

## ARQUITETURA DE REDES NEURAIS A PARTIR DE DADOS DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PARA ESTIMATIVA DA PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS EM PETRÓLEOS BRASILEIROS

**MARINA PREARO SIMPLICIO DA SILVA<sup>1</sup>; VALMIR FRANCISCO RISSO<sup>2</sup>;**  
**ANTÔNIO CARLOS DA SILVA RAMOS<sup>3</sup>**

*Universidade Federal de Pelotas – <sup>1</sup>[marinapss30@gmail.com](mailto:marinapss30@gmail.com), <sup>2</sup>[vfrisso@gmail.com](mailto:vfrisso@gmail.com),*  
*<sup>3</sup>[akarloss@yahoo.com.br](mailto:akarloss@yahoo.com.br)*

### 1. INTRODUÇÃO

Asfaltenos são frações pesadas de petróleos que durante a produção podem vir a precipitar formando depósitos entre outros problemas. A deposição, por exemplo, vem a entupir os dutos de escoamento, e dependendo de sua extensão resulta em prejuízos diretos na produção e gastos significativos com medidas para contornar o problema (PARK E MANSOORI, 1988).

Outro aspecto relacionado com a precipitação dos asfaltenos é a compatibilidade de petróleos, a qual pode ser entendida como a mistura de dois ou mais petróleos não resultar na precipitação de asfaltenos, caso contrário a mistura é conhecida como incompatível (WIEHE E KENNEDY, 2000).

No Brasil verificam-se poucas refinarias e um grande número de petróleos de diferentes características, e, portanto, a mistura de petróleos constitui uma estratégia para viabilizar o refino.

RAMOS *et al.* (2013) desenvolveram um modelo (COMPPET) para predição da compatibilidade de petróleos, no entanto, para implementação do modelo são necessários parâmetros de entrada que são calculados a partir da determinação experimental do início de precipitação dos asfaltenos.

O início de precipitação dos asfaltenos (IP) representa a menor quantidade de um floculante, geralmente n-heptano, necessária para provocar o aparecimento de partículas de asfaltenos. A técnica mais largamente aplicada para determinação do IP é a microscopia ótica que constitui uma medida bastante robusta, pois permite a identificação da natureza do precipitado. Contudo, erros maiores podem ser obtidos quando se trabalha com petróleos de baixos teores de asfaltenos e/ou com partículas em suspensão (RAMOS, 2001).

O parâmetro IP é de fundamental importância no cálculo do parâmetro de solubilidade dos petróleos e constitui um dos parâmetros de entrada no modelo COMPPET.

Diversos trabalhos têm relatado o desenvolvimento de correlações para estimar propriedades físico-químicas a partir de informações compostionais. Por exemplo, CÔCCO *et al.* (2005) avaliaram diferentes propriedades de gasolinhas brasileiras através de dados de composição obtidos de um espectro de cromatografia gasosa. As informações foram tratadas através de redes neurais e resultaram em arquiteturas de rede que possibilitaram boas correlações. Particularmente, nesse trabalho se considerou propriedades relacionadas ao controle de qualidade de combustíveis e, a proposta seria de substituir várias análises de procedimentos obsoletos, onerosos e que conduziriam a um tempo grande, por uma única análise espectroscópica e que permitisse indiretamente a obtenção rápida, confiável e com um baixo custo de todas as propriedades.

Nesse trabalho, serão avaliadas técnicas espectroscópicas para expressar a composição de diferentes tipos de petróleos brasileiros e estratégias numéricas

objetivando correlacionar as informações dos espectros com duas propriedades relacionadas com a compatibilidade de petróleos, o IP e o parâmetro de solubilidade dos petróleos.

Caso possível estabelecer correlações confiáveis, a metodologia pode ser estendida para determinação das variáveis em condições de poço e, dessa forma, contribuir com as medidas operacionais que permitam uma melhor garantia de escoamento dos petróleos brasileiros.

## 2. METODOLOGIA

Foram utilizadas amostras de petróleos oriundas de campos brasileiros e designadas nesse trabalho como petróleos A, B e C...etc.

Heptano P.A. com pureza acima de 99% foi utilizado como floculante para precipitação dos asfaltenos.

O início de precipitação dos asfaltenos (IP) foi determinado experimentalmente pela adição de n-heptano aos petróleos ou nas misturas de petróleos com solventes e monitoramento do aparecimento das partículas através de microscopia ótica. A cada adição de um volume de heptano em uma massa específica do petróleo, o sistema foi agitado durante 10 min, após o qual foi preparada uma lâmina para visualização no microscópio ótico. O IP foi relatado como a quantidade mínima de n-heptano para o aparecimento das partículas de asfaltenos (mL de heptano/g de óleo). Os asfaltenos foram identificados pelo seu aspecto fractal característico e pela ausência do fenômeno de birrefringência quando submetidos a uma lente polarizadora. A precipitação dos asfaltenos foi determinada em temperatura ambiente (20 °C).

Os espectros dos petróleos na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro de infravermelho modelo 3100 FT-IR (Excalibur Series) da Varian, empregando um filme vazado de KBr, na temperatura ambiente de 20°C e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 encontram-se os valores do início de precipitação dos asfaltenos (IP) para alguns petróleos puros determinados através da microscopia ótica. Esses resultados representam a média de três experimentos independentes e obtidos em temperatura ambiente (T=28°C).

Esses valores são considerados baixos e refletem a menor estabilidade desses petróleos. Na Figura 1 verifica-se uma imagem obtida no microscópio ótico das partículas dos asfaltenos que foram precipitadas no petróleo A com um excesso de n-heptano e, na qual, observa-se o aspecto fractal característico dos asfaltenos.

Tabela 1 – Início de Precipitação dos Asfaltenos com n-heptano (mL/g).

Petróleo	IP Heptano (mL/g)
A	1,0
B	2,0
C	1,4
D	0,4



Figura 1 – Imagem de partículas de asfaltenos precipitadas com heptano em diluição acima do IP do petróleo A.

A partir dos petróleos puros (Tabela 1) foi avaliado um critério de misturas com o objetivo de obter novos petróleos (Tabela 2). Na Tabela 2, por exemplo, encontram-se representados os petróleos A1, A2...A5, produzidos pela mistura do petróleo A com diferentes solventes.

Tabela 2 – Petróleos produzidos pelas misturas com solventes (% p/p)

Petróleos	Solventes
A1	5 % Tolueno
A2	20 % Xileno
A3	15% Tolueno + 15% Acetato de etila
A4	15% Xileno + 15% Clorofórmio + 15% Tetrahidrofurano
A5	10% Octano + 15% Tolueno + 15% Tetrahidrofurano

O fato pelo qual os solventes contidos na Tabela 2 não foram incluídos na parte experimental desse trabalho é que essas misturas embora planejadas não foram ainda executadas de acordo com o cronograma do projeto. No entanto, devem constar como resultados, pois, a seleção dos solventes envolveram critérios para que fosse realizada adequadamente em consonância com os objetivos do presente trabalho.

O critério para escolha dos solventes baseou-se no parâmetro de Hansen e da disponibilidade dos mesmos em laboratório. Estes foram escolhidos dentro da faixa de parâmetro de solubilidade total (parâmetro de solubilidade de Hildebrand) entre o heptano, reconhecidamente um floculante de asfaltenos (não-solvente) de parâmetro  $15,3 \text{ MPa}^{1/2}$  e o tolueno, um bom solvente de asfaltenos, de parâmetro de Hildebrand de  $18,16 \text{ MPa}^{1/2}$ . Além disso, observou-se o parâmetro de Hansen no qual permite avaliar diferentes contribuições dos solventes, incluindo as interações de hidrogênio, polares e de dispersão. E assim, produzir um meio solvente mais representativo em termos de composição química, diferindo da contribuição predominantemente relacionada aos hidrocarbonetos (dispersão). É importante para modelagem numérica um número de dados significativo e, sobretudo, abrangente frente aos vários comportamentos possíveis dos petróleos.

Por exemplo, na mistura de um petróleo somente com tolueno (petróleo A1, Tabela 2) o parâmetro total fornece um indicativo de solubilidade mútua, contudo, verifica-se somente forças dispersivas, ao passo, que na mistura que inclui o

clorofórmio (petróleo A4, Tabela 2) e de mesmo parâmetro total, contribui com forças polar e de hidrogênio além da dispersão.

Um espectro de infravermelho do petróleo A é mostrado na Figura 2 no qual se observam as bandas características de absorbância em função do comprimento de onda.

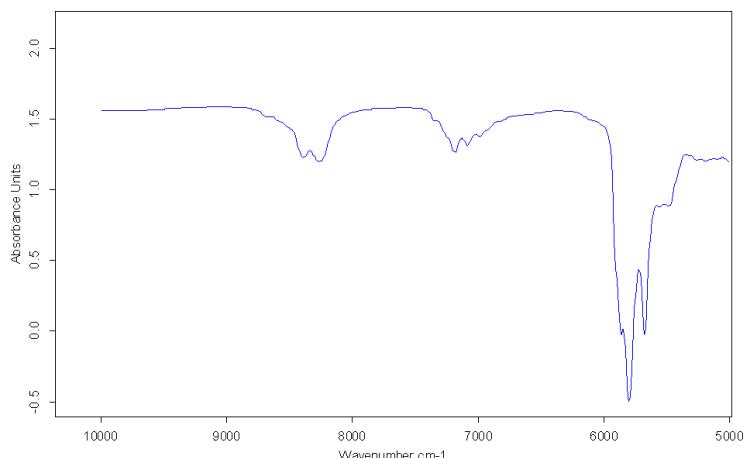


Figura 2 - Espectro de infravermelho do petróleo A.

As informações compostionais dos petróleos foram extraídas dos espectros de diferentes formas. Testes iniciais indicaram boa correlação, contudo, com a limitação devido ao número ainda reduzido de dados (resultado parcial).

#### 4. Conclusão

O início de precipitação dos asfaltenos e os espectros de infravermelho foram levantados para alguns petróleos e foi possível treinar e avaliar as primeiras arquiteturas de rede. Os resultados fornecem um indicativo da correspondência entre os valores compostionais, obtidos no espectro, com as variáveis de interesse (IP e parâmetro de solubilidade dos petróleos). Contudo são resultados parciais, caracterizando três meses de projeto e verifica-se a necessidade de mais dados para subsidiar uma melhor discussão e a predição das propriedades de interesse.

#### 5. Bibliografia

- Cocco, L.C., Yamamoto, C.I., Von Meien, O.F. Study of correlations for physicochemical properties of Brazilian gasoline, Chemometrics and intelligent laboratory systems, 76, 55-63, 2005.
- Park, S.J., Mansoori, G.A. Aggregation and deposition of heavy organic in petroleum crudes, Energy Source, 10, 109-125, 1988.
- Ramos, A.C.S. Asfaltenos em petróleos brasileiros: agregação em solventes aromáticos, desenvolvimento de aditivos e estabilização de emulsões, Campinas, São Paulo, 2001. Tese de doutorado.
- Ramos, A.C.S., Rolemberg, M.P., Moura, L.G.M., Zilio, E.L., Santos, M.F.P., Gonzalez, G., Determination of solubility parameters of oils and prediction of oil compatibility, Journal Of Petroleum Science and Engineering, v.102, 36-40, 2013.
- Wiehe, I.A., Kennedy, R.J. The Oil Compatibility Model and Crude Oil Incompatibility, Energy & Fuels, 14, 56-59, 2000.