modos de interações de asfaltenos



Fonte: Gray, 2011.

### 2.2.2 Caracterização dos asfaltenos

A comunidade acadêmica tem dado muita atenção na determinação das propriedades físicas, químicas e estruturais dos asfaltenos através de uma grande variedade de técnicas de caraterização (Leyva *et al.*, 2013). O objetivo é obter informações detalhadas da composição química e estrutural dos tipos de hidrocarbonetos presentes e dos parâmetros estruturais médios da fração estudada. Em geral, o objetivo de cada estudo tem uma preocupação em revelar a

massa molar das frações asfaltênicas. Parte deste desafio refere-se ao fato que os asfaltenos são definidos com base em uma classe de solubilidade, e não de um componente puro.

Várias técnicas analíticas têm sido utilizadas com o objetivo de elucidar características estruturais dos asfaltenos, dentre inúmeras podemos citar a ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-<sup>1</sup>H) e de carbono e (RMN-<sup>13</sup>C) em conjunto com análise elementar (CHNS) (Calemma *et al.*, 1995; Speight, 2006; Layrisse *et al.*, 1984; Andersen, 1994; Carauta *et al.*, 2005), espectroscopia por infravermelho (Carbognani, Orea, Fonseca, 1999; Guiliano *et al.*, 2000; Buenrostro *et al.*, 2001), oxidação catalisada por íon rutênio (RICO) (Strausz *et al.*, 1999), cromatografia de permeação em gel (GPC) ou cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) (Calemma *et al.*, 1995; León *et al.*, 2000), osmometria de pressão de vapor (VPO), ionização da amostra combinada com espectrometria de massas (Mullins, Martínez-Haya, Marshall, 2008; Sheu, 2002), difração de raios X (DRX) e espalhamento de nêutrons (SANS) e raios X de baixo ângulo (SAXS) (Shirokoff, Siddiqui, Ali, 1997), entre outras.

### 2.2.2.1 Tamanho de partículas

Burya *et al.* (2001) mostraram que a floculação ocorre através da associação de partículas de asfaltenos e o subsequente crescimento até formarem flocos que se precipitam. As partículas de asfaltenos passam então de um estado de aglomeração, que corresponde a um diâmetro médio de aproximadamente  $0,02 \mu m$ , para flocos de precipitado, cujo diâmetro é significativamente maior, em torno de 3  $\mu m$ .

Kraiwattanawon *et al.* (2009) estudaram o efeito de dispersantes na distribuição do tamanho dos agregados e no crescimento. Segundo os autores, mudanças na composição, pressão ou temperatura durante a produção de petróleo, podem gerar agregados de asfalteno que podem resultar em problemas significativos de produção e refino. A geração dessas partículas é um processo em duas etapas: separação de fases e crescimento de partículas de asfalteno. A etapa de separação de fases ocorre quando nanopartículas de asfalteno do óleo bruto precipitam e crescem formando grandes agregados. Os autores estudaram quatro diferentes técnicas analíticas para avaliar o efeito de aditivos químicos na agregação e sedimentação do asfalteno. A medição da distribuição granulométrica mostrou três tipos diferentes de asfaltenos: asfaltenos estáveis, asfaltenos coloidais e asfaltenos floculados, com base nos tamanhos dos agregados (Figura 5). Eles concluíram que os dispersantes de asfalteno

podem estabilizar asfaltenos coloidais e retardar o crescimento e formação de asfaltenos floculados.



Figura 5 – Distribuição do tamanho de partículas do óleo cru do Norte do Alaska (N2)

Fonte: Kraiwattanawong et al., 2009.

Mullins *et al.* (2007) observaram a formação de nanoagregados em óleo cru. Eles relataram que as resinas podem se associar com esses agregados de asfaltenos; no entanto, elas não são necessárias para estabilizar os nanoagregados de asfaltenos em tolueno.

Mansur, Melo e Lucas (2012) avaliaram a influência do floculante, a influência de aditivos e o efeito da temperatura na distribuição do tamanho de partículas de asfaltenos em misturas sintéticas. Eles apresentaram que o tamanho médio dos asfaltenos em solução de tolueno está na faixa de 12-22 nm e com as sucessivas adições de floculante (n-heptano), ocorre o aumento do tamanho das partículas, até que elas precipitem (>1000 nm). Mostraram também que a presença de dispersante no sistema causa uma redução do tamanho dos agregados.

Santos *et al.* (2022) avaliaram a solubilidade de asfaltenos em maltenos, utilizando diferentes frações de asfaltenos, C3I, C5I, C61 e C71 (frações de asfaltenos extraídas do petróleo bruto utilizando como floculante propano, n-pentano, n-hexano e n-heptano, respectivamente). Neste trabalho foi testada a solubilidade em diferentes temperaturas, diferentes procedimentos de homogeneização e concentrações de asfaltenos. Os autores determinaram o tamanho das partículas na mistura sintética com 0,01% de asfaltenos em tolueno (%m/v) e observaram que a fração C3I apresentou partículas de tamanhos menores quando comparadas a fração C7I. Como resultado obtiveram que a fração de asfaltenos C3I é completamente solúvel nos maltenos, as demais frações foram parcialmente solúveis em todas as condições analisadas.

### 2.2.3 Extração e obtenção de asfaltenos

A extração de asfaltenos do petróleo tem sido realizada com a utilização de solventes parafínicos, com métodos baseados na solubilidade. *O Institute of Petroleum of London* (1988) desenvolveu uma metodologia (IP 143/84) que é normalmente utilizada com esse objetivo. Esse método é realizado misturando o petróleo com n-heptano, sendo possível realizar a precipitação de asfaltenos, seguida de lavagens sucessivas com o mesmo solvente, com o objetivo de garantir a ausência de maltenos. Em seguida, é realizada uma extração com tolueno para isolar os carbenos. A Figura 6 mostra esse procedimento de maneira simplificada.

Figura 6 – Fracionamento de um petróleo pesado.



Fonte: Speight, 2006.

O rendimento da extração de asfaltenos está associado a diversos fatores como temperatura, pressão e razão amostra/solvente, dentre outros, por isso muitos estudos ainda são realizados com o objetivo da elaboração de procedimentos padronizados para extração dos asfaltenos (Shkalikov, Vasilev, Skirda, 2010).

As subclasses de asfaltenos mais discutidas na literatura são obtidas por n-pentano e conhecidas como  $n-C_5$  ou C5I, ou n-heptano conhecida como  $n-C_7$  ou C7I, sendo a fração

solúvel nesses solventes conhecida como maltenos, a Figura 7 apresenta uma fotografia obtida de uma das amostras de asfalteno após sua extração.



Figura 7 - Precipitado de asfalteno

Fonte: O autor, 2019.

Centeno *et al.* (2004) apresentaram uma tabela, com outras técnicas alternativas além da metodologia padrão IP-143, que têm sido utilizadas por diversos pesquisadores para a extração de asfaltenos.

Santos *et al.* (2022) extraíram as frações de asfaltenos C51, C6I e C71 (insolúvel em npentano, n-hexano e n-heptano, respectivamente) da amostra de óleo bruto com algumas modificações na metodologia padrão IP 143/78. Para extrair a fração de asfaltenos C7I, foram adicionados 30 g de óleo a 1 L de n-heptano (floculante) e mantido sob agitação moderada por 24 h. O precipitado foi então filtrado duas vezes sob vácuo à temperatura ambiente através de papel de filtro qualitativo (80 g/m<sup>2</sup>), esta etapa separou o precipitado (asfaltenos não purificados) e o filtrado (resinas solúveis no solvente parafínico). O filtro de papel contendo o precipitado foi colocado em um cartucho de extração, que foi então colocado em um extrator Soxhlet contendo 1 L de n-heptano (proporção de 1 g de óleo bruto/33 mL de n-heptano) para remover as resinas coprecipitadas com o asfaltenos. O material foi lavado até que não houvesse diferença de cor do extrato líquido. O resíduo sólido foi depois dissolvido no extrator Soxhlet com 500 mL de tolueno. Por fim, o solvente foi totalmente evaporado, obtendo-se fração de asfaltenos C7I. As frações de asfaltenos insolúveis em n-pentano (C5I) e insolúveis em nhexano (C6I) foram obtidos de acordo com a mesmo procedimento descrito acima. As temperaturas de refluxo em o extrator Soxhlet foram ajustados em função do respectivo ponto de ebulição de cada floculante. A extração da fração de asfaltenos insolúvel em propano (C3I) foi realizado em um sistema de alta pressão em alta temperatura. A fim de recuperar uma grande variedade de moléculas de asfaltenos, o processo foi realizado com uma relação óleo:propano de 1:10 (v/v) a uma pressão de 40 bar e uma temperatura de 70 °C, com um parâmetro de solubilidade de 12,80 MPa<sup>1/2</sup> para essas condições.

Outro assunto amplamente discutido sobre os asfaltenos é a reversibilidade associada ao fenômeno de agregação e precipitação de asfaltenos, item a ser apresentado no próximo subtópico.

#### 2.2.4 <u>Reversibilidade do Fenômeno de Agregação e Precipitação de Asfaltenos</u>

O fenômeno de agregação e seguido da precipitação de asfaltenos envolve algumas variáveis como pressão, temperatura, composição do óleo, efeito cinético, dentre outras. Na literatura alguns autores divergem sobre a reversibilidade do fenômeno.

Hirschberg *et al.* (1984) propuseram que a agregação é reversível, mas provavelmente a velocidades muito baixas. Leontaritis, Amaefule, Charles (1994) afirmaram que a composição elementar dos asfaltenos tem papel fundamental na reversibilidade. Hammami (2000) sugere que a precipitação é geralmente reversível, mas a cinética de redissolução varia significativamente, dependendo de quão complexo se encontra o estado de agregação.

Já Peramanu *et al.* (2001) realizaram testes com asfaltenos de diferentes origens, solubilizados em tolueno, e estudaram a reversibilidade da precipitação. Os autores observaram histerese no processo de ressolubilização do precipitado e perceberam que em alguns casos a precipitação foi completamente revertida, mas para isso o tratamento com solventes adequados e a turbulência da agitação são fundamentais na quebra das ligações no asfalteno na sua forma precipitada.

Alguns trabalhos publicados defendem a reversibilidade do processo de ressolubilização dos precipitados, mas alguns autores questionam essa abordagem. Rogel *et al.* (2003) exploraram a suposição de reversibilidade da precipitação de asfaltenos em condições ambiente. Os resultados apontaram que os asfaltenos precipitados não podem ser reincorporados à fase líquida para alcançar seu estado original e que a reversibilidade só seria atingida com larga histerese, o que aponta para irreversibilidade do fenômeno. Rad et al. (2013),

partindo do princípio de que flóculos asfaltênicos não podem ser naturalmente redispersos, estudaram a possibilidade do tratamento ultrassônico para desestabilizar tais flóculos. De acordo com os resultados reportados, a radiação de ondas ultrassônicas pode atenuar a irreversibilidade do processo, mas também foi apontado que a cinética de agregação pode ter sido afetada pelo choque de ondas ultrassônicas, como consequência, o tratamento ultrassônico atuaria mais eficazmente impedindo a formação dos flóculos ao invés de desintegrá-los em partículas menores.

Este tema ainda não está claro na literatura, sendo interessante a expansão da discussão e salientando a necessidade de um estudo aprofundado desse assunto. Outro assunto amplamente discutido na literatura é a detecção do início da precipitação de asfaltenos, como por exemplo: Qual a técnica mais adequada para ser utilizada? Quais as vantagens e desvantagens nessa escolha? Esses tópicos serão abordados a seguir.

### 2.2.5 Detecção do início da precipitação de Asfaltenos

A literatura apresenta uma ampla discussão acerca dos variados métodos experimentais para detectar o início da precipitação dos asfaltenos. Esse ponto de início de precipitação de asfaltenos em óleos mortos é definido como a quantidade mínima de floculante utilizada na titulação de uma quantidade conhecida de óleo.

O método gravimétrico é comumente utilizado em óleo vivo que passa por uma pressurização em uma célula PVT desde a pressão inicial do reservatório até uma pressão menor que a pressão de saturação. A cada estágio de despressurização uma alíquota é retirada e titulada com o floculante para determinar a concentração de asfaltenos. Através desse método é possível se obter a pressão de início de floculação, caso ocorra a instabilização dos asfaltenos. Esta técnica foi utilizada por alguns autores como Burke *et al.* (1990), Zendehboudi *et al.* (2013) e Jamaluddin *et al.* (2001).

O método da medição da viscosidade é um método baseado na natureza de "suspensão coloidal" do petróleo quando os asfaltenos precipitam da solução. Nesta abordagem, os asfaltenos são considerados partículas dispersas estabilizadas por uma camada de resinas em suas superfícies. O precipitante causa dessorção da camada de resinas, e as partículas de asfalteno podem interagir de forma a ocasionar a agregação, esta agregação aumentará a viscosidade. Desta forma, a medição da viscosidade do petróleo bruto em diferentes adições de

precipitante é um método para detecção do início da precipitação. Shadman *et al.* (2012) e Firoozinia *et al.* (2016) usaram esta técnica para estudar o efeito de inibidores e dispersantes na precipitação de asfaltenos em óleo mortos.

A medida da tensão interfacial também pode ser um método utilizado para determinação do início da precipitação de asfaltenos relacionado a mudança repentina do valor da tensão interfacial em um determinado volume de precipitante adicionado, técnica utilizada por alguns pesquisadores (Fossen *et al.*, 2007; Kim; Boudh-Hir; Mansoori, 1990).

O método da transferência de calor baseia-se no aumento da resistência térmica de uma amostra de óleo ou mistura de amostra de óleo e um precipitante devido à precipitação de asfaltenos. A análise é realizada através do acompanhamento da condutividade ou da resistência térmica com o aumento da fração de precipitante adicionada na mistura, sendo identificado o início da floculação através de uma mudança brusca no valor. Trabalhos de Clarke e Pruden (1996) relatam a utilização desta técnica.

De acordo com Ekulu *et al.* (2004) as diferentes tendências de densidade do petróleo bruto antes e depois do início da precipitação do asfalteno podem ser consideradas como uma indicação do ponto inicial da floculação de asfaltenos.

O método elétrico pode ser utilizado para detectar o início através da redução da condutividade de uma amostra de óleo ou mistura de óleo e um precipitante devido à precipitação de asfaltenos. Fotland *et al.* (1993) projetaram uma célula de condutividade especial, constituída de cilindros concêntricos capazes de serem utilizados para faixas de média a alta condutividade, alterando o espaço entre os eletrodos ou a área dos eletrodos. Durante o teste, uma mistura de óleo e precipitante foi injetada de um frasco de diluição na célula, um agitador magnético foi usado para misturar a solução. A mudança de tendências para condutividade em uma concentração particular de precipitante foi atribuída ao início da precipitação de asfalteno.

A técnica da ressonância acústica baseia-se nas diferenças das velocidades das ondas sônicas em várias fases do fluido. Quanto mais denso é o fluido, mais rápido a onda sônica se move. Assim, espera-se que a transição de fase (precipitação de asfalteno) possa ser detectada a partir da resposta dos fluidos às ondas acústicas que se propagam através deles. Os autores Boer *et al.* (1995) e Sivaraman *et al.* (1999) estudaram o efeito de inibidores na precipitação de asfaltenos através dessa técnica.

A técnica de microscopia óptica é muito utilizada para detecção do ponto de floculação dos asfaltenos (Maqbool, Srikiratiwong, Fogler, 2011; Hoepfner *et al.*, 2013). A cada adição de floculante, a amostra é visualizada no microscópio óptico até a observação da formação de
agregados de asfaltenos. O final da análise é identificado como a quantidade de floculante adicionado no ponto em que ocorre a floculação. Segundo Henriques (2011), este tipo de análise está fortemente associado à interpretação do analista, o que pode induzir à não repetibilidade do mesmo. De acordo com Garreto, 2006, outra limitação está associada à presença de partículas em suspensão e/ou água em forma de emulsão no petróleo, o que pode dificultar a visualização da precipitação de asfaltenos. A Figura 8, apresenta um esquema de um experimento com o objetivo de detectar o tempo de precipitação, utilizando a microscopia.

Figura 8 – Esquema experimental e resultado da precipitação de asfaltenos observado por microscópio óptico.



Fonte: Fávero et al., 2017.

A técnica de Espectrofotometria Ultravioleta – Visível (UV-Vis) baseia-se no espalhamento de luz das partículas asfaltênicas, que é detectado pelo equipamento como um aumento na absorbância da solução. O equipamento compara a quantidade de luz que atravessa a amostra com a que atravessa o branco, amostra de referência. As partículas de asfaltenos espalham parte da luz incidente, fazendo com que uma quantidade de luz, menor que a da referência, chegue ao detector. Dessa forma, o equipamento interpreta o fenômeno como se a luz espalhada estivesse sendo absorvida pela solução. As moléculas de asfaltenos dispersas na solução apresentam determinada absorbância. À medida que se adiciona o agente floculante, ocorre a diluição da solução e sua absorbância diminui. Em determinada concentração de floculante, as moléculas dos asfaltenos começam a flocular e ao aparecerem as primeiras partículas, a luz começa a ser espalhada e a absorbância aumenta. Este ponto é o *onset* do sistema. A adição de mais floculante aumenta a quantidade e o tamanho das partículas e, assim, a absorbância também aumenta até chegar um ponto no qual todo o asfalteno presente na amostra flocula, o que leva à redução da absorbância (Mansur *et al.*, 2009). Devido ao fato de os asfaltenos serem muito escuros e absorverem a luz na maior parte da faixa de comprimentos

de onda do visível, o comprimento de onda utilizado é, geralmente, de 850 nm no UV-Vis (Oliveira, 2006).

Mansur *et al.* (2009) estudaram o início da precipitação de asfaltenos através da técnica UV-Vis e realizaram uma varredura em uma faixa de comprimento de onda de (400 a 900) nm. E observaram que essa faixa apresentava uma absorção intensa, característica de compostos aromáticos. O comprimento de onda de 850 nm foi utilizado pois em comprimentos de onda menores os valores de absorbância eram menores que a escala do equipamento ou apresentavam desvios da Lei de Lambert-Beer. Para determinar o início de precipitação de asfaltenos, uma solução de 0,1% m/v de asfalteno em tolueno foi utilizada e titulada com o floculante (n-heptano). Os autores realizaram testes preliminares com caminhos ópticos (2, 5, 10 e 40) mm e observaram que o caminho óptico de 40 nm não obteve bons resultados porque os valores de absorção eram muito altos (acima de 2) e muito instáveis. Os autores concluíram que o melhor caminho óptico testado para o início da precipitação do asfalteno usando UV-vis foi de 10 mm. Mas eles sugeriram que para testes de determinação de precipitação de asfaltenos melhores resultados foram obtidos com caminhos ópticos de 2 e 5mm.

Uma desvantagem apresentada à utilização desta técnica é a coloração da amostra, sendo necessário realizar diluições, essas diluições podem apresentar sucesso nas leituras de absorbância, mas insucesso na detecção do efeito causado pela precipitação (Moreira, 1993), além da necessidade de maiores volumes de amostra. Uma vantagem seria a simplicidade na realização da análise e a não dependência do analista na hora da observação visual como na microscopia.

O Índice de refração (IR) é uma análise que pode ser utilizada para determinar o *onset* da precipitação dos asfaltenos. Este índice também é útil para criar correlações com outras propriedades como parâmetro de solubilidade e massa específica (Buckley, 1996). O parâmetro de solubilidade é mensurável apenas para substâncias puras, no entanto, é possível calcular para misturas simples. Mas para misturas complexas como o petróleo, esse parâmetro é desconhecido. Por outro lado, IR, pode ser simplesmente medido para o petróleo (Buckley, 1999). A floculação de asfaltenos reduz as propriedades de polaridade do restante da fase oleosa e o valor do IR do petróleo bruto é reduzido. Ao adicionar um floculante ao petróleo ocorre uma redução do IR da mistura com uma tendência linear. À medida que os asfaltenos começam a precipitar da solução, a função do índice de refração não segue mais o comportamento linear esperado. Este desvio na função do índice de refração pode ser explicado pelo fato de que, como as partículas de asfalteno floculam e precipitam para fora da solução, eles não mais contribuem para o índice de refração da mistura. Como os asfaltenos são materiais altamente refratários, a

função do índice de refração da solução restante será reduzida, causando o desvio gradual da função do índice de refração.

Para a análise através do índice de refração, a Equação de Lorenz-Lorentz (Equação 1) pode ser utilizada para uma mistura em função da composição. Em uma mistura na qual nenhuma mudança significativa de volume ocorre após a mistura, a função do índice de refração da mistura é igual à soma das funções do índice de refração de cada componente individual multiplicada pela fração volumétrica, que apresenta uma relação linear entre a função do índice de refração de refração e a fração volumétrica dos componentes (Equação 1).

$$Rf(n) = \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) = \sum_i \varphi_i Rf(n)_i \tag{1}$$

sendo Rf(n) função do índice de refração da mistura,  $Rf(n)_i$  função do índice de refração da espécie i:

$$Rf(n)_{i} = \left(\frac{n_{i}^{2}-1}{n_{i}^{2}+2}\right)$$

$$\tag{2}$$

onde,  $n_i$  é o índice de refração da espécie i.

A refratividade molar  $R_M$  usando a regra de mistura de Lorenz-Lorentz tem sido utilizada com resultados muito bons (Rathnam, Mohite e Kumar, 2005):

$$R_M = Rf(n)\frac{M}{\rho} = \sum_i x_i R_{M,i} = \sum_i x_i Rf(n)_i \frac{M_i}{\rho_i}$$
(3)

x é a fração molar.

Após algumas modificações algébricas é possível obter a Equação 4:

$$\frac{Rf(n)}{\rho} = R_e = \sum_i w_i \frac{Rf(n)_i}{\rho_i} \therefore R_e = \sum_i w_i R_{e,i}$$
(4)

Onde w é a fração de massa e $R_e$  é a refratividade específica.

A última expressão é equivalente à aditividade da refratividade molar. Para isso, precisamos do índice de refração e da massa específica da mistura, e então temos a aditividade da refratividade específica com a fração mássica. É possível fazer simplificações, como considerar o volume da mistura como aditivo, e então a Equação 1 é recuperada.

Segundo os dados publicados por Wattana *et al.* (2003), um salto é observado na curva do IR no início da precipitação do asfalteno. O efeito do tipo de floculante utilizado também pode ser examinado pela medição do IR da mistura de petróleo-precipitante. Uma das vantagens que o método apresenta é a utilização de pequenos volumes de amostra e a rapidez na análise, como desvantagem, podemos citar a leitura ser realizada somente com o que está em contato com o prisma do aparelho, caso tenha uma partícula ou outra "flutuando" os valores podem variar. Tanto os processos *upstream* como *downstream* apresentam variações de temperatura, que podem ocasionar a precipitação de asfaltenos e problemas de incrustação. O efeito da temperatura na estabilidade dos asfaltenos pode apresentar alta complexidade e efeitos competitivos (Alves *et al.*, 2019).

Em relação ao efeito da temperatura na estabilidade do asfalteno, observações contrárias foram relatadas. Alguns autores constataram que em elevadas temperaturas mais asfaltenos são precipitados (Mitchell e Speight, 1973). Em contraste, outros autores encontraram tendência oposta, isto é, com o aumento da temperatura menor a quantidade de asfaltenos precipitados (Andersen,1994). Além disso, vários pesquisadores relataram comportamento não-monotônico para precipitação de asfaltenos com temperatura (Lambourn, Durrieu, 1983; Andersen, Birdi, 1990).

Segundo Lambourn e Durrieu (1983), para os três petróleos avaliados, localizados na Argélia, Iraque e Arábia Saudita, os asfaltenos apresentam-se estáveis na faixa de temperatura de 100-140 °C. Dois dos petróleos analisados, Argélia e Iraque, podem reprecipitar quando a temperatura é superior a 200 °C.

Em 1990, Andersen e Birdi estudaram o efeito de temperatura na precipitação de asfaltenos extraídos com n-C5 até n-C8 de um resíduo Kuwait, na faixa de temperatura de 4°C até 100°C, e observaram a redução da solubilidade em baixas temperaturas, seguido pelo aumento da solubilidade em maiores temperaturas. Esses resultados foram explicados pelos autores, utilizando a intensidade das forças responsáveis pela agregação de moléculas de asfaltenos. A redução da solubilidade com o aumento da temperatura foi causada por interações específicas aumentados pelo movimento térmico levando a um aumento da agregação ou adsorção de moléculas menores. A agregação ou as ligações de adsorção se rompem em determinada temperatura, ocasionando o aumento da solubilidade com o aumento da solubilidade com o aumento da solubilidade com o aumento da temperatura.

Mitchel e Speight (1973) verificaram a redução da solubilidade com o aumento da temperatura, ou seja, mais precipitado em elevadas temperaturas. A fração asfaltênica refere-se à porção de betumem que é insolúvel em n-pentano. A explicação para a redução da solubilidade com o aumento da temperatura, foi relacionado com a redução do parâmetro de solubilidade do solvente.

Andersen (1994) estudou o efeito da temperatura na solubilidade dos asfaltenos, na faixa de temperatura de 2 até 80°C, extraídos com n-heptano, concluindo que o aumento da temperatura aumenta a solubilidade dos asfaltenos. Outro artigo concordante foi apresentado por Hu *et al.* (2001), em que os autores estudaram diferentes precipitantes, n-C5 até n-C12, através da técnica de titulação automática de floculação, nas temperaturas entre 20 °C e 65 °C. Hong e Watkinson (2004) encontraram os mesmos resultados ao estudar asfaltenos extraídos de resíduo de vácuo e do fundo de uma coluna atmosférica, em n-heptano, na faixa de temperatura de 60 °C até 300 °C.

Ao comparar os trabalhos de Andersen e Birdi (1990) com o de Andersen (1994), observa-se uma diferença nas conclusões. Algumas modificações foram realizadas como a troca do tipo de filtro e no procedimento de lavagem. O procedimento de lavagem no trabalho de 1994 remove grande parte do material resinoso coprecipitado.

Yang *et al.* (2016) estudaram o efeito da temperatura na faixa de 30°C até 100°C, utilizando três subfrações de asfaltenos (SA1, SA2, SA3), as quais foram separadas com o uso de n-heptano/ tolueno em razão volumétrica de 1:1, 3:1 e 9:1, respectivamente. As subfrações SA1 e SA2 apresentam tendência similar. A quantidade de precipitados aumentou com o aumento da temperatura de 30°C para 100°C, o que indica que com o aumento da temperatura, o SA1 e o SA2 tornam-se mais insolúveis. No entanto, a quantidade de SA3 precipitada das soluções diminuiu com o aumento da temperatura de 30°C para 100°C, o que indica que, com o aumento da temperatura, SA3 tornou-se mais solúvel. Pode-se concluir que, para o sistema em questão, o aumento da temperatura torna SA1 e SA2 (parte pesada do asfalteno) mais instáveis, e inversamente, SA3 (parte leve do asfalteno) mais solúvel.

Outro efeito da temperatura importante foi apresentado por Maqbool, Srikiratiwong, Fogler (2011) os autores mostraram através da microscopia óptica a importância do efeito cinético. Os resultados apontaram que em altas temperaturas o tempo de início da precipitação é menor (Figura 9).

Outro estudo interessante sobre o efeito da temperatura foi realizado por Maqbool, Srikiratiwong, Fogler, (2011) através do estudo de um ciclo de temperatura, com o objetivo de explicar por que a precipitação dos asfaltenos é mais rápida em altas temperaturas enquanto a solubilidade é maior. A amostra estava inicialmente à 50 °C com tamanho de partículas de 5-10µm. Em seguida a amostra foi resfriada para 20 °C e mantida por algumas horas, o que gerou novas partículas de tamanhos menores, cerca de 1 µm. Após estas etapas a amostra foi colocada na temperatura inicial do teste, 50 °C. Nesta temperatura, após algumas horas foi possível observar dois tamanhos diferentes de partículas (Figura 10). Quando o sistema é resfriado de 50 °C para 20 ° C, a solubilidade dos asfaltenos é reduzida e partículas adicionais precipitam em menor tamanho. Ao reaquecer a 50°C, o autor justifica que não fica muito claro se estas partículas menores se redissolvem ou se elas se aglomeram, aumentando de tamanho e levando a um maior número de partículas maiores, conforme pode ser visto na Figura 10.

Figura 9 – Micrografias para a detecção da precipitação de asfaltenos em função do tempo em 34% em volume de heptano em 20°C e 50°C.



Fonte: Maqbool, Srikiratiwong, Fogler., 2011.

Figura 10 – Micrografias mostrando a evolução das partículas durante o experimento de ciclo de temperatura para amostra com 34% em volume de heptano.



Fonte: Maqbool, Srikiratiwong, Fogler, 2011.

#### 2.3 Parâmetro de solubilidade

### 2.3.1 Teoria de Solução Regular e o Parâmetro de Solubilidade de Hildebrand

Em 1906, van Laar (Laar, 1906), utilizou a equação de van der Waals com o objetivo de representar as propriedades volumétricas dos componentes puros, assumindo que quando dois líquidos são misturados em temperatura e pressão constantes, não há variação de volume e a entropia de mistura seria equivalente à de uma solução ideal (Prausnitz, Lichtenthaler, Azevedo, 1998).

Scatchard e Hildebrand (1934), trabalhando separadamente e ao mesmo tempo, chegaram à mesma conclusão. Ambos perceberam que a teoria de van Laar, baseada nas equações de van der Waals, poderia ser utilizada sem a englobar essas equações. Eles introduziram o conceito de densidade de energia coesiva, c, que exprime a energia associada a todas as interações moleculares de um líquido devido à diferença da energia potencial deste estado em relação ao estado de gás ideal em pressão ordinária, matematicamente apresentado na Equação 5:

$$c = \frac{\Delta_{vap} U}{v_m^L} \tag{5}$$

em que  $\Delta_{vap}U$  é a mudança de energia interna na vaporização isotérmica do líquido saturado até seu estado de gás ideal (volume molar infinito em pressão tendendo a zero) e  $v_m^L$  é o volume molar do líquido.

A partir da Equação 5, Scatchard e Hildebrand realizaram algumas simplificações e aplicaram para um sistema binário, obtendo a Equação 6:

$$u^{E} = (c_{11} + c_{22} - c_{12})\varphi_{1}\varphi_{2}(x_{1}v_{1} + x_{2}v_{2})$$
(6)

onde  $u^{E}$ é a energia em excesso da mistura,  $c_{11}$  e  $c_{22}$  são as densidades de energia coesiva entre moléculas semelhantes, do tipo 1-1 e 2-2, respectivamente, e  $c_{12}$  refere-se às interações cruzadas do tipo 1-2,  $\varphi_1 e \varphi_2$  são as frações volumétricas dos componentes 1 e 2. O índice L foi suprimido dos parâmetros  $\nu$ .

Mesmo com as simplificações, a densidade de energia coesiva necessitaria do cálculo do parâmetro  $c_{12}$ , que nem sempre é possível de se obter, assim Scatchard e Hildebrand assumiram que para moléculas cujas forças de atração são primariamente devido às forças de dispersão, existe uma simples relação entre  $c_{11}$ ,  $c_{22}$  e  $c_{12}$ , como proposto por London (Prausnitz, Lichtenthaler, Azevedo, 1998), para explicar as forças intermoleculares entre moléculas não polares. Desta feita, entre  $c_{11}$ ,  $c_{22}$  e  $c_{12}$  se relacionam por uma média geométrica de acordo com a fórmula proposta por London, apresentada na Equação 7:

$$c_{12} = (c_{11}c_{22})^{1/2} \tag{7}$$

A partir desta igualdade, os autores inseriram um novo termo, denominando-o de parâmetro de solubilidade de Hildebrand, cujo símbolo é  $\delta$ . Esse termo equivaleria então à raiz quadrada da densidade de energia coesiva para interações entre moléculas do mesmo tipo (i-i). Assim:

$$\delta \equiv c_{ii}^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\Delta_{vap}U_i}{v_{mi}}\right)^{1/2} \tag{8}$$

Considerando a fase vapor ideal e que o volume molar do vapor é muito maior do que o do líquido, o parâmetro de solubilidade de Hildebrand pode ser estimado diretamente a partir da entalpia de vaporização:

$$\delta = \left(\frac{\Delta_{vap}H_i - RT}{v_{mi}}\right)^{1/2} \tag{9}$$

Onde R é a constante dos gases e T é a temperatura.

A equação para o cálculo do coeficiente de atividade,  $\gamma$ , para um sistema multicomponente é apresentado na Equação 10:

$$RT\ln\gamma_i = \nu_i(\delta_i - \delta_{mist})^2 \tag{10}$$

O coeficiente de atividade da espécie *i* é representado por  $\gamma_i$ , seu volume molar é  $v_i$  e seu parâmetro de solubilidade de Hildebrand é  $\delta_i$ . Já  $\delta_{mist}$  é o parâmetro de solubilidade da mistura, incluindo o componente *i*, que é dado pelo somatório do produto da fração volumétrica do componente *i* com seu parâmetro de solubilidade, como apresentado na equação a seguir:  $\delta_{mist} = \sum_{i}^{n} \varphi_i \delta_i$  (11)

A Teoria da solução regular tem sido amplamente utilizada na literatura, devido a sua simplicidade, principalmente para misturas líquidas apolares por prever o equilíbrio com precisão satisfatória nestes casos. Já ao ser utilizada para misturas que contenham larga assimetria molecular ou para misturas que contenham moléculas com razoável polaridade ou com ligações de hidrogênio, a teoria das soluções regulares é inadequada. Nesse sentido, a equação de Hildebrand e Scatchard pode ser utilizada em conjunto com a equação de Flory-Huggins, amplamente utilizada para soluções poliméricas, apresentada na Equação 12.

$$\ln a_i = \frac{v_1 \varphi_2^2}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 + \ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{\varphi_1}{x_1}\right)$$
(12)

sendo  $a_1$  é a atividade da espécie 1 e  $x_1$  é a fração molar do componente 1. Partindo da Equação 8, torna-se conveniente a obtenção do parâmetro de interação de Flory-Huggins,  $\chi$ , dado por:

$$\chi = \frac{v_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2$$
(13)

Alguns trabalhos criticam o uso da Teoria de Flory-Huggins, como Choi (2022) que explica a não inclusão das interações intramoleculares dos asfaltenos e a simplificação do caráter coloidal dos asfaltenos no petróleo. Por outro lado, comprovando a aplicação satisfatória do modelo, muitos trabalhos são publicados anualmente utilizando a Teoria de Flory-Huggins e suas modificações (Wiehe, 2012; Zuo *et al.*, 2013; Santos *et al.*, 2017; Chen, Mutelet, Jaubert, 2018; Hassanzadeh e Abdouss, 2022; Tang e Wang 2022).

Hansen (1967) desenvolveu um método que foi largamente aceito pela comunidade científica e tem apresentado bons resultados na literatura. Hansen propôs que a energia coesiva total do solvente seria a resultante de três contribuições, que representam os três principais tipos de energias intermoleculares existentes: apolares, polares e ligações de hidrogênio.

As interações apolares são as forças de dispersão que surgem devido ao campo magnético formado pelos elétrons que se movimentam ao redor do núcleo ( $\delta_d$ ). Para hidrocarbonetos saturados estas são essencialmente as únicas interações coesivas. O segundo tipo é representado pelas interações dipolo permanente-dipolo permanente e dipolo permanente-dipolo induzido, e representam a energia coesiva polar ( $\delta_p$ ). A terceira principal fonte de energia coesiva são as ligações de hidrogênio ( $\delta_H$ ) (Hansen, 1967). Então, segundo Hansen, o somatório destas componentes é numericamente idêntico ao parâmetro de solubilidade de Hildebrand, ou parâmetro de solubilidade total ( $\delta_T$ ), de acordo com a Equação 14.

$$\delta_T^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_H^2 \tag{14}$$

Desta forma, Hansen apresentou o parâmetro de solubilidade como um ponto no espaço tridimensional, definido pelas coordenadas esféricas  $\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_H$ , sendo essas, portanto, as coordenadas de solubilidade de Hansen, que indicam o centro de uma esfera de solubilidade de raio R característico de cada substância ou mistura. Este ponto indica o centro de uma esfera de solubilidade de raio característico de cada substância. Se o comprimento *R* for menor que a distância  $R_a$ , apresentada na Equação 15, que é a distância entre os centros das esferas de solubilidade de duas substâncias quaisquer, seu modelo prevê incompatibilidade ou imiscibilidade mútua entre as substâncias. Por outro lado, quanto menor a distância, mais próximas estas coordenadas estarão no espaço e maior solubilidade mútua é prevista. Tal equação é mostrada para uma mistura binária, formada pelas espécies 1 e 2.

$$Ra_{1,2}^{2} = 4(\delta_{d,1} - \delta_{d,2})^{2} + (\delta_{p,1} - \delta_{p,2})^{2} + (\delta_{h,1} - \delta_{h,2})^{2}$$
(15)

Observa-se na equação 15 a presença do índice "4" que multiplica o quadrado da diferença entre os parâmetros de solubilidade das interações dispersivas, isto ocorre pois observou-se empiricamente que ao dobrar a escala para o parâmetro de solubilidade para as interações dispersivas, regiões esféricas, ao invés de elipsoidais, de solubilidade são observadas. Com isso, é possível observar que o termo dispersivo possui uma menor variação numérica quando comparada as demais contribuições (Novo, 2012).

## 2.3.2 Parâmetro de Solubilidade de Petróleos Brasileiros

Uma maneira amplamente discutida na literatura com o objetivo de determinar o parâmetro de solubilidade do petróleo é através da titulação desse óleo com um floculante cujo parâmetro de solubilidade é conhecido. Essa técnica baseia-se na razão floculante/petróleo no início da floculação do asfalteno, esta razão é chamada de IF e pode ser calculada conforme apresentado na Equação 16. Essa razão é definida como o volume mínimo necessário de um floculante que deve ser adicionado ao petróleo ou óleo asfaltenoa a fim de provocar o aparecimento dos primeiros flóculos (pequenos agregados de asfalteno suspensos ou floculados a partir da fase líquida) nos ensaios de titulação. Faz-se, portanto, a identificação destes pequenos aglomerados de asfalteno em microscópio óptico (Moura *et al.*, 2010)

$$IF = \frac{V_f}{M_{\delta leo}} \tag{16}$$

onde  $V_f$  e  $M_{\delta leo}$  são respectivamente o volume do floculante e a massa de petróleo na condição em que o IF é identificável.

Considerando-se que o parâmetro de solubilidade é aditivo em base volumétrica e que no momento do ponto de início da floculação, o parâmetro de solubilidade da mistura é igual a um valor crítico fixo ( $\delta_{crit}$ ) independentemente das características químicas do petróleo e do floculante, chega-se a seguinte equação:

$$\delta_{crit} = \delta_f \varphi_f + (1 - \varphi_f) \delta_{\delta leo} \div \delta_{\delta leo} = \frac{\delta_{crit} - \delta_f \varphi_f}{1 - \varphi_f}$$
(17)

onde  $\delta_f \in \varphi_f$  são o parâmetro de solubilidade e a fração volumétrica do floculante, respectivamente, e  $\delta_{\delta leo}$  é o parâmetro de solubilidade do óleo, justamente a informação requerida no ensaio.

Esse procedimento é implementado na indústria brasileira pela facilidade da execução experimental e do cálculo, mas existem divergências em relação à suposição de um valor fixo de parâmetro de solubilidade crítico para a mistura no IF. Na literatura existem evidências experimentais tanto para suportar como para rejeitar esta premissa.

Wiehe e Kennedy (2000), publicaram em seu trabalho que o  $\delta_{crit}$  de um petróleo do tipo Soudie encontra-se entre o parâmetro de solubilidade do metil-ciclohexano e o do ciclohexano, isto é, entre 15,9 e 16,8 MPa<sup>1/2</sup>. Os autores definiram este intervalo misturando 0,1 g de petróleo em 25 mL de solvente e identificaram o parâmetro de solubilidade máximo que não solubilizou o asfalteno, bem como o parâmetro de solubilidade mínimo que solubilizou todo o petróleo. Andersen (1999) apresentou uma faixa de  $\delta_{crit}$  de 15,6 a 16,8 MPa<sup>1/2</sup> para petróleos de diferentes origens, por titulação do petróleo com não-solvente, e concluiu que esta propriedade é independente da diluição do asfalteno no petróleo, mas dependente da taxa de adição do floculante nos ensaios de titulação.

Buckley, Wang, Creek (2007) relataram que o  $\delta_{crit}$  diminui com o aumento do teor de tolueno em misturas petróleo + tolueno quando tituladas com floculante através da utilização do índice de refração como técnica da detecção do início da precipitação. O  $\delta_{crit}$  foi encontrado entre 16,4 e 17,0 MPa<sup>1/2</sup> a depender da razão tolueno/petróleo. Os autores também reportaram que o pressuposto da existência de um parâmetro crítico de floculação pode levar à subestimação da previsão do  $\delta_{oleo}$ .

Santos *et al.* (2017) investigaram a existência de um parâmetro de floculação crítico para asfaltenos brasileiros tanto em petróleos quanto em misturas sintéticas. Os autores testaram três diferentes petróleos brasileiros para os quais pequenas alíquotas foram diluídas separadamente em diferentes solventes, ou misturas de solventes a fim de se obter parâmetros de solubilidade de 15,2 MPa<sup>1/2</sup> (n-heptano puro) a 18,2 MPa<sup>1/2</sup> (tolueno puro). Como resultado, foi reportado 16,8 MPa<sup>1/2</sup> como um valor adequado para referência com respeito à floculação de asfaltenos brasileiros. O mesmo parâmetro de solubilidade crítico foi observado em misturas sintéticas asfalteno + solvente apolar que foram tituladas com n-heptano até atingir a condição de IF.

Em suma, o valor do parâmetro de solubilidade crítico é divergente em diversos trabalhos e em alguns casos dependentes da razão floculante/óleo. O intervalo encontrado na literatura para o  $\delta_{crit}$  é de 15,6 a 17 MPa<sup>1/2</sup>. Apesar de ser um intervalo estreito, tal diferença poderia subestimar ou superestimar o valor do parâmetro de solubilidade do óleo e implicar diretamente em problemas de compatibilidade e estabilidade. Na indústria brasileira, utiliza-se  $\delta_{crit}$  igual a 16,35 MPa<sup>1/2</sup> que é a média do intervalo encontrado por Wiehe e Kennedy, mas o

trabalho de Santos *et al.* (2017) já mostrou que esse valor não é ideal para petróleos de poços brasileiros, contudo ainda não está claro na literatura se  $\delta_{crit}$  realmente é um parâmetro de valor fixo, independente da mistura final.

# 2.4 Forças de interação entre as partículas de asfaltenos

As interações moleculares são importantes porque é através dessas interações que a formação de agregados ocorre. As forças entre duas moléculas podem ser divididas em: a) as forças intermoleculares transferência de carga, b) as interações eletrostáticas (Coulômbicas) entre moléculas com diferentes cargas, c) as interações de van der Waals, d) a repulsão de troca de curto alcance, e e) uma fraca contribuição da indução.

Alguns pesquisadores usam a técnica de microscopia de força atômica (AFM- *atomic force microscope*) para avaliar as interações coloidais entre superfícies de asfalteno. Wang *et al.* (2009) estudaram essas interações coloidais na superfície de asfalteno em heptol. A força de van der Waals foi calculada usando a teoria de Lifshitz e a força repulsiva usando a teoria de de Gennes (1987), que descreve a interação entre as ramificações alquila usando a teoria da escova polimérica. Os resultados mostraram que a proporção de tolueno em heptano pode alterar significativamente a qualidade do solvente em relação à solubilidade e, portanto, a natureza e magnitude das forças de interação entre as superfícies do asfalteno. Os resultados contribuem para o conhecimento das interações que determinam o comportamento do asfalteno em um meio orgânico e, portanto, em óleos brutos.

A discussão qualitativa sobre a estabilidade dos asfaltenos sob a perspectiva coloidal é amplamente difundida, passando por três modelos coloidais clássicos sobre a estabilidade de asfaltenos em óleo. O primeiro modelo foi apresentado por Nellesteyn (1923), no qual o autor propõe que as interações intermoleculares são importantes, pois é através dessas interações que ocorrem a formação de agregados. Alguns trabalhos publicados mostram de forma teórica e experimental que as interações do tipo Lifshitz – van der Waals e as interações eletrostáticas são interações importantes no reconhecimento molecular, como de asfaltenos e resinas (Murgich, Rodriguez e Array, 1996). Por outro lado, sugere-se que a força estérica é a principal força repulsiva no sistema estudado. Esses dois tipos de forças competitivas controlam o comportamento dos asfaltenos (Wang *et al.*, 2008; Natarajan *et al.*, 2011).

Rogel (1995; 2000; 2011) apresentou alguns estudos para investigar a natureza da agregação dos asfaltenos, propondo modelos moleculares atomísticos. Rogel estudou as forças envolvidas na agregação de asfaltenos avaliando o parâmetro de solubilidades e inibidores de incrustação. Outra observação importante foi que durante a estabilização dos agregados de asfaltenos e de resina as interações associadas a ligações de hidrogênio não estão presentes.

Liu, Xu e Masliyah (2005) avaliaram forças coloidais entre superfícies de betume em soluções aquosas usando microscopia de força atômica. Os autores avaliaram a influência do pH, salinidade e adição de cálcio e argila nas forças de longo alcance e forças de adesão. O ajuste dos dados experimentais com a teoria clássica de DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) foi ruim, então a teoria estendida de DLVO foi usada, incluindo a força hidrofóbica. Os perfis de força avaliados indicaram que as forças eletrostáticas de dupla camada e as forças hidrofóbicas desempenham um papel dominante nas interações entre as superfícies betuminosas. As forças de repulsão estérica, foram calculadas pela teoria dos polímeros para sistemas carregados por Pincus (1991) e contribuíram para a determinação da estrutura dos agregados ou coalescência das gotículas de betume.

Kopanichuk, Santo e Vishnyakov (2022) estudaram a agregação de um sistema considerando partículas esféricas de asfalteno em um solvente líquido com moléculas poliméricas. As moléculas de polímero não foram enxertadas na superfície das partículas, mas sim adsorvidas, pois as cabeças de polímero foram capazes de se mover na superfície. O potencial de interação entre as partículas consistia em uma atração de curto alcance e uma repulsão estérica criada por cadeias poliméricas. Segundo os autores, quando as partículas entram em contato, elas formam uma ligação permanente, e a área de contato torna-se indisponível para os polímeros. Desta forma, eles se redistribuem ao longo da superfície e reforçam a repulsão estérica. Os estudos permitiram fazer uma sugestão qualitativa sobre a relação entre a composição do solvente, a estrutura dos asfaltenos e a natureza da agregação. A repulsão estérica é um dos fatores limitantes da cinética de separação. Os autores consideraram que o aumento do teor alifático ou a presença de resina poderia favorecer a formação de estruturas fractais de vida longa. O oposto foi observado com uma baixa densidade de cadeias alifáticas ligadas ao núcleo, o sistema tendeu a uma rápida e completa separação de fases. Outra observação importante deste artigo é que o estabelecimento do equilíbrio de adsorção entre as cadeias na superfície e as cadeias livres na solução é substancialmente mais lento que o processo de aglomeração.

#### 2.4.1 Força de interação atrativa

A força de van der Waals pode ser descrita pela teoria de Lifshitz podendo ser calculada pela Equação 18, onde o coeficiente A representa a constante de Hamaker e pode ser calculada pela Equação 19. Essa constante é dividida em duas partes: A1 que representa interações polarpolar (força Keasom) e interações polar- apolar (força Debye) que são determinadas pelas constantes dielétricas, A2 representa as interações apolar-apolar (força de London), que podem ser calculadas em função dos índices de refração e das constantes dielétricas das fases envolvidas no sistema (Wang *et al.*, 2009; Natarajan *et al.*, 2011; Yang *et al.*, 2016).

$$F_{VDW} = -\frac{AR_{aio}}{6 D^2} \tag{18}$$

Onde  $F_{VDW}$  é a força de van der waals, A é a Constante de Hamaker, D a distância de separação da superfície e  $R_{aio}$  é o raio da partícula.

$$A = A_1 + A_2 = \frac{3}{4}kT \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3}\right)^2 + \frac{3hv_e}{16\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)^2}{(n_1^2 + n_3^2)^{3/2}}$$
(19)

Sendo  $\varepsilon 1$ ,  $\varepsilon 3$  é a constante dielétrica do asfalteno/meio contínuo, n1, n3 é o índice de refração do asfalteno/meio contínuo, na região visível, T é a temperatura absoluta (K), k é a constante de Boltzmann (1,3807 × 10<sup>-23</sup> J/K), h é a constante de Planck (6,6261 × 10<sup>-34</sup> Js) e v<sub>e</sub> é a principal frequência de absorção eletrônica.

Quando o meio é ar, A1 pode ser desprezado porque o máximo para A1 é cerca de 0,75 kT (3,087 × 10<sup>-21</sup> J), que é muito menor que 6,0 × 10<sup>-20</sup> J a 25 °C. O índice de refração dos asfaltenos é estimado em 1,7 e o do ar é 1. Portanto, calculado através da Equação 19, o valor de  $v_e$  apresenta um valor em torno de 1,45 × 10<sup>15</sup>s<sup>-1</sup>.

Rocha *et al.* (2019) estudaram através da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, o comportamento da condutividade elétrica e constante dielétrica, a 30 e 50 °C, para dois óleos (intitulados alfa e beta, um óleo pesado e outro médio) e observaram que o aumento da temperatura, para todas as amostras, causa um aumento na condutividade elétrica e uma diminuição na constante dielétrica. Para o óleo alfa, que apresentou maiores valores de viscosidade e maior quantidade de compostos polares, foram observados os maiores valores de condutividade elétrica e constante dielétrica. Mesmo assim, a variação observada foi pequena na faixa de temperatura estudada e não impactaria a contribuição atrativa de van der Waals.

George e Singh (2017) realizaram alguns experimentos de índice de refração, em função da temperatura, para três amostras de petróleo bruto com °API de 37,9, 42,0 e 44,3. Um refratômetro Abbé foi usado para medir o índice de refração das amostras em função da

temperatura variando de 20 a 50 °C. Os resultados mostraram uma pequena variação na faixa de temperatura estudada.

# 2.4.2 Força de interação repulsiva

A interação repulsiva entre as partículas de asfalteno tornou-se conhecida como força repulsiva estérica, originada dos braços das partículas de asfalteno. Wang *et al.* (2008, 2009) descreveram essa força repulsiva usando a teoria de Gennes (1987), que descreve a interação pela teoria da escova polimérica (*polymer brush*), dada pela Equação 20. Nesta teoria, a separação entre duas superfícies refere-se à distância entre duas superfícies sólidas (sílica). O autor descreve que no experimento de microscopia de força atômica, a distância absoluta entre as duas superfícies de sílica não é um parâmetro acessível, sendo adotada a separação entre duas camadas de asfaltenos comprimidos (Natarajan *et al.* 2011).

$$\frac{F_{s}}{R} = \frac{16\pi kTL_{0}}{35s^{3}} \left[ 7 \left( \frac{D+2\xi}{2L_{0}} \right)^{-5/4} + 5 \left( \frac{D+2\xi}{2L_{0}} \right)^{7/4} - 12 \right] \quad \text{para} \left( D + 2\xi \right) < L_{0}$$
(20)

Onde T é a temperatura em K, k é a constante de Boltzmann (1,3807 ×  $10^{-23}$  J/K), s é o espaço médio entre dois pontos de fixação das cerdas da escova (*grafted*), D é a distância de separação entre duas superfícies de polímero comprimido,  $\xi$  é a espessura da camada de polímero comprimido e L0 é o comprimento de uma escova de polímero.

O efeito da temperatura foi estudado por Gong, Marshall e Chapman (2013) que trabalharam com a teoria iSAFT (*inhomogeneous statistical associating fluid theory*) para investigar o comportamento da temperatura crítica de solução inferior (LCST- *Lower Critical Solution Temperature*) em escovas poliméricas em sistemas associativos. Na temperatura de 303 K, as escovas de polímero estão bem solvatadas. Neste caso, a interação de ligação de hidrogênio entre o polímero e as escovas do solvente domina o sistema e o solvente pode penetrar facilmente no polímero na região da escova. No entanto, à medida que a temperatura aumenta de 303 K para 307 K, as escovas de polímero colapsam repentinamente (diminuindo L0) e ocorre a separação de fases. O colapso das escovas de polímero é devido à atração Lennard-Jones (LJ) que existe entre os segmentos de polímero. À medida que a temperatura aumenta, a ligação de hidrogênio entre as escovas de polímero e os solventes diminui, e a atração se torna o fator dominante que causa o colapso das escovas de polímero.

A contribuição das interações atrativas e repulsivas podem ser apresentadas como energia potencial ou força de interação em função da distância de separação entre as moléculas. No caso de superfícies estudadas com microscopia de força atômica, a força de interação é dada em função da distância entre as superfícies adsorvidas com asfaltenos. Esta informação pode ser plotada em um gráfico de energia potencial ou força interatômica versus separação interatômica.

## 2.5 Considerações gerais da Revisão Bibliográfica

A revisão do estado da arte sobre precipitação de asfaltenos revelou a necessidade de prever com precisão o início (onset) da precipitação de asfaltenos, a reversibilidade do fenômeno e o efeito da temperatura. Embora diferentes técnicas de detecção de onset tenham sido propostas ao longo dos anos, ainda há muito a se discutir sobre o fenômeno da precipitação de asfaltenos, para que se possa determinar de modo confiável o aparecimento do primeiro floco. A técnica da microscopia óptica é utilizada em muitos trabalhos, mas apresenta a limitação associada à dependencia do analista em identifcar de forma correta os flocos de asfaltenos. Além disso, a análise de distribuição de tamanhos das partículas utilizando as micrografias não é muito discutida na literatura. Duran *et al.* (2019) afirmam que pelo menos dezesseis imagens por amostra, com pelo menos quinze medições de tamanho de partícula cada são suficientes para obter uma distribuição com bons resultados. Já Hung, Castillo e Reyes (2005) afirma que pelo menos vinte imagens são necessárias, totalizando mais de 200 imagens armazenadas para um estudo do tamanho de partículas confiável. Desta forma, faz-se necessária uma análise mais detalhada referente ao número de fotos necessárias para uma análise confiável.

A técnica de Espectrofotometria UV-Vis é uma técnica que não apresenta a dependência por parte do analista como na microscopia óptica, mas pode apresentar limitações em relação ao coloração da amostra, sendo necessárias algumas diluições da amostra. Em relação a essa técnica, Mansur *et al.* (2009) utilizou diferentes caminhos ópticos, sendo uma possível opção para essa análise, assim como a utilização da reflectância difusa. Já a utilização da técnica do índice de refração pode apresentar limitações em relação à detecção do início da precipitação. Uma alternativa é a utilização da aditividade da refratividade específica com a fração mássica. Esta técnica pode ser utilizada para ajudar a inferir rapidamente a região onde começa a precipitação do asfalteno, mas essa análise deve ser feita com cuidado, pois o onset pode não ser identificado.

Apesar da extensa discussão sobre a parte qualitativa dos modelos coloidais, a literatura ainda apresenta uma lacuna em relação às contribuições quantitativas associadas a diferentes condições de estabilidade e em diferentes temperaturas. Alguns trabalhos consideram as forças de atração de van der Waals, descrita pela teoria de Lifshitz, já as forças de repulsão podem ser descritas pela teoria de Genes, considerando as superfícies como escovas poliméricas (*polymer brush*). O termo atrativo é função de alguns parâmetros, como índice de refração e constante dielétrica, que podem ser calculados como função da temperatura. Já para os termos repulsivos, a literatura não apresenta uma discussão em relação a variação desses parâmetros em função da temperatura. Uma possibilidade é a redução do parâmetro relacionado ao comprimento compressível da escova polimérica (L0) com o aumento da temperatura. Essa redução pode estar relacionada ao colapso das escovas poliméricas devido ao efeito de dessolvatação de resinas e compostos aromáticos (Murgich, Strauz, 2001), conforme mencionado por Gong, Marshall e Chapman (2013) para sistemas associativos.

Assim, esta tese contribui para o estado da arte, pois avança sobre vários temas abordados nesta revisão, que englobam tanto aspectos experimentais sobre o fenômeno de precipitação dos asfaltenos quanto a modelagem coloidal do mesmo fenômeno.

### **3** METODOLOGIA

Para melhor organização da tese o capítulo 3 (Metodologia) será dividido de acordo com os trabalhos produzidos ao longo do doutorado.

### 3.1 Artigo 1

# 3.1.1 Materiais utilizados

A amostra de petróleo analisada foi fornecida pelo Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES - Petrobras). O Petróleo 1 (PET 1) é um petróleo brasileiro extraído da Bacia de Campos.

A Tabela 1 apresenta o dado de ° API e composição SARA da amostra utilizada.

Tabela 1 - Descrição da amostra de petróleo- PET 1

Amostra	° API	%	%	%	%
		Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos
PET 1	17,1	43,6	28,8	26	1,6

Fonte: O autor, 2023.

Não foi realizado a extração de asfaltenos da amostra de Petróleo (PET 1) devido à pequena quantidade de amostra disponível. Desta forma optou-se por utilizar duas frações de asfaltenos disponíveis, a primeira fração de asfalteno (Asf 1) foi a mesma utilizada por Santos *et al.* (2017), extraído utilizando o método padrão IP 143/88 (1984), com o floculante n-heptano. Os asfaltenos foram extraídos de uma amostra de resíduo de destilação a vácuo que foi fornecida pelo Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES-Petrobras). Os resíduos de vácuo correspondem à fração ou corte mais pesado da unidade de destilação, sendo a corrente de fundo da destilação a vácuo. Essa extração foi realizada em 2013.

A segunda fração de asfaltenos (Asf 2) também foi fornecida pelo Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES- Petrobras), e extraída a partir de uma amostra de resíduo de destilação a vácuo de um petróleo nacional, sendo essa fração extraída em 2018.

A Tabela 2 apresenta os dados de °API e composição SARA das amostras (resíduos de vácuo - RV) utilizadas na extração dos asfaltenos.

Tabela 2 – Descrição da amostra utilizada na extração						
Amostra	° API	% Saturados	% Aromáticos	% Resinas	% Asfaltenos	
RV1	7,6	27,2	26,7	32	14,1	
RV2*	-	-	-	-	-	

\*Não foram disponibilizados os dados do RV2, amostra utilizada para extração do Asf.2 Fonte: O autor, 2023.

Os reagentes utilizados no presente trabalho apresentam-se descritos na Tabela 3.

Ta	bel	а	3	_	R	leagentes	uti	lizac	los
----	-----	---	---	---	---	-----------	-----	-------	-----

Reagente	Marca	Grau de Pureza
Tolueno (Solvente)	Sigma- Aldrich	≥ 99,8 %
n-heptano (Floculante)	VETEC Química Fina Ltda	≥ 99,5 %

Fonte: O autor, 2023.

A Figura 11 (a) e (b), apresenta fotos das amostras de asfaltenos. A amostra Asf 1, possui uma granulometria menor quando comparada com o Asf 2, essa informação foi obtida através da medição do tamanho dos grãos de uma foto de cada amostra com o auxílio de um software de tamanho de partículas (TCapture). Não foram realizados ensaios de cominuição e granulometria devido à quantidade pequena de amostras disponíveis.

Figura 11 – Amostras de asfaltenos



Legenda: (a) Amostra de asfaltenos 1 (Asf 1); Amostra de asfaltenos 2 (Asf 2) Fonte: O autor, 2023.

# 3.1.2 Metodologia experimental

# 3.1.2.1 Mistura sintética

A mistura sintética foi utilizada inicialmente com o objetivo de facilitar a determinação do parâmetro de solubilidade crítico, uma vez que essa mistura é de mais fácil visualização no microscópio, quando comparado ao petróleo. Segundo Santos *et al.* (2017), é possível a utilização de um único parâmetro de solubilidade crítico dos asfaltenos em diferentes solventes. Portanto, um único solvente foi utilizado, o tolueno. A mistura sintética foi preparada conforme sugerido no trabalho de Santos *et al.* (2017), com uma fração mássica de 0,5% de asfaltenos em tolueno. As massas foram obtidas na balança analítica, com precisão 0,0001g, marca *Ohaus Corporation* modelo AR2140.

O preparo da mistura sintética foi realizado de diferentes formas, como será explicado a seguir, com testes numerados.

O primeiro teste (Teste 1), realizado com o objetivo de redissolução dos asfaltenos, foi preparado conforme descrito em Santos *et al.* (2017). Após o preparo da mistura, ela foi homogeneizada em banho ultrassônico, durante 4 horas, seguida por repouso de 24 horas em

temperatura ambiente. O banho ultrassônico utilizado em todos os testes, foi da marca *UltraCleaner*, modelo 1400 sem aquecimento e com frequência de ultrassom de 40 kHz.

O segundo teste (Teste 2) utilizou duas técnicas de homogeneização, a placa de agitação magnética e o banho ultrassônico. A metodologia iniciou com a agitação magnética durante 24 horas seguida da homogeneização em banho ultrassônico, em temperatura ambiente, durante 2 horas. A placa de agitação magnética utilizada é da marca Ika, sem aquecimento, modelo *Skin color*.

Os próximos testes foram realizados em diferentes temperaturas, com o objetivo de otimizar o tempo de redissolução dos asfaltenos. Na temperatura de 40 °C, inicialmente, utilizou-se uma célula encamisada, ligada ao banho termostático, com a agitação sendo realizada através da placa de agitação magnética (Teste 3).

Em seguida, testou-se o banho ultrassônico, ligado ao banho termostático para ajuste e controle da temperatura. Essa metodologia foi testada em duas temperaturas diferentes, 40 °C e 60 °C (testes 4 e 5, respectivamente). Todos os testes foram realizados no período de 5 horas, com retiradas de alíquotas a cada 1 hora e observação visual em microscópio.

Para obtenção do parâmetro de solubilidade crítico da mistura sintética no início da floculação dos asfaltenos, após redissolução, foi realizada uma titulação, através de adições sucessivas de floculante (n-heptano), seguida de homogeneização. Essa homogeneização foi testada de duas formas e os resultados foram comparados e avaliados. O Teste 1 foi realizado com agitação magnética por 5 minutos e o Teste 2 a homogeneização foi realizada com o banho ultrassônico durante 5 minutos. Após agitação, foram retiradas alíquotas para verificar o início da precipitação do asfalteno ("*onset*").

A microscopia óptica é uma técnica amplamente descrita na literatura, baseada na observação visual ao microscópio (Kyeongseok, Ring, Deo, 2004; Garreto, 2006). Após adição de determinado volume de floculante, seguida de agitação magnética por 5 minutos, uma alíquota de 20 µL é retirada da amostra e colocada em lâmina para observação visual em microscópio óptico com objetiva de 40x. A análise é realizada até que sejam observados os flóculos de asfaltenos. Esses flocos de asfalteno possuem característica fractal, lembrando um "cacho de uvas". O volume de floculante utilizado para iniciar a precipitação foi registrado e então um floculante adicional foi adicionado para confirmar sua precipitação. As fotos das amostras foram tiradas com uma câmera de vídeo Bel Eurekan 5.0 Mp, acoplada a um microscópio Nikon, modelo Eclipse E200 LED, e tratadas com auxílio do Software TCapture.

Após a realização da titulação obteve-se uma faixa de volume de floculante correspondente ao início da precipitação, porém, para se ter um resultado mais preciso, tornou-

se necessário reduzir esta faixa, ou seja, em uma nova amostra, foi adicionado o volume anterior ao início da detecção da precipitação de asfalteno, seguido da sucessiva adição de floculante, com incremento menor quando comparado à primeira análise realizada, até que fosse observado o início da precipitação.

A outra análise realizada baseia-se na determinação do índice de refração. O refratômetro utilizado foi o Rudolph Research Analytica, modelo J357. Após a adição do floculante, seguida de agitação magnética, uma alíquota de 300  $\mu$ L foi retirada da amostra e colocada no prisma do equipamento para leitura. A temperatura do refratômetro foi controlada para ± 0,01 °C. A precisão da medição é de ± 0,00004 para valores de índice de refração entre 1,29 e 1,70. Esta determinação do índice de refração é realizada em cada etapa de adição de floculante.

A espectrofotometria de absorção no ultravioleta visível (UV-VIS) foi outra análise realizada. O espectrofotômetro utilizado é da marca Hach, modelo DR500, que pode varrer uma ampla faixa de comprimentos de onda, bem como utilizar comprimento de onda fixo. Uma limitação apresentada por esta técnica é a utilização de volumes de amostra maiores, quando comparados às demais, uma vez que a cubeta utilizada possuía caminho óptico de 10 mm. Este caminho óptico foi o mais utilizado no estudo de Mansur *et al.* (2009). A metodologia é muito semelhante às demais: a cada adição de floculante, seguida de agitação magnética por 5 minutos, é retirada uma alíquota e realizada a leitura de absorbância. A leitura da referência (branco) foi realizada com solvente puro (tolueno).

#### 3.1.2.2 Petróleo

A determinação do parâmetro crítico de solubilidade da amostra de petróleo foi realizada em uma mistura de petróleo + tolueno na proporção de 1:30 (m/m) utilizando n-heptano como floculante. Neste método a mistura óleo/tolueno é sonicada por 30 min e avaliada em microscópio para certificação da total diluição do petróleo. Esta amostra é então levada para agitação magnética e pequenas quantidades de floculante são adicionadas à mistura. Após a adição, agita-se por 5 min e retira-se uma alíquota para avaliação em microscópio. Repete-se estes passos até a visualização de flocos asfaltênicos. Neste momento anota-se o volume de floculante e calcula-se  $\delta_{crit}$ . Após cada adição de floculante, foram retiradas alíquotas para realização de análises de microscopia óptica, índice de refração e espectrofotometria ultravioleta-visível (UV-VIS). A amostra de óleo, quando observada ao microscópio óptico, apresenta outras estruturas além dos asfaltenos, dentre as quais podemos citar a presença de parafinas. Para confirmar se as parafinas estão realmente sendo visualizadas, utiliza-se um polarizador. De acordo com Létoffé *et al.* (1995), a microscopia óptica de luz polarizada é uma das principais técnicas utilizadas na observação de parafinas, pois permite verificar o comportamento óptico anisotrópico de materiais cristalinos, denominado birrefringência. Os asfaltenos são opacos, não apresentando essa característica "brilhante" ao utilizar o polarizador.

#### 3.1.3 Processamento de dados

Uma forma de entender a floculação dos asfaltenos é através do parâmetro de solubilidade. Esta propriedade é capaz de prever a estabilidade dos asfaltenos no solvente. Após a titulação e observação dos flocos, o volume de n-heptano gasto é anotado para o cálculo do parâmetro de solubilidade crítico que no início da floculação pode ser calculado a partir da média entre os parâmetros de solubilidade dos componentes da mistura ponderados pelos seus respectivos volumes, conforme mostra a Equação 17 (Wiehe, 2012).

$$\delta_{crit} = \delta_f \varphi_f + (1 - \varphi_f) \delta_s \tag{17}$$

Onde  $\varphi_f$  é a fração volumétrica do floculante na detecção do primeiro floco de asfalteno  $\delta_s$  e  $\delta_f$  são parâmetros de solubilidade do solvente e do floculante, respectivamente.

Na microscopia óptica a identificação do início da precipitação de asfalteno é realizada através da identificação visual dos flocos que são bastante característicos, como se fossem um cacho de uvas. Esses flocos também se distinguem dos cristais pela natureza amorfa dos agregados de asfalteno. Isto também foi confirmado por microscopia de luz polarizada, que é capaz de mostrar a presença de cristais, como as parafinas.

Para a análise através do índice de refração, a Equação de Lorenz-Lorentz (Equação 1) pode ser utilizada para uma mistura em função da composição. A função do índice de refração da mistura (Equação 2) pode ser calculada para uma mistura que não ocorreu mudança significativa após a mistura como a soma das funções do índice de refração de cada componente individual multiplicada pela fração volumétrica, representado na Equação 1:

$$Rf(n) = \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) = \sum_i \varphi_i Rf(n)_i \tag{1}$$

sendo Rf(n) função do índice de refração da mistura,  $Rf(n)_i$  função do índice de refração da espécie i:

$$Rf(n)_{i} = \left(\frac{n_{i}^{2}-1}{n_{i}^{2}+2}\right)$$

$$\tag{2}$$

onde,  $n_i$  é o índice de refração da espécie i.

A refratividade molar  $R_M$  usando a regra de mistura de Lorenz-Lorentz tem sido utilizada com resultados muito bons (Rathnam, Mohite e Kumar, 2005), e após algumas modificações é possível obter a Equação 4:

$$\frac{Rf(n)}{\rho} = R_e = \sum_i w_i \frac{Rf(n)_i}{\rho_i} \therefore R_e = \sum_i w_i R_{e,i}$$
(4)

Onde w é a fração de massa e $R_e$  é a refratividade específica.

A última expressão é equivalente à aditividade da refratividade molar. Para isso, precisamos do índice de refração e da massa específica da mistura, e então temos a aditividade da refratividade específica com a fração mássica. É possível fazer simplificações, como considerar o volume da mistura como aditivo, e então a Equação 1 é recuperada.

A metodologia utilizada para obtenção dos resultados do índice de refração foi baseada em gráficos como Rf(n) em função de  $\varphi_h$  e como  $R_e$ em função de  $w_h$ . O  $\varphi_h$  experimental no ponto inicial da microscopia óptica foi usado como referência para delimitar a região de investigação, utilizando o índice de refração de dois pontos além do início  $\varphi_h$  obtido pela microscopia. Em seguida, foi determinada a melhor reta que passaria pelos dados experimentais, identificando o ponto mais distante desta reta. Posteriormente, realizamos a exclusão temporária deste ponto, e uma nova reta foi determinada. Os resíduos foram calculados novamente e o teste de Tukey (Zellner *et al.*, 2019) foi aplicado para verificar a existência de possíveis outliers. Esta metodologia foi adotada para Rf(n) e para  $R_e$  para todas as amostras utilizadas.

A Espectrofotometria Ultravioleta-Visível (UV-VIS) pode ser utilizada como técnica para determinar o início da precipitação do asfalteno, identificado por um desvio da linearidade da Lei de Lambert-Beer, expresso através de gráficos de absorbância em função da fração volumétrica do floculante. O início da curva mostra uma redução na intensidade de absorção de luz devido ao aumento do volume de floculante adicionado, ou seja, causado pela diluição do sistema. O início da precipitação do asfalteno pode ser observado por um ligeiro aumento na absorção. Adicionar mais floculante faz com que a absorbância continue aumentando até o ponto em que todo o asfalteno precipita, então a absorbância começa a diminuir novamente (Mansur *et al.*, 2009).

## 3.2 Artigo 2

### 3.2.1 Materiais utilizados

A amostra utilizada é um *Shale oil* americano instável (PET 2) com o °API 48,0, caracterizando um óleo leve, e a análise SARA informou fração de asfalteno inferior a 0,5%.

# 3.2.2 Metodologia Experimental

Inicialmente, a amostra foi agitada vigorosamente por cerca de 1 minuto (agitada manualmente) em temperatura ambiente, visando a homogeneização da amostra e posterior observação em microscópio óptico e análise de espalhamento dinâmico de luz (Estudo 0). Para observação microscópica, amostras de 20 µL de PET2 foram retiradas e analisadas, com lente objetiva de 40x, em microscópio óptico Nikon, modelo Eclipse E200 LED. O microscópio foi equipado com uma câmera de vídeo Bel Eurekan 5.0 Mp que foi usada para capturar imagens.

Outra análise realizada foi o espalhamento dinâmico de luz (DLS- *Dynamic light scattering*) realizado no equipamento da marca Malvern, modelo *Zetasizer* Nano ZS, em 633nm. O ângulo de detecção utilizado foi de 173°, e o raio incidente não passa na amostra inteira.

Segundo Duran *et al.* (2019) pelo menos dezesseis imagens por amostra, com pelo menos quinze medições de tamanho de partícula cada são suficientes para obter uma distribuição com bons resultados. Neste trabalho, optamos por utilizar trinta imagens para estudos com partículas asfaltênicas.

O outro estudo realizado (Estudo 1) avaliou o efeito da agitação magnética, utilizando uma placa de agitação magnética (marca Ika) sem aquecimento, onde esta amostra foi mantida em temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C), sob agitação constante a 250 rpm por 24 horas. A distribuição de tamanho de partícula correspondente foi analisada por ambas as técnicas para comparação.

Para avaliar o efeito da temperatura, após vinte e quatro horas de agitação magnética, a amostra foi aquecida a 40 °C com auxílio de um banho termostático (*Huber Kältemaschinenbau* AG, modelo K6-CC), com variação máxima  $\pm 0,02$  °C. (Estudo 2). O banho demorou aproximadamente quinze minutos para atingir a temperatura desejada, sendo então esta amostra mantida por dezessete horas nesta temperatura, com agitação magnética constante.

Na etapa seguinte, a amostra foi resfriada até 25°C (Estudo 3), e foi então analisada após sessenta e cinco horas sob agitação magnética constante nesta temperatura e novamente a distribuição do tamanho das partículas foi avaliada por ambas as técnicas.

### 3.2.3 Captura da imagem e Análise Estatística

Os tamanhos das partículas foram obtidos usando o *software* ImageJ após ajustes de filtros e contrastes. Uma macro foi utilizada para processar automaticamente as várias fotos trabalhadas em cada estudo. Após a obtenção dos resultados, foi realizada uma verificação supervisionada nas partículas analisadas, que foram demarcadas pelo programa, com o objetivo de verificar se partículas não asfaltênicas foram capturadas pelo *software*, ou se as partículas asfaltênicas não foram capturadas. O *software* considerou como partículas algumas manchas escuras muito pequenas. Para evitar este problema, foi utilizado um tamanho de corte mínimo. A exclusão de partículas com tamanho menor que este valor de corte levou à correta identificação das pequenas partículas de asfalteno. As frequências das partículas foram plotadas em um histograma, usando todas as fotos selecionadas de cada estudo, apresentadas em classes que foram divididas em intervalos de 100 nm de diâmetro equivalente. O diâmetro equivalente da partícula foi calculado para que a área do círculo seja igual à área fornecida pelo ImageJ. A equação utilizada e apresentada na Equação 21.

$$D_{eq} = 2\sqrt{\frac{A_{partícula}}{\pi}} \tag{21}$$

Onde  $D_{eq}$  é o diâmetro equivalente e  $A_{partícula}$  é a área da partícula.

Para obter o intervalo de confiança para a frequência de partículas em cada classe, foram calculados a média e o desvio padrão da média em cada classe, ou seja, foi calculado o desvio

padrão amostral obtido das frequências de cada classe nas 30 fotos, dividido pela raiz quadrada do número de fotos. Para as barras de erro, o desvio padrão da média foi multiplicado por 2, com nível de confiança de 95%. Para melhor compreensão dos resultados, foi calculado o volume total ocupado pelas partículas de asfalteno. O volume foi calculado de duas formas diferentes:

- 1. Considerando as partículas esféricas, usando seus raios equivalentes (Equação 22);
- 2. Considerando as partículas como placas com espessura de 1 µm (Equação 23).

$$V_{esfera} = \frac{4\pi R_{eq}^3}{3} \tag{22}$$

$$V_{placa} = A_{partícula} * L \tag{23}$$

sendo  $R_{eq}$  o raio equivalente da partícula e L a espessura utilizada como referência (1µm).

# 3.2.4 <u>Avaliação dos parâmetros das forças de interação entre as partículas de asfalteno</u>

Para explicar as forças de interação entre as partículas de asfalteno no sistema estudado, propomos uma análise teórica baseada na teoria coloidal, implementada no *Software* Scilab. A faixa de valores de parâmetros relatados na literatura para asfaltenos foi utilizada nesta análise, e os resultados da força de interação total entre duas partículas foram plotados em função da distância superfície-superfície entre as partículas. As forças avaliadas foram a atração de van der Waals, descrita pela teoria de Lifshitz e as forças de repulsão, descrita pela teoria de Genes, considerando as superfícies como escovas poliméricas. O termo atrativo é função de alguns parâmetros, como índice de refração e constante dielétrica, para os quais inicialmente nesta avaliação qualitativa adotamos valores típicos da literatura, mantendo esses parâmetros constantes, enquanto foi realizada uma análise de sensibilidade dos parâmetros repulsivos.

A Tabela 4 apresenta a faixa dos parâmetros repulsivos utilizados em alguns estudos. O parâmetro s leva à maior sensibilidade no termo repulsivo, e então foi usado para representar qualitativamente o melhor parâmetro para obter um modelo substituto para diferentes asfaltenos.

Parâmetro	Faixa (nm)
L <sub>0</sub>	17,6-47,0

Tabela 4 – Faixa dos parâmetros repulsivos utilizados na literatura



Fonte: O autor, 2023.

A Tabela 5 apresenta os valores dos parâmetros utilizados neste trabalho. Os valores adotados estão dentro da faixa apresentada na Tabela 4 e apresentam uma curva coloidal típica.

Parâmetro	Valor	Referência
ε1	18,4	Yang et al. (2016).
<b>E</b> 3	2,2	Yang et al. (2016)
<b>n</b> 1	1,707	Yang <i>et al.</i> (2016)
n <sub>3</sub>	1,496	Yang et al. (2016)
Lo	19,0 10 <sup>-9</sup> m	Tese
S	21,0 10 <sup>-9</sup> m	Wang et al. (2009)
٤	5,5 10 <sup>-9</sup> m	Wang et al. (2009)

Tabela 5 – Descrição dos parâmetros adotados para calcular a força de interação total

Fonte: O autor, 2023.

Além do estudo apresentado para descrever qualitativamente as forças de interação entre as partículas de asfaltenos do sistema estudado, foram realizados testes com o conjunto de parâmetros repulsivos usando a faixa usual para cada parâmetro de acordo com a literatura para representar qualitativamente diferentes subfrações de asfaltenos. Essas subfrações citadas referem-se a diferentes proporções de precipitante por volume de óleo, possibilitando a divisão dos asfaltenos em partes "pesadas" (menos estáveis) e "leves" (mais estáveis). Os dados de Yang *et al.* (2016) foram utilizados com o objetivo de avaliar qualitativamente as forças de interação e o efeito da temperatura nas subfrações estudadas.

Segundo Yang *et al.* (2016) a primeira subfração dos asfaltenos, que corresponde à subfração menos solúvel e a parte mais pesada dos asfaltenos (SA1/SA2 de Yang *et al.* 2016), tende a ter pesos moleculares médios mais elevados e maiores teores de heteroátomos, sendo assim mais polar que a subfração dos asfaltenos mais leves (SA3 de Yang *et al.* 2016). Isso justificaria a utilização de um parâmetro s maior para a subfração SA1/SA2 de Yang *et al.* (2016) quando comparada à subfração SA3 de Yang *et al.* (2016).

Utilizaremos uma codificação para uso de subfrações de Yang *et al.* (2016), codificação essa que será adotada ao longo deste trabalho, com o objetivo de descrever resultados

semelhantes com o efeito da temperatura apresentados pelas diferentes subfrações dos autores. A Tabela 6 apresenta as codificações das subfrações.

Tabela 6 - Codificação das subfrações

Codificação	Subfração
Y1/Y2	SA1/SA2 Yang et al. (2016)
Y3	SA3 Yang et al. (2016)

Fonte: O autor, 2023.

A Tabela 7 apresenta o conjunto de parâmetros repulsivos utilizados para representar qualitativamente o *Shale oil* estudado e as subfrações de asfaltenos Y1/Y2 e Y3 em diferentes condições.

Tabela 7 – Fatores utilizados para os parâmetros repulsivos.

Parâmetro	Shale oil	Y1/Y2	Y3
L <sub>0</sub>	19.0 10 <sup>-9</sup> m	19.0 10 <sup>-9</sup> m	19.0 10 <sup>-9</sup> m
S	21.0 10 <sup>-9</sup> m	15.0 10 <sup>-9</sup> m	8.0 10 <sup>-9</sup> m
ξ	5.5 10 <sup>-9</sup> m	5.5 10 <sup>-9</sup> m	5.5 10 <sup>-9</sup> m

Fonte: O autor, 2023.

### **4 RESULTADOS**

Para melhor organização da tese, o capítulo 4 (Resultados) será dividido de acordo com os trabalhos produzidos ao longo do doutorado.

### 4.1 Artigo 1

O artigo 1 (Apêndice A) apresenta uma comparação entre três técnicas de determinação de início de precipitação de asfaltenos para duas misturas sintéticas e um óleo. Os resultados serão apresentados e discutidos nas próximas seções.

# 4.1.1 Microscopia óptica

Todos os testes de metodologias estudadas para ressolubilização dos asfaltenos foram realizados como testes iniciais, com o objetivo de verificar a melhor metodologia de ressolubilização dos asfaltenos.

O Teste 1 foi realizado segundo a metodologia descrita por Santos *et al.* (2017), 4h em banho ultrassônico, seguida por 24h em repouso. Ao término do preparo da amostra, esta foi observada no microscópio com lente de 40x, com o objetivo de verificar se a ressolubilização dos asfaltenos foi completa. Uma fotografia representativa da observação desse sistema no microscópio é apresentada na Figura 12.

As amostras apresentaram pequenas placas, que não possuíam característica fractal como o observado no início da precipitação dos asfaltenos.

Figura 12 – Fotografia representativa da mistura sintética em microscópio com pequenos agregados, após metodologia de ressolubilização sugerida por Santos *et al.* (2017), obtidas à temperatura ambiente (escala na foto).



Fonte: O autor, 2019.

O Teste 2 foi realizado com o objetivo de comparar os resultados obtidos na microscopia do Teste 1, ao modificar o método de homogeneização por 24 h em placa de agitação, seguida por 2 h em banho ultrassônico. A Figura 13 apresenta uma fotografia representativa do sistema observado no microscópio após o término da ressolubilização.

Os testes de comparação de metodologia de ressolubilização de asfaltenos foram realizados no início da pesquisa, desta forma apenas uma foto foi armazenada de cada estudo, mas os resultados indicaram que as plaquinhas de asfaltenos eram similares ao longo de toda a lâmina, apesar de ao comparar as Figuras 12 e 13, a impressão das imagens indicarem algo diferente. Ambos os testes foram submetidos à titulação com floculante, com o objetivo de comparar o volume de titulante gasto até o início da floculação em cada caso. Essa análise será discutida posteriormente.

Os outros testes realizados estudaram o efeito da temperatura na ressolubilização dos asfaltenos, com o objetivo de verificar se ao aquecer a amostra o tempo de ressolubilização poderia ser reduzido, uma vez que o Teste 1 leva aproximadamente 28 h e o Teste 2 cerca de 26 h. O Teste 3 foi realizado à temperatura de 40 °C, com uma célula encamisada ligada ao banho termostático com a agitação sendo realizada através da placa de agitação magnética. A utilização da célula encamisada apresentou uma limitação em relação à perda de asfaltenos aderidos à parede do recipiente, que não foram completamente ressolubilizados durante a homogeneização. Esse teste não foi utilizado para posterior análise devido a essa perda

observada. A Figura 14 apresenta a fotografia da célula encamisada e os asfaltenos aderidos à parede.

Figura 13 – Fotografia representativa da mistura sintética em microscópio, com pequenos agregados, após metodologia de ressolubilização com homogeneização por 24h em placa de agitação seguida por 2h em banho ultrassônico, à temperatura ambiente (escala na foto).



Fonte: O autor, 2019.

Os Testes 4 e 5 foram realizados em duas temperaturas, 40 °C e 60 °C, respectivamente, utilizando como homogeneização o banho o ultrassônico, com o objetivo de verificar se ao aumentar a temperatura da amostra, o tempo de ressolubilização seria menor quando comparado aos Testes 1 e 2.

As Figuras 15 e 16 apresentam fotografías representativas da microscopia após 5 h em banho ultrassônico, a 40 °C e 60 °C, respectivamente.

Ao comparar as Figuras 15 e 16, é possível observar que as amostras ainda apresentavam placas mesmo com o aquecimento da amostra e homogeneização em banho ultrassônico. Desta maneira, optou-se por utilizar a metodologia de ressolubilização utilizada por Santos *et al.* (2017), isto é, 4 h de homogeneização em banho ultrassônico, seguido de 24 h de repouso.

Fonte: O autor, 2019.

Figura 15 – Fotografia representativa da amostra em microscópio após 5 h de homogeneização em banho ultrassônico à 40 °C da amostra Asf 1. (Escala na foto)





Figura 14 - Fotografia da célula encamisada e os asfaltenos aderido à parede da célula.

25 μm

Figura 16 – Fotografia representativa da amostra em microscópio após 5h de homogeneização em banho ultrassônico à 60°C da amostra Asf 1. (Escala na foto)

Fonte: O autor, 2019.

A determinação do início da floculação por microscopia óptica foi realizada mediante adições sucessivas de floculante, até a identificação do início da precipitação dos asfaltenos pelo seu aspecto fractal característico. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente, 25 °C.

A Figura 17 apresenta uma foto da mistura sintética de Asfalteno 1 (Asf 1) quando a floculação foi detectada pela primeira vez. Apesar de esta análise ser fortemente recomendada na literatura, esta apresenta algumas limitações. Pode-se citar, por exemplo, o fato de ela ser fortemente dependente do analista, o que pode induzir à não-repetibilidade dos resultados.

A fração volumétrica de heptano ( $\varphi_h$ ) utilizada para a detecção da floculação para a amostra Asf 1 foi de 0,23, e o parâmetro de solubilidade crítico na faixa de 17,16 MPa<sup>1/2</sup>.

Já a Figura 18 apresenta uma imagem da mistura sintética de Asfalteno 2 (Asf 2) quando a floculação foi detectada pela primeira vez.

Ambas as amostras foram ressolubilizadas conforme sugerido por Santos *et al.*, 2017 (Teste 1).

Figura 17– Fotografía representativa da mistura sintética observada em microscópio óptico no início da floculação da amostra de asfalteno 1 (Asf 1). (Escala na foto)



Fonte: O autor, 2019.

Figura 18 – Fotografia representativa da mistura sintética observada em microscópio óptico no início da floculação da amostra de asfalteno 2 (Asf 2). (Escala na foto)



Fonte: O autor, 2019.

A fração volumétrica de heptano ( $\varphi_h$ ) utilizada para a detecção da floculação da amostra Asf 2 foi de 0,41 e o parâmetro de solubilidade crítico na faixa de 16,69 MPa<sup>1/2</sup>. Com o objetivo de comparar as duas metodologias de ressolubilização as duas amostras de asfaltenos foram tituladas após o Teste 1 e Teste 2, para comparar o volume de titulante gasto para o início da floculação. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultados de fração volumétrica de heptano e parâmetro de solubilidade crítico das amostras Asf 1 e Asf 2 obtidos pela titulação nos Testes 1 e 2 para ressolubilização.

	Teste 1 (4h	em banho	Teste 2 (24h em placa de agitação				
τ	Ultrassônico+ 24h	de repouso)	magnética +2h em banho Ultrassônico)				
			Asfalteno 1				
	Φh	0,23	φh	0,23			
	δcrit (MPa <sup>1/2</sup> )	17,16	$\delta_{crit}$ (MPa <sup>1/2</sup> )	17,16			
	Asfalteno 2						
	φ <sub>h</sub>	0,41	$\phi_{h}$	0,53			
	δcrit (MPa <sup>1/2</sup> )	16,69	$\delta_{crit}$ (MPa <sup>1/2</sup> )	16,20			

Fonte: O autor, 2023.

Ao observar os valores obtidos, é possível verificar que o Asfalteno 1 possui o mesmo  $\varphi_h$  para ambos os testes. Já para a amostra de Asfalteno 2, o Teste 2 apresentou um maior valor de  $\varphi_h$ . Essa característica pode estar associada ao fato de esse teste apresentar uma melhor homogeneização durante a ressolubilização quando comparada ao Teste 1, devido as amostras Asf 1 e Asf 2 apresentarem granulometrias diferentes. A amostra de Asf 2 apresenta perímetro médio maior quando comparado ao Asf 1, necessitando de uma energia maior para quebrar os *pellets* de Asf 2, sendo possível que a cinética de energia de ressolubilização seja um parâmetro importante e influencie no volume gasto de heptano nesse caso.

Outro teste visou verificar a influência do método de homogeneização, após a adição de floculante, durante a titulação. A comparação foi realizada com homogeneização de 5 minutos em placa de agitação magnética, conforme proposto por Santos *et al.* (2017) e 5 minutos em banho ultrassônico após cada adição de floculante na homogeneização. Ambos os testes foram realizados à temperatura ambiente. A titulação foi realizada e os resultados são apresentados na Tabela 9.

Ao analisar os dados apresentados na Tabela 9, é possível observar que não existe diferença significativa no método de homogeneização, 5 minutos em placa de agitação magnética ou 5 minutos em banho ultrassônico à temperatura ambiente, após cada adição de
floculante. Esse resultado reforça que os cuidados com a cinética de solubilização e precipitação em misturas sintéticas recaem principalmente na etapa de solubilização, especialmente para *pellets* de tamanhos maiores.

Tabela 9 – Resultados de fração volumétrica de heptano e parâmetro de solubilidade crítico da amostra Asf 1 comparando duas formas de homogeneização após adição de floculante.

	Asfa	alteno 1			
5 min de agitaçã	ão em placa	5 min de agitação banho			
magnética	magnética		Ultrassônico		
φh	0,23	Φh	0,23		
$\delta_{crit} (MPa^{\frac{1}{2}})$	17,16	$\delta_{crit}$ (MPa <sup>1/2</sup> )	17,16		
	Asfa	alteno 2			
5 min de agitaçã	5 min de agitação em placa		5 min de agitação banho		
magnética	magnética		Ultrassônico		
$\phi_h$	0,41	$\phi_h$	0,41		
$\delta_{\text{crit}}$ (MPa <sup>1/2</sup> )	16,69	$\delta_{crit}$ (MPa <sup>1/2</sup> )	16,69		

Fonte: O autor, 2023.

Na amostra de petróleo é mais difícil identificar o asfalteno precipitado quando comparado às misturas sintéticas. Porém, com a experiência adquirida em testes anteriores, foi possível identificar a presença de asfaltenos.

A Figura 19 (a) apresenta uma imagem da amostra de óleo no início da floculação. Outra estrutura característica que pode ser observada nesta amostra é a presença de parafinas cristalizadas, que foram confirmadas através do polarizador. A Figura 19 (b) apresenta uma imagem da amostra de óleo com luz polarizada.



Figura 19 - Micrografías de amostra de óleo em temperatura ambiente

Legenda: (a) no início da floculação (φh =0,78); (b) com luz polarizada. As escalas são exibidas em cada imagem. Fonte: O autor, 2023.

A fração volumétrica de heptano ( $\phi$ h) utilizada no início da detecção da floculação de asfaltenos no óleo (PET 1) foi de 0,78. O parâmetro crítico de solubilidade correspondente foi de 15,8 MPa<sup>1/2</sup>.

# 4.1.2 Índice de Refração e Densidade

Para a amostra de Asfaltenos 1 (Asf 1), através do gráfico de Rf(n) em função da fração volumétrica de n-heptano (φh), não é possível observar o início da floculação pelo método do índice de refração, visto que os dados experimentais não apresentaram desvio da reta, que, como discutido anteriormente, é o critério de detecção do início da floculação, como pode ser observado na Figura 20 (a). No gráfico, o ponto vermelho foi utilizado para identificar o início "*onset*" pela microscopia óptica. Ao analisar qualitativamente o gráfico mostrado na Figura 20 (a), não é possível observar o desvio da linearidade, portanto o presente trabalho avaliou a possibilidade de utilização da refratividade específica (Re), que pode ser obtida como a razão entre o índice de refração e a densidade.

O gráfico mostrado na Figura 20 (b) é o gráfico que correlaciona a refratividade específica com a fração mássica do floculante. Novamente, o ponto vermelho no gráfico é utilizado para identificar o "*onset*" obtido na microscopia óptica. A avaliação qualitativa do

gráfico apresentado na Figura 20 (b) pode levar a erros, por isso optou-se por identificar o início da microscopia no gráfico e realizar a análise estatística para poder inferir com segurança o início da precipitação.

Os gráficos apresentados nas Figuras 20 (c) e 20 (d) são os gráficos residuais. Os resíduos foram calculados pela equação da melhor reta a partir da exclusão do maior resíduo obtido inicialmente. Os gráficos mostram em vermelho o "*onset*" obtido pela microscopia óptica e em amarelo o ponto que apresentou o maior resíduo e foi excluído para obtenção dos resíduos mostrados nas figuras. O teste de Tukey utilizado para verificar a exclusão de dados experimentais para Rf(n) não permitiu a exclusão de nenhum dado, enquanto para Re permitiu a exclusão de um outlier. Ao analisar o gráfico mostrado na Figura 20 (d) é possível observar que o início da precipitação dos asfaltenos seria no ponto amarelo ( $w_h$ = 0,15 -  $\phi$ h =0,19) com menor fração de floculante quando comparado à microscopia óptica ( $w_h$ = 0,19 -  $\phi$ h =0,23).

Para a amostra Asfaltenos 2 (Asf 2), pode-se identificar qualitativamente uma alteração na linearidade na fração volumétrica de 0,41, valor idêntico ao detectado na microscopia óptica, conforme pode ser observado na Figura 21 (a). No gráfico, o ponto vermelho foi utilizado para identificar o "onset" obtido pela microscopia óptica. A Figura 21 (b) mostra o gráfico da refratividade específica (Re) em função da fração mássica de n-heptano ( $w_h$ ) para a amostra Asf 2, e novamente é possível observar um ponto distante da melhor reta. Este ponto foi identificado na Figura 21 (b) em vermelho e possui  $w_h = 0,36$  ( $\varphi_h = 0,41$ ). Os gráficos dos resíduos são apresentados nas Figuras 21 (c) e (d), sendo que para ambos os conjuntos de dados, através do teste de Tukey não foi possível eliminar nenhum ponto. A Figura 21 (c) mostra apenas o ponto vermelho no gráfico, pois o ponto amarelo, que significa o ponto com maior resíduo para esta amostra de Asf 2, coincidiu com o ponto inicial da precipitação do asfalteno.



Figura 20 - Análise do índice de refração da amostra de Asfalteno 1 (Asf 1).

(c)

(d)

Legenda: (a) Função do índice de refração versus fração volumétrica de n-heptano. (b) Refratividade específica em função da fração mássica de n-heptano. (c) Resíduo em função da fração volumétrica de nheptano. (d) Resíduo em função da fração mássica de n-heptano. O ponto vermelho foi utilizado para identificar o "*onset*" obtido pela microscopia óptica.

Fonte: O autor, 2023.

Ao analisar os pontos da Figura 21 (d), é possível observar que a amostra Asf 2 possui dois pontos mais distantes da melhor reta, de modo que ao realizar o teste de Tukey, mesmo eliminando um ponto para obter a melhor reta e depois os resíduos, o outro acaba aumentando a distância interquartil, ampliando o intervalo e não permitindo a eliminação de outro ponto. Por esse motivo, esta técnica deve ser utilizada com cautela, principalmente qualitativamente, para estabelecer uma faixa de fração floculante a ser investigada por outra técnica. Portanto, esta análise pode ser utilizada em conjunto com a microscopia óptica para detectar o início da floculação, utilizando o índice de refração para detectar a região onde ocorre a floculação, e a microscopia óptica seria então utilizada para refinar esta região detectada. A técnica deve ser utilizada com cautela, com atenção especial ao tratamento dos dados, fundamental para determinar ou não o início.

Também é possível acrescentar que utilizar a refratividade específica em função da fração mássica do floculante pode ser um método promissor para determinar o início da precipitação do asfalteno.

A Figura 22 (a) mostra o gráfico da função índice de refração versus fração volumétrica para a amostra de óleo (PET 1) e a Figura 22 (b) mostra o gráfico da refratividade específica em função da fração mássica do floculante. Ao observar os dois gráficos não foi possível identificar a mudança na linearidade. Como em ambos os gráficos de resíduos (Figuras 22(c) e 22(d)), não foi possível observar um possível outlier, portanto para o óleo esta análise não foi capaz de detectar o início da floculação. O teste de Tukey também não permitiu a eliminação de um outlier para esta amostra de óleo.



Figura 21 – Análise do índice de refração da amostra de Asfalteno 2 (Asf 2).



Fonte: O autor, 2023.



Figura 22 - Análise do índice de refração da amostra de óleo.



Fonte: O autor, 2023.

Para o petróleo, a complexidade é maior que a das misturas sintéticas, mostrando que a técnica pode ser utilizada como ferramenta auxiliar, sendo muito mais rápida que a avaliação

via microscopia óptica (definir o foco, procurar asfalteno...) mas também possui suas limitações.

#### 4.1.3 Espectroscopia UV-Vis

A literatura apresenta alguns trabalhos que utilizam espectrofotometria UV-Vis como método de detecção do início da precipitação de asfalteno, como o trabalho de Yang *et al.* (2016) que utiliza como comprimento de onda 600 nm, e outros trabalhos que utilizam 850 nm (Mansur *et al.*, 2009). Assim, inicialmente realizou-se uma varredura na faixa de (400 a 900) nm para observar o pico de maior absorção, seguida de leituras em 600 nm, 850 nm e o pico de maior absorção encontrado em 800 nm.

Foi possível obter as varreduras de cada ponto da mistura sintética durante a titulação, mas não foi possível obter a leitura da absorbância em comprimentos de onda fixos, pois o valor da absorbância foi superior ao valor limite de detecção do equipamento. Este resultado mostra que um caminho óptico menor pode levar a uma melhor leitura, mas este tópico estava além do escopo do presente estudo. Os gráficos para a amostra Asf 1 em comprimentos de onda fixo, podem ser observados na Figura 23 (a), (b) e (c). Já a varredura da amostra de óleo (PET 1) pode ser observado na Figura 23 (d).

O início da precipitação de asfaltenos pode ser detectado quando há desvio da linearidade da Lei de Lambert-Beer, e as Figuras 23 (a), (b) e (c) apresentam semelhança com os gráficos reportados na literatura. De acordo com a Figura 23 (a), o início da precipitação pôde ser detectado no ponto da fração volumétrica de n-heptano 0,09; na fração volumétrica de 0,10 de n-heptano nas Figuras 23 (b) e (c).



Figura 23 - Resultados da análise do início da precipitação através da análise UV-vis.



Apesar da limitação da análise, uma vez que o equipamento não conseguiu realizar a análise em um comprimento fixo, nestes dois comprimentos de onda foi possível observar que a técnica de espectrofotometria Ultravioleta-Visível apresenta uma indicação do limite de detecção para o início da precipitação com muito menos n-heptano do que pode ser observado através da microscopia ou inferido da refratometria com densidade. Ao realizar a varredura da amostra de óleo (PET 1) na faixa de (400 900) nm, o aparelho apresentou resultados que até então são muito diferentes da literatura (Figura 23(d)).

Para a técnica UV-Vis, os resultados obtidos indicam que o método identifica a descontinuidade muito mais cedo que a microscopia óptica, isso pode estar relacionado à possível identificação de clusters muito menores que  $0.3 \mu m$ , que é o tamanho mínimo para observação

em microscopia óptica. Contudo, a falta de evidências experimentais para esta possibilidade indica que o método UV-Vis nas condições estudadas não é uma boa técnica para detectar o início da precipitação de asfaltenos, indicando que devemos utilizar a técnica de refletância difusa (Brittain, 2001), ou caminhos ópticos menores, ou ainda alterar a técnica e utilizar o método de espalhamento dinâmico de luz (*Dynamic Light Scattering* -DLS) para identificar precisamente partículas menores que não foram visualizadas na microscopia óptica. A mudança do caminho óptico pode ser a forma mais simples de otimizar a técnica UV-Vis para determinação de pontos de início de asfalteno, mas ainda assim pode ser limitada a amostras que não sejam muito opacas.

Ao comparar os resultados obtidos para detecção do início da floculação, foi possível observar que o método de microscopia óptica, apesar das limitações apresentadas, quanto aos cuidados necessários na identificação do início da floculação, principalmente em amostras como óleo, pode ser utilizado em conjunto com a técnica de índice de refração e densidade, que conseguiu delimitar rapidamente uma região para estudo do início da floculação quando comparada à microscopia óptica. A espectrofotometria ultravioleta-visível, utilizando o método de absorção com caminho óptico de 10 mm, porém, não apresentou resultados satisfatórios, portanto a sugestão para trabalhos futuros é a utilização da espectroscopia de refletância difusa, em vez da técnica de espectroscopia de absorção (Brittain, 2001) ou a utilização de caminhos ópticos menores.

#### 4.1.4 Conclusões parciais

Ao comparar os resultados obtidos por três técnicas diferentes de detecção do início da precipitação – microscopia óptica, índice de refração e espectroscopia UV-Vis -, para duas misturas sintéticas e em uma amostra de petróleo, obtivemos que a microscopia óptica apresenta resultados mais confiáveis para a determinação do "onset", mas requer treinamento do analista para detectar o início da floculação, principalmente quando a amostra é óleo, pois a amostra pode possuir outros componentes precipitados além dos asfaltenos. A análise do índice de refração pode ser utilizada em conjunto com a densidade para ajudar a inferir rapidamente a região onde se inicia a precipitação do asfalteno, mas esta análise deve ser realizada com cautela, pois o "onset" pode não ser identificado. A utilização apenas do índice de refração não levou à identificação do "onset". A análise por espectroscopia UV-Vis apresentou algumas

limitações, portanto a sugestão para trabalhos futuros é a utilização da espectroscopia de reflectância difusa (Brittain, 2001), ao invés da técnica de espectroscopia de absorção, ou utilizar caminhos ópticos menores (Mansur *et al.*, 2009), ou ainda uma possível utilização de DLS para identificar pequenos aglomerados que não foram detectados por microscopia óptica devido à limitação do tamanho de detecção.

# 4.2 Obtenção do Parâmetro de Solubilidade dos asfaltenos a partir da Modelagem de Flory-Huggins

O Apêndice B apresenta a otimização dos parâmetros de solubilidade de Hansen para os asfaltenos através do cálculo do equilíbrio líquido-líquido utilizando o modelo de Flory-Huggins modificado em uma mistura sintética, para um conjunto de solventes, obtendo bons resultados para uma pequena faixa de composição asfaltênica.

## 4.3 Artigo 2

O artigo 2 (Apêndice C) apresenta o estudo da reversibilidade da precipitação de asfaltenos de um *Shale oil* (PET 2) apenas com a agitação magnética, avalia o efeito da temperatura, além de contribuir em relação à determinação do volume de precipitado, sendo possível concluir sobre a irreversibilidade no ciclo térmico estudado. Além disso, apresenta uma forma promissora de representar interações microscópicas na mudança da estabilidade em função da temperatura.

#### 4.3.1 Distribuição do tamanho de partículas e efeito da temperatura

A microscopia óptica foi utilizada com o objetivo de obter fotografias das amostras, tratar essas imagens com o *Software* ImageJ e em seguida realizar um tratamento estatístico dos dados obtidos. Para o Estudo 0, ao realizar a agitação manual da amostra em temperatura ambiente e posterior observação ao microscópio, foi possível visualizar a presença de asfalteno floculado, como pode ser visto na fotografia representativa apresentada na Figura 24. Isso caracteriza que a amostra de óleo é instável (PET2). Os flocos de asfalteno são flocos bastante característicos, como se fossem um cacho de uvas. Esses flocos também foram diferenciados dos cristais pela natureza amorfa dos agregados de asfaltenos. Isso também foi confirmado por microscopia de luz polarizada, que é capaz de evidenciar a presença de cristais, por ex. parafinas. As Figuras 25 e 26 apresentam uma comparação de fotos da mesma amostra, tiradas com e sem luz polarizada.

Figura 24 – Fotografia representativa da amostra de PET2 à temperatura ambiente após agitação manual durante um minuto (escala na foto).



Fonte: O autor, 2023.

Figura 25 – Fotografia representativa da amostra de PET2 à temperatura ambiente sem agitação manual, apenas com luz polarizada (escala na foto)



Fonte: O autor, 2023.

Figura 26 – Fotografia representativa da amostra de PET2 à temperatura ambiente sem agitação manual e sem utilizar o polarizador (escala na foto)



Fonte: O autor, 2023.

O Estudo 1 teve como objetivo avaliar o efeito da agitação magnética. Neste estudo, uma alíquota da amostra foi mantida em agitação magnética por vinte e quatro horas. Ao analisar a amostra no microscópio, foi possível observar a ausência de partículas de asfalteno floculadas, observando-se apenas sujeira, conforme mostra a Figura 27. O efeito da temperatura foi avaliado nos Estudos 2 e 3. No Estudo 2 foi feito o aquecimento da amostra de 25°C a 40°C, permanecendo nesta temperatura por pelo menos dezessete horas. Este aquecimento foi suficiente para apresentar asfalteno floculado, caracterizando que com agitação magnética constante, o aumento da temperatura desestabilizou a amostra.

Figura 27 – Fotografia representativa da amostra de PET2 à temperatura ambiente após 24 h de agitação magnética (Escala na foto)- Estudo 1.



Fonte: O autor, 2023.

Após 17 horas a 40°C, a amostra foi resfriada até 25°C e avaliada após 65 horas nesta temperatura com agitação magnética constante (Estudo 3). As partículas observadas no microscópio óptico foram tratadas pelo *Software* ImageJ, e os resultados são apresentados no histograma da Figura 28, que apresenta o diâmetro equivalente calculado com à mesma área de partícula obtido pelo *Software*. As barras de erro foram calculadas com um nível de confiança de 95%. O estudo 1 não mostrou a presença de flocos de asfaltenos quando observados por microscopia e, portanto, não é apresentado na Figura 28.

Considerando a análise microscópica, é possível observar que a classe de partículas mais frequente no estudo 0 ficou na faixa de 400-500 nm (Figura 28). O estudo 1 foi retirado do histograma por não apresentar partículas de asfalteno para comparação da distribuição de tamanhos. No estudo 2, é possível observar o aparecimento de partículas muito pequenas, indicando aglomeração e desestabilização do asfalteno. Ao comparar os estudos 2 e 3, com as incertezas utilizadas, ou seja, um nível de confiança de 95%, não é possível diferenciar esses dois estudos, sendo a diferença evidente apenas na última classe do histograma, classe "Maior". A ocorrência na classe "maior" é maior para o estudo 3. Esses resultados apontam para um processo irreversível, pelo menos para os estudos realizados.

A última classe do histograma (Figura 28) apresenta frequência elevada quando comparada às classes imediatamente anteriores. O aumento do número de classes, afasta a possibilidade de o histograma ser bimodal. A análise supervisionada de algumas das grandes partículas identificadas pelo *software* levou à conclusão de que o ImageJ considerou como uma única partícula algumas partículas menores que estavam muito próximas umas das outras. Este resultado não interfere na interpretação do fenômeno, devido ao elevado número de partículas que foram avaliadas em comparação com a ocorrência desses casos. O Apêndice D contempla os histogramas do maior e menor tamanho das partículas.

Figura 28 – Histograma de Diâmetro Equivalente obtido para os estudos 0, 2 e 3. O estudo 1 não foi mostrado no histograma, pois não apresentou partículas características de asfaltenos. Primeiras classes destacadas para melhor visualização. Os intervalos de confiança foram calculados para nível de confiança de 95%.



Fonte: O autor, 2023.

Outra análise realizada referente ao estudo dos tamanhos das partículas para a amostra PET2 foi o espalhamento dinâmico de luz (DLS). O estudo 1 não mostrou a presença de flocos de asfaltenos quando observados ao microscópio óptico, mas ao analisar o resultado apresentado pelo Zetasizer (Figura 29(b)), é possível observar picos, pois esta técnica relata intensidade relativa, não fazendo distinção entre asfaltenos precipitados e outras partículas. Os resultados para os estudos 0, 2 e 3 são apresentados na Figuras 29(a), (c) e (d), respectivamente.



Figura 29 – Distribuição do tamanho das partículas obtidas pelo Zetasizer para a amostra PET2.

Legenda: (a) Estudo 0. (b) Estudo 1. (c) Estudo 2. (d) Estudo 3. Fonte: O autor, 2023.

Ao comparar os resultados da microscopia de cada estudo, apresentados no histograma da Figura 28 com os resultados obtidos pelo DLS (Figura 29), há uma incompatibilidade entre os resultados de cada estudo, essa discrepância entre os resultados das duas técnicas pode estar associada ao fato de que a distribuição do DLS é mais simétrica, o que difere do diâmetro médio equivalente calculado com os dados de área de partículas obtidos na microscopia. Outra justificativa é que a técnica de espalhamento dinâmico de luz não distingue se a luz é espalhada devido à presença de asfaltenos ou outros componentes na amostra. Além disso, os resultados relatados por esta técnica são relativos, ou seja, nenhuma quantificação de partículas é relatada.

Este fato pode ser um problema, pois o uso do DLS sozinho não indicaria claramente o efeito da temperatura observado pela microscopia. Como vantagem da técnica DLS, é possível destacar a rapidez da análise. A técnica de microscopia óptica, por outro lado, tem como desvantagem o tempo e o esforço necessários para realizar a análise estatística. Como vantagens da microscopia, é importante destacar a possibilidade de identificar os flocos de asfaltenos por um analista previamente treinado, distinguindo-os de outras partículas, e a possibilidade de quantificar o número de partículas de diferentes tamanhos e, a partir desses dados, fazer um estudo estatístico detalhado.

A análise microscópica da amostra PET2 inicialmente instável mostrou que a agitação magnética por vinte e quatro horas foi suficiente para promover a redispersão total do asfalteno floculado, sugerindo a reversibilidade do processo de floculação da referida amostra. Isso significa que após um longo período de repouso durante o armazenamento da amostra, houve floculação do asfalteno, formando agregados menos estáveis, que foram redispersos por agitação magnética.

O aquecimento subsequente da amostra mantida em agitação magnética por pelo menos dezessete horas a uma temperatura de 40°C foi suficiente para o aparecimento do asfalteno floculado (Estudo 2), implicando na diminuição da estabilidade da amostra com o aumento de temperatura. Os resultados obtidos após o resfriamento da amostra de volta a 25°C (Estudo 3) mostraram que o número de partículas permaneceu próximo ao observado a 40°C para todas as diferentes classes até 4 µm de diâmetro equivalente, com o aumento do número de partículas maiores. Isso mostra que o processo de agregação observado com o aumento da temperatura não apresenta tendência de reversibilidade, apontando para um possível processo de coagulação, formando agregados mais estáveis, que não são facilmente redispersos.

Os resultados obtidos com o ciclo de temperatura realizado podem ser explicados da seguinte forma: quando a temperatura é elevada, a energia cinética das partículas aumenta, o que leva a uma maior probabilidade de choques entre essas partículas, favorecendo a agregação, pois provavelmente não houve repulsão considerável. No entanto, após a agregação, interações atrativas de curto alcance mais intensas parecem dominar. Esse argumento será discutido com os resultados da modelagem das forças de interação, apresentados na próxima seção.

Após a análise dos resultados apresentados no histograma da Figura 28, foi realizada uma análise estatística para avaliar o efeito da temperatura nos estudos realizados. Esta análise foi complementada pelo cálculo do volume de partículas de asfalteno como esferas e como placas de espessura 1 µm para os estudos 2 e 3, com 95% de confiança. Inicialmente foi calculado o volume total em cada foto, depois a média por foto. Para calcular o intervalo de

confiança, foi utilizado o desvio padrão da média. Para eliminar os *outliers*, foi utilizado o teste de Tukey, eliminando-se até 3 fotos (Zellner *et al.*, 2019). Esses resultados são mostrados na Tabela 10.

Estudo	Número total de partículas	Considerando partículas esféricas		Considerando partículas como placas de espessura 1 µm	
	-	Volume médio por foto/(10³·µm³)	Intervalo de confiança de 95%/	Volume médio por foto/(10 <sup>3</sup> ·µm <sup>3</sup> )	Intervalo de confiança de 95%/
			(10 <sup>3</sup> ·µm <sup>3</sup> )		(10 <sup>3</sup> ·µm <sup>3</sup> )
2	$2,9.10^4$	2,6	± 0,42	1,5	$\pm 0,\!17$
3	$3,5 \cdot 10^4$	6,1	± 0,75	2,3	± 0,18

Tabela 10 – Análise estatística dos volumes.

Fonte: O autor, 2023.

O estudo comparativo realizado entre os estudos 2 e 3 indica um maior volume de partículas no Estudo 3. Ao analisar a média em cada classe na Figura 28, não é possível afirmar que as ocorrências entre os estudos 2 e 3 em cada classe sejam necessariamente diferentes, mas o volume acumulado permite perceber que são bastante diferentes. Dessa forma, avaliou-se a contribuição volumétrica das partículas em função do diâmetro equivalente, que será apresentada no Apêndice D para confirmar que a diferença observada entre os estudos está de fato concentrada na classe "superior" da Figura 28. Outro resultado confirmado pelo estudo de distribuição de volume é que ao comparar os dois estudos, o volume de partículas menores não muda consideravelmente, mas o volume de partículas maiores aumenta com o resfriamento (Estudo 3), confirmando que o estudo do ciclo de temperatura realizado é irreversível para a amostra estudada nas condições avaliadas.

Para descrever as forças de interação entre as partículas de asfalteno no sistema estudado, propomos uma análise teórica baseada na teoria coloidal. A faixa de valores de parâmetros relatados na literatura para asfaltenos foi utilizada nesta análise, e os resultados da força de interação total entre duas partículas foram plotados em função da distância superfície-superfície entre duas partículas. As forças avaliadas foram: Força de atração de van der Waals, descrita pela teoria de Lifshitz, e as forças de repulsão, pela teoria de de Genes, considerando as superfícies como escovas poliméricas. O termo atrativo é função de alguns parâmetros, como índice de refração e constante dielétrica, para os quais nesta avaliação qualitativa adotamos valores típicos da literatura, mantendo esses parâmetros constantes.

Testes iniciais foram realizados com o objetivo de avaliar a sensibilidade dos três parâmetros do termo repulsivo: s, L0 e  $\xi$ . O parâmetro s leva à maior sensibilidade no termo repulsivo, e então foi usado para representar qualitativamente o melhor parâmetro para obter um modelo substituto para diferentes asfaltenos. A Tabela 5 apresenta os valores dos parâmetros utilizados neste trabalho. Os valores adotados estão dentro da faixa apresentada na Tabela 4 e apresentam uma curva coloidal típica.

Além do estudo apresentado para descrever qualitativamente as forças de interação entre as partículas de asfaltenos do sistema estudado, foram realizados testes com o conjunto de parâmetros repulsivos usando a faixa usual para cada parâmetro de acordo com a literatura para representar qualitativamente diferentes subfrações de asfaltenos. Essas subfrações citadas referem-se a diferentes proporções de precipitante por volume de óleo, possibilitando a divisão dos asfaltenos em partes "pesadas" (menos estáveis) e "leves" (mais estáveis). Os dados de Yang *et al.* (2016) foram utilizados com o objetivo de avaliar qualitativamente as forças de interação e o efeito da temperatura nas subfrações estudadas.

Segundo Yang *et al.* (2016) a primeira subfração dos asfaltenos, que corresponde à subfração menos solúvel e a parte mais pesada dos asfaltenos (SA1/SA2 de Yang *et al.* 2016), tende a ter pesos moleculares médios mais elevados e maiores teores de heteroátomos, sendo assim mais polar que a subfração dos asfaltenos mais leves (SA3 de Yang *et al.* 2016). Isso justificaria a utilização de um parâmetro s maior para a subfração SA1/SA2 de Yang *et al.* (2016) quando comparada à subfração SA3 de Yang *et al.* (2016).

Utilizaremos uma codificação para uso de subfrações de Yang *et al.* (2016), codificação essa que será adotada ao longo deste trabalho, com o objetivo de descrever resultados

semelhantes com o efeito da temperatura apresentados pelas diferentes subfrações dos autores. A Tabela 6 apresenta as codificações das subfrações.

A Tabela 11 apresenta o conjunto de parâmetros repulsivos utilizados para representar qualitativamente o óleo de xisto estudado e as subfrações de asfaltenos Y1/Y2 e Y3 em diferentes condições. A Figura 30 apresenta três curvas, uma delas representando qualitativamente a tendência experimental relatada neste trabalho e as outras duas referentes às subfrações Y1/Y2 e Y3.

Parâmetro	Shale oil	Y1/Y2	Y3
Lo	19,0 10 <sup>-9</sup> m	19,0 10 <sup>-9</sup> m	19,0 10 <sup>-9</sup> m
S	21,0 10 <sup>-9</sup> m	15,0 10 <sup>-9</sup> m	8,0 10 <sup>-9</sup> m
ξ	5,5 10 <sup>-9</sup> m	5,5 10 <sup>-9</sup> m	5,5 10 <sup>-9</sup> m

Tabela 11 – Fatores utilizados para os parâmetros repulsivos.

Fonte: O autor, 2023.

Figura 30 – Força total como uma função da distância de separação da partícula superfíciesuperfície para os sistemas estudados.



Fonte: O autor, 2023.

Ao avaliar as curvas apresentadas na Figura 30, é possível observar que as subfrações Y1/Y2 apresentam estabilidade intermediária quando comparadas à menor barreira de força, relacionada a uma barreira de baixa energia, correspondente ao *Shale oil* instável aqui

analisado, e a maior barreira de força atribuída à subfração Y3, sendo a subfração mais estável. Os asfaltenos de óleo de xisto estudados neste trabalho apresentam menor estabilidade quando comparados às subfrações estudadas por Yang *et al.* (2016).

Com o objetivo de avaliar qualitativamente o efeito da temperatura nas subfrações de Yang *et al.* (2016) e no asfalteno estudado, o primeiro teste realizado teve como objetivo verificar como as curvas se comportariam para o conjunto de parâmetros adotados quando a temperatura aumentou. A Figura 31 mostra as curvas de efeito da temperatura para o presente trabalho e para as subfrações Y1/Y2 e Y3.

Figura 31 – Força total como uma função da distância de separação da partícula superfíciesuperfície para os sistemas estudados em função da temperatura.





Legenda: (a) Shale oil; (b) Subfração Y1/Y2; (c) Subfração Y3.

Fonte: O autor, 2023.

Analisando a Figura 31 (a, b e c), o aumento da temperatura torna a força de interação mais repulsiva, ou seja, há um aumento da barreira de força, causando maior estabilidade do

sistema, efeito observado experimentalmente por Yang *et al.* (2016) para a subfração SA3 representada pela subfração Y3.

Yang *et al.* (2016) observaram o efeito oposto entre as subfrações estudadas e atribuíram esse efeito à diferença na estrutura das subfrações dos asfaltenos. As subfrações Y1/Y2 e o óleo *Shale oil* estudado apresentaram comportamento oposto à subfração Y3.

Assim, optou-se por testar se a variação dos parâmetros do termo atrativo (índice de refração (n<sub>3</sub>) e constante dielétrica ( $\epsilon_3$ ) do meio) em função da temperatura poderia justificar o efeito da temperatura observado experimentalmente para os 3 casos citados no parágrafo anterior.

Foi realizado um estudo para verificar a dependência do índice de refração do meio (n<sub>3</sub>) com a temperatura, utilizando os dados experimentais obtidos do óleo aqui estudado, alguns hidrocarbonetos puros típicos (Paredes *et al.*, 2012) e três óleos usados por George e Singh (2017). O índice de refração do óleo foi medido experimentalmente nas temperaturas de 15,56, 20 e 25 °C. A derivada obtida para o índice de refração com temperatura apresentou a mesma ordem de grandeza para os dados analisados, com média da derivada -4,20  $10^{-4}$  e intervalo de confiança de 95% para o intervalo ±8,14  $10^{-5}$ . Desta forma, a equação (24) foi obtida a partir da regressão linear dos dados experimentais foi utilizada da seguinte forma.

$$n_3(T) = -4,11\,10^{-4}\,T + 1,4500$$

Sendo  $n_3$  é o índice de refração do meio contínuo e T é a temperatura absoluta em K.

Para calcular a constante dielétrica do meio ( $\varepsilon_3$ ), foi feita uma correlação com os dados de George e Singh (2017) para os três óleos por eles estudados, com base na relação existente entre a constante dielétrica e o índice de refração para diferentes temperaturas. A constante dielétrica pode ser calculada como o índice de refração elevado a um fator. Para a maioria dos materiais, esse fator é 2. Para os dados de George e Singh (2017) o fator variou de 1,75 a 2,11. Assim, o fator utilizado para obter a constante dielétrica para este trabalho foi 2, (Equação 25).  $\varepsilon_3(T) = n_3^2(T)$  (25)

Sendo  $\varepsilon_3$  a constante dielétrica do meio contínuo, enquanto  $n_3$  é o índice de refração do meio contínuo e T é a temperatura absoluta em K.

A equação 25 foi implementada e os resultados referentes à variação dos parâmetros atrativos em função da temperatura não foram suficientes para descrever qualitativamente o efeito observado experimentalmente, levando qualitativamente aos mesmos resultados apresentados na Figura 31, portanto, esses resultados não serão apresentados.

A análise do efeito da temperatura foi então estendida para a faixa do conjunto de parâmetros utilizados na literatura (Tabela 4), com o objetivo de verificar se alguma outra

combinação dentro da faixa poderia apresentar resultados diferentes. Os resultados obtidos foram semelhantes, ou seja, o modelo previu que um aumento na temperatura levaria a um sistema mais estável.

De acordo com o modelo de Yen-Mullins, existem dois tipos de moléculas típicas de asfalteno: arquipélago e ilha. O modelo Arquipélago é formado por vários anéis aromáticos que estão ligados entre si por cadeias alifáticas, enquanto o modelo Ilha é formado por um núcleo poliaromático condensado. Subramanian, Simon, Sjöblom (2016) indicaram que asfaltenos do modelo arquipélago tendem a formar agregados complexos associados a interações entre núcleos poliaromáticos, enquanto o modelo ilha apresenta impedimento estérico devido às cadeias laterais alifáticas ao redor do núcleo poliaromático.

Com relação ao efeito da temperatura na estabilidade dos asfaltenos, outro ponto importante está relacionado às forças atrativas e repulsivas, sendo necessário avaliar qual força é predominante no sistema estudado. Asfaltenos mais pesados (Y1 e Y2) tendem a se agregar e formar uma estrutura mais compacta e densa, enquanto os asfaltenos mais leves (Y3) tendem a se agregar e formar uma estrutura nem muito compacta nem densa. Como os asfaltenos leves possuem uma distância maior entre os aglomerados, a força de atração líquida é menor, desta forma, os asfaltenos leves tendem a se tornar mais solúveis em temperaturas mais altas. Por outro lado, como os asfaltenos mais pesados têm força atrativa predominante, esses asfaltenos tendem a se tornar mais insolúveis com o aumento da temperatura (Yang *et al.* 2016).

Um novo estudo paramétrico foi realizado para avaliar o efeito da temperatura no *Shale oil* estudado e na subfração Y1/Y2. E os resultados apontaram que a redução do parâmetro comprimento compressível da escova polimérica (L0) pode ocorrer devido ao aumento da temperatura. Essa redução pode estar relacionada ao colapso das escovas poliméricas devido ao efeito de dessolvatação, conforme mencionado por Gong, Marshall e Chapman (2013) para sistemas associativos, podendo estar relacionado com a dessolvatação de resinas e compostos aromáticos (Murgich, Strauz, 2001). A Tabela 12 apresenta os valores utilizados para os parâmetros do termo repulsivo na temperatura de 40° C, e a Figura 51 mostra as curvas de efeito da temperatura para o *Shale oil* estudado e para a subfração Y1/Y2.

As Figuras 32 (a) e 32 (b) mostram, respectivamente, as curvas que poderiam representar o comportamento de estabilidade do *Shale oil* aqui estudado e da subfração Y1/Y2. Comparando as duas curvas em diferentes temperaturas, é possível observar que o aumento da temperatura provocou uma redução na barreira de força repulsiva, o que descreve qualitativamente o fenômeno observado experimentalmente para os asfaltenos do *Shale oil* e para a subfração Y1/Y2 do Yang *et al.* (2016).

Shale oil 40° C			Subfrações Y1 e Y2 40° C		
Parâmetro	Fator	Valor	Parâmetro	Fator	Valor
L0	- 4,21 %	18,2 10 <sup>-9</sup> m	LO	- 4,21 %	18,2 10 <sup>-9</sup> m
S	0	21,0 10 <sup>-9</sup> m	S	0	15,0 10 <sup>-9</sup> m
ξ	0	5,5 10 <sup>-9</sup> m	کر	0	5,5 10 <sup>-9</sup> m

Tabela 12 – Fatores usados para os parâmetros repulsivos com a variação da temperatura para descrever o comportamento do *Shale oil* e das subfrações Y1/Y2.

Fonte: O autor, 2023.

Figura 32 – Força total como uma função da distância de separação da partícula superfíciesuperfície em função da temperatura do Sistema com a variação de L0.



Legenda: (a) *Shale oil*; (b) Subfração Y1/Y2.

Fonte: O autor, 2023.

A cinética de agregação do asfalteno pode ser apresentada em termos de energia potencial ao invés de força, então as equações de força foram integradas para obter as expressões em termos de energia. As equações de energia obtidas a partir da integração da expressão de força são as Equações 26 e 27, essas equações foram implementadas em Scilab.

A equação 26 representa a energia de Hamaker - van der Waals:

$$\frac{W_{vdw}}{kT} = -\frac{AR_{aio}}{6D}$$
(26)

onde  $W_{vdw}$  é a energia de van der Waals, T é a temperatura em K, k é a constante de Boltzmann, A é a constante de Hamaker, D é a distância de separação superfície a superfície e  $R_{aio}$  é o raio da partícula.

A Equação 27 representa a energia repulsiva obtida pela integração pela expressão da força repulsiva de Gennes (1987).

$$\frac{w_R}{kT} = -R_{aio} \frac{16\pi L_0^2}{35s^3} \left[ -56 \left( \frac{D+2\xi}{2L_0} \right)^{-\frac{1}{4}} + \frac{40}{11} \left( \frac{D+2\xi}{2L_0} \right)^{\frac{11}{4}} - 12 \frac{D}{L_0} - \frac{24\xi}{L_0} + \frac{840}{11} \right] \text{for } (D+2\xi) < L_0$$
(27)

Sendo W<sub>R</sub> a energia repulsiva, T é a temperatura em K, k é a constante de Boltzmann, s é o espaçamento médio entre dois pontos enxertados, D é a distância de separação entre duas superfícies poliméricas comprimidas,  $R_{aio}$  é o raio da partícula,  $\xi$  é a espessura de uma camada de polímero comprimido na faixa de conformidade do perfil de força AFM, e L0 é o comprimento de uma escova de polímero compressível. A constante de integração aplicada neste cálculo foi determinada de forma que a contribuição repulsiva para a energia vá a zero no limite superior do domínio ( $D + 2\xi < L_0$ ).

A energia total pode ser calculada como na Equação 28:

$$\frac{W_{total}}{kT} = \frac{W_{vdw}}{kT} + \frac{W_R}{kT}$$
(28)

Os três casos estudados são apresentados na Figura 33 em termos de energia total, com os parâmetros índice de refração e constante dielétrica em função da temperatura e L0 diminuindo com o aumento da temperatura para óleo de xisto e para a subfração Y1/Y2.

Ao analisar a Figura 33 (a) e (b), é possível observar que para o *Shale oil* e para a subfração Y1/Y2 observa-se uma clara diferença entre as curvas para diferentes temperaturas, resultado condizente com o que foi observado experimentalmente. Esses dois casos (*Shale oil* e subfração Y1/Y2) possuem uma barreira de energia maior para a temperatura mais baixa, o que indica que o aumento da temperatura torna o sistema mais instável. Já na Figura 33 (c), não é possível observar diferença entre as duas curvas.

De acordo com Soulgani, Reisi e Norouzi (2020), a cinética de agregação do asfalteno pode ser descrita por dois mecanismos diferentes, agregação limitada por reação (RLA) e agregação limitada por difusão (DLA). No RLA, a taxa de reação controla a agregação, sendo mais lenta que a taxa de difusão, portanto, no RLA, a adesão não ocorre em todas as colisões. No DLA, a taxa de difusão controla o processo de agregação. Nesse caso, a reação de formação do agregado é rápida e as partículas de asfalteno se unem a cada contato.

De acordo com Ashoori *et al.* (2009), para um colóide ser estável, a altura da barreira de energia repulsiva (EB) deve ser muito maior que a energia térmica (kT). Esses autores definem que a taxa de agregação pode ser determinada pela probabilidade com que duas partículas podem se empilhar. Essa probabilidade é apresentada na Equação 29.

$$P = \exp\left(-\frac{E_B}{kT}\right) \tag{29}$$

Onde P é a probabilidade de duas partículas se acumularem,  $E_B$  é a barreira de energia repulsiva e kT é a energia térmica.

Figura 33 – Energia total como uma função da distância de separação da partícula como uma função da temperatura com os parâmetros índice de refração e constante dielétrica em função da temperatura.



Legenda: (a) *Shale oil*; (b) Subfração Y1/Y2; (c) Subfração Y3. Fonte: O autor, 2023.

 $E_B \ll$  kT indica que o sistema é limitado pelo DLA e que toda colisão resulta em empilhamento de partículas. Por outro lado,  $E_B \gg$  kT significa que o mecanismo de agregação é limitado pelo RLA e que um número muito grande de colisões é necessário para que as partículas se empilhem (Ashoori *et al.*, 2009).

Com esta discussão é possível avaliar que, na Figura 33 (a) e (b), o  $E_B$  correspondente à temperatura de 25°C é muito maior que o kT ( $E_B$ / kT >> 1), e consideravelmente maior do que para a temperatura de 40°C. Desta forma o mecanismo de agregação é limitado por reação (RLA), para o *Shale oil* e para o Y1/Y2.

A Figura 33 (c), referente ao gráfico de energia para a subfração Y3, não permitiu avaliar o efeito da temperatura, portanto, foi realizada uma análise do parâmetro repulsivo L0. A análise de L0 para esta subfração foi realizada de forma análoga à expansão volumétrica, utilizando 1/3 do coeficiente típico de expansão térmica de hidrocarbonetos (Paredes *et al.,* 2012). O coeficiente de dilatação térmica foi obtido pela derivada do logaritmo natural da densidade com a temperatura. Como o efeito volumétrico é tridimensional e L0 é unidimensional, essa derivada foi dividida por 3 e foi utilizada na Equação 30 para calcular o L0 em função da temperatura.

$$L_0(T) = L_{0.298,15\,K} \exp \alpha \, (T - 298.15) \tag{30}$$

onde  $L_0(T)$  é o comprimento compressível da escova de polímero na temperatura desejada;  $L_{0298,15 K}$  é o comprimento compressível da escova de polímero a 298,15 K;  $\alpha$  é a derivada do logaritmo natural da densidade com a temperatura dividida por 3.

A Figura 34 mostra a curva de energia obtida para a subfração Y3 após o ajuste de L0 em função da temperatura. É possível observar que considerando a variação de L0 com a temperatura, a diferença em relação à barreira de energia está de acordo com a tendência observada experimentalmente para a subfração SA3 por Yang *et al.* (2016). Ao comparar essa diferença nas curvas, é possível observar uma variação de cerca de 100 kT. O valor de L0 após a correção da temperatura foi aumentado de 19 10<sup>-9</sup> m para 19,09 10<sup>-9</sup> m, ou seja, apenas 0,5% acima do valor original conseguiu mostrar o efeito da temperatura para esta subfração, indicando que o aumento da temperatura torna este tipo de sistema mais estável. Para uma avaliação mais rigorosa, seria necessário fazer simulações moleculares com base nesses potenciais, por exemplo.

Para *Shale oil* e subfração Y1/Y2, este efeito de temperatura em L0 também deve existir, mas é compensado pelo efeito de dessolvatação, portanto, esta função foi aplicada apenas para a subfração Y3.

Esses resultados foram discutidos e apresentados no manuscrito que se encontra no Apêndice C.



Figura 34 – Energia total como uma função da distância de separação das partículas superfície- superfície como uma função da temperatura do sistema- Subfração Y3

Fonte: O autor, 2023.

#### 4.3.3 Conclusões parciais

A análise por microscopia óptica da amostra de *Shale oil* (PET 2) indica que esta amostra era inicialmente instável e que 24 h de agitação magnética foram suficientes para a solubilização total dos asfaltenos floculados. O aquecimento da amostra em agitação magnética constante por 17 h a 40°C foi suficiente para o aparecimento de asfaltenos floculados, que não foram redispersos quando a amostra foi resfriada a 25°C com agitação magnética por 65h. Foi realizada uma análise comparativa entre os estudos 2 (a 40 °C) e 3 (retorno a 25 °C) em relação ao volume de precipitado, para explicar a diferença de volume observada entre esses dois estudos, possibilitando verificar que esta diferença foi alta devido à classe de partículas com maior diâmetro equivalente.

Por fim, a modelagem apresentada permitiu reproduzir qualitativamente as observações experimentais apresentadas por este trabalho e pela literatura, havendo a necessidade de ajustar

apenas um parâmetro da contribuição repulsiva, sendo o parâmetro "s" o que leva a maior sensibilidade para distinguir diferentes asfaltenos. A redução de L0 pode ser utilizada para explicar o comportamento macroscópico experimental do *Shale oil* e das subfrações Y1/Y2 do trabalho de Yang *et al.* (2016), e a literatura permite discutir esta redução como um efeito da dessolvatação. O efeito da temperatura em L0, por simples expansão térmica, permite explicar o efeito macroscópico do aumento da estabilidade com o aumento da temperatura em Y3.

## CONCLUSÃO

O método de ressolubilização dos asfaltenos durante o preparo da mistura sintética impactou na fração volumétrica de n-heptano no ponto de floculação para a amostra de asfaltenos 2, mas não impactou na floculação do asfalteno 1. Uma das metodologias utilizou 4h em banho ultrassônico, seguido por 24 h de repouso, e outra 24 h de agitação magnética, seguida por 2h em banho ultrassônico. Em relação às técnicas de homogeneização que foram testadas durante a titulação da amostra com o floculante, os resultados não apresentaram diferenças significativas na detecção do início da floculação. Para a amostra Asf 2, mostrou-se necessário um estudo mais aprofundado em relação à técnica de homogeneização no preparo da mistura sintética.

A comparação das técnicas para detecção da precipitação de asfaltenos indica que a técnica da microscopia óptica apresenta resultados mais confiáveis, mas requer treinamento do analista para detectar o início da floculação, principalmente quando a amostra é óleo, pois a amostra possui outros componentes além dos asfaltenos. Em relação à análise do índice de refração, a sugestão é a utilização da densidade com o índice de refração, sendo uma alternativa para ajudar a inferir rapidamente a região onde começa a precipitação do asfalteno, mas essa análise deve ser feita com cuidado, pois o ponto de início pode não ser identificado ou o teste estatístico pode não detectar o ponto como desvio da linearidade. O uso apenas do índice de refração isoladamente não levou à identificação do ponto inicial. A análise por espectroscopia UV-Vis apresentou algumas limitações, portanto a sugestão para trabalhos futuros é o uso de espectroscopia de refletância difusa, ao invés da técnica de espectroscopia de absorção, ou usar caminhos ópticos menores, ou ainda um possível uso de DLS para identificar pequenos aglomerados que não foram detectados por microscopia óptica devido à limitação do tamanho de detecção.

Neste trabalho, duas técnicas diferentes foram comparadas para avaliar a distribuição do tamanho das partículas – microscopia óptica e espalhamento dinâmico de luz –. A comparação das duas técnicas indica que a microscopia óptica apresenta resultados mais confiáveis e quantitativos para a distribuição granulométrica das partículas de asfaltenos, quando comparados aos resultados relativos apresentados pela técnica de espalhamento de luz, que não permite diferenciar asfaltenos de outros precipitados. Entretanto, a microscopia ótica apresenta limitação quanto ao tamanho mínimo de flocos asfaltênicos detectáveis.

A análise por microscopia óptica da amostra de petróleo 2 (PET2) indica que a amostra era inicialmente instável e que 24 h de agitação magnética foram suficientes para a quebra total dos asfaltenos floculados. O aquecimento da amostra em agitação magnética constante por 17 h a 40 °C foi suficiente para o aparecimento de asfaltenos floculados, que não foram redispersos quando a amostra foi resfriada a 25 °C com agitação magnética por 65 h. O estudo comparativo entre os estudos 2 (aquecimento à 40 °C) e 3 (resfriamento à 25 °C) em relação ao volume de precipitado, possibilitou verificar que a diferença de volume observada entre os estudos foi alta, devido à classe de partículas com maior diâmetro equivalente, o que permitiu concluir que o sistema se tornou ainda mais instável ao retornar à temperatura de 25 °C.

Os resultados obtidos com o ciclo de temperatura realizado podem ser explicados da seguinte forma: quando a temperatura é aumentada, a energia cinética das partículas aumenta, o que leva a uma maior probabilidade de choques entre essas partículas, favorecendo a agregação, pois provavelmente não houve repulsão considerável para evitar a floculação. No entanto, após a agregação, as interações atrativas de curto alcance mais intensas parecem dominar. Por fim, a modelagem apresentada corresponde qualitativamente às observações experimentais, com a necessidade de ajustar os parâmetros da contribuição repulsiva da força para alcançar uma mudança de força total compatível com os resultados experimentais. O aumento da temperatura, mantendo constantes as propriedades físicas do termo atrativo e os parâmetros do repulsivo, só proporciona maior estabilidade. E a inclusão do efeito da temperatura nas propriedades físicas do termo atrativo não altera esse cenário. Assim, observouse que a redução de L0 pode ser utilizada para explicar o comportamento macroscópico experimental do óleo de xisto e das subfrações Y1/Y2, e a literatura permite discutir essa redução como um efeito de dessolvatação. O efeito da temperatura em L0, por simples expansão térmica, permite explicar o efeito macroscópico do aumento da estabilidade com o aumento da temperatura em Y3. Os parâmetros foram relacionados à agregação limitada por reação (RLA) e à agregação limitada por difusão (DLA), possibilitando interligar a discussão sobre estabilidade experimental de asfaltenos, simulação molecular e discussão teórica. O modelo correspondente também foi derivado para a energia para inferir se a diferença prevista seria considerável quando comparada à energia térmica.

- Investigar a metodologia de ressolubilização para a amostra asfalteno 2 (Asf 2), uma vez que pode ser necessário mais energia nessa etapa, relacionado ao perímetro médio maior dessa amostra quando comparado ao Asf 1.
- Avaliar a utilização de caminhos ópticos menores e a utilização da reflectância difusa na técnica de Espectrofotometria UV-Vis para detecção de início de precipitação.

# REFERÊNCIAS

AHMED, M. A.; ABDUL-MAJEED, G. H.; ALHURAISHAWY, A. K. An integrated review on asphaltene: definition, chemical composition, properties, and methods for determining onset precipitation. *SPE Production & Operations*, [S.I], p. 1–28, 2022.

AKBARZADEH, K.; HAMMAMI, A.; AND KHARRAT, A.; ZHANG D.; ALLENSON, S.; CREEK, J. AND MULLINS. Asphaltenes—problematic but rich in potential. *Oilfield Review* (Summer), [S.1], p. 22–43, 2007.

AKMAZ, S.; ISCAN, O.; GURKAYNAK, M.A.; YASAR, M. The structural characterization of saturate, aromatic, resin, and asphaltene fractions of batiraman crude oil. *Petroleum Science and Technology*, [S.I.], v. 29, p. 160-171, 2011.

ALSHAREEF, A.H. Asphaltenes: definition, properties, and reactions of model compounds. *Energy Fuels*, [S.I.], v. 34(1), p. 16–30, 2020.

ALVES, C. A.; YANES, J. R.; FEITOSA, F. X.; BATISTA, H. Effect of temperature on asphaltenes precipitation: direct and indirect analyses and phase equilibrium study. *Energy Fuels*, [S.1.], v.33 (8), p. 6921–6928, 2019.

ANDERSEN, S. I.; BIRDI, K. S. Influence of temperature and solvent on the precipitation of asphaltene. *Fuel Science and Technology International*, [S.l.], v. 8(6), p. 593–615, 1990.

ANDERSEN, S. I. Effect of precipitation temperature on the composition of n-heptane asphaltenes. *Fuel Science and Technology International*, [S.I.], v. 12, p. 51-74, 1994.

ANDERSEN, S.I. Flocculation onset titration of petroleum asphaltenes. *Energy Fuel*, [S.l.], v. 13, p. 315-322, 1999.

ARCA, S.; GURDAL, S.; CANIAZ, R.O.; YILMAZ, K.; KOMURCU, H.; CETINTAS, R.; AYDEMIR, E.B.; YASAR, M. The effect of ionic liquids incorporation on the self-healing behavior of the bitumen. *Arabian Journal for Science and Engineering*, [S.I.], v. 49, p. 299-309, 2023.

ASHOORI S.; SHARIFI M.; MASOUMI M.; SALEHI MM. The relationship between SARA fractions and crude oil stability. *Egypt. J. Pet.*, [S.1.], v. 26, p. 209-213, 2017.

ASHOORI, S.; ABEDINI, A.; SABOORIAN, H.; NASHEGHI, K.Q.; ABEDINI, R. Mechanisms of asphaltene aggregation in toluene and heptane mixtures. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, [S.I.], v. 52 (5), p. 283-287, 2009.

ASKE, N.; KALLEVIK, H.; SJOBLOM, J. Determination of saturate, aromatic, resin and asphaltenic (SARA) components in crude oils by means of infrared and near-infrared spectroscopy. *Energy Fuels*, [S.I.], v. 15, p. 1304-1312, 2001.

ASTM International. *D4175-09a Standard Terminology Relating to Petroleum, Petroleum Products, and Lubricants*. West Conshohocken, PA, 2010. DOI: Disponível em: <u>https://doi.org/10.1520/D4175-09A</u> Acesso em: 03 ago. 2023.

BARRÉ, L.; JESTIN, J.; MORISSET, A.; PALERMO, T.; SIMON, S. Relation between nanoscale structure of asphaltene aggregates and their macroscopic solution properties. *Oil Gas Sci Technol.*, [S.1.], v. 64, p. 617–628, 2009.

BOER, R. DE; LEERLOOYER, K.; EIGNER, M.; VAN, BERGEN A. Screening of crude oils for asphalt precipitation: theory, practice, and the selection of inhibitors. *SPE Prod Facil*, [S.1.], v. 10 (01), p. 55–61, 1995.

BRITTAIN, H.G. Solid state analysis in handbook of modern pharmaceutical analysis. *In:* AHUJA, S.; SCYPINSKI, S. *Separation Science and Technology*, [S.l.], v. 3, p. 57-84, 2001.

BUCKLEY, J. S. Microscopic investigation of the onset of asphaltene precipitation. *Fuel*, 1996.

BUCKLEY, J. S. Predicting the onset of asphaltene precipitation from refractive index measurements. *Energy Fuels*, [S.l.], v. 13, p. 328-332, 1999.

BUCKLEY, J.S.; WANG, J.; CREEK, J.L. Solubility of the least-soluble asphaltene. *In:* MULLINS, O.C.; SHEU, E.Y.; HAMMAMI, A.; MARSHALL, A.G. *Asphaltenes, heavy oils and petroleomics*. New York: Springer; 2007.

BUENROSTRO, E.; GROEZIN, H.; LIRA-GALEANA, C.; MULLINS, O. C. The overriding chemical principles that define asphaltenes. *Energy Fuels*, [S.I.], v. 15, p. 972-978, 2001.

BURKE, N.; HOBBS, R.; KASHOU, S. Measurement and modeling of asphaltene precipitation (includes associated paper 23831). *J. Pet. Technol.*, [S.l.], v. 42(11), p. 1440–1446, 1990.

BURYA, Y. G.; YUDIN, I. K.; DECHABO, V. A.; KOSOV, V. I.; ANISIMOV, M. A. Lightscattering study of petroleum asphaltene aggregation. *Appl. Opt*, [S.1.], v. 40, p. 4028-4035, 2001.

CALEMMA, V.; IWANSKI, P.; NALI, M.; SCOTTI, R.; MONTANARI, L. Structural characterization of asphaltenes of differents origins. *Energy Fuels*, [S.I.], v. (9), p. 225-230, 1995.

CALLES, J. A.; DUFOUR, J.; MARUGÁN, J.; PEÑA, J. L.; GIMÉNEZ-AGUIRRE, R.; MERINO-GARCÍA, D. Properties of asphaltenes precipitated with different n-alkanes: a study to assess the most representative species for modeling. *Energy Fuels*, [S.I.], v. 22, p. 763–769, 2008.

CARAUTA, A. N. M.; SEIDL, P.R.; CHRISMAN, E. C. A. N.; CORREIA, J. C. G.; MENECHINI, P. O.; SILVA, D. M.; LEAL, K. Z.; MENEZES, S. M. C.; SOUZA, W. F.; TEIXEIRA, M. A. G. Modeling solvent effects on asphaltene dimers. *Energy Fuels*, [S.l.], v. 19, p. 1245-1251, 2005.

CARBOGNANI, L.; OREA, M.; FONSECA, M. Complex nature of separated solid phases from crude oils. *Energy Fuels*, [S.I.], v. 13, p. 351-358, 1999.

CARBOGNANI, L.; ROGEL, E. Solvent swelling of petroleum asphaltenes. *Energy Fuels*, [S.I.], v. 16, p. 1348-1358, 2002.

CASTELLANO, O.; GIMON, R.; H. SOSCUN. Theoretical study of the  $\sigma$  -  $\pi$  and  $\pi$  -  $\pi$  interactions in heteroaromatic monocyclic molecular complexes of benzene, pyridine, and thiophene dimers: implications on the resin-asphaltene stability in crude oil. *Energy Fuels*, [S.1.], v. 25, p. 2526-2541, 2011a.

CASTELLANO, D. O.; MODARESGHAZANI, J.; SATYRO, M. A.; YARRANTON, H. W. Modeling the phase behavior of heavy oil and solvent mixtures. *Fluid Phase Equilib.*, [S.I.], v. 304, p. 74-85, 2011b.

CENTENO, G.; TREJO, F.; ANCHEYTA, J.; CARLOS, A. Precipitación de asfaltenos del crudo Maya en un sistema a presión. *Rev. Soc. Quím. Méx.*, [S.l.], v. 48, p. 179-188, 2004.

CHEN, Y.; MUTELET, F.; JAUBERT, J.-N. Modeling the solubility of carbon dioxide in imidazolium-based ionic liquids with the PC-SAFT equation of state. *The Journal of Physical Chemistry B*, [S.I.], v. 116, n. 49, p. 14375–14388, 2012.

CHOI, P. On the applicability of regular solution and Flory-Huggins theories to asphaltene liquid mixtures. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, [S.l.], v. 100(6), p. 1374–1383, 2022.

CIVAN, F. Reservoir formation damage. Houston: Gulf Professional Publishing, 2015.

CLARKE, P.; PRUDEN, B. The development of an onset-of-precipitation detection technique using heat transfer analysis. *Fuel Sci Technol Int.*, [S.I.], v 14(1–2), p. 117–137, 1996.

GENNES, P.G.DE. Polymers at an interface: a simplified view. *Advances in Colloids and Interface Science*, [S.l.], v. 27(1), p. 189-209, 1987.

DURAN, J.A.; CASAS, Y.A.; XIANG, L.; ZHANG, L.; ZENG, H.; YARRANTON H.W. Nature of asphaltene aggregates. *Energy Fuels*, [S.I.], v. 33(5), p. 3694–710, 2019.

DELGADO-LINARES, J.; CARDENAS, A.; MORILLO, N.; GUEVARA, M.; BULLÓN, J. Asphaltene precipitation from latin american heavy crude oils: effects of solvent aromaticity and agitation on particle size reduction. *Journal of Dispersion Science and Technology*, [S.1.], v.40 (1), p. 74-81, 2019.

EKULU, G.; MAGRI, P.; ROGALSKI, M. Scanning aggregation phenomena in crude oils with density measurements. *J. Dispers. Sci. Technol.*, [S.I.], v.25(3), p. 321–331, 2004.

ESPINAT, D.; ROSENBERG, E.; SCARSELLA, M.; BARRE, L.; FENISTEIN, D.; BROSET, D. Colloidal structural evolution from stable to flocculated state of asphaltene solutions. *Rev. Inst. Fr. Petrol.*, [S.1.], v. 52 (2), p. 161-175, 1997.
EYSSAUTIER, J.; LEVITZ, P.; ESPINAT, D.; JESTIN, J.; GUMMEL, J.; GRILLO, I.; BARRÉ, L. Insight into asphaltene nanoaggregate structure inferred by small angle neutron and x-ray scattering. *J. Phys. Chem. B*, [S.I.], v. 115, p. 6827-6837, 2011.

FAKHER, S.; AHDAYA, M.; ELTURKI1, M.; IMQAM, A. Critical review of asphaltene properties and factors impacting its stability in crude oil. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, [S.1.], v. 10, p. 1183–1200, 2020.

FARAH, M.A. Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

FÁVERO, C. V. B.; MAQBOOL, T.; HOEPFNER, M.; HAJI-AKBARI, N.; FOGLER, H. S. Revisiting the flocculation kinetics of destabilized asphaltenes. *Advances in Colloid and Interface Science*, [S.1.], v. 244, p. 267–280, 2017.

FIROOZINIA, H.; ABAD, K.; VARAMESH A. A comprehensive experimental evaluation of asphaltene dispersants for injection under reservoir conditions. *Pet Sci*, [S.I.], v. 13(2), p. 280–291, 2016.

FOSSEN, M.; SJOBLOM, J.; KALLEVIK, H.; JAKOBSSON J. A new procedure for direct precipitation and fractionation of asphaltenes from crude oil. *J Dispers Sci Technol*, [S.l.], v. 28(1), p. 193–197, 2007.

FOTLAND, P.; ANFINDSEN, H.; FADNES, F. Detection of asphaltene precipitation and amounts precipitated by measurement of electrical conductivity. *Fluid Phase Equilib.*, [S.I.], v. 82, p. 157–164, 1993.

FRANCISCO, A.D.S.; SANTOS, D.C.; SANTOS, M.M.C.; CAVADAS, L.A.; MEHL, A.; COUTO, P. Interfacial properties of asphaltene–brine systems and analysis of adsorption kinetics: effects of ion and water injection for EOR. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, [S.I.], 2023.

GANEEVA, Y.; YUSUPOVA, T.; ROMANOV, G. Asphaltene nano-aggregates: structure, phase transitions and effect on petroleum systems. *Russian Chemical Reviews*, [S.1.], v. 80, p. 993-1008, 2011.

GARRETO, M.S.E. Determinação do início da precipitação dos asfaltenos em petróleos brasileiros e implicações na estabilidade de misturas de petróleos. 2006. 102f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2006.

GEORGE, A.K.; SINGH, R.N. Electronic polarizability of light oil from optical and dieletric studies. IOP Conf. Series: *Journal of Physics*, [S.1.], v. 869, 012016, 2017.

GONG, K.; MARSHALL, B.D.; CHAPMAN, W.G. Modeling lower critical solution temperature behavior of associating polymer brushes with classical density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, [S.I.], v. 139, AIP Publishing LLC: 94904, 2013.

GOUAL, L.; FIROOZABADI, A. Measuring asphaltenes and resins, and dipole moment in petroleum fluids. *AICHE Journal*, [S.l.], v. 48(11), p. 2646 – 2663, 2002.

GOUAL, L.; SEDGHI, M.; ZENG, H.; MOSTOWFI, F.; MCFARLANE, R.; MULLINS, O. C. On the formation and properties of asphaltene nanoaggregates and cluster by DC-conductivity and centrifugation. *Fuel*, [S.1.], v. 2480, p. 2480- 2490, 2011.

GRAY, M. R.; TYKWINSKI, R. R.; STRYKER, J. M.; TAN, X. Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltenes. *Energy Fuels*, [S.l.], v. 25, p. 3125–3134, 2011.

GROENZIN, H.; MULLINS, O. C. Asphaltene molecular size and weight by time-resolved fluorescence depolarization. *In:* MULLINS, O. C.; SHEU, E. Y.; HAMMAMI, A.; MARSHALL, A. G. *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics*. New York: Springer, 2007. 669 p., Chapter 2.

GROENZIN, H.; MULLINS, O. C.; ESER, S.; MATHEWS, J.; YANG, M.-G.; JONES, D. Asphaltene molecular size for solubility subfractions obtained by fluorescence depolarization. *Energy Fuels*, [S.I.], v. 17, p. 498-503, 2003.

GUERRERO-MARTIN, C.A.; MONTES-PINZON, D.; SILVA, M.M.M.; MONTES-PAEZ, E.; GUERRERO-MARTIN, L.E.; SALINAS-SILVA, R.; CAMACHO-GALINDO, S.; LUCAS, E. F.; SZKLO, A. Asphaltene precipitation/deposition estimation and inhibition through nanotechnology: a comprehensive review. *Energies*, [S.1.], v.16, p. 4859, 2023.

GUILIANO, M.; BOUKIR, A.; DOUMENQ, P.; MILLE, G.; CRAMPON, C.; BADENS, E.; CHARBIT, G. Supercritical fluid extraction of bal 150 crude oil asphaltenes. *Energy Fuels*, [S.1.], v. 14, p. 89-94, 2000.

HAMMAMI, A.; PHELPS, C. H.; MONGER, T.; LITTLE, T. M. Asphaltene precipitation from live oils: an experimental investigation of onset conditions and reversibility. *Energy Fuels*, [S.1.], v. 14, p. 14-18, 2000.

HANSEN, C.M. The three-dimensional solubility parameter - key to paint component affinities. J. *Paint Technol.*, [S.I.], v. 39, p. 505-510, 1967.

HASSANZADEH, M.; ABDOUSS, M. A comprehensive review on the significant tools of asphaltene investigation. Analysis and characterization techniques and computational methods. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, [S.I.], v. 208, 109611, 2022.

HEADEN, T.; BOEK, E.; SKIPPER, N. Evidence for asphaltene nanoaggregation in toluene and heptane from molecular dynamics simulations. *Energy Fuels*, [S.1.], v. 23, p. 1220-1229, 2009.

HENRIQUES, C. B. *Caracterização prévia de petróleo com vistas à otimização de processos.* 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2011.

HILDEBRAND, J. H. Solubility. XII. Regular Solutions. J. Am. Chem. Soc., [S.l.], v. 51, p. 66-80, 1929.

HIRSCHBERG, A.; DEJONG, L. N. J.; SCHIPPER, B. A.; MEIJER, J. G. Influence of temperature and pressure on asphaltene flocculation. *Soc. Pet. Eng. J.*, [S.l.], v. 24, p. 283-293, 1984.

HOEPFNER, M. P.; FAVERO, C. V. B.; AKBARI, N. H.; FOGLER, H. S. The fractal aggregation of asphaltenes. *Langmuir*, [S.I.], v. 29, p. 8799-8808, 2013.

HONG, E.; WATKINSON, P. A study of asphaltene solubility and precipitation. *Fuel*, [S.1.], v.83, p. 1881–1887, 2004.

HU, Y.F.; GUO, T.M. Effect of temperature and molecular weight of n-alkane precipitants on asphaltene precipitation. *Fluid Phase Equilib*, [S.I.], v.192, p. 13–25, 2001.

HUNG, J.; CASTILLO, J.; REYES, A. Kinetics of asphaltene aggregation in toluene-heptane mixtures studied by confocal microscopy. *Energy & Fuels*, [S.1.], v.19 (3), p. 898-904, 2005.

IP 143/84. Asphaltene Precipitation with Normal Heptane, *In: Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products*. Vol.1, Institute of Petroleum, London, 1988. p. 143.1-143.7

JAMALUDDIN, A.; CREEK, J.; KABIR, C.; MCFADDEN, J.; D'CRUZ, D.; JOSEPH, M.; JOSHI, N.; ROSS, B. A comparison of various laboratory techniques to measure thermodynamic asphaltene instability. *In*: Presented in SPE Asia Pacific improved oil recovery conference, 2001, [S.l.]. **Society of Petroleum Engineers**, [S.l.], 2001.

JARRELL, T. M.; JIN, C.; RIEDEMAN, J. S.; OWEN, B. C.; TAN, X.; SCHERER, A.; TYKWINSKI, R. R.; GRAY, M. R.; SLATER, P.; KENTTÄMAA, H. I. Elucidation of structural information achievable for asphaltenes via collision-activated dissociation of their molecular ions in MSn experiments: a model compound study. *Fuel*, [S.I.], v. 133, p. 106-114, 2014.

KELLAND, M. A. Asphaltene Control. In: KELLAND, M. A. Production chemicals for the oil and gas industry. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2009.

KIM, S.; BOUDH-HIR, M.; MANSOORI, G. The role of asphaltene in wettability reversal. *In:* Presented in SPE annual technical conference and exhibition, 1990, [S.I.], Society of Petroleum Engineers, [S.I.], 1990.

KOPANICHUK, I.V.; SANTO, K.P.; VISHNYAKOV, A.M. The effects of multiparticle on the aggregation of asphaltenes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, [S.I.], v. 636, p. 128026, 2022.

KRAIWATTANAWONG, K.; FOGLER, H. S.; GHARFEH, S. G.; SINGH, P.; THOMASON, W. H.; CHAVADEJ, S. Effect of asphaltene dispersants on aggregate size distribution and growth. *Energy Fuels*, [S.I.], v. 23, p. 1575–1582, 2009.

KYEONGSEOK, O.; RING, T.A.; DEO, M.D. Asphaltene aggregation in organic solvents. *Journal of Colloid and Interface Science*, [S.I.], v. 271, p. 212-219, 2004.

LAAR, J.J.V. The shape of the spinodal and plaitpoint curves for binary mixtures of normal substances, *In*: KNAW, Proceedings, Amsterdam, v. 9 I p. 226-235, 1906.

LAMBOURN, G.A.; DURRIEU, M. Fouling in crude oil preheat trains, in heat exchangers theory and practice. *Hemisphere*, New York, USA, p. 841–852, 1983

LAYRISSE, I.; RIVAS, H.; ACEVEDO, S.; MEDINA, R.; SÁNCHEZ, M.; UTRERA, M. Composición y características fisicoquímicas de crudos extrapesados. *Revista Técnica Intevep.*, [S.I.], v. 4, p. 3-18, 1984.

LEÓN, O.; ROGEL, E.; ESPIDEL, J.; TORRES, G. Asphaltenes: structural characterization, self-association, and stability behavior. *Energy Fuels*, [S.I.], v. 14, p. 6-10, 2000.

LEONTARITIS, K. J.; AMAEFULE, J. O.; CHARLES, R. E. A Systematic approach for the prevention and treatment of formation damage caused by asphaltene deposition. *Soc. Pet. Eng.*, [S.1.], v. 9, p. 157-164, 1994.

LÉTOFFÉ, J. M.; CLAUDY, P., KOK, M.V. GARCIN, M., VOLLE, J.L. Crude oils: characterization of waxes precipitated on cooling by D.S.C. and thermomicroscopy. *Fuel*, [S.l.], v. 74, n. 6, p. 810-817, 1995.

LEYVA, C.; ANCHEYTA, J.; BERRUECO, C.; MILLÁN, M. Chemical characterization of asphaltenes from various crude oils. *Fuel Processing Technology*, [S.l.], v. 106, p. 734–738, 2013.

LI, M.; REN, T.; SUN, Y.; XIAO, S.; WANG, Y.; LU, M.; ZHANG, S.; DU, K. New parameter derived from the hansen solubility parameter used to evaluate the solubility of asphaltene in solvent. *ACS Omega*, [S.1.], v. 7, n. 16, p. 13801–13807, 2022.

LIU, J.; XU, Z.; MASLIVAH, J. Colloidal forces between bitumen surfaces in aqueous solutions measured with atomic force microscope. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, [S.I.], v. 260, p. 217-228, 2005.

MANSUR, C. R. E.; GUIMARÃES, A.R.S.; GONZÁLEZ, G.; LUCAS, E.F. Determination of the onset of asphaltene precipitation by visible ultraviolet spectrometry and spectrofluorimetry. *Analytical Letters*, [S.l.], v. 42(16), p. 2648–2664, 2009.

MANSUR, C. R. E.; MELO, A. R.; LUCAS, E. F. Determination of asphaltene particle size: influence of flocculant, additive, and temperature. *Energy Fuels*, [S.l.], v. 26, p. 4988–4994, 2012.

MAQBOOL, T.; SRIKIRATIWONG, P.; FOGLER, H. S. Effect of temperature on the precipitation kinetics of asphaltenes. *Energy Fuels*, [S.1.], v. 25, p-694-700, 2011.

MARTINEZ, C. R.; IVERSON, B. L. Rethinking the term "pi-stacking". *Chem. Sci.*, [S.l.], v. 3, p. 2191-2201, 2012.

MAZZEO, C.; STEDILLE, F.; MANSUR, C.; RAMOS, A.; LUCAS, E. Flocculation of asphaltenes by polymers: influence of polymer solubility conditions. *Energy Fuels*, [S.I.], v 32 (2), p. 1087-1095, 2018.

MCGAUGHEY, G. B.; GAGNÉ, M.; RAPPÉ, A. K. Pi-Stacking interactions: alive and well in proteins. J. *Biol. Chem*, [S.I.], v.273 (25), p. 15458–15463, 1998.

MITCHELL, D.L.; SPEIGHT, J.G. The solubility of asphaltenes in hydrocarbon solvents. *Fuel*, [S.l.], v. 52, p.149–152, 1973.

MOHAMMED, I.; MAHMOUD, M.; AL SHEHRI, D.; EL-HUSSEINY, A.; ALADE O. Asphaltene precipitation and deposition: a critical review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, [S.I.], v.197, p. 10795, 2021.

MOREIRA, J.C.C.B.R. *Deposição de asfaltenos: medidas experimentais e modelagem termodinâmica.* 1994. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Petróleo) - Faculdade de Engenharia Mecanica, Universidade Estadual de Campinas, 1994.

MOURA, L.G.M.; SANTOS, M.F.P.; ZILIO, E.L.; ROLEMBERG, M.P.; RAMOS, A.C.S. Evaluation of indices and of models applied to the prediction of the stability of crude oils. *J. Pet. Sci. Eng.*, [S.I.], v. 74, p. 77-87, 2010.

MULLINS, O. C. The modified yen model. *Energy Fuels*, [S.1.], v. 24, p. 2179-2207, 2010.

MULLINS, O. C.; BENTANCOURT, S. S.; CRIBBS, M. E.; DUBOST, F. X.; CREEK, J. L.; ANDREWS, A. B.; VENKATARAMANAN, L. The colloidal structure of crude oil and the structure of oil reservoirs. *Energy Fuels*, [S.I.], v. 21 (5), p. 2785–2794, 2007.

MULLINS, O. C.; GROEZIN, H.; BUCH, L.; GONZALEZ, E. B.; ANDERSEN S. I.; GALEANA, C. L. Molecular size of asphaltene fractions obtained from residuum hydrotreatment. *Fuel*, [S.1.], v. 82, n. 9, p. 1075-1084, 2003.

MULLINS, O. C.; MARTÍNEZ-HAYA, B.; MARSHALL, A. G. Contrasting perspective on asphaltene molecular weight. *Energy Fuels*, [S.I.], v. 22, p. 1765–1773, 2008.

MULLINS, O. C.; SABBAH, H.; EYSSAUTIER, .; POMERANTZ, A. E.; BARRÉ, L.; ANDREWS, A. B.; MORALES, Y. R.; MOSTOWFI, F.; MCFARLANE, R.; GOUAL, L.; LEPKOWICZ, R.; COOPER, T.; ORBULESCU, J.; LEBLANC, R. M.; EDWARDS, J.; ZARE, R. N. Advances in asphaltene science and the yen-mullins model. *Energy Fuels*, [S.1.], v. 26, p. 3986-4003, 2012.

MURGICH, J.; RODRIGUEZ, J.; ARRAY, Y. Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltenes and resins. *Energy Fuels*, [S.l.], v.10, p. 68–76, 1996.

MURGICH, J.; ABANERO, J.; STRAUSZ, O. Molecular recognition in aggregates formed by asphaltene and resin molecules from athabasca oil sand. *Energy Fuels*, [S.I.], v. 13, n. 2, p. 278-286. 1999.

MURGICH, J; STRAUZ, O. Molecular mechanics of aggregates of asphaltenes and resins of the athabasca oil. *Petroleum Science and Technology*, [S.I.], v.19:1-2, p. 231-243, 2001.

NATARAJAN, A.; XIE, J.; WANG, S.; LIU, Q.; MASLIYAH, J.; ZENG, H.; XU, Z. Understanding molecular interactions of asphaltenes in organic solvents using a surface force apparatus. *J. Phys. Chem*, [S.I.], v.115, p. 16043-16051, 2011.

NELLENSTEYN, F.J. The constitution of asphalt. *J Inst Pet Technol*, [S.l.], v. 10, p.311–323, 1923.

NOVO, L.P. Determinação da relação dos parâmetros de solubilidade de Hansen de solventes orgânicos com a deslignificação organossolve de bagaço de cana-de-açúcar. 2012. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

OLIVEIRA, G. E. Comportamento de fases de parafinas, asfaltenos e ácidos naftênicos de petróleo e influência na presença de aditivos poliméricos. 2006. Tese (Doutorado Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros)) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

PAREDES, M.L.L.; REIS, R.A.; SILVA, A.A.; SANTOS, R.N.G.; SANTOS, G.J.; RIBEIRO, M.H.A.; XIMANGO, P.B. Densities, sound velocities, and refractive indexes of (tetralin+n-decane) and thermodynamic modeling by Prigogine–Flory–Patterson model. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, [S.I.], v. 45(1), p. 35–42, 2012.

PERAMANU, S.; SINGH, C.; AGRAWALA, M.; YARRANTON, H.W. Investigation on the reversibility of asphaltene precipitation. *Energy Fuels*, [S.1.], v. 15 (4), p. 910-917, 2001.

PFEIFFER, J.P.; SAAL, N.R.J. Asphaltic bitumen as colloid system, *Journal of Physical*, [S.l.], v. 44(2), p. 139-149, 1940.

PINCUS, P. Colloid stabilization with grafted polyelectrolytes. *Macromolecules*. [S.l.], v.24, p. 2912-2919, 1991.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria.* 3.ed. New Jersey: Prentice Hall, 1998.

RAD, M. H.; TAVAKOLIAN, M.; NAJAFI, I.; GHAZANFARI, M. H.; TAGHIKHANI, V.; AMAN, M. Modeling the kinetics of asphaltene flocculation in toluene-pentane systems for the case of sonicated crude oils. *Scientia Iranica*, [S.1.], v. 20, p. 611-616, 2013.

RAMÍREZ, F. A.; MORALES Y. R. Island versus archipelago architecture for asphaltenes: polycyclic aromatic hydrocarbon dimer theoretical studies. *Energy Fuels*, [S.1.], v. 27, p. 1791-1808, 2013.

RATHNAM, M. V.; MOHITE, S.; KUMAR, M. S. S. Viscosity, density, and refractive index of some (ester + hydrecarbon) binary mixtures at 303.15 K and 313.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, [S.1.], v. 50, p. 325-329, 2005.

ROCHA, J.W.S.; VICENTE, M.A.; MELO, B.N.; MARQUES, M.L.S.P.; GUIMARÃES, R.C.L.; SAD, C.M.S.; CASTRO, E.V.R.; SANTOS, M.F.P. Investigation of electrical properties with medium and heavy Brazilian crude oils by electrochemical impedance spectroscopy. *Fuel*, [S.I.], v. 241, p. 42–52, 2019.

ROGEL, E. Studies on asphaltene aggregation via computational chemistry. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* [S.l.], v. 104, n. 1, p. 85–93, 1995.

ROGEL, E.; LEÓN, O.; CONTRERAS, E.; CARBOGNANI, L.; TORRES, G.; ESPIDEL, J.; ZAMBRANO, A. Assessment of asphaltene stability in crude oils using conventional techniques. *Energy Fuels*, [S.1.], v. 17, p. 1583-1590, 2003.

ROGEL, E. Simulation of interactions in asphaltene aggregates. *Energy Fuels*, [S.l.], v. 14, n. 3, p. 566–574, 2000.

ROGEL, E. Effect of inhibitors on asphaltene aggregation: a theoretical framework. *Energy Fuels*, [S.I.], v. 25, n. 2, p. 472–481, 2011.

SANTOS, D. C.; FILIPAKIS, S. D.; ROLEMBERG, M. P.; LIMA, E. R. A.; PAREDES, M. L. L. Asphaltene flocculation parameter in Brazilian crude oils and synthetic polar and nonpolar mixtures: experimental and modeling. *Fuel*, [S.1.], v. 199, p. 606-615, 2017.

SANTOS, R. N.G.S. *Estudo Teórico e Experimental do Parâmetro de Solubilidade Para Avaliação de Hipóteses no Problema de Precipitação de Asfalteno.* 2018. Qualificação (Doutorado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

SANTOS, R. N.G.S. *Estudo Teórico e Experimental do Parâmetro de Solubilidade Para Avaliação de Hipóteses no Problema de Precipitação de Asfalteno*. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

SANTOS, G.F.; HARTMANN, D.; SPINELLI, L.S.; OLIVEIRA, M.C.K.; ELIZABETE F. LUCAS, E.F. Solubility of asphaltenes in maltenes under different conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, [S.I.], v. 61 (30), p. 10631-10639, 2022.

SCATCHARD, G.; HILDEBRAND, J. H. Non-electrolyte solutions. J. Am. Chem. Soc., [S.1.], v. 56, p. 995-996, 1934.

SHADMAN, M.; DEHAGHANI, A.; SEFTI, M.; DEHGHANIZADEH, M. The effect of inhibitors on asphaltene precipitation in crude oil using the viscometric method. *Energy Sources Part A Recovery Util Environ Effects*, [S.1.], v. 34(9), p. 827–838, 2012.

SHEU, E.Y. Petroleum asphaltene properties, characterization and issues. *Energy Fuels*, [S.I.], v. 16, p. 74-82, 2002.

SHIROKOFF, J. W.; SIDDIQUI, M. N.; ALI, M. F. Characterization of the structure of saudi crude asphaltenes by x-ray diffraction. *Energy Fuels*, [S.I.], v. 11, p. 561-565, 1997.

SHKALIKOV, N.V.; VASILEV, S. G.; SKIRDA, V. D. Peculiarities of asphaltene precipitation in n\_alkane-oil systems. *Colloid Journal*, [S.I.], v. 72, p. 133–140, 2010.

SILVA, F. B.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; SEIDL, P. R.; LEAL, K. Z. Extração seletiva de constituintes de petróleos pesados brasileiros. *Petro & Química*, [S.1.], v. 327, p. 64-66, 2010.

SIROTA, E. B. Physical Structure of Asphaltene. *Energy Fuels*, [S.l.], v. 19, p. 1290-1296, 2005.

SIVARAMAN. A.; JAMALUDDJN, Y.; THOMAS F, BENNION D. Asphaltene, onset, effects of inhibitors and EOS modeling of solids precipitation in live oil using acoustic resonance technology. *In: CSPG and petroleum society joint convention, digging deeper, finding a better bottom line*. Canada: [s. n.],1999. p. 1-9.

SOLEYMANZADEH, A.; YOUSEFI, M.; KORD, S.; MOHAMMADZADEH, O. A review on methods of determining onset of asphaltene precipitation. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, [S.1.], v. 9, p. 1375–1396, 2019.

SOULGANI, B.S.; REISI, F.; NOROUZI, F.; Investigation into mechanisms and kinetics of asphaltene aggregation in toluene/n-hexane mixtures. *Petroleum Science*, [S.l.], v. 17, p. 457–466, 2020.

SPEIGHT, J. G.; ANDERSEN, S. I. Thermodynamic models or asphaltene solubility and precipitation. *J. Pet. Sci. Eng*, [S.I.], v. 22, n. 1-3, p. 53-66, 1999.

SPEIGHT, J.G. Handbook of petroleum product analysis, *Wiley- Intescience*, [S.l.], v. 19, 512 pages, 2001.

SPEIGHT, J. G. *The chemistry and technology of petroleum*. 4. ed. Taylor and Francis: Boca Raton, 2006.

SPIECKER, P.M.; GAWRYS, K.L.; TRAIL, C.B.; KILPATRICK, P.K. Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water- in- oil emulsion formation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, [S.I.], v. 220, p. 9-27, 2003.

STRAUSZ, O.P. Special section on asphaltenes. Energy Fuels, [S.I.], v. 13, p. 205-541, 1999.

SUBRAMANIAN, S.; SIMON, S.; SJÖBLOM, J. Asphaltene precipitation models: a review. *Journal of Dispersion Science and Technology*, [S.l.], v. 37:7, p. 1027-1049, 2016.

SUGIYAMA, S.; LIANG, Y.; MURATA, S.; MATSUOKA, T.; MORIMOTO, M.; OHATA, T.; NAKANO, M.; BOEK, E. Construction, validation, and application of digital oil: investigation of asphaltene association toward asphalthene-precipitation prediction. *SPE Journal*, [S.I.], v.23 (03), p. 952-968, 2018.

TANG, J.; WANG, H. Coarse grained modeling of nanostructure and asphaltene aggregation in asphalt binder using dissipative particle dynamics. *Construction and Building Materials*, [S.l.], v. 314, p.125605, 2022.

WANG, S.; LIU, J.; ZHANG, L.; XU, Z.; MASLIYAH, J. Colloidal interactions between asphalthene surfaces in toluene. *Energy Fuels*, [S.l.], v. 23, p. 862–869, 2008.

WANG, S.; LIU, J.; ZHANG, L.; MASLIYAH, J.; XU, Z. Interaction forces between asphaltene surfaces in organic solvents. *Langmuir*, [S.l.], v. 26, p. 183-190, 2009.

WATTANA, P.; WOJCIECHOWSKI, D. J.; BOLAÑOS, G.; FOGLER, H. S. Study of asphaltene precipitation using refractive index measurement. *Pet. Sci. Technol.*, [S.I.], v. 21, p. 591–613, 2003.

WERNER, A.; BEHAR, F.; HEMPTINNE J. C.; BEHAR E. Viscosity and phase behavior of petroleum fluids with asphaltenes contents. *Fluid Phase Equilib*. [S.l.], v. 147, n. 1-2, p. 343-356, 1998.

WIEHE, I.A; KENNEDY, R.J. The oil compatibility model and crude oil incompatibility. *Energy Fuels*, [S.I.], v. 14, p. 56-59, 2000.

WIEHE, I. A. Asphaltene solubility and fluid compatibility. *Energy Fuels*, [S.I.], v. 26(7), p. 4004–4016, 2012.

WINANS, R.E.; HUNT, J.E., An overview of resin characterization by mass spectrometry and small angle scattering techniques. Preprints of Papers. *American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, [S.I.], v. 44, p.725–732, 1999.

YANG, Z.; CHEN, S. PENG, H.; LI, M.; LIN, M.; DONG, Z. YUXI, J.Z. Effect of precipitating environment on asphaltene precipitation: precipitant, concentration, and temperature. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, [S.I.], v. 497, p 327–335, 2016.

YARRANTON, H. W.; ALBOUDWAREJ, H.; JAKHER, R. Investigation of asphaltene association with vapor pressure osmometry and interfacial tension measurements. *Ind. Eng. Chem. Res.*, [S.I.], v. 39, n. 8, p. 2916-2924, 2000a.

YARRANTON, H. W.; HUSSEIN, H. E.; MASLIYAH, J. H. Water-in-hydrocarbon emulsions stabilized by asphaltenes at low concentrations. *J. Colloid Interface Sci.*, [S.I.], v. 228, n. 1, p. 52-63, 2000b.

DINCER, I. Fossil Fuels. In: YILDIZ, I. Comprehensive Energy Systems. [S.1.]: Elsevier, 2018. p. 521-567. v. 1.

ZELLNER, A.; RICHARDSON, A.; LIDBURY, B.; HOBSON, P.; BADRICK, T. *An investigation into outlier elimination and calculation methods in the determination of reference intervals using serum immunoglobulin a as a model data collection*. New York: Cornell University; 2019.

ZENDEHBOUDI, S.; AHMADI, M.; MOHAMMADZADEH, O.; BAHADORI, A.; CHATZIS, I. Thermodynamic investigation of asphaltene precipitation during primary oil production: laboratory and smart technique. *Ind Eng Chem Res*, [S.l.], v. 52(17), p. 6009–6031, 2013.

ZUO, J.Y.; MULLINS, O.C.; FREED, D., ELSHAHAWI, H., DONG, C., SEIFERT, D.J. Advances in the flory–huggins–zuo equation of state for asphaltene gradients and formation evaluation. *Energy Fuels*, [S.I.], v. 27(4), p. 1722–1735, 2013.

Apêndice A- Manuscrito do artigo científico 1 oriundo desta tese de doutorado.

# COMPARATIVE STUDY OF TECHNIQUES FOR DETERMINING THE APPEARANCE OF FLOCCULATED ASPHALTENE

Mischelle P. Santos, Eduardo R. A. Lima, Márcio L.L. Paredes\*

Chemical Engineering Graduate Program, Rio de Janeiro State University, Brazil

\*Corresponding author.

E-mail address: paredes@uerj.br (Márcio L.L. Paredes).

#### ABSTRACT

The objective of this work is to study and compare three different techniques for detecting the onset of asphaltene precipitation. The starting point of asphaltenes precipitation in dead oils is defined as the minimum amount of flocculant used in the titration of a known amount of oil. The synthetic mixture was initially used to detect the onset of asphaltene precipitation through the addition of heptane as a flocculant. This analysis was then expanded to petroleum. Optical microscopy is the technique that presented the best result in the onset of precipitation, requiring prior training of the analyst to correctly identify the appearance of asphaltene flocs. The refractive index with density technique showed a linearity deviation very close to that detected by optical microscopy, suggesting the use of both techniques together may lead to an expedited method. The analysis of ultraviolet-visible spectroscopy did not show satisfactory results using the absorbance method with 10 mm optical path, so the suggestion for future work is the use of diffuse reflectance spectroscopy or smaller optical paths.

Keywords: petroleum, asphaltenes, precipitation of asphaltenes.

# **1. INTRODUCTION**

The literature presents a wide discussion about the different experimental methods to detect the onset of asphaltene precipitation. The precipitation of asphaltenes can be defined as a solid-like phase formed from the union of smaller solid particles (Shadman, Dehaghani, Badizad, 2017).

Among these various techniques we can mention optical microscopy, refractive index and ultraviolet-visible spectroscopy. The starting point of asphaltenes precipitation in dead oils is defined as the minimum amount of flocculant used in the titration of a known amount of oil. Among these and other methods used, the choice of the most suitable method for use will vary for different purposes, as well as different detection limits. The optical microscopy technique is widely used to detect the flocculation point of asphaltenes (Maqbool, Srikiratiwong, Fogler., 2011; Hoepfner *et al.*, 2013). At each addition of flocculant, the sample is viewed under an optical microscope until the formation of asphaltene aggregates is observed. The end of the analysis is identified as the amount of flocculant added at the point where flocculation occurs. According to Henriques (2011), this type of analysis is strongly associated with the analyst's interpretation, which can lead to its non-repeatability. According to Garreto *et al.* (2006), another limitation is associated with the presence of particles in suspension and/or water in the form of an emulsion in the oil, which can make it difficult to visualize the precipitation of asphaltenes.

The index of refraction (RI) is an analysis that can be used to determine the onset of asphaltene precipitation. This index is also useful to create correlations with other properties such as solubility parameter and specific mass (Buckley, 1996). The solubility parameter is measurable only for pure substances; however, it is possible to calculate it for simple mixtures. For complex mixtures like petroleum, this parameter is unknown. RI, on the other hand, can be simply measured for oil (Buckley, 1999).

For oil samples, the Abbe type refractometer is not suitable, it is necessary to use a refractometer for opaque fluids. The measurement is based on detecting the critical angle of a light emitting diode for which (in the limit) there is no refracted light. Thus, it is not necessary to transmit light through the sample, eliminating the need for sample transparency (Castillo *et al.*, 2009).

Flocculation of asphaltenes reduces the polarity properties of the rest of the oil phase and the RI value of the crude oil is reduced. When adding a flocculant to oil, there is a reduction in the RI of the mixture from the linear trend of RI as a function of the volumetric fraction of the crude oil (Wattana *et al.*, 2003). As asphaltenes begin to precipitate out of solution, the refractive index function no longer follows the expected linear behavior. This deviation in the refractive index function can be explained by the fact that, as the asphaltene particles flocculate and precipitate out of solution, they no longer contribute to the refractive index of the mixture. Thus, the refractive index function of the remaining solution will be reduced, causing the refractive index function to gradually deviate from the linear trend. According to data published by Wattana *et al.* (2003), a jump is observed in the RI curve at the beginning of asphaltene precipitation. One of the advantages that the method presents is the use of small volumes of sample and the speed in the analysis, as a disadvantage, we can mention the reading being carried out only with what is in contact with the prism of the device, and in case it has a particle or another "floating" material, values may vary.

The Ultraviolet-Visible Spectrophotometry (UV-VIS) technique is based on the scattering of light from asphaltene particles, which is detected by the equipment as an increase in the absorbance of the solution. In diluted asphaltene systems, the equipment compares the amount of light that passes through the sample with the amount that passes through the white, reference sample. Asphaltene particles scatter part of the incident light, causing a smaller amount of light to reach the detector than it does for the reference. Thus, the equipment interprets the phenomenon as if the scattered light were being absorbed by the solution (Mansur et al., 2009). Asphaltene molecules dispersed in the solution have a certain absorbance. As the flocculating agent is added, the solution dilutes and its absorbance decreases. At a certain concentration of flocculant, asphaltene molecules begin to flocculate and when the first particles appear, light begins to be scattered and absorbance increases (Moreira, 1993). This point is the onset of the system. The addition of more flocculant increases the amount and size of the particles and thus the absorbance also increases until a point is reached at which all the asphaltene present in the sample flocculates, which leads to a reduction in absorbance, and hence it must show a deviation from the linearity of the Law of Lambert-Beer when starting the flocculation. Asphaltenes are very dark and absorb light in most of the visible wavelength range, but the wavelength used is generally 850 nm in UV-VIS (Oliveira, 2006).

Mansur *et al.* (2009) evaluated the samples to a scan in the visible-ultraviolet region in a wavelength range of (400 to 900) nm. Intense absorption was observed in this range, characteristic of aromatic compounds. The wavelength of 850 nm was selected because at shorter wavelengths the absorbance values were lower than the scale of the equipment or showed deviations from the Lambert-Beer Law. To determine the onset, a 0.1% w/v solution of asphaltene in toluene was used for the addition of different flocculant volumes (n-heptane). The authors performed preliminary tests with (2, 5, 10 and 40) mm optical paths and observed that the 40 nm optical path did not obtain good results because the absorption values were too high (above 2) and very unstable. The authors concluded that the best optical path tested for the initiation of asphaltene precipitation using UV-vis was 10 mm. But they suggested that for tests of asphaltene precipitation determination of asphaltenes better results were obtained with light paths of 2 and 5mm.

A disadvantage presented to the use of this technique is the staining of the sample, being necessary to carry out dilutions. These dilutions may be successful in absorbance readings, but unsuccessful in detecting the effect caused by precipitation (Moreira, 1993), in addition to the need for larger sample volumes. An advantage would be the simplicity in carrying out the analysis and the non-dependence of the analyst at the time of visual observation as in microscopy. One way to avoid dilution is the used of diffuse reflectance spectroscopy, instead of the technique of absorption spectroscopy (Brittain, 2001), although this technique is much less employed.

The kinetics of the asphaltenes precipitation process and the possibility of the precipitation process being irreversible impact the final result in the analysis (Favero *et al*, 2016; Chaisoontornyotin, Bingham and Hoepfner, 2017), both these topics are outside the scope of this paper.

The main objective of this work is to compare the different techniques for detecting asphaltene precipitation, as well as to evaluate possible advantages and disadvantages of each technique.

## 2. MATERIALS AND METHODS

#### 2.1 Samples

The oil sample used is a Brazilian one, extracted from the Jubarte field, in the Campos Basin, and provided by the Leopoldo Américo Miguez de Mello Research Center (CENPES - Petrobras).

Two fractions of asphaltenes were analyzed. The first fraction of asphaltene (Asf 1) was the same used by Santos *et al.* (2017), extracted using the standard method IP 143/88 (1984), with n-heptane flocculant. The asphaltenes were extracted from a vacuum distillation residue sample that was provided by the Leopoldo Américo Miguez de Mello Research Center (CENPES-Petrobras). The vacuum residues correspond to the heaviest fraction or cut of the distillation unit, being the bottom stream of the vacuum distillation. This extraction was carried out in 2013.

The second fraction of asphaltenes (Asf 2) was also provided by the Leopoldo Américo Miguez de Mello Research Center (CENPES-Petrobras) and extracted from a sample of vacuum distillation residue of a national oil, this fraction being extracted in 2018.

## 2.2 Experimental Methodology

#### 2.2.1 Synthetic blend

The synthetic mixture was prepared as suggested in the work by Santos *et al.* (2017), with a mass fraction of 0.5% asphaltenes in toluene. The masses were obtained on an analytical

balance, with 0.0001g precision, Ohaus Corporation model AR2140. The synthetic mixture was initially used with the objective of facilitating the determination of the onset point of flocculation, since this mixture is easier to visualize under the microscope, when compared to petroleum. The solubility parameter at the onset point, i.e., the critical solubility parameter is obtained using the volumetric additivity of solubility parameters of solvent and flocculant, neglecting the effect of the solubility parameter of the asphaltene due to its very low volume fraction in the blend. According to Santos *et al.* (2017), it is possible to use a single critical solubility parameter of asphaltenes in different solvents. Therefore, a single solvent was used, toluene.

The preparation of the synthetic mixture was carried out with the aim of redissolving the asphaltenes. After preparing the mixture, it was homogenized in an ultrasonic bath for 4 hours, followed by a 24-hour rest at room temperature. The ultrasonic bath used in all tests was from the UltraCleaner brand, model 1400 without heating and with an ultrasound frequency of 40 kHz.

To obtain the critical solubility parameter of the synthetic mixture at the beginning of flocculation of the asphaltenes, after redissolution, a titration was carried out, through successive additions of flocculant (n-heptane) in the synthetic mixture, followed by magnetic stirring for 5 minutes. After stirring, aliquots were removed to verify the onset of asphaltene precipitation ("onset").

Optical microscopy is a technique widely described in the literature, based on visual observation under a microscope (Kyeongseok, 2004; Garreto, 2006). After adding a certain volume of flocculant, followed by magnetic stirring for 5 minutes, an aliquot of 20  $\mu$ L is taken from the sample and placed on a slide for visual observation under an optical microscope with a 40x objective. The analysis is carried out until the asphaltenes floccules are observed. These asphaltene flakes have a fractal characteristic, resembling a "bunch of grapes". The volume of flocculant used to initiate precipitation was recorded and then an additional flocculant was added to confirm its precipitation. The photos of the samples were taken with a Bel Eurekan 5.0 Mp video camera, coupled to a Nikon microscope, model Eclipse E200 LED, and treated with the aid of the TCapture Software.

After carrying out the titration, a range of flocculant volume corresponding to the beginning of precipitation was obtained, however, in order to have a more accurate result, it became necessary to reduce this range, that is, in a new sample, it was added the volume prior to the beginning of the detection of asphaltene precipitation, followed by the successive addition of flocculant, with a smaller increment when compared to the first analysis carried out, until the beginning of precipitation was observed.

The other analysis carried out is based on the determination of the refractive index. The refractometer used was Rudolph Research Analytica, model J357. After the addition of flocculant, followed by magnetic stirring, an aliquot of 300  $\mu$ L was removed from the sample and placed on the prism of the equipment for reading. The refractometer temperature was controlled to  $\pm$  0.01 °C. The measurement accuracy is  $\pm$  0.00004 for refractive index values between 1.29 and 1.70. This refractive index determination is carried out at each flocculant addition step.

The absorption spectrophotometry in the visible ultraviolet (UV-VIS) was another analysis carried out. The spectrophotometer used is a Hach brand, model DR500, which can scan over a wide range of wavelengths, as well as use a fixed wavelength. A limitation presented by this technique is the use of larger sample volumes, when compared to the others, since the cuvette used had a 10 mm optical path. This optical path was the highest used in the study of Mansur *et al.* (2009). The methodology is very similar to the others: at each addition of flocculant, followed by magnetic stirring for 5 minutes, an aliquot is removed, and the absorbance reading is carried out. The reading of the reference (blank) was performed with pure solvent (toluene).

2.2.2 Determination of the onset point

The determination of the critical solubility parameter of the petroleum sample was carried out with 1 mL of sample and with successive additions of flocculant, followed by stirring for 5 minutes on a magnetic stirring plate.

After each addition of flocculant, aliquots were taken to carry out optical microscopy, refractive index and ultraviolet-visible spectrophotometry (UV-VIS) analyses.

The oil sample, when viewed under an optical microscope, presents other structures in addition to asphaltenes, among which we can mention the presence of paraffins. To confirm that paraffins are really being visualized, a polarizer is used. According to Létoffé *et al.* (1995), optical microscopy of polarized light is one of the main techniques used in the observation of paraffins, as it allows verifying the anisotropic optical behavior of crystalline materials, called birefringence. Asphaltenes are opaque, not showing this "shiny" characteristic when using the polarizer.

# 2.3 Data processing

One way to understand the flocculation of asphaltenes is through the solubility parameter. This property is able to predict the stability of asphaltenes in the solvent. After the titration and observation of the flocs, the volume of n-heptane that was the flocculant used, has the known solubility parameter. At the beginning of flocculation, the solubility parameter of the mixture is equal to the critical solubility parameter, which can be calculated from the average between the solubility parameters of the mixture components weighted by their respective volumes, as shown in Equation 1 (Wiehe 2012).

 $\delta_{crit} = \delta_f \varphi_f + (1 - \varphi_f) \delta_s \tag{1}$ Where  $\varphi_f$  is the volumetric fraction of the flocculant now of detection of the first flake

of asphaltene and  $\delta_s$  and  $\delta_f$  are solubility parameters of the solvent and flocculant, respectively. In optical microscopy the identification of the precipitation of asphaltene flakes are quite characteristic flakes, as if they were a bunch of grapes. These flakes were also distinguished from constants but the amount of the constant of the constant.

from crystals by the amorphous nature of the asphaltene aggregates. This was also confirmed by polarized light microscopy, which is able to show the presence of crystals, e.g. paraffins. For refractive index, the Lorenz-Lorentz Equation (Equation 2) can be used for a mixture as a function of composition. In a mixture in which no significant volume change occurs after mixing the refractive index function of the mixture is equal to the sum of the

occurs after mixing, the refractive index function of the mixture is equal to the sum of the refractive index functions of each individual component multiplied by the volume fraction, showing a linear relationship between the index function of refraction and the volumetric fraction of the components (Equation 2). In this work, we used the refractive index to study the precipitation of asphaltenes in synthetic mixtures and in a crude oil, using n-heptane as a flocculant (Wattana *et al.*, 2003).

$$Rf(n) = \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) = \sum_i \varphi_i Rf(n)_i \tag{2}$$

Where Rf(n) refractive index function of the mixture,  $Rf(n)_i$  is the refractive index function of species i:

$$Rf(n)_{i} = \left(\frac{n_{i}^{2}-1}{n_{i}^{2}+2}\right)$$
(3)

where,  $n_i$  is the refractive index of species i.

When using the determination of the refractive index as a technique for detecting the onset of precipitation, it is possible to observe a change in linearity when the formation of the first flocs begins.

Molar refractivity ( $R_M$ ) using the Lorenz-Lorentz mixing rule has been used with very good performances (Rathnam, Mohite and Kumar, 2005):

$$R_M = I \frac{M}{\rho} = \sum_i x_i R_{M,i} = \sum_i x_i I_i \frac{M_i}{\rho_i}$$
(4)

x is the mole fraction.

After some algebraic modifications, it is possible to obtain equation 5:  $\frac{I}{\rho} = R_e = \sum_i w_i \frac{I_i}{\rho_i} \therefore R_e = \sum_i w_i R_{e,i}$ (5)

Where w is the fraction mass, and  $R_e$  is the specific refractivity.

The last expression is equivalent to the additivity of molar refractivity. For this, we need the refractive index and the specific mass of the mixture, and then we have the additivity of the specific refractivity with the mass fraction. It is possible to make simplifications, as considering the mixture volume as additive, and then Equation 2 is recovered.

The methodology used to obtain the refractive index results was based on plots as Rf(n) as a function of  $\varphi_h$  and as  $R_e$  as a function of  $w_h$ . The experimental  $\varphi_h$  at the onset point from optical microscopy was used as a reference to delimit the investigation region, reading the refractive index of two points beyond the onset  $\varphi_h$  obtained by microscopy. Then, the best straight line that would pass through the experimental data was determined, identifying the furthest point of this line. Later, we performed the temporary deletion of this point, and a new straight line was determined. The residuals were calculated again, and Tukey's test (Zellner *et al.*, 2019) was applied to verify the existence of possible outliers. An outlier indicates the onset. This methodology was adopted for all Rf(n) and for  $R_e$  for all samples used.

The Ultraviolet-Visible Spectrophotometry (UV-VIS) can be used as a technique to determine the onset of asphaltene precipitation, identified by a deviation from the linearity of the Lambert-Beer Law, expressed through graphs of absorbance as a function of the volumetric fraction of the flocculant. The beginning of the curve shows a reduction in the intensity of light absorption due to the increase in the volume of added flocculant, that is, caused by the dilution of the system. The onset of asphaltene precipitation can be observed by a slight increase in absorption. Adding more flocculant causes the absorbance to continue increasing until the point where all the asphaltene precipitates, then the absorbance starts to decrease again (Mansur *et al*, 2009).

#### **3. RESULTS AND DISCUSSION**

#### 3.1 Optical microscopy

Figure 1 shows a picture of the synthetic mixture of Asphaltene 1 (Asf 1) when flocculation was first detected. Although this analysis is strongly recommended in the literature, it has some limitations. One can cite, for example, the fact of being strongly dependent on the analyst, which can lead to a poorer repeatability of results.



Figure 1– Representative photograph of the synthetic mixture observed under an optical microscope at the beginning of flocculation of the asphaltene 1 sample (Asf 1).

The volumetric fraction of heptane ( $\varphi_h$ ) found in the flocculation onset of Asphaltene 1 was 0.23, the previous volumetric fraction was 0.24 (Santos *et al.*, 2017), with the critical solubility parameter being in the range of (17.16-17.39) MPa<sup>1/2</sup>, which is fully compatible to the range found by Santos, Lima and Paredes (2023) using the same asphaltene.

Figure 2 shows an image of the synthetic mixture of Asphaltene 2 (Asf 2) when flocculation was first detected. Both samples were resolubilized as suggested by Santos *et al.* (2017).



Figure 2– Representative photograph of the synthetic mixture observed under an optical microscope at the beginning of flocculation of the asphaltene 2 sample (Asf 2).

The volume fraction of heptane ( $\varphi_h$ ) used for flocculation detection was 0.41, the previous volume fraction was 0.41 (Santos *et al.*, 2017), with the critical solubility parameter being in the range of (16.69-16.88) MPa<sup>1/2</sup>, which is fully compatible to the range found by Santos, Lima and Paredes (2023) using the same asphaltene.

In the petroleum sample, it is more difficult to identify the precipitated asphaltene when compared to synthetic mixtures. However, with the experience gained from previous tests, it was possible to identify the presence of asphaltenes.

Figure 3 (a) presents an image of the oil sample at the beginning of flocculation. Another characteristic structure that can be observed in this sample is the presence of crystallized paraffins, which were confirmed using the polarizer. Figure 3 (b) presents an image of the oil sample with polarized light.



Figure. 3 – Micrographs of oil sample at room temperature (a) at the beginning of flocculation ( $\phi$ h =0.78); (b) with polarized light. The scales are displayed on each image.

The volumetric fraction of heptane ( $\phi_h$ ) used at the beginning of the detection of flocculation of asphaltenes in oil was 0.78. The corresponding critical solubility parameter is in the range of (15.8-15.9) MPa<sup>1/2</sup>.

#### 3.2 Refractive index

For the sample of Asphaltenes 1 (Asf 1), through the graph of Rf(n) as a function of the volumetric fraction of n-heptane ( $\varphi_h$ ), it is not possible to observe the beginning of flocculation by the refractive index method, since the experimental data did not show a deviation from the straight line, which, as previously discussed, is the criterion of detection of the beginning of flocculation, as can be seen in Figure 4 (a). In the graph, the red dot was used to identify the beginning of the onset by optical microscopy. When analyzing the graphic shown in Figure 4 (a) qualitatively, it is not possible to observe the deviation from linearity, thus the present work evaluated the possibility of using the specific refractivity, that also employs density, instead of only refractive indexes.

The graph shown in figure 4 (b) is the graph that correlates the specific refractivity with the flocculant mass fraction. Again, the red dot on the graph is used to identify the onset obtained in optical microscopy. The qualitative evaluation of the graph shown in Figure 4 (b) can lead to error, so it was decided to identify the onset of microscopy in the graph and to perform the statistical analysis to be able to reliably infer the onset of precipitation.

The graphs shown in figures 4 (c) and 4 (d) include the residual graphs. The residuals were calculated by the equation of the best straight line from the exclusion of the largest residue initially obtained. The graphs show in red the onset point obtained by optical microscopy and in yellow the point that had the highest residue and had been excluded to obtain the residues shown in the figures. The Tukey test used to verify the exclusion of experimental data for Rf(n) did not allow the exclusion of any data, while for Re it allowed the exclusion of an outlier. By analyzing the graph shown in figure 4 (d) it is possible to observe that the onset of asphaltenes precipitation would be at the yellow dot ( $w_h = 0.15 - \varphi_h = 0.19$ ) with a smaller fraction of flocculant when compared to optical microscopy ( $w_h = 0.19 - \varphi_h = 0.23$ ).





Figure 4 – Analysis of refractive index for the sample of Asphaltene 1 (Asf 1), where the red dot was used to identify the beginning of the onset by optical microscopy. (a) Refractive index function versus heptane volumetric fraction. (b) Specific refractivity as a function of the mass fraction of n-heptane. (c) Residue as a function of the volumetric fraction of n-heptane. (d) Residue as a function of n-heptane.

For the Asphaltenes 2 (Asf 2) sample, a change in linearity can be qualitatively identified in the volumetric fraction of 0.41, value identical to that detected in optical microscopy, as can be seen in Figure 5 (a). In the graph, the red dot was used to identify the beginning of the onset by optical microscopy. Figure 5 (b) shows the graph of specific refractivity ( $R_e$ ) as a function of the mass fraction of n-heptane  $w_h$  for the Asf 2 sample, and again it is possible to observe a point distant from the best line. This point was identified in Figure 5 (b) in red and has a  $w_h = 0.36$  ( $\varphi_h = 0.41$ ). The graphs of the residuals are presented in figures 5 (c) and (d), and for both sets of data, using Tukey's test it was not possible to exclude a point. These results will be detailed in the supplementary material. Figure 5 (c) shows only the red dot on the graph, as the yellow dot, which means the point with the highest residue for this Asf 2 sample, coincided with the starting point of asphaltene precipitation.

By analyzing the points in Figure 5 (d), it is possible to observe that the sample Asf 2 has two points that are further away from the best line, so that when performing the Tukey's test, even when eliminating one point to obtain the best straight line and then the residua, the other ends up increasing the distance interquartile, expanding the interval and not allowing the elimination of another point. For this reason, this technique shall be used carefully, mainly qualitatively, to stablish a range in flocculant fraction to be investigated by another technique. Therefore, this analysis can be used in conjunction with optical microscopy to detect the beginning of flocculation, using the refractive index to detect the region where flocculation occurs, and optical microscopy would then be used to refine this detected region. The technique must be used with caution, with special attention to the treatment of data, which is fundamental for determining or not the onset.

It is also possible to add that using the specific refractivity as a function of the flocculant mass fraction can be a promising method for determining the onset of asphaltene precipitation.





Figure 6 (a) shows the graph of the refractive index function versus volumetric fraction for the oil sample and Figure 6 (b) shows the graph of specific refractivity as a function of the flocculant mass fraction. When observing the two graphs, it was not possible to identify the change in linearity. As in both residual graphs (Figures 6(c) and 6(d)), it was not possible to observe a possible outlier, so for the oil this analysis was not able to detect the beginning of flocculation. Tukey's test also did not allow the elimination of an outlier for this oil sample.

For petroleum, the complexity is greater than that of synthetic mixtures, showing that the technique can be used as an auxiliary tool, being much faster than the evaluation via optical microscopy (set the focus, look for asphaltene...) but it also has its limitations.





# 3.3 Ultraviolet-visible spectrophotometry

The literature presents some works that use UV-Vis spectrophotometry as a method of detecting the onset of asphaltene precipitation, such as the work by Yang *et al.*, 2016, which

uses as wavelength 600 nm, and other works that use 850 nm (e.g., Mansur *et al.*, 2009). Thus, the methodology carried out an initial scan in the range of (400 to 900) nm to observe the peak of greater absorption, followed by readings at 600 nm, 850 nm and the peak of greater absorption found at 800 nm.

It was possible to obtain the scans of each point of the synthetic mixture during the titration, but it was not possible to obtain the absorbance reading at fixed wavelengths, since the absorbance value was higher than the limit of detection value by the equipment. This result shows that a smaller optical path might lead to a better reading, but this topic was beyond the scope of the present study. The plotted graphs were for the following wavelengths: (600, 800 and 850) nm, and can be observed respectively in Figure 7 (a) to (c), respectively. This analysis was performed only for the Asf 1 sample. The result for the scanning can be observed in Figure 7 (d).



Figure 7 – Results of analysis of the onset of precipitation through results of analysis of the onset of precipitation through UV-vis analysis a) Absorbance versus volume fraction of heptane of the Asf 1 sample at a wavelength of at 600 nm, initial concentration of asphaltenes = 0.5% m/m in toluene. b) at 800 nm c) at 850 nm. d) scanning of the oil sample in the range of (400 to 900) nm

The onset of asphaltenes precipitation can be detected when there is a deviation from the linearity of the Lambert-Beer Law, and Figures a to c showed a similarity with the graphs reported in the literature. According to Figure 7 (a), the onset of precipitation could be detected at the point of heptane volume fraction 0.09; at 0.10 volume fraction of heptane in Figures 7 (b) and (c).

Despite the limitation of the analysis, since the equipment was unable to carry out the analysis at a fixed length, at these two wavelengths it was possible to observe that the

Ultraviolet-Visible spectrophotometry technique presents an indication of the detection limit for the onset of precipitation with way less heptane than can be observed through microscopy or inferred from refractometry with densitometry. When scanning the oil sample in the range of (400 900) nm, the device presented results that until then were very different from the literature (Figure 7(d)).

For the UV-Vis technique, the results obtained indicate that the method identifies the discontinuity much earlier than optical microscopy, this may be related to the possible identification of clusters much smaller than  $0.3 \mu m$ , which is the minimum size for observation under light microscopy. However, the lack of experimental evidence for this possibility means that the UV-Vis method under the studied conditions does not present itself as a good technique for detecting the onset of asphaltene precipitation, indicating that we should use the diffuse reflectance technique (Brittain, 2001), or smaller optical paths, or even change the technique and use the Dynamic Light Scattering method (DLS) to identify precisely smaller particles that were not visualized in optical microscopy. The change of the optical path may be the simplest way to optimize the UV-Vis technique to determination of asphaltene onset points, but even though may be limited to samples that are not too opaque.

When comparing the results obtained for detecting the beginning of flocculation, it was possible to observe that the optical microscopy method, despite the limitations presented, regarding the necessary care in identifying the beginning of flocculation, mainly in samples such as oil, can be used together with the refractive index and density technique, which was able to quickly delimit a region for the study of the beginning of flocculation when compared to optical microscopy, being a point of attention to choose the size of the initial set and the spacing metric. The ultraviolet-visible spectrophotometry, using the absorption method with 10 mm optical path, however, did not present satisfactory results, so the suggestion for future work is the use of diffuse reflectance spectroscopy, instead of the technique of absorption spectroscopy (Brittain, 2001), or use smaller optical paths.

## 4. Conclusions

In this article we compare the results obtained by three different techniques – optical microscopy, refractive index and UV-Vis spectroscopy-, when analyzing the onset of precipitation in two synthetic mixtures and in a petroleum sample.

The comparison of techniques suggests that optical microscopy presents more reliable results for the beginning of this detection but requires training of the analyst to detect the beginning of flocculation, especially when the sample is oil, since the sample has other components in addition to asphaltenes. The analysis of the refractive index can be used together with density to help quickly infer the region where asphaltene precipitation begins, but this analysis shall be performed carefully, because the onset point may not be identified, or the statistical test may the misleading. The use of only refractive index alone did not lead to the identification of the onset point. The analysis by UV-Vis spectroscopy presented some limitations, therefore the suggestion for future works is the use of diffuse reflectance spectroscopy, instead of the technique of absorption spectroscopy, or use smaller optical paths, or even a possible use of DLS to identify small clusters that were not detected by optical microscopy due to limitation of detection size.

#### REFERENCES

Brittain, H.G. Solid state analysis in Handbook of Modern Pharmaceutical Analysis. Satinder Ahuja, Stephen Scypinski, Separation Science and Technology, v. 3, p. 57-84, 2001. https://doi.org/10.1016/S0149-6395(01)80005-2. Buckley, J. S. Microscopic investigation of the onset of asphaltene precipitation. *Fuel*, 1996. <u>https://doi.org/10.1080/08843759608947562</u>

Buckley, J. S. Predicting the Onset of Asphaltene Precipitation from Refractive Index Measurements. *Energy Fuels*, v. 13, p. 328-332, 1999. <u>https://doi.org/10.1021/ef980201c</u>

Castillo,J.; Gutierrez,H.; Ranaudo,M.; Villarroel, O. Measurement of the Refractive Index of Crude Oil and Asphaltene Solutions: Onset Flocculation Determination. *Energy & Fuels*, v. 24 (1), p. 492-495, 2010. <u>https://doi.org/10.1021/ef900861d</u>

Chaisoontornyotin, W.; Austin W. Bingham, A.W.; Hoepfner, M.P. **Reversibility of** Asphaltene Precipitation Using Temperature-Induced Aggregation. *Energy & Fuels*, v. 31 (4), p. 3392-3398, 2017. <u>https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02344</u>

Favero, C.V.B.; Tabish, M.; Hoepfner, M.; Nasim, H.; Fogler, H.S. **Revisiting the Flocculation Kinetics of Destabilized Asphaltenes.** Advances in Colloid and Interface Science, v. 244, p-267-280, 2016. <u>https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.06.013</u>

Garreto, M.S.E. Determinação do início da precipitação dos asfaltenos em petróleos brasileiros e implicações na estabilidade de misturas de petróleos. 102f. Dissertação de Mestrado, UFMA, São Luís, MA, 2006.

Henriques, C. B. **Caracterização prévia de petróleo com vistas à otimização de processos**. 2011. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2011.

Hoepfner, M. P.; Favero, C. V. B.; Akbari, N. H.; Fogler, H. S. **The Fractal Aggregation of** Asphaltenes. *Langmuir*, v. 29, p. 8799-8808, 2013. <u>https://doi.org/10.1021/la401406k</u>

Khan, J.; Farooqui, M.; Quadri, S.H. Verification of the molar refraction as an additive and constitutive property of binary liquid mixtures of water-ethanol and benzene e ethanol. *Rasayan Journal of chemistry*, v. 4, n. 4, p. 944-946, 2011.

Kyeongseok, O.; Ring, T.A.; Deo, M.D. Asphaltene Aggregation in organic solvents. Journal of Colloid and Interface Science, v. 271, p. 212-219, 2004. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.09.054

Létoffé, J. M.; Claudy, P., Kok, M.V. Garcin, M., Volle, J.L. **Crude oils: characterization of waxes precipitated on cooling by d.s.c. and thermomicroscopy**. *Fuel*, v. 74, n. 6, p. 810-817, 1995.<u>https://doi.org/10.1016/0016-2361(94)00006-D</u>

Mansur, C. R. E.; Guimarães, A. R. S.; Gonzaalez, G.; Lucas, E. F. **Determination of the Onset** of Asphaltene Precipitation by Visible Ultraviolet Spectrometry and Spectrofluorimetry. *Analytical Letters*, v. 42, n. 16, p. 2648-2664, 2009. http://dx.doi.org/10.1080/00032710903243612

Maqbool, T.; Srikiratiwong, P. and Fogler, H. S. Effect of Temperature on the Precipitation Kinetics of Asphaltenes. *Energy Fuels*, v. 25, p-694-700, 2011. https://doi.org/10.1021/ef101112r

Moreira, J.C.C.B.R. **Deposição de asfaltenos: Medidas experimentais e modelagem termodinâmica.** Campinas. Dissertação de mestrado. UNICAMP, 242p. 1993.

Oliveira, G. E. **Comportamento de Fases de Parafinas, Asfaltenos e Ácidos Naftênicos de Petróleo e Influência na Presença de Aditivos Poliméricos.** 2006. 135p. Tese (Doutorado) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

Rathnam, M. V.; Mohite, S.; Kumar, M. S. S. Viscosity, density, and refractive index of some (ester + hydrecarbon) binary mixtures at 303.15 K and 313.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 50, p. 325-329, 2005. <u>https://doi.org/10.1021/je0400052</u>

Santos, D. C.; Filipakis, S. D.; Rolemberg, M. P.; Lima, E. R. A.; Paredes, M. L. L. Asphaltene flocculation parameter in Brazilian crude oils and synthetic polar and nonpolar mixtures: Experimental and modeling. *Fuel*, v. 199, p. 606-615, 2017. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.024

Santos, R. N.; Lima, E. R. A.; Paredes, M. L. L. **Solubility of asphaltenes samples in polar and apolar synthetic mixtures: experimental and modeling.** *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 40, p. 585–597, 2023. <u>https://doi.org/10.1007/s43153-022-00265-z</u>

Shadman, M. M.; Dehaghani, A.H.S.; Badizad, M.H. **How much do you know about the methods for determining onset of asphaltene precipitation**. *Petroleum*, v. 3, n.3, p. 287-291, 2017. <u>https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.08.011</u>

Wattana, P.; Wojciechowski, D. J.; Bolaños, G.; Fogler, H. S. **Study of asphaltene precipitation using refractive index measurement**. *Petroleum Science Technology*, v. 21, p. 591–613, 2003. <u>https://doi.org/10.1081/LFT-120018541</u>

Wiehe, I. A. Asphaltene solubility and fluid compatibility. *Energy Fuels*, v. 26, n. 7, p.

4004–4016, 2012. <u>https://doi.org/10.1021/ef300276x</u>

Zellner, A.; Richardson, A.; Lidbury, B.; Hobson, P.; Badrick, T. An Investigation into Outlier Elimination and Calculation Methods in the Determination of Reference Intervals using Serum Immunoglobulin A as a Model Data Collection, 2019. https://doi.org/10.48550/arXiv.1907.09637

# COMPARATIVE STUDY OF TECHNIQUES FOR DETERMINING THE APPEARANCE OF FLOCCULATED ASPHALTENE

Mischelle P. Santos, Eduardo R. A. Lima, Márcio L.L. Paredes\* Chemical Engineering Graduate Program, Rio de Janeiro State University, Brazil \*Corresponding author. E-mail address: paredes@uerj.br (Márcio L.L. Paredes).

# SUPPLEMENTARY MATERIAL

The analysis of detection of the onset of asphaltenes precipitation by determining the refractive index required a statistical analysis to verify possible experimental data that could be removed from the data set. Tables S1, S2 and S3 include the experimental data for samples Asf 1, Asf 2 and oil, respectively, the rows in the tables with a red background were used to highlight the onset point obtained by optical microscopy.

Table S1-Asphaltene 1 experimental data

$\varphi_h$	Rf(n)	w <sub>h</sub>	R <sub>e</sub>
0.02778	0.29010	0.02177	0.33246
0.05731	0.28849	0.04510	0.32970
0.08738	0.28676	0.07095	0.33650
0.11803	0.28500	0.09670	0.33537
0.13395	0.28402	0.11098	0.33724
0.15085	0.28290	0.12566	0.33670
0.16887	0.28186	0.14238	0.33878
0.18823	0.28075	0.15338	0.32271
0.20915	0.27947	0.17835	0.33744
0.23197	0.27801	0.19324	0.32432
0.25715	0.27654	0.22581	0.34276
0.28534	0.27461	0.25201	0.34088

# Table S2- Asphaltene 2 experimental data

$\varphi_h$	Rf(n)	$w_h$	$R_e$
0.01961	0.29091	0.01556	0.33821
0.04076	0.28989	0.03260	0.33825
0.06375	0.28875	0.05144	0.33829
0.08900	0.28756	0.07249	0.33842
0.11708	0.28631	0.09635	0.33864
0.14817	0.28512	0.12314	0.33864
0.18402	0.28426	0.15449	0.33879
0.26513	0.28139	0.22822	0.33927
0.35410	0.27805	0.31262	0.33932
0.40847	0.27695	0.36479	0.33883
0.45439	0.27407	0.41165	0.33871
0.49370	0.27332	0.45203	0.34013

Table S3-Crude oil experimental data

$\varphi_h$	Rf(n)	$w_h$	$R_e$
0.50000	0.27722	0.89727	1.23178
0.68657	0.26369	0.86092	1.10155
0.77985	0.25419	0.84263	1.00241
0.83434	0.24935	0.83214	0.92498
0.86944	0.24604	0.82538	0.86277

Then, the best line that would pass through the experimental data was determined, identifying the most distant point of this line. The Rf(n) and  $R_e$  data calculated by the straight-line equation and the differences between the experimental data and the calculated values are shown in Tables S4, S5, S6. In these tables with a red background, the onset of optical microscopy was identified and with a yellow background, the largest residue.

Table S4–Rf(n) and  $R_e$  calculated by the best straight line for Asphaltene 1

	, , ,	U	-	U		1	
$\varphi_h$	Rf(n)	Calculated	Residue	w <sub>h</sub>	R <sub>e</sub>	Calculated	Residue
0.02778	0.29010	0.29030	-1.98 10 <sup>-04</sup>	0.02177	0.33246	0.33801	-5.55 10 <sup>-03</sup>
0.05731	0.28849	0.28853	-4.30 10-05	0.04510	0.32970	0.33797	-8.27 10 <sup>-03</sup>
0.08738	0.28676	0.28672	4.19 10-05	0.07095	0.33650	0.33808	-1.58 10 <sup>-03</sup>
0.11803	0.28500	0.28488	1.22 10-04	0.09670	0.33537	0.33806	-2.69 10 <sup>-03</sup>
0.13395	0.28402	0.28392	1.02 10-04	0.11098	0.33724	0.33809	-8.49 10 <sup>-04</sup>
0.15085	0.28290	0.28291	-8.16 10-06	0.12566	0.33670	0.33808	-1.38 10 <sup>-03</sup>
0.16887	0.28186	0.28182	3.94 10-05	0.14238	0.33878	0.33811	6.62 10 <sup>-04</sup>
0.18823	0.28075	0.28066	9.38 10-05	0.15338	0.32271	0.33785	-1.51 10 <sup>-02</sup>
0.20915	0.27947	0.27940	6.43 10 <sup>-05</sup>	0.17835	0.33744	0.33809	-6.54 10 <sup>-04</sup>
0.23197	0.27801	0.27803	<b>-2.50</b> 10 <sup>-05</sup>	0.19324	0.32432	0.33788	-1.36 10 <sup>-02</sup>
0.25715	0.27654	0.27652	2.10 10-05	0.22581	0.34276	0.33818	4.58 10 <sup>-03</sup>
0.28534	0.27461	0.27482	-2.10 10 <sup>-04</sup>	0.25201	0.34088	0.33815	2.73 10 <sup>-03</sup>

Table S5- Rf(n) and  $R_e$  calculated by the best straight line for Asphaltene 2

$\varphi_h$	Rf(n)	Calculated	Residue	w <sub>h</sub>	R <sub>e</sub>	Calculat	ed Residue
0.01961	0.29091	0.29045	4.56 10 <sup>-04</sup>	0.01556	0.33821	0.33828	-6.90 10 <sup>-05</sup>
0.04076	0.28989	0.28967	2.14 10 <sup>-04</sup>	0.03260	0.33825	0.33833	-8.30 10 <sup>-05</sup>
0.06375	0.28875	0.28883	-7.53 10-05	0.05144	0.33829	0.33838	<b>-9.03</b> 10 <sup>-05</sup>
0.08900	0.28756	0.28790	-3.45 10 <sup>-04</sup>	0.07249	0.33842	0.33844	-1.90 10 <sup>-05</sup>
0.11708	0.28631	0.28687	-5.65 10 <sup>-04</sup>	0.09635	0.33864	0.33851	1.28 10 <sup>-04</sup>
0.14817	0.28512	0.28573	-6.09 10 <sup>-04</sup>	0.12314	0.33864	0.33859	5.12 10-05
0.18402	0.28426	0.28442	-1.56 10 <sup>-04</sup>	0.15449	0.33879	0.33868	1.18 10 <sup>-04</sup>

0.26513	0.28139	0.28144	-4.67 10-05	0.22822	0.33927	0.33889	3.85 10-04
0.35410	0.27805	0.27817	-1.20 10 <sup>-04</sup>	0.31262	0.33932	0.33913	1.96 10 <sup>-04</sup>
0.40847	0.27695	0.27618	7.73 10- <sup>04</sup>	0.36479	0.33883	0.33928	-4.45 10 <sup>-04</sup>
0.45439	0.27407	0.27449	-4.19 10 <sup>-04</sup>	0.41165	0.33871	0.33941	-6.97 10 <sup>-04</sup>
0.49370	0.27332	0.27305	2.69 10 <sup>-04</sup>	0.45203	0.34013	0.33953	6.05 10 <sup>-04</sup>

Table S6- Rf(n) and  $R_e$  calculated by the best straight line for Crude oil

$\varphi_h$	Rf(n)	Calculated	Residue	w <sub>h</sub>	R <sub>e</sub>	Calculated	Residue
0.5	0.277222	0.275098	0.002124	0.897272	1.231782	1.185321	0.046461
0.686567	0.263691	0.261335	0.002356	0.860924	1.101554	1.052534	0.049021
0.779851	0.254192	0.254454	-0.00026	0.84263	1.002411	0.985701	0.01671
0.834343	0.249351	0.250434	-0.00108	0.83214	0.924983	0.947379	-0.0224
0.86944	0.246037	0.247845	-0.00181	0.825378	0.86277	0.922675	-0.0599

Later, we performed the temporary deletion of this point, and a new straight line was determined. The residuals were calculated again, and Tukey's test (Zellner *et al.*, 2019) was applied to verify the existence of possible outliers. An outlier indicates the onset. This methodology was adopted for all Rf(n) and for  $R_e$  for all samples used.

By Tukey's analysis only for Asphaltene 1 sample it would be possible to eliminate an outlier for  $R_e$  for the other samples both for Rf(n) and for  $R_e$  it was not possible to eliminate outlier. The results were presented and discussed in the article.

#### REFERENCES

Zellner, A.; Richardson, A.; Lidbury, B.; Hobson, P.; Badrick, T. An Investigation into Outlier Elimination and Calculation Methods in the Determination of Reference Intervals using Serum Immunoglobulin A as a Model Data Collection, 2019. https://doi.org/10.48550/arXiv.1907.09637 Apêndice B- Estimação do Parâmetro de Solubilidade dos Asfaltenos.

Uma rotina computacional foi implementada em *SCILAB*, com o objetivo de reproduzir parte dos resultados de Santos *et al.* (2017) e verificar se o modelo termodinâmico utilizado correspondia ao que era esperado experimentalmente. Um dos objetivos do artigo de Santos e seus colaboradores era avaliar a aplicabilidade de um parâmetro único de floculação crítica para petróleos brasileiros e misturas sintéticas, comparando este valor com os dados da literatura, utilizando a Teoria de Flory-Huggins. Para isto, foram utilizados quatro petróleos brasileiros e dois cortes de asfalteno diferentes, sequencialmente extraídos do resíduo de destilação atmosférica brasileira. Sete misturas sintéticas também foram avaliadas.

Duas dificuldades estão presentes nesta etapa, sendo a primeira a determinação do  $\delta$  tridimensional dos asfaltenos e a segunda a determinação do  $\delta$  do sistema solvente, o qual varia de petróleo para petróleo.

Conforme citado anteriormente, na abordagem utilizada a precipitação de asfalteno é considerada como um equilíbrio líquido-líquido, onde os asfaltenos formam uma fase pura de líquido denso. Os autores usaram a condição de isofugacidade com diferentes referências de fugacidade para o asfalteno puro.

A primeira etapa da modelagem consistiu em calcular o parâmetro de solubilidade crítico no início da floculação ( $\delta_{floc}$ ) e a fração volumétrica de heptano ( $\phi_h$ ), com o melhor valor obtido para a razão de fugacidade reportado no artigo. A Figura 51 reporta um fluxograma desta primeira etapa.

Segundo Andersen (1999) o  $\delta_{\text{floc}}$  varia na faixa de 15,6- 16,8 MPa<sup>1/2</sup> para petróleos de diferentes origens e essa propriedade independe da diluição dos asfaltenos no petróleo, mas depende da taxa da adição de floculante na titulação. Portanto, essa primeira etapa tinha como objetivo verificar se ao variar a quantidade de asfaltenos como o  $\delta_{\text{floc}}$  se comportaria. Além disso, responder como o  $\phi_h$  iria variar com essa mudança na quantidade de asfaltenos.

# Figura 35– Fluxograma do cálculo do parâmetro de solubilidade crítico no início da floculação.



Legenda: x- fração molar, γ- coeficiente de atividade, V- volume, φ fração volumétrica, δ- parâmetro de solubilidade e os subscritos representam a- asfaltenos, crit- crítico (início da floculação), s- solvente e o- óleo.

Fonte: O autor, 2019.

.

Ao realizar essa modelagem os resultados não se apresentaram conforme o esperado e algumas modificações foram propostas. A primeira modificação sugerida envolveu a razão de fugacidade, ou seja, ao invés de utilizar a razão de fugacidade fixa conforme realizado anteriormente, uma nova razão de fugacidade foi calculada. Outra modificação necessária refere-se a uma modificação no cálculo das contribuições de Hansen do parâmetro de solubilidade dos asfaltenos (Equação 31):

$$\delta_a^i = \delta_h^i + r(\delta_s^i - \delta_h^i) \tag{31}$$

sendo r um parâmetro ajustável, o índice *i* representa as contribuições dispersivas (D), polares (P) e de ligação de hidrogênio (H) de Hansen, o índice *h* refere-se ao n-heptano, utilizado como floculante, e por fim o índice *t* refere-se ao solvente. Essa abordagem inicial usa apenas um grau de liberdade (r) na modelagem, servindo para uma análise inicial. A Figura 36 apresenta um fluxograma referente a essa nova metodologia implementada. Esta modificação no cálculo do  $\delta_a$  foi realizado com o objetivo de avaliar soluções matemáticas que rendam parâmetros de solubilidade típicos de asfaltenos já reportados na literatura.



Figura 36-Fluxograma do cálculo da nova razão de fugacidade

$$\delta_a^i = \delta_h^i + r(\delta_S^i - \delta_h^i)$$

Fonte: O autor, 2019.

A partir desse estudo inicial, delimitou-se a região de busca de interesse para os parâmetros de Hansen do asfalteno. Nesta etapa, foram estimados esses parâmetros, além da massa molar do asfalteno e do parâmetro ajustável  $\alpha$ , presente na extensão de Lindvig *et al.* (2002). O método de otimização utilizado também foi o Enxame de partículas (*Particle Swarm Optimization*), que gera regiões de confiança para os parâmetros estimados calculadas a partir de uma incerteza fornecida para a função objetivo. Neste trabalho calculou-se a incerteza padrão combinada para a função objetivo a partir das incertezas padrões em fração volumétrica de heptano e parâmetro de solubilidade de Hildebrand do heptano e solventes puros, tendo-a como incerteza mínima (uma vez que não se atribuiu incerteza às contribuições polar e de hidrogênio de Hansen para os solventes). Os outros dois níveis foram obtidos a partir do dobro e do triplo dessa incerteza.

A função objetiva (Equação 32) utilizada é a razão das razões de fugacidades máxima e mínima, sendo o resultado satisfatório da otimização dessa função objetivo igual à unidade.

$$Função \ objetiva = \frac{\left(\frac{f_a^P}{f_a}\right)_{máxima}}{\left(\frac{f_a^P}{f_a}\right)_{mínima}}$$
(32)

A Figura 37 apresenta um fluxograma do modelo implementado para determinação das contribuições de Hansen.

Figura 37– Fluxograma da estrutura da resolução do modelo de Flory-Huggins associado às contribuições de Hansen.



Fonte: Santos, 2018.

A primeira etapa da modelagem implementada teve como objetivo calcular o parâmetro de solubilidade crítico no início da floculação no início da floculação ( $\delta_{floc}$ ) e a fração volumétrica de heptano ( $\phi_h$ ), com o melhor valor obtido para a razão de fugacidade reportado por Santos *et al.* (2017). Em seguida, verificar a influência da variação do teor de asfaltenos nesses parâmetros ( $\delta_{floc}$  e  $\phi_h$ ).

A Figura 38 apresenta um gráfico de parâmetro de solubilidade crítico de floculação de asfaltenos, genericamente representado no gráfico como "delta\_floc", em função da fração mássica de asfaltenos no óleo (wa\_oil). Já a Figura 39 mostra um gráfico de fração volumétrica de heptano (phih) como função da fração mássica de asfaltenos no óleo (wa\_oil).

Figura 38– Gráfico  $\delta_{floc}$  em função da fração mássica de asfaltenos. Onde wa\_oil é a fração mássica de asfaltenos e o delta\_floc é o parâmetro de solubilidade crítico, onde inicia a floculação dos asfaltenos.



Fonte: O autor, 2019.

Figura 39– Gráfico φ<sub>h</sub> em função da fração mássica de asfaltenos. Onde wa\_oil é a fração mássica de asfaltenos e o phih é a fração volumétrica de n-heptano.



Fonte: O autor, 2019.

Estes resultados são reportados nas Figuras 38 e 39 que ao serem analisadas apresentamse diferente do esperado segundo a literatura. De acordo com Andersen (1999) o  $\delta_{floc}$  deveria permanecer constante com o aumento do teor de asfaltenos. Já o  $\phi_h$  deveria reduzir com esse aumento no teor de asfaltenos, uma vez que uma quantidade menor de heptano seria necessário para flocular. Estes resultados apresentados nas Figuras 38 e 39 podem estar associados ao  $\delta_{\text{floc}}$  obtido pela modelagem estar mais próximo do n-heptano (floculante) do que do tolueno, que seria um dos solventes. Portanto, uma modificação no cálculo do parâmetro crítico de floculação dos asfaltenos foi realizada no método implementado através da introdução de um parâmetro, chamado de r, que permitisse a interpolação e a extrapolação das contribuições de Hansen para o parâmetro de solubilidade do n-heptano ao tolueno. Fez-se, portanto, o cálculo da razão de fugacidades para todo o intervalo  $0 \le r \le 1,3$ .

A Figura 40 apresenta o gráfico da razão de fugacidade em função desse parâmetro r, para todos os solventes estudados por Santos *et al.* (2017). Ao analisar essa Figura é possível perceber que em aproximadamente  $r \approx 0,4$  há uma interseção de muitos solventes (cerca de 5), mas este ponto fornece resultados para  $\delta_a$  próximos aos obtidos por Santos *et al.* (2017). Outros dois pontos que apresentam uma convergência entre 3 solventes são  $r \approx 0,8$  e  $r \approx 1,1$ . Ao realizar esta modificação com apenas um grau de liberdade, r, observa-se que não temos uma interseção para todos os solventes.

Com isso, foi realizado um estudo com mais graus de liberdade  $\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_H$ ,  $M_a \ e \ a$ . Utilizou-se 15 MPa<sup>1/2</sup> como limite inferior para a contribuição de Hansen dispersiva do asfalteno a fim de se obterem resultados mais próximos aos dos solventes do que do floculante. Esse valor corresponde a  $r \approx 0,6$ , o que inclui o menor dos valores de r supracitados, mas garante que o asfalteno terá  $\delta_a$  mais próximo ao do tolueno do que do heptano. Já o limite superior de 23 MPa<sup>1/2</sup> está associado aos maiores valores de parâmetros de solubilidade encontrados na literatura para asfaltenos. O conjunto de parâmetros otimizados e seus limites são mostrados na Tabela 13.

Figura 40– Curvas  $\ln(\frac{f_a^p}{f_a^\circ})$  em função de r para diferentes solventes



Legenda: TL: tolueno; MNP: 1-metilnaftaleno; CH: ciclohexanona; EB: etilbenzeno; XL: xileno; TP: tiofeno Fonte: O autor, 2019.

	Limite	Limite	Otimiza da	
	Inferior	Superior	Otimizado	
$\delta^{D}_{a} (MPa^{1/2})$	15.00	23.00	16.85	
$\delta^P_a \left( MPa^{1/2} \right)$	0.00	12.00	1.39	
$\delta_a^H (MPa^{1/2})$	0.00	10.00	1.26	
$M_a(kg.mol^{-1})$	0.50	10.00	3.32	
α	0.10	5.00	0.46	

Tabela 13-Parâmetros otimizados e seus limites de busca

Fonte: O autor, 2023.

Pode-se observar na Figura 41 que, apesar dos limites de contribuições de Hansen impostos, é possível encontrar uma região de confiança paramétrica para cinco solventes (XL, EB, MNP, TP e CH), incluindo polares, que levem a parâmetros de Hansen do asfalteno mais próximos aos dos solventes do que do floculante, com um único valor de razão de fugacidade, e que descrevem perfeitamente os dados experimentais de Santos *et al.* (2017).

Figura 41– Regiões de confiança para as contribuições de Hansen do asfalteno obtidas a partir de uma mistura de cinco solventes (XL, EB, MNP, TP e CH). A região



vermelha foi obtida através da incerteza padrão combinada, a verde pelo dobro desta incerteza e a azul, o triplo.

Fonte: O autor, 2019.
Apêndice C- Manuscrito do artigo científico 2 oriundo desta tese de doutorado

# Effect of temperature on the appearance of flocculated asphaltene in an unperturbed unstable American shale oil: insights from a colloidal modeling

Mischelle P. Santos, Márcio L.L. Paredes, Eduardo R. A. Lima\*

Chemical Engineering Graduate Program, Rio de Janeiro State University, Brazil

## \*Corresponding author.

E-mail address: lima.eduardo@uerj.br (Eduardo R. A. Lima).

KEYWORDS: shale oil; asphaltenes; flocculation; temperature; microscopy.

# ABSTRACT

This work aimed to study the onset of flocculation of asphaltenes using optical microscopy and to evaluate the effect of temperature on the destabilization of an unstable undisturbed American shale oil. After magnetic stirring for 24 h, the flocculated asphaltene was redispersed. Increasing the temperature to 40°C led to asphaltenes flocculating. After heating, the sample was cooled back to room temperature. We calculated the precipitate volume from microscopy data and found that after cooling the system had a larger precipitate volume than in the previously studied scenarios. When comparing the volumes of precipitates before and after cooling, it is possible to observe that the volume of smaller particles does not vary significantly in each class, but the volume of larger particles increases with cooling, indicating an irreversible phenomenon. Statistical analysis of the optical microscopy results allowed a detailed analysis of the phenomenon. To study the colloidal effect, a theoretical analysis was performed based on Hamaker theory and De Gennes scaling theory, presenting compatible results when the parameters of the repulsive term were adjusted. When the parameters of both the attractive term and the repulsive term of the model were kept constant, greater stability was verified with the increase of temperature. Conversely, it was observed that the reduction of the parameter related to the length of the alkyl chains can explain the experimental macroscopic behavior of the shale oil here studied and also some different behaviors reported in the literature, i. e., increasing of flocculated volume with increasing temperature. This size reduction of the length of the alkyl chains can be attributed to a desolvation effect. Hence, the appropriate parameterization of the model showed great potential to mimic the behavior of increasing and also decreasing stability with the increase of temperature. The sets of parameters were related to reaction-limited aggregation (RLA) and diffusion-limited aggregation (DLA), which allowed to interconnect the discussion on experimental stability of asphaltenes, molecular simulation, and the theoretical discussion. Furthermore, the proper use of this theory seems to be a promising way to represent microscopic interactions in asphaltene systems, including previous results from the literature. This work presents (i) an experimental case that shows reversibility of asphaltene flocculation only with magnetic stirring; (ii) the effect of temperature on the stability of asphaltenes, and also (iii) brings a contribution with the volume of precipitate, making it

possible to conclude on the irreversibility in the thermal cycle applied. In addition, the proper use of this modeling can predict the stability changes as a function of temperature, being a promising way to represent microscopic interactions in asphaltene systems, including previous results from the literature.

#### 1. INTRODUCTION

Asphaltenes are molecules or complex structures present in oils, which can be defined in terms of solubility, as the fraction insoluble in n-alkanes and soluble in aromatic solvents. The structure is formed by polyaromatic rings and can be characterized by having higher viscosities, higher concentrations of heteroatoms and higher metal content than other petroleum fractions<sup>1,2,3,4</sup>.

The exploration of oil reserves that present asphaltene deposition problems stimulate interest and study of asphaltene stability. Asphaltenes are usually defined in terms of their solubility<sup>5</sup>. Due to the great tendency toward association, they are responsible for the formation of deposits even when they are at low concentrations, being able to aggregate and precipitate, causing innumerable problems for the oil industry<sup>6</sup>. These precipitated asphaltenes flocculate and can deposit on the walls of transport ducts and refinery equipment<sup>7</sup>, which may cause loss of production associated with the need for shutdowns to clean the unit, greater energy expenditure due to the formation of deposits in heat exchangers or coke in the furnace tubes, which have a high disposal cost. The costs related to the prevention and remediation of these problems are quite high.

An important question in this context is the determination of the onset of precipitation and flocculation of asphaltenes. This issue is discussed in Section 1.1. Temperature is an important operational parameter in the precipitation of asphaltenes, both in the upstream and downstream processes, and can cause severe problems. Regarding the effect of temperature on the stability/destabilization of asphaltene, contrary observations have been reported in the literature, as presented in Section 1.2. Also, a topic that is a key aspect in the interpretation of the phenomenon is whether it is reversible or irreversible, and for this reason, this subject is discussed in Section 1.3. Section 1.4 presents a discussion of the interaction forces between asphaltenes, and Section 1.5 presents the objectives of this paper.

1.1 Determination of the onset of asphaltene flocculation

The literature presents a wide discussion about the various experimental methods to measure the onset of the so called asphaltene precipitation, which usually corresponds to the point at which the size of asphaltene flocs becomes measurable. A brief description of the techniques that will be used in this work follows.

The optical microscopy technique is widely used to detect the flocculation point of asphaltenes<sup>8</sup>. The analysis is performed by placing a drop of sample on a slide and covering it with a coverslip, and then this sample is observed under an optical microscope. Early studies involving asphaltenes applied this technique.

In 1943, Preckshot *et al.*<sup>9</sup> described particles that are "essentially spherical and tend to stick together" on sheets of deposited bitumen that have been treated with low molecular weight solvents. Microscopic observation is a simple, yet accurate, way to observe the onset of precipitation in environmental conditions<sup>10</sup>.

In 2006, Angle and collaborators<sup>11</sup> used optical microscopy to detect the onset of asphaltene precipitation as a function of time, the initial mass ratio of crude oil in toluene, and the amount of n-heptane added. Different proportions of the oil-heptol mixture were analyzed. The micrographs of the samples were taken immediately when placed on the slide, at time zero, and

at intervals of time, every minute in the first 10 minutes, every 15 minutes in the first hour, every hour for 4 h, and after 24 or 48 h. For a more diluted solution of crude oil in toluene, the following pattern was observed in the growth of the flocs: first as spots that grew into strings, then strings clustered into small flocs which grew to large masses of fractal-like flocs. This sequence of growth was repeated at higher concentrations and occurred much faster.

In 2009, Maqbool and co-workers<sup>12</sup> evaluated the onset of precipitation of two crude oils using n-heptane as a flocculant through optical microscopy. They observed that the onset of precipitation was a function of time, ranging from a few minutes to several months, depending on the concentration of precipitant used. This indicates that the kinetics of asphaltene flocculation can be quite slow for some systems.

Angle *et al.*<sup>11</sup> and Maqbool, Balgoa and Fogler<sup>12</sup> did not specify the statistical treatment of the images obtained by optical microscopy, such as the number of images analysed on each slide. The authors reported only the magnification used and presented some representative photos. According to Henriques<sup>13</sup>, this type of analysis is strongly associated with the analyst's interpretation, which can induce its non-repeatability. According to Garreto<sup>14</sup>, another limitation is associated with the presence of suspended particles and/or water in the form of an emulsion, which can make it difficult to visualize the asphaltene precipitation.

Duran and co-workers<sup>15,16</sup> studied two samples of bitumen from Western Canada diluted with n-heptane through optical microscopy. They described that for each sample analyzed through optical microscopy, at least sixteen images were taken, with at least fifteen measurements of particles in each photo to obtain a repeatable distribution. The micrographic method can be accurate when many aggregates are measured. According to them, it can be challenging to obtain a representative sample and the image processing is hard-working.

Hemmati-Sarapardeh *et al.*<sup>17</sup> studied the colloidal behavior of asphaltene in a mixture of toluene and alkane through image processing. They evaluated three asphaltenes extracted from Iranian oils and investigated the asphaltene concentration, the type of alkane that was used, the alkane to toluene ratio, the aggregate sizes and the asphaltene structure at the beginning of asphaltene flocculation. The average size of the aggregates was determined by processing images with a digital camera coupled to a microscope, then treated in the Software 'ANALYSIS'. An exponential mathematical model was developed in order to correlate the onset of asphaltene flocculation as a function of concentration. The results indicated that higher values of asphaltene concentration lead to larger aggregates and that the size of the aggregates is a function of the asphaltene composition and structure.

Some authors have studied the effect of agitation on asphaltene particle size, such as the work presented by Delgado-Linares *et al.*<sup>18</sup>, who studied the kinetics of the reduction in the size of asphaltene aggregates of three heavy crude oils. They observed that when the system is not agitated, large aggregates are formed. These aggregates are broken when subjected to slight agitation, which the authors related to very weak attractive forces (such as London dispersion forces), as they are broken with low energy. When ultrasound is used, the formed aggregates are about 2 microns, indicating that the particles are bound by electrostatic forces typical of polarity. This study is very interesting, different from our study, which evaluated the reversibility only with magnetic stirring, together with the effect of temperature in the study of the stability of asphaltenes.

#### 2.1 Effect of temperature

Regarding the effect of temperature on asphaltene stability, contrary observations have been reported in the literature. Some authors found that at high temperatures more asphaltenes are precipitated (Mitchell and Speight, 1973<sup>19</sup>). In contrast, other authors found the opposite trend, that is, with the increase in temperature, the amount of precipitated asphaltenes decreases

(Andersen, 1994<sup>20</sup>). Furthermore, some researchers have reported non-monotonic behavior for asphaltene precipitation with temperature (Andersen and Birdi, 1990<sup>21</sup>).

Mitchel and Speight<sup>19</sup> found a reduction in solubility with increasing temperature, that is, more precipitate at elevated temperatures. The asphaltene fraction refers to the portion of bitumen that is insoluble in n-pentane. The explanation for the reduction in solubility with increasing temperature was related to the reduction in the solubility parameter of the solvent.

In 1990, Andersen and Birdi<sup>21</sup> studied the effect of temperature on the precipitation of asphaltenes extracted with n-C5 to n-C8 from a Kuwait residue, in the temperature range from 4°C to 100°C, and observed a reduction in solubility at low temperatures, followed by an increase in solubility at higher temperatures. These results were explained by the authors using the intensity of the forces responsible for the aggregation of asphaltene molecules. The reduction in solubility with increasing temperature was caused by specific interactions enhanced by thermal movement, leading to increased aggregation or adsorption of smaller molecules. Aggregation or adsorption bonds break at a given temperature, causing solubility to increase with increasing temperature.

In 1994, Andersen<sup>20</sup> studied the effect of temperature on the solubility of asphaltenes, in the temperature range from 2 to 80°C, extracted with n-heptane, concluding that the increase in temperature increases the solubility of asphaltenes. Another concordant article was presented by Hu and coworkers in 2001, in which the authors studied different precipitants, from n-C5 to n-C12, through the automatic flocculation titration technique, at temperatures between 20 °C and 65 °C. Hong and Watkinson<sup>22</sup> (2004) found the same trend when studying asphaltenes extracted from vacuum residue and from the bottom of an atmospheric column, in n-heptane, in the temperature range of 60 °C to 300 °C.

When comparing the work of Andersen and Birdi<sup>21</sup> (1990) with Andersen<sup>20</sup> (1994), a difference in conclusions is observed. Some changes were made, such as changing the type of filter and the washing procedure. The washing procedure in the 1994 work removes much of the co-precipitated resinous material.

Some researchers have studied the temperature cycle, such as Maqbool, Srikiratiwong and Fogler  $(2011)^{23}$ , with the aim of explaining why the precipitation of asphaltenes is faster at high temperatures while the solubility is higher. The sample was initially at 50°C with a particle size of 5-10  $\mu$ m. Then the sample was cooled to 20 °C and kept for a few hours in this temperature, which generated new particles of smaller sizes, around 1  $\mu$ m. After these steps, the sample was brought back to the initial temperature of the test, 50 °C. At this temperature, after a few hours it was possible to observe two different sizes of particles. When the system was cooled from 50 °C to 20 °C, the solubility of asphaltenes was reduced and additional particles precipitated in smaller size. When reheating to 50°C, the authors justify that it was not very clear if these smaller particles redissolve or if they agglomerate, increasing in size and leading to a greater number of larger particles.

Yang and co-workers<sup>24</sup> studied the effect of the temperature in the range of (30 to 100) °C, using three subfractions of asphaltenes (SA1, SA2, SA3), which were separated with the use of n-heptane/toluene in volumetric ratios of 1:1, 3:1 and 9:1, respectively. Asphaltenes were solubilized in toluene and the study showed that the amount of precipitate increased with the increase in temperature, SA1 and SA2 became more insoluble. However, the amount of precipitated SA3 decreased with the temperature increasing from (30 to 100) °C, which indicates that, with the increase in temperature, SA3 became more soluble. It can be concluded that the increase in temperature makes SA1 and SA2 (asphaltenes more susceptible to precipitation) more unstable, conversely, it makes SA3 (asphaltenes less susceptible to precipitation) more soluble.

Yang *et al.*<sup>24</sup> justified the opposite effects observed in the subfractions of asphaltenes with the increase in temperature, due to the difference in the structure of asphaltenes in each sub

fraction and the predominance of attractive (van der Waals forces) or repulsive forces (steric force) in each studied case. The two subfractions (SA1 and SA2) form more precipitates with increasing temperature due to the stronger forces of attraction, favoring the formation of aggregates. The lightest sub fraction SA3 is subjected to predominant repulsive forces, which makes it more soluble at high temperatures.

In 2011, Maqbool *et al.*<sup>23</sup> studied the effect of temperature on a crude oil from the Gulf of Mexico. The authors showed through optical microscopy the importance of the kinetic effects. The results showed that at high temperatures the time for starting the precipitation is shorter. Another interesting study was carried out in a temperature cycle, in order to explain why the precipitation of asphaltenes is faster at high temperatures while the solubility is higher. The sample was initially at 50 °C with particle size distribution in the range of (5 to 10)  $\mu$ m. Then the sample was cooled to 20 °C and kept at this temperature for a few hours, which generated new particles of smaller sizes of about 1  $\mu$ m. After these steps, the sample was placed again at the initial test temperature, 50 °C. After a few hours at this temperature, it was possible to observe two different particle size modes. So, when the system was cooled from (50 to 20) °C, the solubility of the asphaltenes was reduced and additional particles of smaller size are precipitated. When heating up to 50 °C again, the authors justify that it is not clear whether these smaller particles resolubilize or if they clump together, increasing in size and leading to a larger number of larger particles. This doubt could be clarified by an analysis of the total volume of precipitate, as proposed in the present work.

Another research group that evaluated the particle size distribution using the optical microscopy technique was Duran and coworkers<sup>15,16</sup>, but they did not present the volume of precipitate, and left open whether small particles were being generated on cooling (pointing to instability), or whether they were the result of the solubilization of larger particles (pointing to reversibility and stabilization).

The experimental case presented in this paper contemplates the calculation of the precipitated volume, making it possible to infer the reversibility of the system in the evaluated thermal cycle.

#### 1.3. Interaction forces between asphaltene particles

Molecular interactions are important because it is through these interactions that the formation of aggregates occurs. The forces between two molecules can be divided into: a) the intermolecular charge transfer, b) the electrostatic (Coulombic) interactions between molecules with a different charge, c) the van der Waals interactions, d) the short-range exchange repulsion, and e) a weak contribution from the induction<sup>25</sup>.

Some researchers use the atomic force microscopy technique to assess colloidal interactions between asphaltene surfaces. Wang *et al.*  $(2009)^{26}$  studied these colloidal interactions on the surface of asphaltene in heptol. The van der Waals force was calculated using the Lifshitz theory and the repulsive force using the theory of de Gennes  $(1987)^{27}$ , which describes the interaction between the alkyl branches using the polymer brush theory. The results showed that the proportion of toluene in heptane can significantly alter the solvent quality in relation to solubility and, therefore, the nature and magnitude of the interactions forces between the asphaltene surfaces. The results contribute to the knowledge of interactions that determine the behavior of asphaltene in an organic medium and, therefore, in crude oils.

The qualitative discussion regarding the stability of asphaltenes from the colloidal perspective is widespread, going through three classic colloidal models about the stability of asphaltenes in oil. The first model was presented by Nellensteyn (1924), in which the author proposes that asphaltenes are composed of hydrocarbons with high molecular weight dispersed in oil, which form a thermodynamically stable colloidal system (micelles). In this model, precipitation can occur by reducing the solvation power of the oil<sup>28</sup>. The second model was proposed by Pfeiffer

and Saal (1940)<sup>29</sup>, in this model asphaltenes were considered as insoluble compounds, which were kept dispersed through the peptizing action of resins. Thus, precipitation/flocculation is addressed because of resin desorption from the asphaltene surface. The third model was presented by Yen and Dickie, in 1967<sup>30</sup>, and indicates the formation of micelles in a hierarchical way. In this model, aggregation is presented in different stages. This model considers aggregation as arising from the balance of attractive. An update of the model gave rise to the Yen-Mullins<sup>31</sup> model with the formation of nanoaggregates, which extend their self-organization to clusters. The model specifies the dominant molecular structure, as well as the colloidal appearance of the aggregates<sup>32</sup>. However, the model ignores the participation of resins, despite this being found in several studies<sup>33</sup>. This model considers aggregation as arising from the balance of attractive to  $\pi$ - $\pi$  interactions; and repulsive, related to the steric impediment of peripheral aliphatic branches.

Liu, Xu and Masliyah<sup>34</sup> evaluated colloidal forces between bitumen surfaces in aqueous solutions using atomic force microscopy. The authors evaluated the influence of the pH, salinity, and addition of calcium and clay on long-range forces and adhesion forces. The fit of experimental data with the classical DLVO theory<sup>35</sup> was poor, so the extended DLVO theory was used, including the hydrophobic force. The force profiles evaluated indicated that electrostatic double-layer forces and hydrophobic forces, calculated using the polymer theory for charged systems by Pincus (1991)<sup>36</sup> contributed to the determination of the structure of the aggregates or the coalescence of the bitumen droplets.

Kopanichuk, Santo and Vishnyakov<sup>37</sup> studied the aggregation of a system considering spherical asphaltene particles in a liquid solvent with polymeric molecules. The polymer molecules were not grafted onto the particles' surface but rather adsorbed since the polymer heads were able to move on the surface. The interaction potential between particles consisted of a short-range attraction and a steric repulsion created by polymeric chains. According to the authors, when the particles come into contact, they form a permanent bond, and the contact area becomes unavailable for the polymers. In this way, they redistribute themselves along the surface and strengthen the steric repulsion. The studies allowed making a qualitative suggestion about the relationship between the solvent composition, the asphaltenes structure, and the nature of aggregation. Steric repulsion is one of the limiting factors of separation kinetics. The authors considered that the increase in the aliphatic content or the presence of resin could favor the formation of long-lived fractal structures. The opposite was observed with a low density of aliphatic chains linked to the nucleus, the system tended to a fast and complete phase separation. Another important observation of this article is that the establishment of the adsorption equilibrium between the chains on the surface and the free chains in the solution is substantially slower than the agglomeration process.

Murgich, Rodriguez and Array  $(1996)^{38}$  stated that the van der Waals interactions, mainly the dispersive part, and electrostatic interactions, together with solvation processes, are the main ones responsible for the aggregation state of asphaltenes. On the other hand, it is suggested that the steric force is the main repulsive force in the system studied<sup>26</sup>. According to several works in the literature, the attractive and repulsive forces are the competitive forces that control the behavior of asphaltenes<sup>26,39,40</sup>.

Rogel (2000) aimed to understand the association mechanism of asphaltenes, noting that the stabilization energies of these aggregates were associated with van der Waals interactions and that even with hydrogen bonds, these interactions are very weak<sup>41</sup>. The increase in temperature would disfavor intermolecular interactions and favor scattering, different from what was observed in the experiment carried out in our work. The contribution of hydrogen interactions was not included in the modeling section presented in the next chapter, as such interaction

should not be important for the type of asphaltene and perhaps resins present in the studied system.

#### 1.3.1 Attractive interaction force

The van der Waals force can be described by the Lifshitz theory and can be calculated by Eq. (1), where the coefficient A represents the Hamaker constant and can be calculated by Eq. (2). This constant is divided into two parts: A1 which represents polar-polar interactions (Keasom force) and polar-nonpolar interactions (Debye force) which are determined by the dielectric constants, A2 represents the nonpolar-nonpolar interactions (London force) which are calculated from the refractive indexes<sup>24,26,40</sup>.

$$F_{VDW} = -\frac{AR}{6D^2} \tag{1}$$

where  $F_{VDW}$  is the van der waals force, A is the Hamaker constant, D is the surface-to-surface separation distance and R is the radius of the particle.

$$A = A_1 + A_2 = \frac{3}{4} kT \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3}\right)^2 + \frac{3h\nu_e}{16\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)^2}{(n_1^2 + n_3^2)^{3/2}}$$
(2)

where  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_3$  are the dielectric constants of asphaltene (colloidal particle) and continuous medium, while  $n_1$ ,  $n_3$  are the refractive indexes of asphaltene and continuous medium, respectively; T is the absolute temperature in K; k is the Boltzmann constant, h is the Planck's constant and  $v_e$  is the main electronic absorption frequency, which can be estimated from the Hamaker constant of asphaltenes in air (6.0 x  $10^{-20}$  J, according to Fotland *et al.*<sup>42</sup>). The referred frequency value can be estimated using Equation 2. According to Yang *et al.* (2016)<sup>24</sup>, when the medium is air A1 can be neglected because the maximum value for A1 is about 0.75 kT (3.087 ×  $10^{-21}$  J), which is much less than 6.0 ×  $10^{-20}$  J at 25 °C. Considering the refractive indexes of asphaltenes and air equal to 1 and 1.7, respectively, the value of ve is approximately  $1.45 \times 10^{15}$  s<sup>-1</sup>."

Rocha *et al.* (2019)<sup>43</sup> studied, using electrochemical impedance spectroscopy, the behavior of electrical conductivity and dielectric constant, at 30 and 50 °C, for two oils (titled alpha and beta, a heavy and a medium oil) and observed that the increase in temperature, for all samples, causes an increase in electrical conductivity and a decrease in the dielectric constant. For alpha oil, which had higher values of viscosity and a higher quantity of polar compounds, the highest values of electrical conductivity and dielectric constant were observed. Even though, the observed variation was small in the studied temperature range and would not impact the van der Waals attractive contribution.

George and Singh<sup>44</sup> performed some refractive index experiments as a function of temperature for three crude oil samples with °API of 37.9, 42.0 and 44.3. An Abbé refractometer was used to measure the refractive index of the samples as a function of temperature ranging from 20 to 50 °C. The results showed a small variation in the temperature range studied.

Takanohashi, Sato and Saito (2003)<sup>45</sup> evaluated changes induced in aggregate structures of asphaltenes by heating using molecular dynamics simulation. The results showed that the aggregated structures of asphaltene molecules maintained through various non-covalent interactions are the most stable conformation. Simulation results at 523 K showed the presence of hydrogen bonds between dissociated asphaltene molecules, while aromatic-aromatic stacking interactions appeared to be stable. By increasing the temperature to 673 K, some stacking interactions could be stopped, but some stable aggregates remained even at this high temperature. Then, simulations were performed on two model compounds to investigate the effects of aliphatic chains and polar functional groups on the stability of asphaltenes aggregates during heating. Aliphatic chains and polar functional groups contributed to aggregate stability. In simulations of "imaginary" structures in which the original structure was modified by

removing the aliphatic side chains and then replacing the heteroatoms with carbon, dissociation occurred at lower temperatures to greater extents than for the original structure, thus the van der Waals interactions between the aliphatic chains acted cooperatively to stabilize the asphaltenes aggregates.

Following the evidence reported in the above-mentioned works the initial tests will be performed disregarding the influence of temperature in the calculation of attractive van der Waals-Hamaker interactions between asphaltene particles.

#### 1.3.2. Repulsive interaction force

The repulsive interaction between asphaltene particles, here considered as the steric repulsive forces, originates from the tails and loops on the asphaltene particle surface. Wang<sup>26,39</sup> described this repulsive force using the scale theory derived by de Gennes (1987)<sup>27</sup>, which describes the interaction by the polymeric brush theory given by Eq. (3). In this theory, the separation between two surfaces refers to the distance between two grafted solid (silica) surfaces. The author describes that in the atomic force microscopy (AFM) experiment, the absolute distance between two silica surfaces is not an accessible parameter, thus the separation between two layers of compressed asphaltenes is adopted<sup>40</sup>.

$$\frac{F_s}{R} = \frac{16\pi kTL_0}{35s^3} \left[ 7\left(\frac{D+2\xi}{2L_0}\right)^{-5/4} + 5\left(\frac{D+2\xi}{2L_0}\right)^{7/4} - 12 \right] \quad \text{for } (D+2\xi) < L_0 \tag{3}$$

here Fs is steric repulsive force, R is the radius of the particle, T is the temperature in K, k is the Boltzmann constant, *s* is the average spacing between two grafted points, D is the separation distance between two compressed polymer surfaces,  $\xi$  is the thickness of a compressed polymer layer in the compliance range of AFM force profile, and L<sub>0</sub> is the length of a compressible polymer brush<sup>40</sup>.

The effect of temperature was studied by Gong, Marshall and Chapman (2013)<sup>46</sup> who worked with inhomogeneous statistical associating fluid theory (iSAFT) to investigate the lower critical solution temperature (LCST) behavior in polymeric brushes in associative systems. At the temperature of 303 K, the polymer brushes are well-solvated. In this case, the hydrogen bonding interaction between the polymer brushes and solvent dominates and the solvent can easily penetrate the polymer brushes suddenly collapse (lowering L0) and phase separation occurs. The collapse of polymer brushes was attributed to the Lennard-Jones (LJ) attraction between polymer segments. As the temperature increases, the hydrogen bonding between the polymer brushes was attributed to the Denard-Jones (LJ) attraction between the polymer brushes and the solvents decreases, and the LJ attraction becomes the dominant factor causing the polymer brushes to collapse.

The contribution of attractive and repulsive interactions can be presented as potential energy or interaction force as a function of the separation distance between the molecules. In the case of surfaces studied with atomic force microscopy, the interaction force is given as a function of the distance between the surfaces adsorbed with asphaltenes.

### Objetives

Considering the presented state of the art, the objectives of this work are: (i) to study the onset of asphaltenes precipitation; (ii) to evaluate the effect of temperature on the stabilization/destabilization of an American shale oil which was unstable when unperturbed and stable after mechanical agitation; and (iii) to evaluate the results of this work in the light of a theoretical colloidal analysis.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. Oil Sample

A non-conventional and unstable American Shale Oil was used. The °API of the oil is 48.0, characterizing a light oil, and the SARA analysis informed an asphaltene fraction lower than 0.5%.

#### 2.2 Experimental Methodology

Initially, the sample was vigorously agitated for about 1 minute (manually stirred) at room temperature, aiming at homogenization of the sample and subsequent observation under an optical microscope and analysis of dynamic light scattering (Study 0). For microscopic observation, samples of 20  $\mu$ L of shale oil were taken and analyzed, using 40x objective lens, in a Nikon optical microscope, model Eclipse E200 LED. The microscope was equipped with a Bel Eurekan 5.0 Mp video camera that was used to capture images. Another analysis performed was dynamic light scattering and the results of this analysis will be discussed in the supplementary material.

As described in the introduction, a good description of the methodology of microscopy analysis was presented by Duran and co-workers<sup>15,16</sup>, whose preliminary tests of multiple samples indicated that at least sixteen images per sample with at least fifteen measurements of particles for each image was enough to obtain a repeatable distribution. In this work, we chose to use thirty images for studies with asphaltenic particles (studies 0, 2 and 3). Particle sizes were obtained using ImageJ Software<sup>47</sup>.

The other study carried out (Study 1) evaluated the effect of magnetic stirring, using a magnetic stirring plate (Ika, Skin color) without heating, where this sample was kept at room temperature (approximately 25 °C), under constant stirring for 24 hours. The corresponding particle size distribution was analyzed by both techniques for comparison.

To assess the effect of temperature, after twenty-four hours of magnetic stirring, the sample was heated to 40 °C with the help of a thermostatic bath (Huber Kältemaschinenbau AG, model K6-CC), with a maximum variation  $\pm 0.02$  °C (Study 2). The bath took approximately fifteen minutes to reach the desired temperature, and then this sample was kept for seventeen hours at this temperature, with constant magnetic stirring.

In the next step, the sample was cooled back to 25 °C (Study 3), and it was then analyzed after sixty-five hours under constant magnetic stirring at this temperature and again the particle size distribution was evaluated by both techniques. Table 1 shows information regarding the cases studied. The corresponding results are presented in the next section.

Study	Description	Condition
0	Manual stirring at 25°C	Room Temperature
1	24h magnetic stirring (MS) at 25°C	Room Temperature
2	24h MS at 25°C + 17 h MS at 40°C	Heating
3	24h MS at 25°C + 17h MS at 40°C+ 65h MS at 25°C	Cooling

Table 1. Description of the studies carried out.

## 1.3 Image Capture and Statistical Analysis

Particle sizes were obtained using ImageJ Software<sup>47</sup> after adjusting the filters and using an adequate contrast. A batch macro was used to automatically process the various photos worked on in each study. After obtaining the results, a supervised check was carried out to analyze if non-asphaltene particles were captured by the software, or if asphaltene particles were not captured. The software considered as particles some very small dark spots. To avoid this problem, a cutoff size was used. The exclusion of particles with a size smaller than this cutoff value led to the correct identification of the small asphaltene particles. Particle frequencies were plotted on a histogram using all photos from each study, presented in classes that were divided into 100 nm intervals of equivalent diameter. The equivalent diameter of the particle was calculated so that the area of the circle equals the area provided by ImageJ.

To obtain the confidence interval for the frequency of particles in each class, the mean and standard deviation of the mean of each class were calculated, that is, the sample standard deviation obtained from the frequencies of each class in the 30 photos was calculated and divided by the square root of the number of photos. For the error bars, the standard deviation of the mean was multiplied by 2, with a confidence level of 95%.

To better understand the results, the total volume occupied by the asphaltene particles were calculated. The volume was calculated in two different ways: (i) by considering the particles spherical, using their equivalent radii; and (ii) by considering the particles as slabs with a thickness of 1µm.

## 2.4 Evaluation of the parameters of the interaction forces between asphaltene particles

A computational routine was implemented to evaluate the parameters of the model presented in Section 1.4 used to describe the interaction between asphaltene particles. In the modeling, we used the range of parameters reported in the literature in order to represent the force underneath the phenomenon observed experimentally. This way, the literature parameters for the attractive interaction force did not present considerable variation in its values. The data used for the refractive index of the oil under study was obtained experimentally, while for asphaltene the data were used from Yang *et al.*<sup>24</sup> The dielectric constant used was obtained from Yang *et al.*<sup>24</sup> The repulsion force model is an effective molecule model to indirectly describe the structure of asphaltenes, which can considerably vary for different systems, justifying a variation of these parameters without changing their order of magnitude. These parameters are s, L0, and  $\xi$ , as presented in Section 1.3. These results were plotted as a function of the separation distance between the surfaces and will be presented and discussed in the next section.

#### 2. RESULTS AND DISCUSSION

For Study 0 (see Table 1), when performing manual stirring of the sample at room temperature and subsequent observation under the microscope, it was possible to visualize the presence of flocculated asphaltene, as can be seen in the representative picture presented in Figure 1 (a). This characterizes that the oil sample was unstable. Asphaltene flocs are quite characteristic flocs, as if they were a bunch of grapes. These flocs were also distinguished from crystals by the amorphous nature of asphaltenes aggregates. This was also confirmed through polarized light microscopy, which is able to highlight the presence of crystals of, e.g., paraffins. Figures 1 (b) and 1 (c) present a comparison of pictures of the same sample, taken without and with polarized light.



**Figure. 1**. Micrographs of the American shale oil sample at room temperature (a) After manual stirring for one minute; (b) manual stirring only without polarized light; (c) manual stirring only with polarized light; (d) after 24 hours of magnetic stirring. The scales are displayed on each image.

Study 1 aimed to evaluate the effect of magnetic stirring. In this study, an aliquot of the sample was kept in magnetic stirring for twenty-four hours. When evaluating the sample under the microscope, it was possible to observe the absence of flocculated asphaltene particles, observing only dirt, as shown in Figure 1 (d).

As described in Table 1, Study 2 carried out the heating of the sample from 25 °C to 40 °C, remaining at this temperature for at least seventeen hours. This heating was enough to show flocculated asphaltene, characterizing that with constant magnetic stirring, the temperature increase destabilized the sample. After 17 hours at 40 °C, the sample was cooled back to 25 °C and evaluated after 65 hours at this temperature with constant magnetic stirring (Study 3).

The particles observed in the optical microscope were treated by ImageJ Software<sup>47</sup>, and the results are shown in the histogram of Figure 2, which presents the equivalent diameter leading to the same particle area. Error bars were calculated with a confidence level of 95%. Study 1 did not show the presence of asphaltene flocs when observed by microscopy, and therefore it is



not presented in Figure 2. In the supplementary material histograms of equivalent diameter, larger size and smaller particle size with a larger number of classes are presented.

**Figure.2.** Histogram of Equivalent Diameter obtained for studies 0, 2 and 3. Study 1 was not shown in the histogram, as it did not present particles characteristic of asphaltenes. Excerpt of the first classes included for better visualization of the modes. Confidence intervals were plotted for a 95% confidencie level.

Considering the microscopy analysis, it is possible to observe that the most frequent particle class in study 0 was in the range of 400-600-nm (Figure 2). As mentioned, study 1 was removed from the histogram because it did not present asphaltene particles for comparison of size distribution. In study 2, it is possible to observe the appearance of smaller particles, indicating agglomeration and asphaltene destabilization with increasing temperature. When comparing studies 2 and 3, with the uncertainties used, that is, a confidence level of 95%, it is not possible to differentiate these two studies, the difference being evident only in the last class of the histogram, class "higher". The occurrence in the class "higher" is larger for study 3. These results point out to an irreversible aggregation process, at least during the evaluated hours.

The last class of the histogram (Figure 2) has a high frequency when compared to the immediately previous classes. The increase in the number of classes, not shown here, rules out the possibility of the histogram being bimodal. The supervised analysis of some of the large particles identified by the software led to the conclusion that ImageJ has considered as a single particle some smaller particles that were very close to each other. This result does not impact the interpretation of the phenomenon, due to the high number of particles that were evaluated in comparison to the occurrence of these cases.

The microscopy analysis of the above-mentioned initially unstable American shale oil showed that magnetic stirring for twenty-four hours was enough to promote the total breakdown of the flocculated asphaltene, suggesting the reversibility of the flocculation process of the referred sample. This means that after a long period of rest during the storage of the sample, there was flocculation of asphaltene, forming less-stable aggregates, which were redispersed by magnetic stirring.

As reported in Figure 2, the subsequent heating of the sample maintained in magnetic stirring for at least seventeen hours at a temperature of 40 °C was enough for the appearance of flocculated asphaltene (Study 2), implying the decrease of the sample's stability with the increase of temperature. The results obtained after cooling the sample back to 25°C (Study 3) showed that the number of particles remained close to that observed at 40°C for all the different classes up to 4 mm of equivalent diameter, with the increase in the number of larger particles. This shows that the aggregation process observed with increasing temperature does not present a tendency of reversibility, hence pointing to a possible coagulation process, forming more stable aggregates, which are not easily redispersed.

The results obtained with the temperature cycle performed can be explained as follows: when the temperature is increased, the kinetic energy of the particles increases, which leads to a higher probability of collisions among these particles, favoring aggregation, as probably there was no considerable repulsive energy barrier to avoid flocculation. However, after the aggregation, more intense short-range attractive interactions seem to dominate. We will revisit this argument when presenting the modeling results.

After analyzing the results presented in Figure 2, a statistical analysis was performed in order to assess the effect of temperature on the studies carried out. This analysis can be complemented by the calculation of the volume of asphaltene particles at 40 °C (Study 2) to 25 °C after cooling (Study 3), with 95% confidence, considering the volume of particles as spheres and as slabs with 1  $\mu$ m of height. Initially, the total volume in each photo was calculated, then the average volume per photo. To calculate the confidence interval, the standard deviation of the mean was used. To eliminate outliers, the Tukey test<sup>48</sup> was used, and up to 3 photos were eliminated. These results are shown in Table 2.

	Total	Considering spher	rical particles	Particles' area multiplied by 1 µm		
Study	number of	Average volume	95% confidence	Average volume	95% confidence	
	particles	per photo	interval /	per photo	interval /	
		$/(10^{3} \cdot \mu m^{3})$	$(10^{3} \cdot \mu m^{3})$	$/(10^{3} \cdot \mu m^{3})$	$(10^{3} \cdot \mu m^{3})$	
2	$2.9 \cdot 10^4$	2.6	$\pm 0.42$	1.5	$\pm 0.17$	
3	$3.5 \cdot 10^4$	6.1	± 0.75	2.3	± 0.18	

 Table 2.
 Statistical analysis of volumes

The comparison carried out between studies 2 and 3 indicates a greater volume of particles in Study 3. To better assess this difference in volume, which is not very pronounced when evaluating the histogram of Figure 2, a detailed analysis of the volume of particles for each study was performed. When analyzing the average in each class in Figure 2, it is not possible to say that the occurrences between studies 2 and 3 in each class are necessarily different, but the accumulated volume allows us to perceive that they are quite different. In this way, the volume contribution of the particles was evaluated as a function of the equivalent diameter (the corresponding figure is provided in the supplementary material) to confirm that the difference observed between the studies is indeed concentrated in the class "higher" of Figure 2. Another result confirmed by the volume distribution study is that when comparing the two studies, the volume of smaller particles does not change considerably, but the volume of larger particles increases with cooling (Study 3), confirming that the aggregation observed during the temperature cycle study performed is irreversible for the sample studied under the conditions evaluated.

## 3.1. Hamaker's theory and De Genes' scale theory

To explain the forces of interaction between the asphaltene particles in the studied system, we propose a theoretical analysis based on colloidal theory<sup>49</sup>. The range of parameter values reported in the literature for asphaltenes was used in this analysis, and the results of the total interaction force between two particles were plotted as a function of the surface-to-surface distance between two particles. The forces evaluated were the van der Waals attraction, described by the Lifshitz theory (Equations 1 and 2) and the repulsion forces, by de Genes<sup>27</sup> scaling theory, considering the surfaces as polymer brushes, where the interactions between the alkyl branches of asphaltenes are described as polymeric brushes interactions <sup>40</sup> (Equation 3). The attractive term is a function of some properties considered as input parameters, such as refractive index and dielectric constant of asphaltenes, for which in this qualitative evaluation we adopted typical values from the literature, keeping these parameters constant.

Initial tests were carried out with the objective of evaluating the sensitivity of the three parameters of the repulsive term: s, L0 and  $\xi$ . Table 3 presents the range for the repulsive parameters used in some studies 26,40. The parameter s leads to the higher sensitivity in the repulsive term, and then it was used to qualitatively represent the best parameter to obtain a surrogate model for different asphaltenes. Table 4 presents the values of the parameters used in this work. The adopted values are within the range presented in Table 3 and present a typical colloidal curve.

Table 3. Range of repulsive parameters used in the literature.				
	Parameter	Range (nm)		
	L <sub>0</sub>	17.6 - 47.0		
	S	2.5 - 21.0		
	٤	5.5 - 6.0		

Parameter	Value	Reference
ε1	18.4	Yang <i>et al</i> . <sup>24</sup>
ε <sub>3</sub>	2.4	Yang <i>et al.</i> <sup>24</sup>
n <sub>1</sub>	1.707	Yang <i>et al.</i> <sup>24</sup>
n3	1.496	Yang <i>et al</i> . <sup>24</sup>
L <sub>0</sub>	19 nm	This work
S	21 nm	Wang <i>et al.</i> <sup>26</sup>
٤	5.5 nm	Wang <i>et al</i> . <sup>26</sup>

**Table 4.** Description of the parameters adopted to calculate the total interaction force.

Despite extensive discussion regarding colloidal models, the literature still presents a gap regarding quantitative contributions associated with stability of different asphaltenes in different oils and at different temperatures. Another gap yet to be filled is related to the use of Lifshitz's and de Gennes' theories for the analysis of different macroscopic behaviors.

In this way, the present work sought to discuss the better way of applying these models to address different stabilities at the reference temperature, for example 25 °C, in addition to the effect of temperature, and also the reversibility in these systems.

In addition to the study presented to qualitatively describe the interaction forces between the asphaltenes particles of the studied system, tests were performed with the set of repulsive parameters using the usual range for each parameter according to the literature<sup>26,39,40</sup> to

qualitatively represent different subfractions of asphaltenes. These mentioned subfractions refer to different proportions of precipitant per volume of oil, allowing the division of asphaltenes into "heavy" (less stable) and "light" (more stable) parts. The data from Yang *et al.*<sup>24</sup> were used with the aim of qualitatively evaluating the interaction forces and the effect of temperature on the subfractions studied by the authors, to present different scenarios regarding the stability of different asphaltenes in different oils as a function of temperature. This study makes it possible to discuss and evaluate in a semiquantitative way all the possible scenarios, in the light of colloidal modeling.

When using these models, without other relevant considerations, it was not possible to identify a significant difference in the energy or force curves as a function of distance at different temperatures. In addition, the small effect found is related to the increase in stability when increasing the temperature, which does not correspond to all the experimental cases studied. This way, a parametric analysis was used in the repulsive contribution. Thus, the studied experimental cases allow evaluating the qualitative coherence of the modeling presented in different scenarios simultaneously.

According to Yang *et al.*<sup>24</sup> the first subfraction of asphaltenes, which corresponds to the less soluble subfraction and heaviest part of the asphaltenes (SA1/SA2 by Yang *et al.*<sup>24</sup>), tend to have higher average molecular weights and higher contents of heteroatoms, thus being more polar than the lighter asphaltenes subfraction (SA3 of Yang *et al.*<sup>24</sup>). It would justify the use of a higher parameter s (average spacing between two grafted points) for subfraction SA1/SA2 by Yang *et al.*<sup>24</sup>

We will use a coding for the use of subfractions of Yang *et al.*<sup>24</sup>, this coding will be adopted throughout this work, with the objective of describing similar results with the effect of temperature presented by the different subfractions of the authors. Table 5 presents the subfraction encodings.

ions cheodings.	
Coding	Subfraction
Y1/Y2	SA1/SA2 Yang et al. <sup>24</sup>
Y3	SA3 Yang <i>et al.</i> <sup>24</sup>

Table 5. Subfractions encodings

Table 6 presents the set of repulsive parameters used to qualitatively represent the studied shale oil and the asphaltenes subfractions Y1/Y2 and Y3 under different conditions. Figure 3 presents three curves, one of them qualitatively representing the experimental trend reported in this work and the other two referring to subfractions Y1/Y2 and Y3.

Parameter	Shale oil	Y1/Y2	Y3	
Lo	19.0 10 <sup>-9</sup> m	19.0 10 <sup>-9</sup> m	19.0 10 <sup>-9</sup> m	
S	21.0 10 <sup>-9</sup> m	15.0 10 <sup>-9</sup> m	8.0 10 <sup>-9</sup> m	
٤	5.5 10 <sup>-9</sup> m	5.5 10 <sup>-9</sup> m	5.5 10 <sup>-9</sup> m	

Table 6. Factors used in the repulsive parameters.



Figure.3. Total force as a function of surface-to-surface particle separation distance for the studied systems.

When evaluating the curves presented in Figure 3, it is possible to observe that the subfractions Y1/Y2 present intermediate stability when compared to the lowest force barrier, related to a low energy barrier, corresponding to the unstable shale oil here analyzed, and the highest force barrier attributed to subfraction Y3, being the most stable subfraction. The shale oil asphaltenes studied in this work show lower stability when compared to the subfractions studied by Yang *et al.*<sup>24</sup>

With the objective of qualitatively evaluating the effect of temperature on the subfractions of Yang *et al*<sup>24</sup> and on the asphaltene studied, the first test carried out had the objective of verifying how the curves would behave for the set of parameters adopted when the temperature is increased. Figure 4 shows the curves for the effect of temperature for the present work and for the Y1/Y2 and Y3 subfractions.



(c)

**Figure 4-** Total force as a function of surface-to-surface particle separation distance as a function of system temperature.

Legend: (a) Shale oil; (b) Subfraction Y1/Y2; (c) Subfraction Y3.

Analyzing Figure 4 (a, b and c), the increase in temperature makes the interaction force more repulsive, i.e., there is an increase in the force barrier, causing greater stability of the system, an effect observed experimentally by Yang *et al.*<sup>24</sup> for subfraction SA3 represented by subfraction Y3.

Yang *et al.*<sup>24</sup> observed the opposite effect between the studied subfractions and attributed this effect to the difference in the structure of the asphaltenes subfractions. The Y1/Y2 subfractions and the studied Shale oil showed opposite behavior to the Y3 subfraction.

Thus, it was decided to test whether the variation of the parameters of the attractive term (refractive index  $(n_3)$  and dielectric constant  $(\epsilon_3)$  of the medium) as a function of temperature could justify the temperature effect observed experimentally for the 3 cases cited in the previous paragraph.

A study was carried out to verify the dependence of the refractive index of the medium  $(n_3)$  with the temperature, using the experimental data obtained from the oil here studied, some

 $n_3(T) = -4.11 \, 10^{-4} T + 1.4500$ 

(4)

where  $n_3$  is the refractive index of the continuous medium and T is the absolute temperature in K.

To calculate the dielectric constant of the medium ( $\varepsilon_3$ ), a correlation was performed using George and Singh<sup>44</sup> data for the three oils they studied, based on the existing relationship between the dielectric constant and the refractive index for different temperatures. The dielectric constant can be calculated as the refractive index raised to a factor. For most materials this factor is 2. For George and Singh<sup>44</sup> data the factor ranged from 1.75 to 2.11. Hence, the factor used to obtain the dielectric constant for this work was 2, (Equation 5).

 $\varepsilon_3(T) = n_3^2(T)$ 

(5)

where  $\varepsilon_3$  is the dielectric constant of continuous medium, while  $n_3$  is the refractive index of continuous medium and T is the absolute temperature in K.

Equation 5 was implemented and the results referring to the variation of attractive parameters as a function of temperature were not sufficient to qualitatively describe the effect observed experimentally, leading qualitatively to the same results presented in Fig. 4, thus these results are presented in the supplementary material.

The analysis of the effect of temperature was then extended to the range of the set of parameters used in the literature (Table 3), with the objective of verifying whether any other combination within the range could present different results. The results obtained were similar, that is, the model predicted that an increase in temperature would led to a more to stable system.

According to the Yen-Mullins model<sup>31</sup>, there are two types of typical asphaltene molecules: archipelago and island. The Archipelago model is formed by several aromatic rings that are linked together by aliphatic chains, while the Island model is formed by a condensed polyaromatic core<sup>4</sup>. Subramanian and collaborators<sup>51</sup> indicated that asphaltenes from the archipelago model tend to form complex aggregates associated with interactions between polyaromatic core, while the island model presents steric hindrance due to the aliphatic side chains around the polyaromatic core.

Regarding the effect of temperature on the stability of asphaltenes, another important point is related to the attractive and repulsive forces, being necessary to evaluate which force is predominant in the studied system. Heavier asphaltenes (Y1 and Y2) tend to aggregate and form a more compact and dense structure, while the lighter asphaltenes (Y3) tend to aggregate and form a structure that is neither very compact nor dense. As the light asphaltenes have a greater distance between the agglomerates, the net attractive force is lower, in this way, the light asphaltenes tend to become more soluble at higher temperatures. On the other hand, as heavier asphaltenes have the predominant attractive force, these asphaltenes tend to become more insoluble with increasing temperature<sup>24</sup>.

A new parametric study was carried out to evaluate the effect of temperature on the Shale oil studied and on the subfraction Y1/Y2. And the results pointed out that the reduction of the compressible length parameter of the polymeric brush (L0) may occur due to the increase of the temperature. This reduction may be related to the collapse of polymeric brushes due to the desolvation effect, as mentioned by Gong, Marshall and Chapman (2013)<sup>46</sup> for associative systems, and it may be related to the desolvation of resins and aromatic compounds (Murgich and Strauz, 2001)<sup>52</sup>. Table 7 presents the values used for the repulsive-term parameters at a

temperature of  $40^{\circ}$  C, and Figure 5 shows the temperature effect curves for the Shale oil studied and for the subfraction Y1/Y2.

Table 7. Factors used for the repulsive parameters with temperature variation aiming to describe the behaviour of the Shale oil and the sub fractions Y1/Y2 of Yang et  $al^{24}$ .

Shale oil 40° C			Sub Fractions Y1 and Y2 40° C		
Parameter	Factor	Value	Parameter	Factor	Value
LO	- 4.21 %	18.2 10 <sup>-9</sup> m	L0	- 4.21 %	18.2 10 <sup>-9</sup> m
S	0	21.0 10 <sup>-9</sup> m	S	0	15.0 10 <sup>-9</sup> m
ξ	0	5.5 10 <sup>-9</sup> m	٤	0	5.5 10 <sup>-9</sup> m



(a)

(b)

Figure 5- Total force as a function of surface-to-surface particle separation distance as a function of system temperature with variation of L0. Legend: (a) Shale oil; (b) Subfraction Y1/Y2.

Figures 5 (a) and 5 (b) show, respectively, the curves that could represent the stability behavior of the Shale oil here studied and the subfraction Y1/Y2. By comparing the two curves at different temperatures, it is possible to observe that the increase in temperature caused a reduction in the repulsive force barrier, which qualitatively describes the phenomenon observed experimentally for the asphaltenes from Shale oil and for the subfraction Y1/ Y2 of Yang et  $al^{\overline{24}}$ .

Asphaltene aggregation kinetics can be presented in terms of potential energy rather than force, so the force equations were integrated to obtain the expressions in terms of energy. The energy equations obtained from the integration of the force expression are Equations 6 and 7, these equations were implemented.

Equation 6 represents the Hamaker - van der Waals energy:

 $\frac{W_{vdw}}{W_{vdw}} = -\frac{AR}{M}$ 6 D kТ

(6)

where W<sub>VDW</sub> is the van der waals energy, T is the temperature in K, k is the Boltzmann constant, A is the Hamaker constant, D is the surface-to-surface separation distance and R is the radius of the particle.

Equation 7 represents the repulsive energy obtained by integrating by de Gennes  $(1987)^{27}$ repulsive force expression.

$$\frac{w_R}{kT} = -R \frac{16\pi L_0^2}{35s^3} \left[ -56 \left( \frac{D+2\xi}{2L_0} \right)^{-\frac{1}{4}} + \frac{40}{11} \left( \frac{D+2\xi}{2L_0} \right)^{\frac{11}{4}} - 12 \frac{D}{L_0} - \frac{24\xi}{L_0} + \frac{840}{11} \right] \text{ for } (D+2\xi) < L_0 \quad (7)$$

here  $W_R$  is the repulsive ener, T is the temperature in K, k is the Boltzmann constant, s is the average spacing between two grafted points, D is the separation distance between two compressed polymer surfaces, R is the radius of the particle,  $\xi$  is the thickness of a compressed polymer layer in the compliance range of AFM force profile, and  $L_0$  is the length of a compressible polymer brush<sup>40</sup>. The integration constant applied in this calculation was determined so that the repulsive contribution to the energy goes to zero at the upper domain limit ( $D + 2\xi < L_0$ ).

The total energy can be calculated as in Equation 8:  $\frac{W_{total}}{kT} = \frac{W_{vdw}}{kT} + \frac{W_R}{kT}$ 

(8)

The three cases studied are presented in Figure 6 in terms of total energy, with the refractive index and dielectric constant parameters as a function of temperature and L0 being reduced with increasing temperature for Shale oil and for the subfraction Y1/Y2.



**Figure 6-** Total energy as a function of surface-to-surface particle separation distance as a function of system temperature.

Legend: (a) Shale oil; (b) Subfraction Y1/Y2; (c) Subfraction Y3.

When analyzing Figure 6 (a) and (b), it is possible to observe that for Shale oil and for the subfraction Y1/Y2 a clear difference between the curves is observed for different temperatures, a result consistent with what was observed experimentally. These two cases

(Shale oil and Subfraction Y1/Y2) have a higher energy barrier for the lower temperature, which indicates that the increase in temperature makes the system more unstable. As for Figure 6 (c), it is not possible to observe a difference between the two curves.

According to Soulgani, Reisi and Norouzi (2019)<sup>53</sup> the kinetics of asphaltene aggregation can be described by two different mechanisms, namely reaction-limited aggregation (RLA) and diffusion-limited aggregation (DLA). In RLA, the rate of reaction controls aggregation, being slower than the rate of diffusion, so in RLA adhesion does not occur on every collision. In the DLA, the diffusion rate controls the aggregation process. In this case, the aggregate formation reaction is fast and asphaltene particles unite in each contact.

According to Ashoori et al. (2009)<sup>54</sup>, for a colloid to be stable, the height of the repulsive energy barrier ( $E_B$ ) must be much higher than the thermal energy (kT). These authors define that the aggregation rate can be determined by the probability in which two particles can stack. This probability is presented in Equation 9.

$$P = \exp\left(-\frac{E_B}{kT}\right) \tag{9}$$

Where P is the probability that two particles stack up,  $E_B$  is the repulsive energy barrier and kT is the thermal energy.

 $E_B \ll kT$  indicates that the system is bounded by the DLA and that every collision results in particle stacking. On the other hand,  $E_B >> kT$  means that the aggregation mechanism is limited by the RLA and that a very large number of collisions are needed for the particles to stack (Ashoori *et al.* (2009))<sup>54</sup>.

With this discussion it is possible to evaluate that, in Figure 6 (a) and (b), the  $E_{\rm B}$ corresponding to temperature of 25°C is much greater than the kT (Interaction Energy / kT >>1), and also considerably greater than that for the temperature of  $40^{\circ}$ C. In this way the aggregation mechanism is limited by reaction (RLA), for the Shale oil and for the Y1/Y2.

Figure 6 (c), referring to the energy graph for subfraction Y3, did not allow evaluating the effect of temperature, therefore, an analysis of the repulsive parameter L0 was performed. The analysis performed for L0 for this subfraction was performed in a manner analogous to volumetric expansion, using 1/3 of the typical hydrocarbon thermal expansion coefficient (Paredes *et al.* (2012))<sup>50</sup>. The coefficient of thermal expansion was obtained by the derivative of the natural logarithm of density with temperature. Since the volumetric effect is threedimensional and  $L_0$  is one-dimensional, this derivative was divided by 3 and was used in Equation 10 to calculate the  $L_0$  as a function of temperature.

 $L_0(T) = L_{0_{298.15\,K}} \exp \alpha \ (T - 298.15)$ where  $L_0(T)$  is the compressible length of the polymer brush at the desired temperature;  $L_{0_{298,15}K}$  is the compressible length of the polymer brush at 298.15 K;  $\alpha$  is the derivative of the natural logarithm of density with temperature divided by 3.

Figure 7 shows the energy curve obtained for subfraction Y3 after adjusting  $L_0$  as a function of temperature.

(10)



**Figure 7-** Total energy as a function of surface-to-surface particle separation distance as a function of system temperature- Subfraction Y3

In Figure 7 it is possible to observe that considering the variation of L0 with temperature, the difference in relation to the energy barrier is in agreement with the trend observed experimentally for SA3 subfraction by Yang *et al*<sup>24</sup>. When comparing this difference in the curves, it is possible to observe a variation of about 100 kT. The value of L0 after temperature correction was increased from  $19 \, 10^{-9}$  m to  $19.09 \, 10^{-9}$  m, that is, only 0.5% above the original value was able to show the effect of temperature for this subfraction, indicating that increasing the temperature makes this kind of system more stable. For a more rigorous evaluation, it would be necessary to carry out molecular simulations based on these potentials, for example.

For Shale oil and subfraction Y1/Y2, this temperature effect in L0 must also exist, but it is compensated by the desolvation effect, thus, this function was only applied to subfraction Y3.

#### 4. CONCLUSIONS

The analysis by optical microscopy of the American shale oil sample indicates that this sample was initially unstable and that 24h of magnetic stirring was enough for the total breakdown of the flocculated asphaltenes. Then, the energy well related to this flocculation may be considered weak. The heating of the sample in constant magnetic stirring for 17h at 40  $^{\circ}$ C was enough for the appearance of flocculated asphaltenes that were not redispersed when the sample was cooled back to 25  $^{\circ}$ C with magnetic stirring for 65h. A comparative analysis was performed between studies 2 (at 40  $^{\circ}$ C) and 3 (back to 25  $^{\circ}$ C) in relation to the volume of precipitate, to explain the difference in volume observed between these two studies, making it possible to verify that this difference was high due to the particle class with the largest equivalent diameter.

The results obtained with the temperature cycle performed can be explained as follows: when the temperature is increased, the kinetic energy of the particles increase, which leads to a higher probability of collisions among these particles, favoring aggregation, as probably there was no considerable repulsive energy barrier to avoid flocculation. However, after the aggregation, more intense short-range attractive interactions seem to dominate. Finally, the presented modeling qualitatively matches the experimental observations presented by this work and by literature, with the need to adjust a parameter of the repulsive contribution, being the parameter s (density of grafted chains) the one that leads to greater sensitivity to distinguish different asphaltenes. The increase in temperature, keeping constant the physical properties of the attractive term and the parameters of the repulsive, only provides greater stability. And the inclusion of the effect of temperature on the physical properties of the attractive term does not change this scenario. Thus, it was observed that the reduction of L0 can be used to explain the experimental macroscopic behavior of shale oil and the Y1/Y2 subfractions, and the literature allows discussing this reduction as a desolvation effect. The effect of temperature on L0, by simple thermal expansion, allows explaining the macroscopic effect of increased stability with increasing temperature on Y3. The parameters were related to reaction-limited aggregation (RLA) and diffusion-limited aggregation (DLA), making it possible to interconnect the discussion on experimental stability of asphaltenes, molecular simulation and theoretical discussion. The corresponding model was also derived for energy to infer whether the predicted difference would be considerable when compared to thermal energy.

In this way, the present work contributes to the study of reversibility of asphaltene flocculation only with magnetic stirring and the effect of temperature on the stability of asphaltenes, also bringing a contribution with the volume of precipitate, making it possible to conclude on the irreversibility in the thermal cycle applied. In addition, it contributes with a parametric study of the repulsive contribution in colloidal modeling that can be used to study the increase or decrease in stability as a function of temperature.

#### ASSOCIATED CONTENT

#### **Supporting Information**

The complementary material presents the results obtained for each study in relation to dynamic light scattering, in addition to the histograms of the other parameters obtained by the ImageJ Software, such as the largest and smallest measurements of the particles in the photos analyzed in each study. Another complement made by the material presented is the bar graph referring to the volume of the particles as a function of the equivalent diameter of the particles and the qualitative study referring to the parameters dielectric constant and refractive index as a function of temperature (PDF).

#### AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

E-mail address: lima.eduardo@uerj.br (Eduardo R. A. Lima).

## AUTHOR CONTRIBUTIONS

Eduardo R. A. Lima, Márcio L.L. Paredes and Mischelle P. Santos conceived and planned the experiments. Mischelle P. Santos carried out the experiment. Mischelle P. Santos took the lead in writing the manuscript. All authors provided critical feedback and helped shape the research, analysis, and manuscript.

#### FUNDING SOURCES

Eduardo Lima thanks FAPERJ for Jovem Cientista do Nosso Estado (Young Scientist of Our State) fellowship grants E-26/203.223/2016 and E-26/202.769/2019. Márcio Paredes and Eduardo Lima acknowledge Prociência/UERJ for productivity fellowship grants.

## ACKNOWLEDGMENT

Eduardo Lima thanks FAPERJ for Jovem Cientista do Nosso Estado (Young Scientist of Our State) fellowship grants E-26/203.223/2016 and E-26/202.769/2019. Márcio Paredes and Eduardo Lima acknowledge Prociência/UERJ for productivity fellowship grants.

## REFERENCES

- S. Akmaz, O. Iscan, M.A. Gurkaynak, M. Yasar, The Structural Characterization of Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltene Fractions of Batiraman Crude Oil. Petroleum Science and Technology. 29 (2011) 160-171. <u>https://doi.org/10.1080/10916460903330361</u>
- 2. F. Civan, Reservoir Formation damage. Houston: Gulf Professional Publishing, 2015. https://doi.org/10.1016/C2014-0-01087-8
- A. Werner, F. Behar, J.C. Hemptinne, E. Behar, Viscosity and phase behavior of petroleum fluids with asphaltenes contents. Fluid Phase Equilibria. 147 (1998) 343-356. <u>https://doi.org/10.1016/S0378-3812(98)00245-3</u>
- P.M. Spiecker, K.L. Gawrys, C.B. Trail, P.K. Kilpatrick, Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water- in- oil emulsion formation. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 220 (2003) 9-27. <u>https://doi.org/10.1016/S0927-7757(03)00079-7</u>
- B.S. Soulgani, F. Reisi, F. Norouzi, Investigation into mechanisms and kinetics of asphaltene aggregation in toluene/ n-hexane mixtures. Petroleum Science. 17 (2020) 457-466. <u>https://doi.org/10.1007/s12182-019-00383-3</u>
- E. Rogel, Studies on asphaltene aggregation via computational chemistry. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 104(1) (1995) 85–93. <u>https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03234-5</u>
- Xia, K. Kostarelos, The charge alteration of asphaltenes during electro-deposition. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 598 (2020) 124808. <u>https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124808</u>
- 8. M.P. Hoepfner, C.V.B. Favero, N.H. Akbari, H.S. Fogler, The Fractal Aggregation of Asphaltenes. Langmuir. 29 (2013) 8799-8808. <u>https://doi.org/10.1021/la401406k</u>
- C.W. Preckshot, N.G. Dehisle, C.E. Cottrell, D.L. Katz, Asphaltic substances in crude oil. Inst. Min. Metall. Pet. Eng. 151 (1943) 188-205. <u>https://doi.org/10.2118/943188-G</u>
- 10. J.S. Buckley, Microscopic investigation of the onset of asphaltene precipitation. Fuel. 14 (1-2) (1996) 55-74. <u>https://doi.org/10.1080/08843759608947562</u>
- C.W. Angle, Y. Long, H. Hamza, L. Lue, Precipitation of asphaltenes from solventdiluted heavy oil and thermodynamic properties of solvent-diluted heavy oil solutions. Fuel. 85 (2006) 492-506. <u>https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.08.009</u>
- T. Maqbool, A.T. Balgoa, H.S. Fogler, Revisiting asphaltene precipitation from Crude Oils: A case of neglected kinetic effects. Energy & Fuels. 23 (2009) 3681- 3686. <u>https://doi.org/10.1021/ef9002236</u>
- C.B. Henriques, Caracterização prévia de petróleo com vistas à otimização de processos (in Portuguese). Doctorate degree thesis - Campinas State University, Brazil, 2011.

- 14. M.S.E. Garreto, Determinação do início da precipitação dos asfaltenos em petróleos brasileiros e implicações na estabilidade de misturas de petróleos (in Portuguese). Master degree dissertation, Federal University of Maranhão, Brazil, 2006.
- 15. J.A. Duran, Y.A. Casas, L. Xiang, L. Zhang, H. Zeng, H.W. Yarranton, Nature of asphaltene aggregates. Energy & Fuels. 33(5) (2019) 3694–710. <u>https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03057</u>
- 16. J.A. Duran, F.F. Schoeggl, H.W. Yarranton, Kinetics of asphaltene precipitation/ aggregation from diluted crude oil. Fuel. 255 (2019) 1-22. <u>https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115859</u>
- A. Hemmati-Sarapardeh, F. Ameli, M. Ahmadi, B. Dabir. A.H. Mohammadi, L. Esfahanizadeh. Effect of asphaltene structure on its aggregation behavior in toluene normal alkane mixtures. Journal of Molecular Structure. 1220 (2020) 12860. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128605
- J. Delgado-Linares, A. Cardenas, N. Morillo, M. Guevara, J. Bullón. Asphaltene precipitation from Latin American heavy crude oils. Effects of solvent aromaticity and agitation on particle size reduction, Journal of Dispersion Science and Technology. 40 (1) (2019) 74-81. <u>https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1464468</u>
- 19. D.L. Mitchell, J.G. Speight, The solubility of asphaltenes in hydrocarbon solvents. Fuel. 52 (1973) 149–152. <u>https://doi.org/10.1016/0016-2361(73)90040-9</u>
- 20. Andersen, S. I. Effect of precipitation temperature on the composition of n-heptane asphaltenes. Fuel Science and Technology International. 12 (1994) 51-74. <u>https://doi.org/10.1080/08843759408916165</u>
- S.I. Andersen, K.S. Birdi, Influence of temperature and solvent on the precipitation of asphaltene. Fuel Science and Technology International. 8(6) (1990) 593-615. <u>https://doi.org/10.1080/08843759008915946</u>
- 22. E. Hong, P. Watkinson, A study of asphaltene solubility and precipitation. Fuel. 83 (1994) 1881–1887. <u>https://doi.org/10.1016/j.fuel.2003.09.026</u>
- 23. T. Maqbool, P. Srikiratiwong, H.S. Fogler, Effect of Temperature on the Precipitation Kinetics of Asphaltenes. Energy & Fuels. 25 (2011) 694-700. <u>https://doi.org/10.1021/ef101112r</u>
- 24. Z. Yang, S. Chen, H. Peng, M. Li, M Lin, Z. Dong, J.Z. Yuxi. Effect of precipitating environment on asphaltene precipitation: Precipitant, concentration, and temperature. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 497 (2016) 327–335. <u>https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.03.023</u>
- 25. J.N. Israelachvili, Intermolecular and Surface Forces; Elsevier: Oxford, U.K., 2011.
- S. Wang, J. Liu, L. Zhang, J. Masliyah, Z. Xu. Interaction forces between asphaltene surfaces in organic solvents. Langmuir. 26 (2009) 183-190. <u>https://doi.org/10.1021/la9020004</u>
- 27. P. G. De Gennes, Polymers at an Interface; a Simplified View. Advances in Colloids and Interface Science, 27 (1) (1987) 189-209. <u>https://doi.org/10.1016/0001-8686(87)85003-0</u>
- F. J. Nellensteyn, The Constitution of Asphalt. J. Inst. Petrol. Technol., 10 (1924) 311– 325.
- 29. J.P. Pfeiffer, N.R.J. Saal, Asphaltic Bitumen as Colloid System. Journal of Physical Chemistry, 44 (2) (1940) 139-149. <u>https://doi.org/10.1021/j150398a001</u>
- J. P. Dickie, T.F. Yen, Macrostructures of the Asphaltic Fractions by Various Instrumental Methods. Analytical Chemistry, 39 (14) (1967) 1847– 1852. <u>https://doi.org/10.1021/ac50157a057</u>
- O. C. Mullins, H. Sabbah, A. E. Pomerantz, L. Barre, A. B. Andrews, Y. Ruiz-Morales, F. Mostowfi, R. McFarlane, L. Goual, R. Lepkowicz, T. Cooper, J.

Orbulescu, R. M. Leblanc, J. Edwards, R. N. Zare. Advances in Asphaltene Science and the Yen – Mullins Model. Energy & Fuels, 26 (7) 2012 3986–4003. https://doi.org/10.1021/ef300185p

- B. Schuler, G. Meyer, D Peña, O.C. Mullins, L. Gross. Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force Microscopy. Journal of the American Chemical Society, 137 (31) (2015) 9870–9876. <u>https://doi.org/10.1021/jacs.5b04056</u>
- M. Sedghi, L. Goual. Role of Resins on Asphaltene Stability. Energy & Fuels, 24(4) 2010 2275–2280. <u>https://doi.org/10.1021/ef9009235</u>
- 34. J. Liu, Z. Xu, J. Maslivah. Colloidal forces between bitumen surfaces in aqueous solutions measured with atomic force microscope. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 260 (2005) 217-228. <u>https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.03.026</u>
- 35. <u>M. Salou, B. Siffert, A. Jada,</u> Study of the stability of bitumen emulsions by application of DLVO theory. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 142(1) (1998) 9–16. <u>https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00406-3</u>
- P. Pincus. Colloid Stabilization with Grafted Polyelectrolytes. Macromolecules. 24 (1991) 2912-2919. <u>https://doi.org/10.1021/ma00010a043</u>
- 37. I.V. Kopanichuk, K.P. Santo, A.M. Vishnyakov. The effects of multiparticle on the aggregation of asphaltenes. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 636 (2022) 128026. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.128026
- J. Murgich, Rodríguez, Y. Aray. Molecular Recongnition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins. Energy & Fuels. 10 (1) (1996) 68-76. <u>https://doi.org/10.1021/ef950112p</u>
- S. Wang, J. Liu, L. Zhang, Z. Xu, J. Masliyah, Colloidal interactions between asphalthene surfaces in toluene. Energy & Fuels. 23 (2008) 862–869. <u>https://doi.org/10.1021/ef800812k</u>
- 40. Natarajan, J. Xie, S. Wang, Q. Liu, J. Masliyah, H. Zeng, Z. Xu. Understanding molecular interactions of asphaltenes in organic solvents using a surface force apparatus. The Journal of Physical Chemistry C. 115 (2011) 16043-16051. <u>https://doi.org/10.1021/jp2039674</u>
- E. Rogel, Simulation of Interactions in Asphaltene Aggregates. Energy & Fuels. 14 (2000) 566-574. <u>https://doi.org/10.1021/ef990166p</u>
- 42. P. Fotland, K.M. Askyik. Determination of Hamaker constants for asphaltenes in mixture of pentane and benzene. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 324 (2008) 22-27. <u>https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.03.019</u>
- 43. J.W.S. Rocha, M.A. Vicente, B.N. Melo, M.L.S.P. Marques, R.C.L. Guimarães, C.M.S. Sad, E.V.R. Castro, M.F.P. Santos, Investigation of electrical properties with medium and heavy Brazilian crude oils by electrochemical impedance spectroscopy. Fuel 241 (2019) 42–52. <u>https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.017</u>
- 44. A.K. George and R.N.Singh, Electronic polarizability of light oil from optical and dieletric studies. IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 869 (2017) 012016. <u>https://doi.org/10.1088/1742-6596/869/1/012016</u>
- T. Takanohashi, S. Sato, I. Saito, R. Tanaka. Molecular dynamics simulation of the heat-induced relaxation of asphaltene aggregates. Energy & Fuels 17(1) (2003) 135– 9. <u>https://doi.org/10.1021/ef020 1275</u>
- 46. K. Gong, B.D. Marshall, W.G. Chapman. Modeling lower critical solution temperature behavior of associating polymer brushes with classical density functional

theory. The Journal of Chemical Physics, 139, (2013) AIP Publishing LLC: 94904. http://dx.doi.org/10.1063/1.4819957

- W.S. Rasband, ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, 1997-2018. <u>https://imagej.nih.gov/ij/</u>
- 48. A.Zellner, A.Richardson, B.Lidbury, P.Hobson, T.Badrick, An Investigation into Outlier Elimination and Calculation Methods in the Determination of Reference Intervals using Serum Immunoglobulin A as a Model Data Collection (2019). <u>https://doi.org/10.48550/arXiv.1907.09637</u>
- K.J. Leontaritis and G.A. Mansoori, A colloidal model for asphaltene flocculation from petroleum fluids. Iranian Journal of Science and Technology, 16, 2-3, (1992), 249-267
- 50. M.L.L. Paredes, R.A. Reis, A.A. Silva, R.N.G; R.N.G. Santos, G.J. Santos, M.H.A. Ribeiro & P.B. Ximango, Densities, sound velocities, and refractive indexes of (tetralin+n-decane) and thermodynamic modeling by Prigogine–Flory–Patterson model. The Journal of Chemical Thermodynamics, 45(1), (2012), 35–42. https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.09.001
- 51. S. Subramanian, S. Simon & J. Sjöblom, Asphaltene Precipitation Models: A Review, Journal of Dispersion Science and Technology, 37:7, (2016) 1027-1049. <u>https://doi.org/10.1080/01932691.2015.1065418</u>
- J. Murgich and O.P. Strauz, Molecular Mechanics of aggregates of asphaltenes and resins of the athabasca oil. Petroleum Science and Technology, 19:1-2, (2001), 231-243. <u>http://dx.doi.org/10.1081/LFT-100001237</u>
- B.S. Soulgani, F. Reisi & f F. Norouzi, Investigation into mechanisms and kinetics of asphaltene aggregation in toluene/n-hexane mixtures. Petroleum Science, 17, (2020) 457–466. <u>https://doi.org/10.1007/s12182-019-00383-3</u>
- S. Ashoori, A. Abedini, H. Saboorian, K.Q. Nasheghi, R. Abedini, Mechanisms of asphaltene aggregation in toluene and heptane mixtures. Journal of the Japan Petroleum Institute, 52 (5) (2009), 283-287. <u>https://doi.org/10.1627/jpi.52.283</u>

# Effect of temperature on the appearance of flocculated asphaltene in an unperturbed unstable American shale oil: insights from a colloidal modeling

Mischelle P. Santos, Márcio L.L. Paredes, Eduardo R. A. Lima\*

Chemical Engineering Graduate Program, Rio de Janeiro State University, Brazil \*Corresponding author.

E-mail address: lima.eduardo@uerj.br (Eduardo R. A. Lima).

## SUPPLEMENTARY MATERIAL

The light scattering analysis was carried out to obtain the particle size distribution of the studied systems. Figure S.1. shows the particle size distribution provided by dynamic light scattering for each studied case. Results obtained by Zetasizer for Studies 0, 1, 2 and 3 are shown in Figures S1 (a), S1 (b), S1 (c) and S1 (d), respectively.





Study 1 did not show the presence of asphaltene flocs when observed at the optical microscope, but when analyzing the result presented by Zetasizer (Figure S.1. (b)), it is possible to observe peaks, since this technique reports relative intensity, making no distinction between precipitated asphaltenes and other particles.

When comparing the microscopy results for each study, presented in the histogram of Figure 2 with the results obtained by the DLS (Figure S.1.), there is an incompatibility between the results of the most frequent class of particles for the equivalent diameter in microscopy and

the size distribution reported by DLS. This discrepancy between the results of the two techniques can be attributed to the fact that dynamic light scattering technique does not distinguish whether the light is scattered due to the presence of asphaltenes or other components in the sample and because the results are reported by this technique a relative, i.e., no quantification of particles is reported. This fact may be a problem since the use of DLS alone would not clearly indicate the temperature effect observed by microscopy. As an advantage of DLS technique, it is possible to highlight the speed of the analysis. The optical microscopy technique, on the other hand, presents as a disadvantage the time and work required to perform the statistical analysis. As advantages of microscopy, it is important to highlight the possibility of identification of asphaltene flocs by a previously trained analyst, distinguishing them from other particles, and the possibility of quantifying the number of particles of different sizes.

The particles observed in the optical microscope were treated by ImageJ Software<sup>1</sup>, and the results are shown in the histogram of Figure S.2., which presents the equivalent diameter leading to the same particle area, Figure S.3., which presents the smallest particle size, and Figure S.4., which presents the largest particle size. Error bars were calculated with a confidence level of 95%. Study 1 did not show the presence of asphaltene flocs when observed by microscopy, and therefore was not shown in Figures S.2., S.3. and S.4.



**Figure.S.2.** Histogram of Equivalent Diameter obtained for studies 0, 2 and 3. Study 1 was not shown in the histogram, as it did not present particles characteristic of asphaltenes. Excerpt of the first classes included for better visualization of the modes. Confidence intervals were plotted for 95% confidence level.

When analysing the three histograms presented in Figures S.2., S.3. and S.4., it is possible to conclude the same results presented for the equivalent diameter with a smaller number of classes (Figure 2). In study 2, it is possible to observe the appearance of very small particles, indicating agglomeration and asphaltene destabilization, in comparison with study 1. When comparing studies 2 and 3, with the uncertainties used, that is, a confidence level of 95%, it is not possible to differentiate these two studies, the difference being evident only in the last class of the histogram, class "higher". These results point out to an irreversible process, at least during the evaluated hours.



**Figure.S.3.** Histogram of smallest particle size obtained for studies 0, 2 and 3. Study 1 was not shown in the histogram, as it did not present particles characteristic of asphaltenes. Excerpt of the first classes included for better visualization of the modes. Confidence intervals were plotted for 95% confidence level.



**Figure.S.4**. Histogram of largest particle size obtained for studies 0, 2 and 3. Study 1 was not shown in the histogram, as it did not present particles characteristic of asphaltenes. Excerpt of the first classes included for better visualization of the modes. Confidence intervals were plotted for 95% confidence level.

When analyzing the average in each class in Figure 2, it is not possible to say that the occurrences between studies 2 and 3 in each class are necessarily different, but the accumulated occurrence allows us to perceive that they are quite different, as shown in the first class presented in Figure S.5. In this way, the volume of the larger particles was evaluated as a function of the equivalent diameter Figure S.5. When analyzing this figure, it is possible to observe a difference between studies 2 and 3 in practically all classes, a result that confirms

what was observed in the Histogram presented in Figure 2, that is, the difference observed between studies 2 and 3 is concentrated in the higher class of the histogram shown in Figure 2. Error bars were calculated with a confidence level of 95%.



**Figure.S.5.** Graph of Volume of particles considering spherical particles versus equivalent diameter of particles obtained for studies 0, 2, and 3. Study 1 was not shown in the graph, as it did not present particles characteristic of asphaltenes.

A study was carried out to verify the dependence of the refractive index of the medium (n3) and the dielectric constant  $(\epsilon 3)$  as a function of temperature in the attractive term of the interaction force, with the objective of qualitatively evaluating the effect for the studied systems.

The Equation 5 was implemented in Scilab as a function of the dielectric constant of the medium as a function of temperature. New tests were performed after the implementation of these medium parameters as a function of temperature, the results are shown in Figure S.6.





**Figure S.6.** Total force as a function of surface-to-surface particle separation distance as a function of system temperature with refractive index and dielectric constant of the attractive term as a function of temperature.

Legend: (a) Shale oil; (b) Subfraction A1/A2; (c) Subfraction A3.

Analyzing Figure S.6, it is possible to observe that varying only the parameters of the attractive term as a function of temperature was not enough to qualitatively describe the effect observed experimentally.

## REFERENCES

1. W.S. Rasband, ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, 1997-2018. <u>https://imagej.nih.gov/ij/</u>

**Apêndice D-** Histograma do maior e menor tamanho das partículas e análise estatística do volume das partículas

As partículas observadas no microscópio óptico foram tratadas pelo *Software* ImageJ, e os resultados são mostrados no histograma da Figura 42, que apresenta o menor tamanho de partícula, e da Figura 43, que apresenta o maior tamanho de partícula. As barras de erro foram calculadas com um nível de confiança de 95%. O estudo 1 não mostrou a presença de flocos de asfaltenos quando observados por microscopia e, portanto, não foi apresentado nas Figuras 42 e 43.

Figura 42– Histograma de menor tamanho de partícula obtido para os estudos 0, 2 e 3.

O estudo 1 não foi apresentado no histograma, pois não apresentou partículas características de asfaltenos. As primeiras classes foram incluídas para melhor visualização dos resultados. Os intervalos de confiança foram plotados para um nível de confiança de 95%.



Fonte: O autor, 2023.

Ao analisar os dois histogramas apresentados nas Figuras 42 e 43, é possível concluir os mesmos resultados apresentados para o diâmetro equivalente (Figura 28). No estudo 2, é possível observar o aparecimento de partículas muito pequenas, indicando aglomeração e desestabilização de asfaltenos, em comparação com o estudo 1. Ao comparar os estudos 2 e 3, com as incertezas utilizadas, ou seja, um nível de confiança de 95%, não é possível diferenciar esses dois estudos, sendo a diferença evidente apenas na última classe do histograma, classe

"superior". Esses resultados apontam para um processo irreversível, pelo menos durante o tempo analisado.

Figura 43– Histograma de maior tamanho de partícula obtido para os estudos 0, 2 e 3. O estudo 1 não foi mostrado no histograma, pois não apresentou partículas características de asfaltenos. As primeiras classes foram incluídas para melhor visualização dos resultados. Os intervalos de confiança foram plotados para um nível de confiança de 95%.



Fonte: O autor, 2023.

Ao analisar a média em cada classe na Figura 28, não é possível dizer que as ocorrências entre os estudos 2 e 3 em cada classe sejam necessariamente diferentes, mas a ocorrência acumulada permite perceber que são bastante diferentes, como mostra a primeira classe apresentada na Figura 43. Desta forma, o volume das partículas maiores foi avaliado em função do diâmetro equivalente Figura 44. Ao analisar esta figura, é possível observar uma diferença entre os estudos 2 e 3 em praticamente todas as classes, resultado que confirma o que foi observado no Histograma apresentado na Figura 28, ou seja, a diferença observada entre os estudos 2 e 3 está concentrada na classe "*higher*" do histograma mostrado na Figura 28. As barras de erro foram calculadas com um nível de confiança de 95%.

Figura 44– Gráfico do Volume de partículas considerando partículas esféricas em função do diâmetro equivalente das partículas obtido para os estudos 0, 2 e 3. O estudo 1 não foi apresentado no gráfico, pois não apresentou partículas características de asfaltenos. Os intervalos de confiança foram plotados para um nível de confiança de 95%.



Fonte: O autor, 2023.