

REVERSIBILIDADE DOS ASFALTENOS: UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

CATHERINE GAYER OLLERMANN¹; ANTÔNIO CARLOS DA SILVA RAMOS²

¹*Universidade Federal de Pelotas – catherine.gayer@inf.ufpel.edu.br*

²*Universidade Federal de Pelotas – akarloss@yahoo.com.br*

1. INTRODUÇÃO

A deposição orgânica na produção de petróleo vem a ser um problema e um dos grandes desafios enfrentados pela indústria petrolífera. Frequentemente, frações pesadas de petróleos formam fases sólidas e, a depender da extensão do fenômeno, implica em diversos problemas operacionais. Tipicamente, asfaltenos, resinas e parafinas são as frações pesadas de petróleos com maior potencial na formação de depósitos.

Na indústria de petróleo a precipitação e a deposição de asfaltenos pode provocar o entupimento de poços e tubulações, alteração da molhabilidade de sólidos, aumento da estabilidade de emulsões, contaminação da água produzida e até contribuir para a precipitação de parafinas, causando diminuição na produção, além de problemas operacionais e aumento significativo nos custos de produção (SANTOS, 2017).

Os asfaltenos são compostos moleculares insolúveis em n-alcanos e solúveis em aromáticos. Estes são constituídos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Por apresentar um maior grau de polaridade em relação às outras frações do petróleo, os asfaltenos desempenham um papel importante na estrutura física dos petróleos.

Ainda não se tem um conhecimento sustentável da estrutura dos petróleos e atualmente duas propostas resumem diversas investigações científicas, a estrutura coloidal e a concepção termodinâmica.

Diversos trabalhos têm proposto que os asfaltenos se encontram no petróleo como partículas estabilizadas por outras frações, como moléculas de resinas. Nesse modelo, a deposição dos asfaltenos ocorre devido mudanças nas condições que provocam a saída das moléculas de resinas da superfície dos asfaltenos permitindo sua floculação. Outra proposta é a de que os asfaltenos se encontram em solução, e sua precipitação resulta de alterações PVT durante a produção atingindo o limite de saturação.

Ainda que maior parte dos desenvolvimentos experimentais aponte para uma estrutura coloidal, a concepção termodinâmica é a mais amplamente utilizada para os desenvolvimentos teóricos que buscam estimar a precipitação dos asfaltenos em função de temperatura, pressão e composição.

Uma das premissas básicas para o desenvolvimento de equações termodinâmicas é a reversibilidade do fenômeno de precipitação dos asfaltenos. Até o momento não se tem um consenso em relação a reversibilidade da precipitação dos asfaltenos, sendo essa uma informação crucial para validade dos modelos produzidos.

Alguns trabalhos têm investigado a reversibilidade sobre o início de precipitação dos asfaltenos (IP), que é frequentemente determinado como a quantidade mínima de um floculante, geralmente heptano, necessária para formar partículas em suspensão em petróleos ou fluidos de petróleos. Nesse caso, a precipitação é induzida pela mudança de composição dos petróleos. Na prática, em condições de campo e durante as operações de produção de petróleos

verifica-se que a ocorrência das partículas é provocada pela mudança de temperatura, pressão ou composição dos petróleos (RAMOS, 2001).

Trabalhos têm relatado que o fenômeno de precipitação em condições de campo é irreversível, o que implica na impossibilidade da adoção de estratégias a fim de reverter o fenômeno. Outras referências, contudo, têm avaliado a reversibilidade no início de precipitação dos asfaltenos (IP) e mostrado a reversibilidade total ou parcial da precipitação, ocorrendo, entretanto, uma histerese.

A histerese pode indicar um conjunto de informações diferentes a ser modelados refletindo diretamente na resposta dos modelos.

O IP vem a ser o principal parâmetro associado a essas frações aplicadas em desenvolvimentos práticos e/ou teóricos que objetivam auxiliar nas medidas preventivas ao problema de deposição dos asfaltenos.

Verifica-se assim que ainda não se tem um conhecimento sustentável sobre a reversibilidade da precipitação dos asfaltenos para as diversas condições avaliadas. Nesse sentido, o presente estudo objetiva uma revisão bibliográfica através um levantamento de informações sobre a reversibilidade de agregação dos asfaltenos para um a melhor descrição e compreensão do fenômeno.

2. METODOLOGIA

Esse trabalho foi elaborado a partir de uma revisão da literatura que trata de uma síntese das informações disponíveis em dado momento, sobre um determinado assunto, por meio de método científico. A revisão tem como princípios gerais, a exaustão na busca dos estudos analisados, particularmente a cerca da reversibilidade da precipitação e agregação dos asfaltenos em diferentes condições, seja nos petróleos ou em sistemas modelo.

Com o objetivo de apresentar de forma clara e consistente o fenômeno de reversibilidade de agregação dos asfaltenos, foi primeiramente, definido alguns passos para a elaboração da pesquisa que são: planejamento, execução que foram seguidos alguns critérios de seleção e resultados. Os *strings* de busca para a pesquisa foram: “reversibilidade da agregação dos asfaltenos”, “desagregação dos asfaltenos” e “reversibilidade dos asfaltenos”. Além disso, as bases de dados utilizadas no presente estudo foram: Google Academic, OnePetro, Periódicos CAPES, com critério de seleção de um período entre 1997 a 2017. Foram analisados 18 trabalhos, incluindo artigos e teses, entretanto, apenas 7 foram selecionados, cumprindo os critérios de seleção adotados. Nos tópicos a seguir, é mostrado a análise crítica pelos autores e a conclusão parcial.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em SANCHEZ; MANSOORI (1997) os autores sugerem que a floculação do asfalteno é irreversível. Porém, os estudos mencionados não consideraram nenhum teste de fluxo dinâmico. Tratando da mesma questão da reversibilidade, ASKE *et al.* (2002) constatou que a agregação dos asfaltenos no petróleo bruto é mais ou menos completamente reversível com a repressurização, indicando apenas uma redissolução parcial nos sistemas modelo. A cinética da redissolução é bastante lenta. Foi necessário um tempo de 72 h para se equilibrar à pressão original de 300 bar para redissolver os agregados de asfalteno formados no petróleo bruto por despressurização da amostra. Embora esses trabalhos apontem para resultados contraditórios, as condições avaliadas podem indicar estágios de agregação diferentes no processo de precipitação dos asfaltenos.

Em CARAUTA *et al.* (2005) para melhor compreender o papel dos solventes no fracionamento de asfaltenos extraídos de resíduos de vácuo e avaliar sua tendência a se dissociar sob diferentes condições, foi modelado o efeito de tolueno, n-butano, isobutano e n-heptano em um agregado formado por duas moléculas de asfalteno que apresentaria uma tendência a se associar. Simulações de dinâmica molecular foram realizadas em um dímero de asfalteno após minimizar a conformação de cada molécula e verificação da posição mais estável para o encaixe. Assim, os autores descobriram até que ponto esses solventes são capazes de separar o agregado em diferentes temperaturas após um determinado período de tempo inferiram que o tolueno é o mais eficaz. De fato, o tolueno vem sendo o solvente mais aplicado nos estudos com asfaltenos em sistemas modelo e alguns trabalhos experimentais têm indicado a reversibilidade da precipitação de asfaltenos nesses sistemas.

Também no mesmo ano, o trabalho SHEDID; ABBAS (2005) investigou a reversibilidade dos asfaltenos sob condições dinâmicas de fluxo através do meio poroso real, e como resultados de seus experimentos chegou a conclusão de que a deposição de asfalteno é um processo contínuo causando danos à permeabilidade e também é parcialmente reversível.

Perante estudos, ABEDINI *et al.* (2011), observou que a precipitação de asfaltenos é um processo parcialmente reversível para óleos estudados sob variação de temperatura com histereses, porém, a precipitação de asfaltenos como uma função da composição e pressão é reversível com um mínimo de histerese. Em BEHBAHANI *et al.* (2011), os autores verificaram que em altas pressões os asfaltenos são solúveis em óleo. No entanto, durante depleção da pressão, o óleo se expande, reduzindo seu parâmetro de solubilidade tornando-se um solvente pobre para o asfalteno. Puderam concluir também que pós despressurização adicional, o sistema atinge seu ponto de bolha, onde os componentes leves que mantêm os asfaltenos precipitados escapem da fase líquida. Quando isso ocorre, o parâmetro de solubilidade do óleo aumenta até que o óleo se torne um solvente de asfalteno melhor e o estabiliza novamente.

Na revisão literária (GHARBI; BENYOUNES; KHODJA, 2017), os autores citam um experimento ocorrido durante um teste de esgotamento natural à temperatura reservatório, o qual demonstraram que durante a redução da pressão acima do parâmetro de ponto de bolha, a densidade e a solubilidade de redução de óleo bruto torna os asfaltenos menos estáveis resultando na sua precipitação presumindo-se assim, que a redução de pressão abaixo do ponto de bolha liberta o gás dissolvido a partir do petróleo bruto e aumenta a densidade e o parâmetro de solubilidade. Além disso, os autores também mencionam uma investigação sobre o impacto da temperatura na precipitação dos asfaltenos para o petróleo bruto iraniano e os resultados deste estudo mostram que a precipitação dos asfaltenos diminui à medida que a temperatura aumenta inferindo que este fenômeno pode ocorrer devido à variação em volume molar dos componentes do óleo levando a uma mudança na solubilidade em óleo.

4. CONCLUSÕES

Através do levantamento parcial verifica-se a falta de consenso com relação a reversibilidade da precipitação dos asfaltenos. Trabalhos envolvendo condições e técnicas diferentes têm relatado resultados distintos. A natureza complexa e a diversidade de petróeos é outro fator que dificulta a correlação do comportamento dos asfaltenos. Entre os fatores levantados na avaliação da reversibilidade verificam-se o efeito da temperatura, pressão, mudança de

composição, tipo de petróleo, sistema modelo, estado de agregação e ocorrência de outras fases sólidas. Não foram encontrados, até o momento, trabalhos que relacionem a reversibilidade com o comportamento interfacial dos asfaltenos. As informações levantadas serão analisadas buscando relacionar condições semelhantes e a interpretação baseando-se nos modelos físicos dos petróleos. Dessa forma, se espera contribuir com um conhecimento mais sustentável acerca do fenômeno de reversibilidade da precipitação dos asfaltenos e as condições em que o fenômeno pode ser revertido ou não. Ressalta-se ainda que, de acordo com o cronograma do trabalho esse se encontra recém iniciado e na etapa de levantamento de dados.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABEDINI, A. *et al.* Mechanism of the reversibility of asphaltene precipitation in crude oil. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. v. 78, p. 316-320, 2011.
- ASKE, N. *et al.*; Asphaltene Aggregation from Crude Oils and Model Systems Studied by High-Pressure NIR Spectroscopy. **Energy & Fuels**. Norway, v.16, p.1287-1295, 2002.
- BEHBAHANI, T. *et al.*; Experimental investigation and thermodynamic modeling of asphaltene precipitation. **Scientia Iranica**. Tehran, v.18, n.6, p.1384-1390, 2011.
- CARAUTA, A. *et al.* Modeling Solvent Effects on Asphaltene Dimers. **Energy & Fuels**. Rio de Janeiro, n. 4, v.19, p.1245-1251, 2005.
- GHARBI, K.; BENYOUNES, K. KHODJA, M. Removal and prevention of asphaltene deposition during oil production – A literature review. **Elsevier**. Boumerdes, v. 158, p.351-360, 2017.
- RAMOS, A.C.S. **Asfaltenos em Petróleos Brasileiros: Agregação Em Solventes Aromáticos, Desenvolvimento De Aditivos E Estabilização De Emulsões**. 2001. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Área de concentração Engenharia De Processos, Universidade Estadual de Campinas.
- SANCHEZ, J.; MANSOORI, G. In Situ Remediation of Heavy Organic Deposits Using Aromatic Solvents. **Society of Petroleum Engineers**. doi:10.2118/38966-MS, 1997.
- SANTOS, D. **Estudo Da Precipitação De Asfaltenos Através De Espectroscopia De Infravermelho Próximo e Médio**. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia De Processos, Universidade Tiradentes.
- SHEDID, S; ABBAS, E. An Experimental Approach of the Reversibility of Asphaltene Deposition Under Dynamic Flow Conditions. In: **SPE MIDDLE EAST OIL & GAS SHOW**, 14. Bahrain, 2005, Anais. SPE International, 2005; n. 92159, p.12-15.