

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Ariana Komura de Castro

**PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DE HILDEBRAND DOS PETRÓLEOS E DA
MISTURA PETRÓLEO-HEPTANO NO LIMAR DA PRECIPITAÇÃO DOS
ASFALTENOS EMPREGANDO MICROSCOPIA ÓTICA E ESPECTROSCOPIA DE
INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)**

São Luís

2009

ARIANA KOMURA DE CASTRO

**PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DE HILDEBRAND DOS PETRÓLEOS E DA
MISTURA PETRÓLEO-HEPTANO NO LIMAR DA PRECIPITAÇÃO DOS
ASFALTENOS EMPREGANDO MICROSCOPIA ÓTICA E ESPECTROSCOPIA DE
INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão para obtenção do título de mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos da Silva Ramos

São Luís

2009

Castro, Ariana Komura de.

Parâmetros de Solubilidade de Hildebrand dos Petróleos e da Mistura Petróleo e da Mistura Petróleo-Heptano no Limiar da Precipitação dos Asfaltenos Empregando Microscopia Ótica e Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR)/ Ariana Komura de Castro. São Luís, 2009
106 f.

Impresso por computador (Fotocópia).

Orientador: Antonio Carlos da Silva Ramos. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Química, 2003.

1. Solubilidade 2. Parâmetro de solubilidade de Hildebrand 3. Parâmetro de floculação 4. Precipitação – Início 5. Microscopia ótica 6. Espectroscopia de infravermelho próximo I. Título

CDU 544.351.3

ARIANA KOMURA DE CASTRO

**PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DE HILDEBRAND DOS PETRÓLEOS E DA
MISTURA PETRÓLEO-HEPTANO NO LIMAR DA PRECIPITAÇÃO DOS
ASFALTENOS EMPREGANDO MICROSCOPIA ÓPTICA E ESPECTROSCOPIA
DE INFRAVERMELHO-PRÓXIMO (NIR)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Química.

Aprovada em ____ / ____ / ____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antonio Carlos da Silva Ramos
Orientador – DETQUI-UFMA

Prof. Dr. Marlus Pinheiro Rolemberg
Co-orientador - DETQUI – UFMA

Prof. Dr. Ricardo Cunha Michel
IMA - UFRJ

Prof. Dr. Roberto Batista de Lima
DEQUI-UFMA

*Dedico este estudo a todos aqueles
que fazem de sua vida uma luta
diária pela melhoria
deste mundo*

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos...

*...à Deus, por me ajudar a ser perseverante;
...à minha filha Yasmim, por me proporcionar a felicidade;
...à minha família, pela confiança e apoio;
...aos meus amigos, pela credibilidade e incentivo às minhas conquistas;
...aos professores do laboratório de petróleo, pelas sugestões durante o período de
pesquisa;
...ao Prof. Dr. Antônio Carlos, por aceitar a orientação deste estudo e conduzir seu
desenvolvimento, com muita sabedoria e paciência.*

*“Livros não mudam o mundo, quem muda o mundo são
as pessoas. Os livros só mudam as pessoas”.*

(Mário Quintana)

RESUMO

O parâmetro de solubilidade de Hildebrand é utilizado para expressar a compatibilidade de petróleos em misturas, partindo-se do princípio que, independentemente da composição do sistema, os asfaltenos precipitam sempre em um determinado parâmetro de solubilidade, conhecido como parâmetro de floculação, cujo valor estimado é $16,35 \text{ (MPa)}^{1/2}$. Neste trabalho, tentou-se determinar experimentalmente o parâmetro de floculação e os parâmetros de solubilidade de alguns petróleos, através dos dados de início de precipitação dos asfaltenos pela adição de n-alcanos. As determinações experimentais de início de precipitação foram realizadas por microscopia ótica e espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR), a fim de que fosse avaliada também a correlação entre as medidas. Os resultados de início de precipitação indicaram uma correlação razoável entre as técnicas, mas os dados obtidos pelo NIR foram geralmente maiores. Em relação ao parâmetro de floculação, os dados experimentais quando ajustados a um comportamento linear de primeira ordem proporcionou valores inconsistentes comparados com o da literatura, o que coloca em dúvida a hipótese básica do modelo de compatibilidade. Entretanto, foi possível a determinação dos parâmetros de solubilidade para vários petróleos e foi observado que os dados são utilizados com sucesso na predição da compatibilidade em misturas, porém, verificou-se a necessidade do aperfeiçoamento da metodologia experimental para a determinação do início de precipitação através da espectroscopia de infravermelho próximo e indícios apontam que o fenômeno da precipitação dos asfaltenos possa não ser apenas molecular.

Palavras-chave: parâmetro de solubilidade de Hildebrand, parâmetro de floculação, início de precipitação, microscopia ótica, espectroscopia de infravermelho próximo.

ABSTRACT

The Hildebrand solubility parameter is used to express the compatibility of petroleum in mixtures, starting from the principle that, independently from the system composition, the asphaltenes always precipitate in a certain solubility parameter, known as the flocculation parameter, which estimated value is $16,35 \text{ (MPa)}^{1/2}$. In this paper, it was tried to experimentally determine the flocculation parameter and the solubility parameters of some petroleum, through data of onset of precipitation of asphaltenes by adding n-alkenes. The experimental determinations of onset of precipitation were performed by optical microscopy and Near-Infrared spectroscopy (NIR), in order to be also evaluated the correlation between measures. The outcomes of onset of precipitation showed a reasonable correlation among techniques, but the data obtained by NIR were generally larger. Towards the flocculation parameter, the experimental data when adjusted to a linear behavior of first order ended up on inconsistent values compared with the ones in literature, what raised doubts about the basic hypothesis of compatibility model. However, it was possible the determination of solubility parameters for several petroleum and it was noticed that the data are used successfully in prediction of compatibility in mixtures, therefore, it was verified the need of the improvement of experimental methodology to the determination of onset of precipitation through Near-Infrared spectroscopy and clues indicate that the phenomena of asphaltenes precipitation may not be only molecular.

Keywords: Hildebrand solubility parameter, flocculation parameter, onset of precipitation, optical microscopy, near-infrared spectroscopy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

	p.
Figura 1. Estrutura molecular do asfalto	24
Figura 2. Estrutura molecular da resina	25
Figura 3. Modelo Físico do Petróleo	28
Figura 4. Faixa dos Parâmetros de Solubilidade para solventes e não-solventes em 0,1g de petróleo/25ml do líquido	35
Figura 5. Densidade Ótica nos comprimentos de onda de 1200 a 2200 nm na adição de diferentes quantidades de n-heptano para a mistura de 40 mL de um petróleo contendo asfaltos e tolueno na concentração de 10 g/L	43
Figura 6. Etapas do procedimento 1 para identificação do início de precipitação de asfaltos em petróleos pela técnica de microscopia ótica a $25^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$	52
Figura 7. Etapas do procedimento 2 para identificação do início de precipitação de asfaltos em petróleos pela técnica de microscopia ótica a $25^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$	53
Figura 8. Etapas do procedimento 3 para identificação do início de precipitação de asfaltos em petróleos pela técnica de microscopia ótica a $25^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$	54
Figura 9. Correlação dos valores dos parâmetros de solubilidade das amostras de petróleos em $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ e $(\text{MPa})^{1/2}$	71
Figura 10. Parâmetro de Solubilidade de Hildebrand $(\text{MPa})^{1/2}$ do iso-octano, hexano, heptano e petróleo P101 em função do Início de Precipitação dos Asfaltos (mL/g) na amostra P16. Os valores de IP foram obtidos através de microscopia ótica na temperatura de $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$	73
Figura 11. Parâmetro de Solubilidade de Hildebrand $(\text{MPa})^{1/2}$ do iso-octano, hexano, heptano e petróleo P101 em função do Início de Precipitação dos Asfaltos (mL/g) na amostra P48. Os valores de IP foram obtidos através de microscopia ótica na temperatura de	74

	25 ± 1 °C	
Figura 12.	Parâmetro de Solubilidade de Hildebrand 2 (MPa) ^{1/2} do P44, P45, P61 e P63 em função do Início de Precipitação dos Asfaltenos (mL/g) na amostra P48. Os valores de IP foram obtidos através de microscopia óptica na temperatura de 25 ± 1 °C	76
Figura 13.	Correlação dos valores dos Parâmetros de Solubilidades 1 e 2 das amostras P44, P45, P61, P63. Desvio padrão do Parâmetro de Solubilidade 2 em relação ao Parâmetro de Solubilidade 1.....	77
Figura 14.	Correlação dos valores dos Parâmetros de Solubilidade dos floclantes com os valores de início de precipitação obtidos na titulação do petróleo P14	79
Figura 15.	Correlação entre a fração volumétrica do P14 (em cada titulação) e os respectivos produtos dos parâmetros de solubilidade e frações volumétricas	81
Figura 16.	Correlação dos valores dos Parâmetros de Solubilidade dos floclantes com os valores de início de precipitação obtidos na titulação do petróleo P72	83
Figura 17.	Correlação dos valores dos Parâmetros de Solubilidade (MPa) ^{1/2} dos floclantes (alcanos e petróleos leves) com os valores de início de precipitação obtidos na titulação do petróleo P48.....	84
Figura 18.	Correlação dos valores dos produtos dos Parâmetros de Solubilidade (MPa) ^{1/2} dos floclantes (alcanos e petróleos leves) com as respectivas frações volumétricas versus a fração volumétrica do petróleo P48	86
Figura 19.	Curva obtida dos dados de início de precipitação da amostra P16 determinado de acordo com a relação mL de heptano /g de petróleo e Absorbância (1600nm)	87
Figura 20.	Valores dos Parâmetros de Solubilidade (MPa) ^{1/2} obtidos pelas técnicas de Microscopia Ótica e Espectroscopia de Infravermelho Próximo para as amostras P16, P59, P69, P86, P87 e P100	90
Figura 21.	Mistura do petróleo 59 com Fig 21a - 2,1mL de n-heptano Fig 21b - 2,2mL de n-heptano Fig 21c - 2,3mL de n-heptano	100

Figura 22.	Mistura do petróleo 48 com Fig 22a - 2,1mL de n-heptano Fig 22b - 2,2mL de n-heptano Fig 22c - 2,3mL de n-heptano	100
Figura 23.	Amostras de petróleos antes da adição do n-heptano. Fig. 23a - Petróleo 86 com partículas em suspensão; Fig. 23b - Petróleo 83 com partículas em suspensão; Fig. 23c - Petróleo 93 com partículas em suspensão e água em forma de emulsão	101
Figura 24.	Amostra do petróleo 83 com Fig. 24a – bastante partículas em suspensão. Fig. 24b – bastante partículas em suspensão observadas por uma lente polarizadora	102
Figura 25.	Curva obtida dos dados de início de precipitação da amostra P59 determinado de acordo com a relação volume de heptano / massa de petróleo e absorbância (1600nm)	104
Figura 26.	Curva obtida dos dados de início de precipitação da amostra P69 determinado de acordo com a relação volume de heptano / massa de petróleo e absorbância (1600nm)	104
Figura 27.	Curva obtida dos dados de início de precipitação da amostra P86 determinado de acordo com a relação volume de heptano / massa de petróleo e absorbância (1600nm)	105
Figura 28.	Curva obtida dos dados de início de precipitação da amostra P87 determinado de acordo com a relação volume de heptano / massa de petróleo e absorbância (1600nm)	105
Figura 29.	Curva obtida dos dados de início de precipitação da amostra P99 determinado de acordo com a relação volume de heptano / massa dos petróleos (P16 e P99) e absorbância (1600nm)	106
Figura 30.	Curva obtida dos dados de início de precipitação da amostra P100 determinado de acordo com a relação volume de heptano / massa dos petróleos (P16 e P100) e absorbância (1600nm)	106

LISTA DE TABELAS

	p.
Tabela 1. Análise elementar do óleo cru típico (% em peso)	22
Tabela 2. Composição química de um petróleo típico	23
Tabela 3. Dados da análise do teor de saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos, parafinas e massa específica para as amostras de petróleos determinados pelo Centro de Pesquisa da Petrobrás (CENPES)	59
Tabela 4. Aspectos Visuais dos Petróleos P14 e P33 a P101 observados por meio da Microscopia Óptica com aumento de 400 vezes. Temperatura de 25 ± 1 °C	61
Tabela 5. Dados de Inícios de Precipitação pelo método 1 (titulação dos petróleos com n-heptano) observados através de Microscopia Óptica com Aumento de 400 vezes. Temperatura de 25 ± 1 °C.....	64
Tabela 6. Porcentagens em massa dos petróleos utilizados para precipitar asfaltenos quando titulados no P14 observados através de Microscopia Óptica com aumento de 400 vezes. Temperatura ambiente de 25 ± 1 °C	67
Tabela 7. Dados de Inícios de Precipitação pelo procedimento 3 (titulação da mistura de dois petróleos, um leve com um de referência, com o n-heptano) observados através de Microscopia Óptica com aumento de 400 vezes. Temperatura de 25 ± 1 °C	68
Tabela 8. Parâmetros de Solubilidade de Hildebrand das amostras de petróleos calculados pela planilha	69
Tabela 9. Resultados do Início de Precipitação dos Asfaltenos do Petróleo P16 (mL/g) com hexano, heptano e iso-octano e os respectivos Desvios Padrão. Valores do Parâmetro de Solubilidade de Hildebrand (MPa) ^{1/2} dos flocculantes	72
Tabela 10. Resultados do Início de Precipitação dos Asfaltenos do Petróleo P48 (mL/g) com hexano, heptano e iso-octano e os respectivos Desvios Padrão. Valores do Parâmetro de Solubilidade de Hildebrand (MPa) ^{1/2} dos flocculantes	74

Tabela 11.	Dados de inícios de precipitação da titulação da amostra P48 com diferentes petróleos leves (mL do petróleo titulante / g do P48) observados por meio da Microscopia Ótica com Aumento de 400 vezes. Temperatura de 25 ± 1 °C. Desvios Padrão das Medidas de Início de Precipitação.....	75
Tabela 12.	Parâmetros de solubilidade das amostras P44, P45, P61, P63 calculados pela equação da reta obtida da relação na Figura 11 a partir dos dados de IP em cada titulação	76
Tabela 13.	Parâmetros de Solubilidade das amostras P44, P45, P61, P63 calculados pela Planilha e pela equação da reta obtida da relação da Figura 11. Desvio padrão do Parâmetro de Solubilidade 2 em relação ao Parâmetro de Solubilidade 1	77
Tabela 14.	Valores dos Parâmetros de Solubilidade dos floclantes obtidos na literatura e os valores dos inícios de precipitação, com os desvios das medidas, obtidos pela titulação de cada um no petróleo P14	78
Tabela 15.	Frações volumétricas dos floclantes e do P14 em cada titulação	80
Tabela 16.	Valores dos Parâmetros de Solubilidade dos floclantes obtidos na literatura e os valores dos inícios de precipitação, com os desvios das medidas, obtidos pela titulação de cada um no petróleo P72	82
Tabela 17.	Valores do início de precipitação das amostras de petróleos obtidos pelas técnicas de Microscopia Ótica e Espectroscopia de Infravermelho Próximo	88
Tabela 18.	Tabela 20. Valores dos Parâmetros de Solubilidade (MPa) ^{1/2} das amostras de petróleos obtidos pelas técnicas de Microscopia Ótica e Espectroscopia de Infravermelho Próximo	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AOTF - Acousto-Optic Tunable Filter

ASTM - Standards Methods for Analysis and Testing

ced - Densidade da Energia Coesiva

CENPES – Centro de Pesquisa da PETROBRÁS

c.m.c. - Concentração Micelar Crítica

DLS - Espalhamento de Luz Dinâmico

FT-NIR - Espectrofotometria de Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier

GPC - Cromatografia de Permeação em Gel

IP – Início de Precipitação

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

NIR - Espectrofotometria de Infravermelho Próximo

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

SARA – Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos

SAXS - Espalhamento de Raios-X em Baixo Ângulo

UV-visível – Ultravioleta - visível

VPO - Osmometria de Pressão de Vapor

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras Latinas

A - Absorbância
c - concentração
I – intensidade de luz transmitida
I₀ – intensidade de luz incidente
ΔE - variação da energia coesiva
ΔH - variação da entalpia
R - constante universal dos gases
T - temperatura
T - transmitância
V - volume molar
MPa – mega Pascal
nm - nanômetros
ℓ - percurso ótico

Letras gregas

δ - Parâmetro de Solubilidade de Hildebrand
ε - absorvidividade molar
σ_{total} - secção transversal das partículas
μ - micro

Subscritos

f - floculação

D - energia de dispersão de London

H - energia de ligação de hidrogênio

NS - não-solvente

P - petróleo

S - solvente

v - vaporização

o - inicial

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1 ASFALTENOS.....	23
2.1.1 Definição e Estrutura Molecular dos Asfaltenos	23
2.1.2 Problemas Causados pela Deposição de Asfaltenos	26
2.1.3 Precipitação de Asfaltenos	27
2.2 PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE	33
2.3 MODELO DE COMPATIBILIDADE DOS PETRÓLEOS	36
2.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)	39
2.4.1 Aplicações	40
2.4.1.1 Aplicações gerais	40
2.4.1.2 Aplicações direcionadas para a indústria de petróleo	41
2.4.2 Absorção do asfaltenos na espectroscopia de Infravermelho Próximo.....	41
2.4.3 Instrumentação e técnicas	44
2.4.4 Limitações da técnica	46
2.5 MICROSCOPIA ÓTICA	46
2.5.1 Aplicação da microscopia ótica na determinação de asfaltenos em petróleo	47
2.5.2 Limitações da técnica	47
3. PARTE EXPERIMENTAL	49
3.1 Materiais	49
3.2 Análise SARA	49
3.3 Teor de Parafina	50
3.4 Massa Específica	51
3.5 Início de Precipitação dos Asfaltenos Através da Microscopia Ótica	51
3.6 Cálculo dos Parâmetros de Solubilidade	55

3.6.1 Cálculo dos Parâmetros de Solubilidade das Amostras de	
Petróleos com diferentes floclantes	56
3.6.2 Cálculos dos Parâmetros de Solubilidade dos Asfaltenos Através	
de Espectroscopia de Infravermelho Próximo.....	57
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1 Características dos Petróleos	59
4.2 Início de Precipitação Através de Microscopia Óptica	63
4.3 Cálculos dos Parâmetros de Solubilidades dos Petróleos	68
4.4 Cálculos dos Parâmetros de Solubilidade dos Asfaltenos Através dos	
Valores Obtidos da Espectroscopia de Infravermelho Próximo e Correlação	
com os Valores encontrados na Microscopia Óptica	87
5.0 CONCLUSÃO	91
REFERÊNCIAS	93
APÊNDICE A - Observações experimentais e limitações encontradas na	
determinação do início de precipitação de asfaltenos pela Microscopia	
Ótica	100
APÊNDICE B - Correlação entre os valores de absorbância versus	
volume de n-heptano/ massa de petróleo	104

1. INTRODUÇÃO

O início de precipitação dos asfaltenos é determinado experimentalmente pela mudança de composição do petróleo em função da adição de um floculante, em geral, o n-heptano. O valor obtido da determinação experimental representa a menor quantidade do floculante necessária à formação dos precipitados de asfaltenos em uma determinada amostra de petróleo. Este parâmetro é comumente empregado nos modelos estimativos da precipitação dos asfaltenos além de possibilitar o cálculo do parâmetro de solubilidade e, devido a isso, alguns métodos experimentais destes modelos são freqüentemente avaliados objetivando uma melhor precisão da medida.

Dentre as técnicas avaliadas na literatura para a determinação da precipitação dos asfaltenos, verificam-se a Microscopia Ótica (Garreto, 2006; Ramos, 2001; Mohamed, 1999), Viscosimetria (Storm *et al.*, 1994), Osmometria de Pressão de Vapor (VPO) (Spiecker *et al.*, 2003) a Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) (Vazquez D.; Monssori G. A., 2000), a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) (Prunelet, A. *et al.*, 2004, 2003), o Espalhamento de Raios-X em Baixo Ângulo (SAXS) (Spiecker *et al.*, 2003) e medidas de Tensão Superficial (Ramos, 2001). Apesar desta variedade de técnicas foi encontrada certa dificuldade em determinar o início de precipitação em alguns petróleos e seus componentes devido à sua natureza muito complexa (Zílio, 2003). Algumas dificuldades em relacionar os resultados entre estas técnicas também foram encontradas na literatura (Garreto, 2006).

Estudos apontam ainda (Huggins, 2008; Hong e Watkinson, 2004) que uma variação do início da precipitação dos asfaltenos também é observada quando se tenta avaliar um determinado petróleo frente à adição de diferentes floculantes (hidrocarbonetos). É conhecido que quanto maior a cadeia do hidrocarboneto menor é o início de precipitação dos asfaltenos (Hong e Watkinson, 2004).

Além das técnicas empregadas para a determinação da precipitação dos asfaltenos, alguns modelos físicos e matemáticos foram desenvolvidos a fim de melhorar essas estimativas (Moreira, 1993; Wiehe e Kennedy, 2000; Zílio, 2003; Hong e Watkinson, 2004). Em virtude do caráter polidisperso e da natureza química

bastante variável em petróleos de diferentes origens, algumas limitações também foram encontradas nestes modelos.

Dentre estes modelos existe um estudo que avalia a possibilidade de ocorrer a precipitação em misturas de petróleos de diferentes características. Quando não ocorre a precipitação nessa mistura, os petróleos são classificados como sendo compatíveis. Este estudo é chamado de Modelo de Compatibilidade de Petróleo, e utilizam o parâmetro de solubilidade de Hildebrand. Estes parâmetros de solubilidade dos petróleos são calculados a partir dos resultados da determinação experimental do início de precipitação dos asfaltenos (Wiehe, 2000; Zílio, 2003). Tal estudo é baseado na hipótese de que os asfaltenos precipitam no mesmo parâmetro de solubilidade, que é chamado de parâmetro de floculação (Wiehe, 2000; Zílio, 2003). O parâmetro de floculação dos asfaltenos é um valor aplicado como sendo constante e pode ser usado como referência para a obtenção do parâmetro de solubilidade de um determinado petróleo em questão por meio de uma equação matemática sugerida pelos pesquisadores Wiehe e Kennedy (2000).

Constatou-se que tais estudos podem produzir resultados bastante satisfatórios com relação à predição da compatibilidade de petróleos, todavia, foram observadas limitações na reprodutibilidade da determinação do início de precipitação dos asfaltenos para alguns petróleos, sobretudo, considerando aqueles com grande quantidade de partículas em suspensão e/ou baixos teores de asfaltenos e, ainda, houve petróleos em que não foi possível observar a precipitação de asfaltenos. Foram observados desvios na determinação experimental do início de precipitação refletindo diretamente no cálculo dos parâmetros de solubilidade dos petróleos e, conseqüentemente na predição da compatibilidade de um número qualquer de petróleos.

A determinação do início da precipitação pela Microscopia Ótica implica em alguns erros aleatórios em virtude deste tipo de análise depender da forma como o analista avalia qual o menor volume necessário para iniciar a precipitação dos asfaltenos nas amostras. Tal subjetividade é mais agravada quando a amostra avaliada contém partículas em suspensão e água em forma de emulsão. Além disso, ocorrem outras perturbações que não podem ser controladas com tanta rigidez já que as análises destas amostras são realizadas expostas às variações do ambiente do laboratório. Em virtude disto, uma maior precisão do ponto de início de precipitação dos asfaltenos é de fundamental importância para a determinação de

parâmetros de solubilidade e, conseqüentemente, uma melhor predição da compatibilidade de petróleos.

Outro dado primordial para calcular o parâmetro de solubilidade do petróleo e o parâmetro de floculação dos asfaltenos, além do início de precipitação, é o parâmetro de solubilidade do floculante puro (n-alcenos), o qual já é conhecido na literatura.

A partir desta possibilidade, os valores encontrados serão comparados e avaliados em um modelo dirigido à compatibilidade de petróleos cujo sistema não é constituído apenas da mistura de um petróleo com um hidrocarboneto puro, mas da mistura de diferentes petróleos com características bastante diversificadas. Neste caso, nenhum parâmetro dos componentes do sistema é conhecido, restando assim, a necessidade de avaliar esses sistemas complexos pela regra de mistura contida na literatura.

Duas técnicas serão empregadas na determinação da precipitação dos asfaltenos, ou seja, a microscopia ótica que consiste de uma técnica largamente utilizada para esse objetivo e a espectroscopia de Infravermelho Próximo, sendo esta, uma técnica recentemente avaliada na literatura. Nesse último caso, pretende-se avaliar a resposta mais precisa do ponto de precipitação dos asfaltenos, sobretudo, considerando os sistemas com baixos teores de asfaltenos, alta concentração de partículas em suspensão e misturas de petróleos de diferentes características.

Com base nisto, o presente trabalho pretende avaliar diferentes metodologias aplicadas para determinação do início de precipitação dos asfaltenos nos petróleos diretamente, ou em misturas de petróleos, objetivando ainda o cálculo dos parâmetros de solubilidade dos petróleos. Busca-se, nesse caso, também, um aperfeiçoamento de uma metodologia aplicada à determinação do início de precipitação dos asfaltenos para o cálculo do parâmetro de solubilidade de petróleos nos quais não se verifica a ocorrência de precipitados apenas com a adição de um floculante.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Nesta seção apresenta-se uma revisão abordando conceitos e definições necessários a uma melhor compreensão do presente estudo, a fim de elucidar os mecanismos que levam a precipitação dos asfaltenos e os estudos desenvolvidos a seu respeito. O conhecimento do conjunto destas informações é de extrema importância para uma melhor avaliação dos métodos empregados na determinação experimental da precipitação de asfaltenos e, por fim, o questionamento a respeito dos modelos matemáticos já conhecidos na literatura.

Segundo Thomas *et al.* (2001) o petróleo é uma mistura de compostos químicos orgânicos (hidrocarbonetos) e que se apresenta no estado líquido, além de ser oleoso, inflamável, menos denso que a água, cor variando entre o negro e o castanho claro e tem cheiro e odor característico. A palavra petróleo é originada do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo).

O interesse por essa substância data desde os tempos bíblicos e permanece até hoje com a descoberta da grande utilidade dos seus derivados imprescindíveis ao estilo de vida do homem moderno. Tal situação, ao longo dos anos, só tem impulsionado cada vez mais a economia de todo o mundo e, também, a crescente exploração de novos poços petrolíferos além dos avanços tecnológicos.

Atualmente a exploração e produção de petróleo no mundo não estão restritas somente aos países mais desenvolvidos que antes eram beneficiados pela utilização de tecnologias mais avançadas. Tal situação é facilmente observada quando consideramos a quantidade de campos de exploração de petróleo descobertos no Brasil nesses últimos anos como, por exemplo, na bacia de Santos e a de Campos (Cirilo, 2007). Novas fronteiras de exploração entre os Estados do Pará-Maranhão e no município de Barreirinhas (Maranhão) são consideradas novas províncias exploratórias, antes não muito cobiçadas. (Franke, 2004).

Todas estas descobertas levam à especulação de que o Brasil passará, em breve, a país exportador de petróleo motivado por uma crescente busca de avanço tecnológico com o intuito de atingir e manter a auto-suficiência em petróleo (Franke, 2004) com o auxílio de pesquisas desenvolvidas por estudiosos desta área com o incentivo da empresa de petróleo S.A. (PETROBRÁS). No geral, o Brasil tem todas as ferramentas para o desenvolvimento no setor petrolífero, apesar de que até

quatro anos atrás, continha somente 9 bacias produtoras das 29 bacias com potencial para petróleo e gás (Franke, 2004).

Mediante a essa série de acontecimentos, ocorre não somente a necessidade de obter mais avanços tecnológicos focalizados unicamente na obtenção dos derivados do petróleo, mas também na busca incessante pela sua exploração de maneira mais rentável quando é possível eliminar alguns fatores cruciais que prejudicam o rendimento na produção do petróleo. Um dos obstáculos encontrado pelas empresas exploradoras de petróleo é o desafio de extrair essa matéria-prima na camada de pré-sal como, por exemplo, no pólo Tupi onde há uma estimativa de reservas entre 5 e 8 bilhões de barris de óleo equivalente (Luna, 2009), embora, recentemente, outro poço de petróleo tenha sido perfurado na camada de pré-sal localizado em águas ultra profundas da Bacia de Santos, chamado de Iara, o qual contém, em sua grande maioria, petróleos leves (26 a 30 graus API) e gás (Oliveira, 2008).

As limitações encontradas por estas empresas requerem avanços tecnológicos que são possíveis de desenvolver quando se tem ao menos algumas informações importantes sobre a composição do petróleo, embora não seja muito conhecida por conter centenas de compostos químicos de difícil separação em componentes puros. A Tabela 1 mostra uma análise elementar aproximada, bastante comum, para petróleos de diferentes origens.

Tabela 1 – Análise elementar do óleo cru típico (% em peso)

Hidrogênio	11-14%
Carbono	83-87%
Enxofre	0,06-8%
Nitrogênio	0,11-1,7%
Oxigênio	0,1-2%
Metais	Até 0,3%

Fonte: Thomas (2001)

De acordo com estes dados é possível observar a grande quantidade de carbono existente na composição dos petróleos. Outro elemento químico, dentre o restante da análise elementar, que está em uma quantidade maior, é o hidrogênio.

Isto reforça a idéia de que os principais constituintes dos petróleos são os hidrocarbonetos. Estes na sua grande maioria formam os principais grupos característicos do petróleo que são classificados em: hidrocarbonetos saturados (parafinas normais e ramificadas), aromáticos, resina e asfaltenos como mostra a Tabela 2. Dentre os metais desta análise elementar, que estão em concentração traço, o Vanádio e o Níquel estão em maior quantidade (Thomas, 2001).

Tabela 2 – Composição química de um petróleo típico

Parafinas normais	14%
Parafinas ramificadas	16%
Parafinas cíclicas (naftênicas)	30%
Aromáticos	30%
Resinas e asfaltenos	10%

Fonte: Thomas (2001)

2.2 Asfaltenos

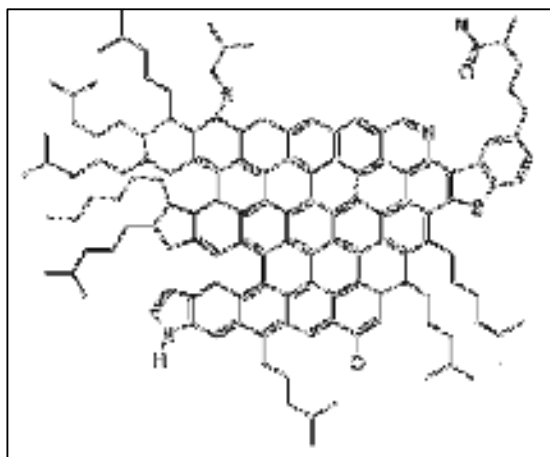
2.2.1 Definição e Estrutura Molecular dos Asfaltenos

Conforme descrito no *STANDARD METHODS FOR ANALYSIS AND TESTING OF PETROLEUM AND RELATED PRODUCTS* pelo método IP143/84 (1989) (Garreto, 2007) os asfaltenos são definidos como sólidos amorfos, de coloração variando entre marrom escuro a preto, precipitado pela adição de excesso de n-heptano e solúvel em tolueno a quente.

A descrição dos asfaltenos ainda é feita em função da solubilidade de n-alcanos devido à dificuldade da caracterização completa da natureza dessa fração. O comportamento dos asfaltenos em suspensão no petróleo também é bastante influenciado por alterações na pressão e temperatura, as quais ocasionam o crescimento dos agregados e, posteriormente, a precipitação (Branco *et al.*, 2001; Daniel-David *et al.*, 2005).

Os asfaltenos consistem em espécies de alta massa molar cuja estrutura química é formada de núcleos condensados poliaromáticos e cadeias alifáticas

laterais. Também ocorrem, em menor proporção, heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre em grupos funcionais de caráter ácido e básico, como mostrado na Figura 1 (Garreto, 2007). Sabe-se que as quantidades desses anéis aromáticos policondensados e das cadeias alifáticas podem variar de acordo com a origem de cada petróleo, o que explica a grande dificuldade de definir essa fração (Garreto, 2007; Delgado, 2006).



Fonte: Murgich *et al.* (1996).

Figura 1 - Estrutura molecular do asfaleno

Algumas técnicas de separação foram desenvolvidas para caracterizar os asfaltenos; entre elas está o estudo desenvolvido por Trejo *et al.* (2004) usando o método do ASTM D3279.

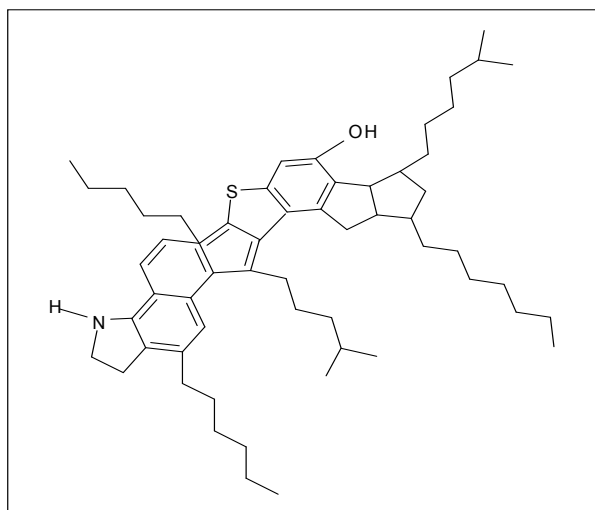
Quanto à estrutura dos asfaltenos, sabe-se que esta pode variar a partir de um mesmo petróleo quando se faz o uso de diferentes técnicas de separação (Garreto, 2007).

Entre tantas estruturas possíveis dos asfaltenos sugeridas por diversos autores (Speight, 1991; Carnahan e Quintero, 1995; Murgich *et al.*, 1996; Murgich *et al.*, 2001 *apud* Navarro *et al.*, 2004) no que se refere à presença e quantidade de anéis aromáticos, foi mostrado que os parâmetros estruturais avaliados dependem de vários fatores como, por exemplo, a massa molecular que varia dependendo do método, do solvente, do padrão e faixa de concentração empregada, da procedência, obtenção da amostra etc. Essa observação foi constatada por Navarro *et al.* (2004) quando comparou os seus resultados com os obtidos de outros

trabalhos (Murgich *et al.*, 1996; Murgich *et al.*, 2001 *apud* Navarro *et al.*, 2004) que indicavam as estruturas dos asfaltenos com um número similar de anéis aromáticos (23).

Outro obstáculo para definir essa fração é quando se pretende caracterizá-la a partir da determinação de sua massa molar média, devido à polidispersidade natural dessas moléculas e à forte tendência à agregação (Garreto, 2007).

Em termos de massa molar dos asfaltenos há ainda uma séria controvérsia quando se tenta diferenciá-los de outras moléculas de estrutura química semelhante freqüentemente relatada como apresentando menor massa molar e menor tendência à agregação (Ramos, 2001). Essas moléculas são chamadas de Resinas (Figura 2) e estão presentes no petróleo tanto quanto os asfaltenos, como observado anteriormente na Tabela 2. As Resinas também são moléculas poliaromáticas e na sua estrutura química apresenta grupos funcionais contendo átomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio e alguns metais, como níquel e vanádio, assim como os asfaltenos (Thomas, 2001).



Fonte: Murgich *et al.* (1996).

Figura 2 - Estrutura molecular da resina

Muitos autores, entretanto, não diferem tecnicamente asfaltenos de resinas e preferem o termo frações asfaltênicas de uma forma mais genérica, uma vez que

ambos fazem parte da fração não volátil do petróleo sendo, portanto, considerados como resíduo (Ramos, 2001; Sousa *et al.*, 2001).

2.2.2 Problemas Causados pela Deposição de Asfaltenos

Muitos problemas de campo vivenciados pelas companhias de produção de petróleo podem ser relacionados aos asfaltenos, sobretudo, com a deposição de asfaltenos. A deposição durante as operações de produção e processamento pode ocorrer em consequência da precipitação dos asfaltenos devido a alterações de temperatura, pressão e composição nos fluidos de petróleos, tais como a adição de um flocculante ou a mistura de diferentes óleos (Hong e Watkison, 2004).

Observa-se que a deposição pode ocorrer em locais específicos, tais como:

- Ao redor de perfurações;
- Em reservatórios, tanques de armazenamento e dutos de escoamento;
- Equipamentos como vasos separadores, trocadores de calor, bombas de vácuo e filtros, dentre outros (Becker, 1997).

A depender da extensão e localização, a deposição de asfaltenos pode resultar no bloqueio parcial ou total das linhas de escoamento e danos aos equipamentos, comprometendo a produção de petróleo e acarretando sérios prejuízos às indústrias petrolíferas (Becker, 1997).

Na literatura, verificam-se relatos dessas ocorrências de depósitos asfálticos no Brasil e no mundo sendo um dos responsáveis pelo declínio na produção de petróleo (Garreto, 2007). Na década de 90, com a descoberta da ocorrência de maiores quantidades de asfaltenos de alto peso molecular, além de parafinas, nos petróleos brasileiros das jazidas de maiores reservas, diversas pesquisas relacionadas a estas partículas foram realizadas por pesquisadores com bastante sucesso (BOLETIM UNICAMP, 2008).

A fim de evitar esses prejuízos, pesquisadores da área vêm desenvolvendo estudos mais detalhados com relação aos mecanismos que levam à precipitação dos asfaltenos, bem como os fatores que inibem a sua precipitação, como o uso de aditivos em petróleo como os surfatantes iônicos e não-iônicos, solventes, polímeros

e copolímeros de caráter anfifílico (Mohamed *et al.*, Barre *et al.* 1997, Loh *et al.* 1999 *apud* Ramos, 2001). Pesquisas recentes destacam a eficiência do uso de aditivos provenientes de componentes de óleos essenciais de amêndoa doce, andiroba, entre outros, além dos ácidos orgânicos linoléico, palmítico etc. (Júnior, Ferreira, Ramos, 2005).

2.2.3 Precipitação de Asfaltenos

Apesar da grande quantidade de pesquisas relacionadas aos asfaltenos, existem ainda dificuldades em descrever a sua precipitação em petróleos decorrente da carência de informações precisas do equilíbrio nos quais os asfaltenos se encontram presentes no petróleo, sendo assim, não se tem uma definição a respeito do estado de agregação dos asfaltenos (Garreto, 2007). A princípio, os estudos desenvolvidos para a sua descrição estão voltados para influência de diversos fatores sobre o crescimento dos agregados e conseqüente precipitação (Garreto, 2007). De alguns trabalhos encontrados na literatura (Speight, 1994; Andersen, 1993 *apud* Garreto, 2007), verificam-se algumas possibilidades para os asfaltenos no petróleo:

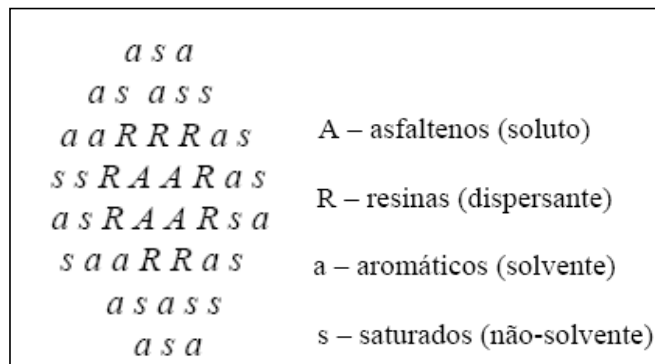
- Se os asfaltenos coexistem com outras macromoléculas do petróleo formando um colóide estável ou se representam uma classe solúvel;
- Se estiverem agregados formando partículas ou se ocorrem em vários estados de agregação (Speight, 1994; Andersen, 1993 *apud* Garreto, 2007).

A princípio, sabe-se que estas partículas quando presente em grande quantidade, em suspensão, podem se agregar e, por fim, precipitar.

A partir de uma primeira concepção de modelo para o petróleo, incluindo os asfaltenos, foi possível uma proposta para explicação do mecanismo que leva à precipitação dos asfaltenos, partindo do princípio de que os asfaltenos se encontram em um sistema coloidal estabilizado, embora muito suscetível a perturbações químicas e físicas, como alteração da pressão e/ou temperatura. Além disso, a adição de saturados ou a remoção de resinas ou aromáticos pode facilmente

desestabilizar essa dispersão induzindo a coalescência entre as partículas de asfaltenos que irão se agregar e precipitar (Garreto, 2007).

Na tentativa de descrever o mecanismo que pode levar à precipitação dos asfaltenos, um modelo baseado em dados de dispersão de Raios X e de Nêutrons foi desenvolvido por Pfeiffer e Saul (1940) para melhor representar de que maneira os asfaltenos podem estar presentes nos petróleos de forma estável, ou seja, como uma suspensão coloidal. (Wiehe e Kennedy, 2000 *apud* Pfeiffer e Saul, 1940). Estes pesquisadores propuseram o modelo físico do petróleo sugerindo que todas as moléculas presentes estão agrupadas em quatro classes que são os saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. Na Figura 3 este modelo de Pfeiffer e Saul tenta representar que as moléculas maiores e mais aromáticas, que são os asfaltenos (letra A), se encontram na região central do agrupamento. Estes, por sua vez estão dispersos no óleo pelas resinas (letra R) que consiste no próximo grupo de moléculas maiores e mais aromáticas (Wiehe; Kennedy, 2000).



Fonte: Wiehe e Kennedy (2000)

Figura 3 - Modelo Físico do Petróleo

As resinas atuam como agentes peptizantes que se adsorvem nos asfaltenos mantendo-os estabilizados devido às interações entre os grupos polares das resinas e a carga superficial dos asfaltenos (Garreto, 2007). A parte mais polar da resina fica adsorvida na superfície dos asfaltenos formando uma dispersão asfaltano-resina, sendo que a parte apolar fica projetada para a fase óleo formando um agregado coloidal estável dissolvido no petróleo por pequenos anéis aromáticos (letra a) que são os solventes e os saturados (letra s) que são os não solventes (Zilio, 2003).

Este modelo físico do petróleo juntamente com a relação das resinas na estabilidade dos asfaltenos nas amostras de petróleo, concordam com os estudos de algumas resinas obtidas na pesquisa de Navarro *et al.* (2004) em que apresentaram um menor fator de aromaticidade, embora com uma estrutura aromática mais condensada com seus anéis aromáticos totalmente associados. Tal característica proporciona uma maior estabilidade e facilidade para interagir com as moléculas de asfaltenos formando os agregados cujo aspecto é favorecido com a menor massa molecular encontrada. Essas interações moleculares das resinas com os asfaltenos são bastante incentivadas por cadeias alquílicas e heteroátomos presentes formando, desta maneira, os agregados onde são aprisionadas as moléculas mais leves que são inevitavelmente arrastadas durante a precipitação destas frações (Navarro *et al.*, 2004). O autor destaca ainda, que para uma molécula de resina interagir com a de asfaleno é necessário que estes tenham pontos de contatos disponíveis para que a agregação ocorra, ou seja, a simples presença de resina não determina, necessariamente, se a precipitação de asfaltenos ocorrerá. Este fato pode fortalecer a controvérsia na literatura a respeito da influência das resinas na inibição ou diminuição da quantidade de asfaltenos precipitados, principalmente, considerando o modelo físico do petróleo sugerido por Pfeiffer e Saul.

Em linhas gerais, o modelo de Pfeiffer e Saul oferece uma maior vantagem quando se pretende descrever um sistema complexo com um modelo mais simples (Zílio, 2003). Por outro lado, existem algumas restrições a este modelo no que se refere à dispersão de asfaltenos no óleo pelas resinas, já que estudos realizados mostraram que o aumento da concentração de resinas (fracionadas do próprio óleo em questão) não retarda a precipitação dos asfaltenos e muito menos dispersa os que já estão precipitados (Speight, 1975 *apud* Ramos, 2001). Estudos realizados sobre a interação resinas/asfaltenos em diferentes sistemas e modelos mostram que as resinas, como são solúveis em n-heptano, só apresentam eficiência na estabilização de partículas asfálticas quando presentes em solução na forma de moléculas livres (Souza, 2001).

Outros trabalhos (Lian *et al.* 1994; Andersen e Birdin, 1991; Mohamed *et al.* 1999; Loh *et al.* 1999 *apud* Ramos, 2001) têm mostrado que a precipitação dos asfaltenos ocorre devido ao aumento da concentração de monômeros (asfaltenos em baixa concentração) no meio ocorrendo a formação do primeiro precipitado

devido à auto-associação de moléculas de asfaltenos. Sendo assim, devido à semelhança desses agregados com o comportamento observado pelos surfatantes clássicos, essas moléculas de asfaltenos são consideradas como micelas.

Alguns estudiosos (Oh, Ring e Deo, 2004) sugeriram um postulado a respeito das etapas da precipitação dos asfaltenos baseadas nos conceitos de auto-associação molecular em dímeros e trímeros e na micelização com resinas e compostos aromáticos formando posteriormente o precipitado. Entretanto, neste postulado, o conceito de formação de micelas de asfaltenos não é completamente aceito, como foi demonstrado no trabalho desenvolvido por Yarranton *et al.* (Yarranton *et al. apud* Oh, Ring e Deo, 2004) quando utilizou a osmometria de pressão de vapor (VPO).

Observações baseadas nos conceitos de precipitação de asfaltenos indicaram que estas moléculas se tratam de uma mistura de compostos de baixa massa molecular (500-1000 g / mol) (Oh, Ring e Deo, 2004). Assim, uma representação mais precisa sobre a precipitação de asfaltenos em solvente orgânico consiste nas seguintes etapas:

- (1) Auto-associação molecular na solução;
- (2) Nucleação de partículas de asfaltenos;
- (3) Crescimento das partículas de asfaltenos, e
- (4) Agregação de partículas, resultando em uma alteração da fase dos asfaltenos. (Oh, Ring e Deo, 2004).

Outra tentativa de esclarecer os mecanismos que levam a precipitação dos asfaltenos é considerar que entre as espécies asfaltênicas e outras espécies, em especial, as alifáticas, ocorre forte interação. Por esta razão, os asfaltenos são solúveis em tolueno e insolúveis em n-alcenos. Algumas dessas espécies também são insolúveis em petróleos brutos que contêm bastante saturados. Essa caracterização quanto à solubilidade é bastante usada para distinguir os asfaltenos do restante do petróleo (Browarzik; Laux; Rahimian, 1999).

Assumindo a idéia de que os asfaltenos estão estabilizados no petróleo e, em determinadas condições sofre algum tipo de perturbação e ainda assim não ocorre a sua precipitação, o petróleo é classificado como *estável*. Caso contrário, o petróleo é classificado como *instável* (Holme e Bullin, 1983). Isso mostra que a estabilidade de

um petróleo está diretamente relacionada com a estabilidade dos asfaltenos presentes, embora a quantidade destas partículas (em dispersão) não seja um fator determinante para a precipitação.

Alguns dos fatores que levam a precipitação dos asfaltenos incluem:

a) Influência do flocculante:

A quantidade de asfaltenos precipitados depende do tipo de flocculante que está sendo adicionado quando se deseja prever a possibilidade de precipitação. Para uma determinada amostra de petróleo, o percentual de asfalteno presente não é um bom indicativo de que uma futura precipitação possa ocorrer ou não. Segundo estudos de Hong e Watkinson (2004) a quantidade de asfaltenos precipitados depende do número de carbonos ou massa molecular de um flocculante (n-alcenos). Parte desse estudo mostrou que para um mesmo petróleo, quanto maior o número de carbonos ou massa molar do flocculante adicionado, menor será o percentual de asfalteno precipitado (Hong e Watkinson, 2004).

Outros modelos também avaliam a influência do solvente na precipitação dos asfaltenos em petróleos, como por exemplo, a modificação do modelo de Flory Huggins (Pazuki e Nikookar, 2006). Os dados experimentais deste concordam com outros trabalhos anteriores (Rassamdana *et al.* 1996 *apud* Pazuki e Nikookar, 2006) e reforçam a idéia de que para uma mesma amostra de petróleo avaliado a uma mesma relação de solvente/petróleo, com o aumento da massa molar do solvente ocorre a diminuição da fração mássica de asfaltenos precipitados (Pazuki e Nikookar, 2006).

b) Influência da temperatura:

Estudos realizados com as técnicas de Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulo (SAXS), Espalhamento de Nêutrons em Baixo Ângulo (SANS) e Espalhamento de Luz Dinâmica (DLS) mostraram o efeito significativo do aumento da temperatura na desintegração do aglomerado de asfaltenos (Espinat, 2004). Este tipo de comportamento é mais incentivado levando em

consideração as propriedades coloidais dos agregados de asfaltenos em soluções com tolueno. Esses resultados estão de acordo com outros trabalhos desenvolvidos anteriormente (Thiyagarajan *et al.*, 1995; Tanaka *et al.*, 2003; Overfield *et al.*, 1989; Espinat e Ravey, 1993 *apud* Espinat, 2004).

c) Influência da aromaticidade:

Diversos estudos (Mullins *et al.*, 1998; Mc Lean e Kilpatrick, 1997 *apud* Kallevik, 2000) mostraram que a quantidade de compostos aromáticos existentes no petróleo induz a monomerização (ou oligomerização) dos asfaltenos e este tipo de comportamento é mais influenciado nos maiores índices de aromaticidade, devido às menores forças de atração nos aglomerados, favorecendo a desintegração destes. A influência do aumento da aromaticidade no início de precipitação (IP) dos asfaltenos foi avaliada em diferentes amostras de campos de petróleo em produção e foi observado que em baixos teores de tolueno esses valores não são muito afetados, mas com o aumento da aromaticidade pela adição de tolueno ocorreu um deslocamento distinto de IP para cada tipo de amostra avaliada (Silva, Ramos e Rolemberg, 2008). Esse tipo de comportamento sugere a possibilidade de existir diferentes mecanismos de estabilização dos asfaltenos nos petróleos (Silva, Ramos e Rolemberg, 2008).

Outra observação encontrada na literatura a respeito da precipitação dos asfaltenos considera que a adição de uma fração enriquecida de resina (rica em compostos aromáticos e resinas) causa um forte efeito de inibição na precipitação dos asfaltenos para dois petróleos de diferentes origens quando misturados a outra fração de diluentes multicomponentes chamado de Paraflex (Kyeongseok *et al.*, 2004).

d) Mudança na composição pela mistura de petróleos:

Nesses últimos dois anos, com a crescente descoberta de campos com grande potencial de exploração, principalmente aqui no Brasil, surge uma necessidade das indústrias petrolíferas de misturar petróleos de diferentes origens a fim de viabilizar o processamento da matéria prima e até aumentar

o volume total de petróleo quando se deseja obter um maior rendimento dos poços com baixa produção (Zílio *et al.*, 2006). Um dos trabalhos desenvolvidos a respeito da possibilidade das misturas de petróleos ou suas frações é o proposto por Wiehe e Kennedy (2007), onde foi mostrado que misturas de petróleos de diferentes origens podem ocasionar a precipitação dos asfaltenos. Assim, quando na mistura de dois (ou mais petróleos) não ocorre a precipitação, estes são classificados como *compatíveis* e quando ocorre a precipitação, estes são classificados como sendo *incompatíveis*. Quanto mais compatíveis são os petróleos mais estes conseguem manter os asfaltenos em suspensão tornando viável a mistura entre eles e obtendo um melhor rendimento durante processamento. O estudo da compatibilidade de petróleos enfoca a composição como um fator determinante para a precipitação em vez da estabilidade do sistema, mesmo que a sua influência ainda seja considerada.

2.3 Parâmetro de Solubilidade de Hildebrand

Considerando que o início de precipitação dos asfaltenos está bem relacionado com o parâmetro de solubilidade e o parâmetro de floculação dos petróleos, faz-se necessário uma abordagem da teoria que melhor descreve estes termos, além de uma demonstração posterior da relação matemática do modelo de compatibilidade dos petróleos com estes parâmetros (Hansen, 2004).

O parâmetro de solubilidade (δ_t) é definido como sendo a raiz quadrada da densidade da energia coesiva (ced) proposto inicialmente por Hildebrand e Scott em 1950 (Hansen, 2004). A densidade da energia coesiva (ced) pode ser calculada pela divisão entre a energia latente de vaporização (ΔE_v) e o volume molar (V) de um líquido, como mostra a Equação 1.

$$\delta_t = (ced)^{1/2} = \left(\frac{\Delta E_v}{V} \right)^{1/2} \quad (1)$$

A variação da energia latente de vaporização (ΔE_v) pode ser usualmente encontrada de acordo com a Equação 2, onde ΔH_v é o calor latente de vaporização de uma dada substância, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta.

$$\Delta E_v = \Delta H_v - RT \quad (2)$$

Utilizando os termos da equação 2, o parâmetro de solubilidade de Hildebrand pode ser reescrito como mostrado na Equação 3.

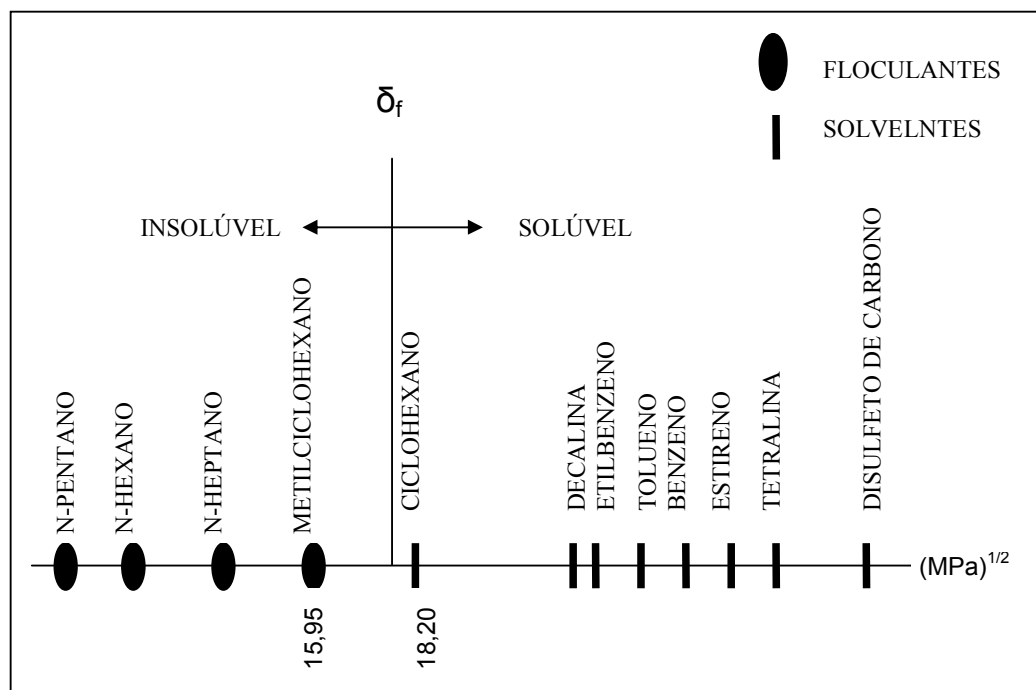
$$\delta = \left(\frac{\Delta H_v - RT}{V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

A unidade mais empregada é $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ e a unidade do SI para o parâmetro de solubilidade é $(\text{MPa})^{1/2}$ (Hansen, 2004).

O parâmetro de solubilidade de um sistema polidisperso pode ser mensurável. Entretanto, no caso do petróleo, existem substâncias não voláteis, como os asfaltenos, cujo valor de parâmetro de solubilidade não pode ser determinado diretamente pela aplicação da equação 3. Encontra-se na literatura um valor estimado inicialmente de aproximadamente $19,43 (\text{MPa})^{1/2}$, que consiste no maior parâmetro de solubilidade entre os componentes do petróleo (Wiehe, 1996 *apud* Wiehe e Kennedy, 2000). A princípio, sabe-se que o parâmetro de solubilidade dos asfaltenos não pode ser determinado diretamente como ocorre para os líquidos puros a 25°C , cujas energias de vaporização e volume molar são mensuráveis. Já em um trabalho mais recente (Sousa *et. al*, 2004), utilizando a técnica de Infravermelho com Transformada de Fourier, foi mostrado que o parâmetro de solubilidade de floculação está em torno de $16,6 (\text{MPa})^{1/2}$ a $16,7 (\text{MPa})^{1/2}$.

Já o parâmetro de solubilidade do petróleo está situado em uma faixa entre $15,95 (\text{MPa})^{1/2}$ e $18,20 (\text{MPa})^{1/2}$, segundo o trabalho posterior desenvolvido por Wiehe e Kennedy (2000). A Figura 4 representa essa faixa para os petróleos em solventes e não solventes. Na parte da escala abaixo de $15,95 (\text{MPa})^{1/2}$ os asfaltenos permanecem insolúveis em n-alcanos e metilciclohexano. Acima de $18,20$

(MPa)^{1/2} são solúveis a ciclohexano entre outros da escala de forma crescente de potencial de solubilidade (Wiehe e Kennedy, 2000).



Fonte: Wiehe e Kennedy (2000)

Figura 4 - Faixa dos Parâmetros de Solubilidade para solventes e não-solventes em 0,1g de petróleo/25mL do líquido.

Assim, de maneira sucinta, os asfaltenos são definidos como moléculas solúveis em tolueno e insolúveis em n-heptano, o que estende a escala do parâmetro de solubilidade sobre a região de interesse considerando a faixa entre esses dois componentes (Mohamed *et al.*, 1999b; Centeno, Trejo e Carlos, 2004 *apud* Garreto, 2007).

A faixa de parâmetro de solubilidade proposta por Wiehe e Kennedy tem sido bastante eficiente quando se pretende avaliar o parâmetro de solubilidade de uma amostra de petróleo em termos de determinação do seu início de precipitação. O parâmetro de solubilidade pode ser calculado pelo parâmetro de floculação, ou seja, o parâmetro de solubilidade em que ocorre a precipitação de asfaltenos pela adição de um floculante.

Este parâmetro é muito útil quando se pretende avaliar a possibilidade de mistura de dois ou mais petróleos, sendo que as frações mais leves do petróleo, como por exemplo, nafta, condensado, etc. são considerados no sistema como floculantes.

2.4 Modelo de Compatibilidade dos Petróleos

O parâmetro de solubilidade e o de floculação possibilita desenvolver um modelo que prediz a tendência em que ocorre a precipitação dos asfaltenos em uma mistura de petróleos de diferentes origens, ou seja, o Modelo de Compatibilidade (Zílio, 2003).

Este modelo foi sugerido pelos pesquisadores Wiehe e Kennedy para fazer uma estimativa da compatibilidade de uma mistura, independente do número de petróleos e, ainda, determinar a ordem em que esta deve ocorrer e as proporções adequadas dos óleos avaliados na mistura (Zílio, 2003). Este modelo é baseado em duas hipóteses básicas descritas por Zílio *et al.* (2003) a seguir:

- Os asfaltenos precipitam no mesmo parâmetro de solubilidade de floculação, não importando se o óleo é misturado com líquidos não polares ou outros óleos.
- O parâmetro de solubilidade de uma mistura de líquidos é a média dos parâmetros de solubilidade dos componentes ponderadas pela fração volumétrica dos mesmos.

Outras abordagens a respeito da compatibilidade dos petróleos foram relacionadas ao parâmetro de floculação. O pesquisador Prausnitz (Prausnitz, 1988 *apud* Wiehe e Kennedy, 2000) afirmou que quanto mais próximos os valores dos parâmetros de solubilidade de cada componente de uma mistura, maior a probabilidade deles serem solúveis entre si. Sendo assim, o parâmetro de floculação representa o parâmetro de solubilidade de uma mistura, seja esta formada por óleo ou por solventes (ou não solventes) (Wiehe e Kennedy, 2000).

Existe na literatura dificuldade em definir o parâmetro de floculação como, por exemplo, a base hipotética de Buckley (Buckley, 1996 e 1999 *apud* Wiehe e Kennedy, 2000) afirma que a dispersão de resina/asfalto possui o mesmo parâmetro de solubilidade de floculação, sendo que o início de precipitação dos asfaltenos ocorre numa faixa limitada de composições quando empregada a técnica de índice de refração.

Em meio aos diversos modelos matemáticos da literatura empregados para avaliar a solubilidade dos petróleos existem diversas regras que relacionam muito bem a solubilidade em uma mistura de petróleos com a compatibilidade entre eles. Em uma mistura de petróleos, quanto maior a quantidade de componentes, e maior a diversidade entre as naturezas de cada um, maior a probabilidade da estabilidade da mistura ser perturbada, e consequentemente, a sua compatibilidade (Zílio, 2003).

Outra maneira de avaliar a compatibilidade entre petróleos em uma mistura é através da comparação entre o parâmetro de solubilidade e o parâmetro de floculação de cada um deles. Quando o parâmetro de solubilidade de um solvente for menor que o parâmetro de floculação então este atuará como agente precipitante dos asfaltenos nos petróleos (Wiehe e Kennedy, 2000). Levando em consideração esta teoria em sistemas mais complexos em que estão presentes não somente um componente puro e sim uma mistura de dois ou mais petróleos, de composição diversificada, é possível prever o início de precipitação.

Ocorre também que em um sistema formado por características poliméricas a tendência dos componentes serem solúveis entre si está intimamente relacionada à proximidade dos valores dos parâmetros de solubilidade destes componentes. Tal afirmação defendida por Wiehe e Kennedy (2000) proporciona a relação entre o parâmetro de floculação com a predição da compatibilidade quando consideraram que em sistema contendo vários constituintes, o parâmetro de floculação dessa mistura consiste na soma dos produtos dos parâmetros de solubilidade de cada um ponderada por suas respectivas frações volumétrica, de acordo com a seguinte equação:

$$\delta_f = \frac{V_S \delta_S + V_{NS} \delta_{NS} + V_P \delta_P}{V_S + V_{NS} + V_P} \quad (4)$$

Em que:

δ_f = parâmetro de floculação

δ_s = parâmetro de solubilidade do solvente

δ_{NS} = parâmetro de solubilidade do não-solvente

δ_f = parâmetro de solubilidade do petróleo

e os termos V representam os volumes de cada um.

Apesar do parâmetro da mistura neste ponto ser praticamente invariável e servir de referência para a predição de compatibilidade da mistura, outras pesquisas foram desenvolvidas anteriormente e foi observada uma série de restrições à aplicação direta desta metodologia de determinação da precipitação dos asfaltenos. Na pesquisa desenvolvida por Wiehe e Kennedy (2000) os resultados do início de precipitação dos asfaltenos nos óleos obtidos pela adição de um floculante foram relacionados indiretamente com os parâmetros dos óleos, mas o grande problema seria justamente quando se pretendia determinar o parâmetro de solubilidade dos petróleos com pequena quantidade de asfaltenos em suspensão. Esta mesma limitação também foi encontrada pelo Centro de Pesquisa da Petrobrás, em que as medidas de início de precipitação dos asfaltenos foram obtidas com bastante dificuldade em petróleos com menos de 0,5% em massa de asfalto e com grande quantidade de partículas em suspensão (Zílio, Santos, Camacho, 2003).

Com o objetivo de obter resultados mais confiáveis em meio destas restrições, devido às características intrínsecas de cada petróleo, outra metodologia foi desenvolvida na qual se empregaram a técnica de microscopia ótica para a determinação do início de precipitação de asfaltenos em um conjunto de amostras de petróleos e obtenção dos parâmetros de solubilidade para avaliar a possibilidade de misturas, ou seja, prever a compatibilidade entre eles. Tal técnica será empregada neste trabalho juntamente com outros objetivos específicos além de avaliar a confiabilidade da mesma comparada à técnica de NIR.

2.5 Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR)

A espectroscopia de Infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção na qual se usa a região do Infravermelho do espectro eletromagnético, que varia de 0,8-1000 μm para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra (Mendham *et al.*, 2002 *apud* Araújo, 2007). Este tipo de radiação corresponde à região do espectro eletromagnético superior à região visível, ou seja, radiações com comprimentos de onda na faixa entre 780 a 2500 nm (Gonzaga, 2006).

Esse tipo de espectroscopia foi descoberta por Willian Herchel quando testou medidas de temperaturas de diferentes regiões de um feixe de luz previamente dispersado por um prisma e projetado sobre um anteparo. Willian Herchel observou que a maior temperatura ocorria para uma região não visível localizada ao lado da radiação de cor vermelha (Gonzaga, 2006). Posteriormente, na década de 60, o engenheiro agrícola americano Karl Norris desenvolveu vários trabalhos a respeito desta técnica no qual o mais destacado foi quando conseguiu determinar o teor de umidade em produtos agrícolas (Araújo, 2007 e Gonzaga, 2006). Tal advento proporcionou a este pesquisador, devido à aplicação revolucionária da técnica, o reconhecimento por diversos estudiosos como sendo “o pai” da espectrofotometria de Infravermelho Próximo moderna (Araújo, 2007). Além disso, Karl Norris foi o primeiro pesquisador a utilizar a análise multivariada, ou seja, a determinação quantitativa com medidas simultâneas de mais de um comprimento de onda, e que posteriormente contribuiu para o *surgimento* da Quimiometria, que é muito voltada para este tipo de análise (Gonzaga, 2006).

Hoje em dia, a espectroscopia no Infravermelho é largamente usada tanto em indústrias como em pesquisas científicas por ser uma técnica rápida e confiável. Devido ao sucesso da aplicação desta técnica em laboratórios acadêmicos, houve uma grande utilização em indústrias de petróleo, sobretudo refinarias (Araújo, 2007).

Neste trabalho, a espectroscopia de Infravermelho Próximo foi escolhida para a determinação do início de precipitação (IP) de asfaltenos em petróleos. Tal técnica foi utilizada juntamente com a Transformada de Fourier.

2.4.1 Aplicações

2.4.1.1 Aplicações gerais

Após a técnica desenvolvida pelo pesquisador Karl Norris, antes limitada à determinação apenas de substâncias como água, óleo, gorduras e proteínas, houve com o tempo a propagação de diversas aplicações, como na química orgânica, indústrias de polímeros, indústria biomédica (Homma *et al.*, 1996 *apud* Araújo, 2007), predição de tamanho de partículas (Santos *et al.*, 2000 *apud* Araújo, 2007), processo de reforma catalítica (Yuan *et al.*, 2003 *apud* Araújo, 2007) etc.

Essa diversidade da aplicação da espectroscopia de Infravermelho Próximo foi, com o tempo, mais impulsionada com a miniaturização das partes essenciais do equipamento, possibilitando a construção de equipamentos portáteis para análise de campo (Araújo, 2007).

Atualmente o NIR é bastante empregado em indústrias, processos e em laboratórios de sistema *at-line* (próximo do processo) e *on-line* (controle em tempo real) (Espectroscopia vibracional, 2008).

Em virtude dessas inovações tecnológicas, a espectrofotometria de Infravermelho Próximo pode ser utilizada como uma técnica analítica muito eficaz com diversas finalidades como, por exemplo, mostra o trabalho de Classon que contem várias aplicações destinadas a diversos processos industriais (Classon, 19993 *apud* Araújo, 2007).

Outras aplicações em termos de análise qualitativa e quantitativa são na indústria farmacêutica e alimentar (Mendham, 2002).

Com o objetivo de aperfeiçoar os resultados obtidos, a espectrofotometria de Infravermelho Próximo pode ser usada juntamente com outras técnicas. Tal associação dependerá das limitações encontradas e são direcionadas para a aplicação mais conveniente dependendo do tipo de amostra a ser analisada.

2.4.1.2 Aplicações direcionadas para a indústria de petróleo

A espectroscopia de Infravermelho Próximo está sendo desenvolvida em termos de aplicação na produção e processamento de petróleo, por meio da relação entre as prestações de serviços de grupos de pesquisas acadêmicas e as indústrias petrolíferas (Araújo, 2007). Além disso, é uma técnica bastante viável em termos de custo benefício, uma vez que substitui uma série de análises de propriedades físicas e químicas de derivados de petróleos pelos métodos padronizados da ASTM (Bueno, 2004 *apud* Araújo, 2007). O custo da utilização da espectroscopia de Infravermelho Próximo totaliza apenas 10% em relação aos realizados pela norma da ASTM, além de necessitar de pouco tempo para finalizar os mesmos tipos de análises (Bueno, 2004 *apud* Araújo, 2007).

É muito comum também o uso da espectroscopia de Infravermelho Próximo aliada as outras técnicas para a determinação de parâmetros físico-químicos de petróleos, como mostrado por de Blanco *et al.* (2001), ou para comparar os resultados e fazer uma estimativa da confiabilidade dos mesmos, assim como neste trabalho. Em termo de comparação entre esta técnica e outras da literatura, podemos citar o trabalho desenvolvido pelo por Sjoblom e o seu grupo (Aske, Kallevik e Sjoblom, 2002).

2.4.2 Absorção do asfaltenos na espectroscopia de Infravermelho Próximo

É muito comum encontrarmos na literatura alguns trabalhos (Kallevik, Kvalheim, Sjoblom, 2000; Aske, Kallevik, Sjoblom, 2002; Kyeongseok, Ring, Deo, 2004) sobre o emprego da técnica de espectroscopia de Infravermelho Próximo em que o modo de operação é ajustado para fornecer espectros de densidade ótica na região do NIR. Esses espectros consistem na combinação da absorbância, em que se faz uso dos princípios de absorção (abordado neste trabalho), com o espalhamento da radiação na região NIR (Araújo, 2007). A absorção é o processo físico de absorver a luz em uma determinada frequência específica e, por meio de

uma quantificação matemática obtemos a absorbância, a qual é muito bem definida pela Lei de Lambert-Beer apresentada abaixo:

$$A = \varepsilon.c.\ell = \log \frac{1}{T} = -\log \frac{I}{I_0} \quad (5)$$

Em que:

A = absorbância

ε = absortividade molar

c = concentração da amostra

ℓ = percurso ótico

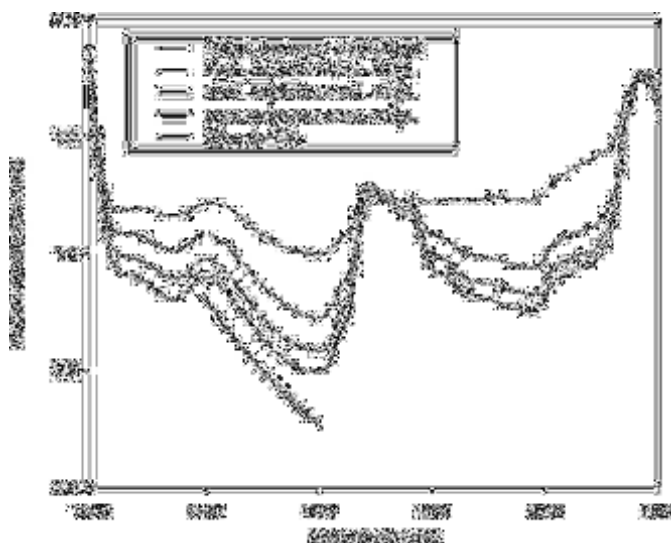
T = transmitância

Em um equipamento de feixe simples, ou seja, aquele que possui apenas um feixe de luz, a intensidade da energia da luz radiante que passa através da cubeta de referência (contendo o reagente em branco) é definida como I_0 . A energia de luz radiante que atinge o detector, após a passagem pela amostra é a grandeza I . A razão entre o I e o I_0 é chamada de transmitância (T) (Harris, 2008).

Como as moléculas orgânicas absorvem a radiação na região do infravermelho do espectro, a espectroscopia de infravermelho próximo é uma técnica bastante útil na determinação destes constituintes em amostras de petróleo. Entretanto, quando o objetivo da sua aplicação é direcionado para o estudo da formação dos agregados de asfaltenos e também a sua precipitação, alguns conhecimentos são necessários para o entendimento sobre a identificação deste fenômeno pela espectroscopia de infravermelho próximo.

Dentre os estudos desenvolvidos para a identificação dos agregados de asfaltenos em petróleos está o trabalho desenvolvido pelos pesquisadores Aske, Kallevik e Sjoblom (2002) em que avaliaram a estabilidade de emulsões e petróleos. Com o objetivo de estimar o tamanho dos agregados de asfaltenos via Espectrofotometria de Infravermelho Próximo, Aske e seus colaboradores afirmaram que a densidade ótica (absorbância) a 1600 nm está relacionada ao espalhamento provocado pelas partículas de asfaltenos. Tal afirmação é assegurada por outros estudiosos, como no caso da pesquisa desenvolvida por Auflem (2002 *apud* Araújo,

2007) que também observou o aumento da densidade ótica em 1600 nm em soluções contendo concentrações conhecidas de asfaltenos. Os estudos de Kyeongseok e seus colaboradores também asseguraram essa afirmação quando selecionaram a faixa de comprimento de onda de 1200-2200 nm para avaliar a densidade ótica na adição de n-heptano na mistura de petróleo e tolueno como mostra a Figura 5 (Kyeongseok, 2004).



Fonte: Kyeongseok (2004)

Figura 5 - Densidade Ótica nos comprimentos de onda de 1200 a 2200 nm na adição de diferentes quantidades de n-heptano para a mistura de 40 mL de um petróleo contendo asfaltenos e tolueno na concentração de 10 g/L.

Os picos observados na Figura 5 correspondem a:

- a. 1400-1420 nm: Combinação dos dois estiramentos do CH e dobramento do CH em $-\text{CH}_2$ ou partes aromáticas da molécula;
- b. 1710-1780 nm: Primeiro sobretom do estiramento dos grupos $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}$;
- c. 2170-2185 nm: Combinação do estiramento dos grupos $-\text{CH}_2$ e $\text{C}=\text{C}$.

Também foi observado na Figura 5 por Aske *et al.* (2002) que os espectros de densidade ótica tinham sua intensidade inicialmente reduzida devido à diluição pelo

floculante (em geral o n-heptano). Porém, logo a intensidade aumentava em função do espalhamento provocado pelos agregados de asfaltenos. Além disso, foi necessária uma correção de maneira que os espectros resultantes ficassem praticamente isentos da contribuição do tolueno e flocculante adicionados inicialmente no petróleo e da absorção dos asfaltenos, restando apenas a contribuição do termo de espalhamento associado aos agregados de asfaltenos. A partir da correção desses espectros tomava-se a faixa de 1200-1600 nm para ajuste das curvas de densidade ótica (OD) através da Lei do Espalhamento de Rayleigh (Kyeongseok, 2004).

A medida da densidade ótica é, portanto uma combinação da absorção e contribuição do espalhamento. A relação entre densidade de luz, número de partículas(N) e secção transversal das partículas (σ_{total}) é dado por:

$$OD = \log (I_0/I) = 0,434 N \sigma_{total} \quad (6)$$

De um modo geral, em amostras contendo partículas em suspensão, parte da luz incidente será dispersa por estas e não necessariamente absorvida. Portanto, a absorbância pode ser usada nesta técnica para detectar a presença de asfaltenos em suspensão em uma amostra de petróleo. Diversos pesquisadores também a empregaram para a observação dos asfaltenos e também de resinas em amostras de petróleo (Gonzaga, 2006; Araújo, 2007).

2.4.3 Instrumentação e técnicas

Os sistemas de análise de um espectrofotômetro podem ser constituídos de equipamento com monocromador, filtros (com lentes), tecnologia de Transformada de Fourier ou baseados no princípio de Acoustic Optic Tunable Filter (AOTF) (Garreto, 2007).

A parte instrumental da região do NIR é bastante semelhante à usada na espectroscopia de absorção no UV-Visível (Skoog, 1992), embora seja dividida em

duas classes de instrumentos principais que são o do tipo Dispersivo e o de Transformada de Fourier.

Os instrumentos Dispersivos vêm perdendo espaço no mercado ao longo dos anos já que os de Transformada de Fourier fornecem uma escala de número de ondas altamente reprodutível, com melhor resolução e uma maior sensibilidade (Araújo, 2007).

Os espectrofotômetros de Transformada de Fourier consistem em um método de análise muito importante quando se pretende observar um espectro inteiro e de uma só vez na região do infravermelho e é baseado na Análise de Fourier (Harris, 2008).

A Análise de Fourier é a decomposição de uma curva pela soma dos termos seno e co-seno, chamado de Série de Fourier, sendo que os comprimentos de luz emitidos pela fonte luminosa do instrumento são decifrados por este tratamento matemático a fim de interpretar as interações ocorridas quando a radiação do Infravermelho Próximo foi absorvida pelos componentes da amostra (Harris, 2008 e Araújo, 2007).

A fonte do sistema de análise é geralmente constituída de uma lâmpada de halogênio de banda larga com janela de quartzo no qual se aproveita a radiação entre 0,8 e 2,5 μ ($12500-4000\text{ cm}^{-1}$) (Mendham, 2002).

Os espectros são obtidos através de uma sonda de imersão onde a radiação infravermelha passa pelo percurso ótico que deve ficar completamente mergulhado na amostra.

Baseadas nas características de uma amostra de petróleo, a espectroscopia de Infravermelho Próximo juntamente com os artifícios de Transformada de Fourier oferecem um instrumento de análise bastante eficaz quando se pretende determinar o início de precipitação dos asfaltenos de maneira quantitativa e possui a vantagem de a amostra não precisar de muitos preparos e, por isso, podem ser analisadas diretamente em frascos de vidro.

2.4.4 Limitações da técnica

Apesar de toda a versatilidade da espectroscopia de Infravermelho Próximo, existem limitações como em qualquer outra técnica como, por exemplo, na escolha do comprimento de onda na análise, já que as bandas de absorção nesta região são largas e se sobrepõem (Mendham, 2002).

Outra limitação está relacionada à sua aplicação em análise de constituintes com concentrações superiores a 0,1% devido à sensibilidade relativamente baixa da espectroscopia de Infravermelho Próximo (Gonzaga, 2006).

2.5 Microscopia Ótica

A microscopia ótica é uma técnica bastante aplicada na caracterização de amostras através do instrumento chamado de microscópio ótico que permite a visualização de pequenas estruturas, assim como o seu tamanho médio, a sua distribuição por área e a análise morfológica (Boletim de aplicação). Tal visualização é possível devido a uma série de lentes existentes no microscópio que ampliam imagem e facilitam a visualização das partículas (Microscopia ótica e identificação de drogas vegetais, 2008).

Tal instrumento quando adaptado a uma câmera para visualização e capturação das imagens, com os recursos de um software, se torna uma ferramenta bastante versátil em um laboratório se levarmos em consideração a necessidade de uma documentação fotográfica das imagens obtidas (Boletim de aplicação, 2008).

Dentre as diversas aplicações da microscopia ótica existem algumas que podemos citar além daquelas aplicações clássicas no ramo da microbiologia, como por exemplo, as direcionadas ao estudo de polímeros (Brunelli, 1994) e aos voltados para caracterização dos petróleos.

2.5.1 Aplicação da microscopia ótica na determinação de asfaltenos em petróleo

A microscopia ótica tem se mostrado muito útil quando se pretendem avaliar as mudanças na composição de um petróleo durante uma análise ou até mesmo as suas características de origem (petróleo bruto). É uma ferramenta muito eficaz quando se pretende determinar o início de precipitação utilizado para calcular o parâmetro de solubilidade dos asfaltenos em petróleos. Este fenômeno pode ser identificado devido ao “aspecto fractal” das partículas dos asfaltenos formadas durante a precipitação e, ainda, o crescimento destas de maneira que apresentem um caráter amorfo (Garreto, 2007; Kyeongseok, 2004; Ramos, 2001).

De um modo geral, pesquisadores vêm avaliando as características, além do “aspecto fractal” dos asfaltenos, dos petróleos através da microscopia ótica, como por exemplo, a ocorrência do crescimento do agregado em solução (Ramos, 2001), e a determinação de início de precipitação de asfaltenos (Kyeongseok, 2004; Garreto, 2006 *apud* Garreto, 2007). Trabalhos desenvolvidos recentemente também avaliaram, através desta técnica, a compatibilidade de petróleos brasileiros (Zílio, 2006).

O emprego da microscopia ótica para a observação das características dos asfaltenos foi utilizado por alguns pesquisadores (Garreto, 2007; Ramos, 2001) de maneira semelhante, mas com diversas finalidades. Os pesquisadores Kyeonseg Oh *et al* (2004) fizeram uma correlação entre os resultados obtidos pela microscopia ótica com os resultados da espectroscopia de infravermelho e então observaram a presença de asfaltenos precipitados no microscópio após o início da precipitação (mínimo da densidade ótica) determinado pelo NIR.

2.5.2 Limitações da técnica

Apesar da eficácia em termos de identificação dos asfaltenos existe ainda uma séria controvérsia no que diz respeito ao momento exato em que ocorre a precipitação, uma vez que esta técnica depende intimamente do analista que utiliza este recurso (Garreto, 2007). Outra limitação é quanto à presença de partículas em

suspensão e/ou água em forma de emulsão no petróleo o que geralmente dificulta a visualização da precipitação dos asfaltenos aumentando as possibilidades de erros analíticos (Garreto, 2007).

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

As 70 amostras de petróleo avaliadas neste trabalho foram cedidas pela empresa Petróleo Brasileiro S.A. e são todas de campos brasileiros e, envolvendo petróleos, condensados e alguns derivados leves.

Além dos petróleos foram utilizados os seguintes reagentes para determinação do parâmetro de solubilidade os hidrocarbonetos: n-hexano (Quimex, com pureza 98,5%), n-heptano (QM, Vetec com pureza 99,5%), n-octano (Vetec, com pureza 99%), iso-octano (Isofar, com pureza 99,9%), n-decano (Vetec, com pureza 99%) e n-dodecano (Aldrich, 99,0%).

O tolueno (da marca Quimex, com pureza 99,5%) foi utilizado para remoção de partículas em suspensão de alguns petróleos com características inviáveis à visualização ao microscópio ótico.

No caso da determinação do início de precipitação pela espectroscopia de Infravermelho Próximo, em petróleos mais viscosos, foi adicionado o ciclo-hexano (da marca Vetec, pureza 99,5%) para melhor homogeneização da amostra.

Os equipamentos utilizados para identificação do início de precipitação dos asfaltenos foram o microscópio ótico (da marca Motic e modelo BA200) e o espectrofotômetro de infravermelho próximo utilizado foi o Matrix-F FT-NIR Spectrometer (Bruker Optics).

3.2 Análise SARA

Os teores de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA) de cada petróleo foram determinados através de análises cromatográficas e do método IP-143.

Primeiramente as amostras de petróleo foram destiladas a 260°C, gerando um destilado e um resíduo da destilação. Os destilados foram analisados por

cromatografia em fluido supercrítico (SFC) em um equipamento da marca Berger, e nesta fração foram determinados os teores de saturados e aromáticos. Os resíduos da destilação foram analisados por cromatografia em camada fina e detecção por ionização em chama (TLC-FID) em um equipamento latroscan MK-6, latron, para a obtenção dos teores de saturados, aromáticos e polares. Com os resultados das duas técnicas analíticas e o balanço de massa da destilação foram recompostos os teores totais de saturados, aromáticos e polares do petróleo. Os teores de asfaltenos foram determinados através do método IP-143 e os teores de resinas foram, então, obtidos pela diferença entre os teores de polares e os de asfaltenos, completando a análise SARA dos petróleos.

3.3 Teor de Parafina

O teor de parafinas foi determinado seguindo o método UOP 46, que consiste na determinação do teor de parafinas presente no petróleo através da sua precipitação. Este procedimento envolve inicialmente a remoção de frações asfálticas, interferentes na análise, através de reação com ácido sulfúrico concentrado a quente. O sistema foi deixado em repouso até que o ácido residual fosse diluído na fase aquosa; efetuou-se a neutralização com hidróxido de amônio e a mistura foi filtrada a vácuo, utilizando-se membrana de microfibras de vidro; o filtrado foi então descartado, enquanto o sólido (parafinas) retido na membrana foi recolhido e solubilizado em n-hexano aquecido a 60°C.

A solução foi transferida para um balão para a evaporação do n-hexano; o precipitado obtido foi solubilizado em diclorometano e esta solução foi resfriada à temperatura de -30°C, por 30 min. Após a cristalização das parafinas, a mistura foi colocada no mesmo balão utilizado inicialmente na etapa de cristalização; o n-hexano foi evaporado em atmosfera de nitrogênio e a massa final do precipitado foi determinada pelo cálculo do teor de parafinas em relação à massa inicial de petróleo.

3.4 Massa Específica

A massa específica (20/4°C) dos petróleos foi determinada empregando-se um Densímetro Digital Anton Paar – DMA 4500 equipado com acessórios para análise de petróleos pesados, com um tubo em "U", na região de 600 kg m⁻³ a 1100 kg m⁻³. Este procedimento foi realizado segundo a norma ISO 12185:1996.

3.5 Início de Precipitação dos Asfaltenos Através da Microscopia Ótica

O início de precipitação dos asfaltenos foi determinado através de um microscópio ótico com o aumento de 400 vezes segundo as etapas descritas aqui em linhas gerais. Todos os experimentos foram realizados a uma temperatura de 25±1°C e foram divididos em três procedimentos a seguir.

- **Procedimento 1:** Procedimento geral para determinação do início de precipitação dos asfaltenos titulando um floculante em uma amostra de petróleo.

As amostras de petróleo foram homogeneizadas no frasco de estocagem. As observações referentes às características visuais da amostra, tais como, presença de emulsões, partículas em suspensão, espumas etc. foram anotadas.

Foi adicionado lentamente sob agitação constante 1,0 mL do floculante (n-heptano) em 3,0g de petróleo e, posteriormente, observam-se as lâminas contendo a mistura de petróleo com o respectivo volume adicionado, no microscópio ótico.

Para cada adição de 1,0 mL observa-se no microscópio ótico até a visualização da formação dos precipitados de asfaltenos. Neste caso, anota-se o volume de floculante gasto para iniciar a precipitação de asfaltenos e, em seguida, é realizada uma análise confirmativa pela adição de mais 1,0 mL de floculante e verificação do aumento da precipitação dos asfaltenos.

Os passos anteriores são adequados para determinar a faixa de precipitação dos asfaltenos para uma nova amostra de petróleo. Para uma determinação do início de precipitação mais definida, executa-se uma repetição do experimento a fim

de obter um refinamento dos dados obtidos, que consiste no conhecimento da faixa de precipitação dos asfaltenos para um determinado petróleo. Neste caso os intervalos das adições de volumes dos floclulantes variam em 0,1 mL. Realiza-se este refino quatro vezes. A Figura 6 apresenta as etapas do procedimento 1 conforme descrito neste item.

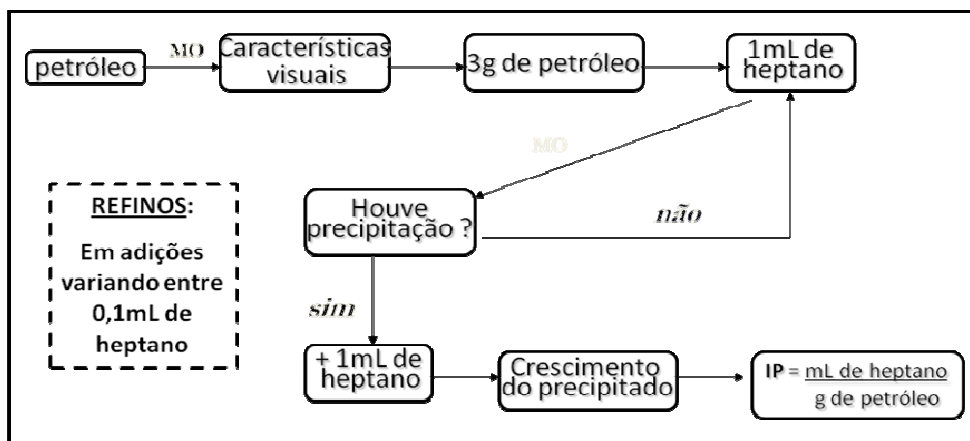


Figura 6 – Etapas do procedimento 1 para identificação do início de precipitação de asfaltenos em petróleos pela técnica de microscopia ótica a $25^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

O valor do início de precipitação dos asfaltenos (IP) foi obtido de uma média de uma relação V1/M1 (mL/g) em pelo menos três experimentos independentes.

- **Procedimento 2:** Procedimento para determinação do início de precipitação dos asfaltenos titulando um petróleo leve em uma amostra de referência. Neste caso o petróleo mais leve é o titulante e o petróleo de referência é o titulado.

O procedimento 2 foi aplicado no caso de não ocorrer a precipitação de asfaltenos no procedimento 1.

Neste procedimento consideraram dois petróleos (P1 e P2), no qual o P1 foi considerado como o petróleo que não foi possível observar a precipitação dos asfaltenos pela adição de floclulante empregando a técnica de microscopia enquanto o P2 é um petróleo adotado como referência. Este petróleo de referência foi escolhido por possuir algumas características, tais como:

- ✓ O valor do início de precipitação (IP) foi bem determinado;
- ✓ Apresentou-se visualmente límpido (sem partículas em suspensão de naturezas diversas, espumas e pouca ou nenhuma emulsão de água);
- ✓ Apresentou um teor de asfaltenos (determinado através da análise SARA) significativo.

A amostra P14 foi escolhida para determinação do início de precipitação na mistura com outros petróleos por reunir essas características, com uma exceção devido à presença de água em emulsão.

Pesa-se aproximadamente 3,0g do petróleo de referência (P2). Posteriormente, foi adicionada uma determinada massa do P1, necessária para cada titulação, indicada a partir de uma planilha. Foi retirada uma alíquota para observação no microscópio ótico se houve ou não a precipitação dos asfaltenos na amostra de petróleo. Caso tenha sido observada a presença de asfaltenos precipitados, anota-se a massa percentual do P1 gasto para iniciar a precipitação dos asfaltenos e, em seguida, adiciona-se o próximo valor de massa percentual do P1 para verificação do aumento da precipitação dos asfaltenos.

Repete-se o experimento para o refinamento dos dados obtidos na análise. Neste caso, as adições do P1 no petróleo de referência são realizadas em intervalos de peso percentual em massa de 2%. A Figura 7 apresenta as etapas do procedimento 2 conforme descrito neste item.

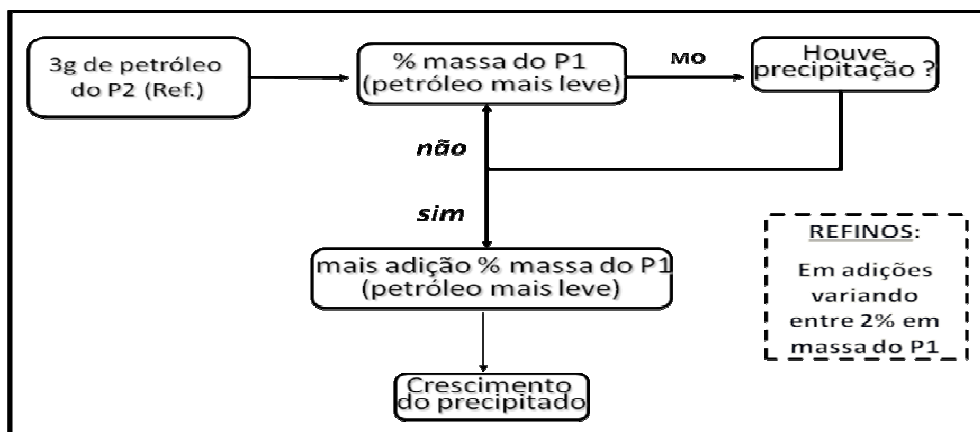


Figura 7 – Etapas do procedimento 2 para identificação do início de precipitação de asfaltenos em petróleos pela técnica de microscopia ótica a $25^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

O início de precipitação foi obtido pela média da relação do volume do P1 (mL)/massa do P2 (g) em pelo menos três experimentos independentes.

- **Procedimento 3:** Procedimento para determinação do início de precipitação dos asfaltenos titulando um floculante em uma mistura de petróleos (P1+P2).

O procedimento 3 foi aplicado no caso de não ocorrer a precipitação de asfaltenos nos procedimentos 1 e 2.

Retiram-se alíquotas de 50% de cada petróleo (P1 e P2) de maneira que totalizassem a massa de aproximadamente 3g.

As adições de floculante nesta mistura foram feitas de maneira semelhante ao procedimento 1, assim como as repetições. A Figura 8 apresenta as etapas do procedimento 1 conforme descrito neste item.

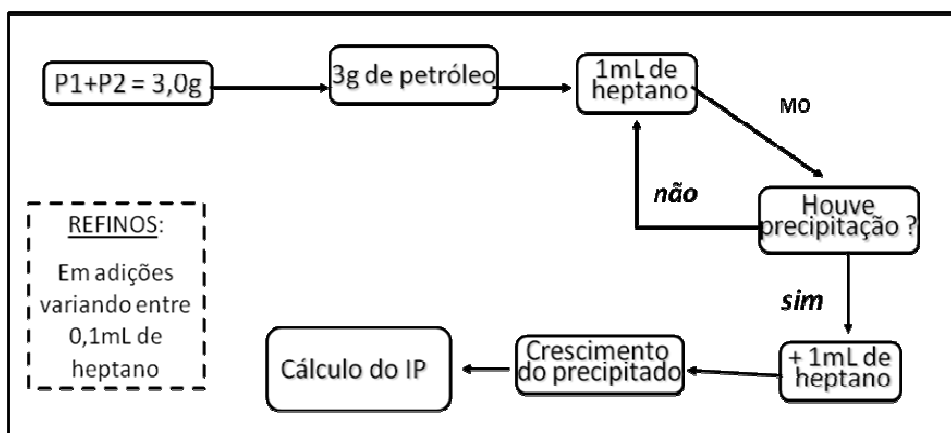


Figura 8 – Etapas do procedimento 3 para identificação do início de precipitação de asfaltenos em petróleos pela técnica de microscopia ótica a $25^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

O valor do início de precipitação dos asfaltenos (IP) foi obtido de uma média de uma relação $V/(M_{P1} + M_{P2})$ (mL/g) em pelo menos três experimentos independentes.

3.6 Cálculo dos Parâmetros de Solubilidade

Os parâmetros de solubilidade dos petróleos foram calculados baseados na equação do parâmetro de floculação de uma mistura (Equação 4). Considerando que o sistema para determinação de início de precipitação é constituído de petróleo e floculante (hidrocarbonetos), obtemos a seguinte Equação:

$$\delta_f = \frac{V_h \delta_h + V_p \delta_p}{V_T} \quad (7)$$

Em que:

δ_f = Parâmetro de Floculação = $16,36 \text{ (Mpa)}^{1/2}$

δ_h = Parâmetro de solubilidade do hidrocarboneto

δ_p = Parâmetro de solubilidade do petróleo

V_h = Volume do hidrocarboneto adicionado da determinação do início de precipitação

V_p = Volume de petróleo calculado a partir da massa de petróleo na determinação do início de precipitação.

V_T = Volume total = $V_h + V_p$

Como o parâmetro de floculação e os parâmetros de solubilidade dos hidrocarbonetos puros são conhecidos na literatura é possível calcular o parâmetro de solubilidade do petróleo.

No caso de sistemas mais complexos que contêm mais de um petróleo o parâmetro de solubilidade é calculado considerando todos os constituintes do sistema, ou seja, o floculante e cada um dos petróleos independentemente.

Devido à grande quantidade de amostras, os ensaios com diferentes floculantes para cada uma delas e os três diferentes métodos de obtenção dos resultados de início de precipitação, a regra da mistura foi utilizada para calcular os parâmetros de solubilidade em uma planilha. Nesta planilha os resultados dos valores de início de precipitação foram empregados nos cálculos dos parâmetros de solubilidade.

3.6.1 Cálculo dos Parâmetros de Solubilidade das Amostras de Petróleo com diferentes floclulantes

As amostras de petróleo P14, P16, P48 e P72 foram selecionadas para determinação do parâmetro de solubilidade segundo alguns critérios, como por exemplo, baixo valor de início de precipitação, formação do agregado asfáltico bem definido nos intervalos das adições do floclulante e ausência de partículas em suspensão ou água em forma de emulsão.

Outras amostras de petróleo obtidas de uma fração leve da destilação, designadas como P44, P46, P61, P63 e P101 também foram selecionadas para a obtenção do parâmetro de solubilidade. Estes petróleos foram escolhidos devido às suas propriedades químicas semelhantes às de um floclulante clássico, embora sua composição seja bem mais complexa comparada com a de um n-alcano puro.

Os dados de início de precipitação para o cálculo do parâmetro de solubilidade foram obtidos segundo as etapas descritas abaixo:

1º) Os alcanos n-hexano, n-heptano, n-octano, iso-octano, n-decano e n-dodecano foram utilizados como floclulantes para determinação do início de precipitação das amostras P14, P16, P48 e P72 igualmente ao procedimento 1 do Item 3.5 desta seção. O P101 foi titulado nas mesmas amostras e nas mesmas condições utilizadas para os estes alcanos.

3º) O petróleo P48 foi titulado com cada um dos petróleos leves (P44, P45, P61 e P63) de modo semelhante ao procedimento 1 do Item 3.5 desta seção, sendo que o titulante, neste caso, não é o n-heptano.

Os valores obtidos foram aplicados na Equação 7 da seção anterior para o cálculo dos respectivos parâmetros de solubilidade.

3.6.2 Cálculos dos Parâmetros de Solubilidade dos Asfaltenos Através de Espectroscopia de Infravermelho Próximo

O início de precipitação dos asfaltenos foi determinado pelo espectrofotômetro de Infravermelho Próximo (NIR) com o tratamento matemático via Transformada de Fourier para a obtenção de dados necessários aos cálculos dos parâmetros de solubilidade dos petróleos.

O espectrofotômetro de Infravermelho Próximo utilizado foi o Matrix-F FT-NIR Spectrometer (Bruker Optics).

As amostras foram pesadas em torno de 25,0 g e para as amostras mais viscosas adicionaram-se 20% em massa de ciclo-hexano para melhor homogeneização. Tal reagente foi escolhido por possuir o parâmetro de solubilidade $(16,8 \text{ (MPa)}^{1/2})$ próximo ao dos petróleos, conforme relatado na literatura (Burke, 2008). Esta alternativa para diluir petróleos mais viscosos foi sugerida pela empresa PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. com base em vários testes no UV-Visível, em que se observou a absorbância na mistura para cada diluição de ciclohexano.

Amostras com água em forma de emulsão foram previamente desidratadas pela empresa **PETRÓLEO BRASILEIRO S.A.**

Antes de iniciar as análises no espectrofotômetro de infravermelho próximo, é necessária a programação no software OPUS 6.5 de forma a ajustar os parâmetros iniciais para a execução das análises tais como:

- O espectro do n-heptano (espectro em branco do floculante);
- Descrição da amostra;
- Verificação do sinal do espectrofotômetro (interferograma) etc.

Após a introdução da sonda do espectrofotômetro na amostra de petróleo foram iniciadas as titulações (com agitação constante) do n-heptano por meio de uma bomba cromatográfica do fabricante Varian Products (modelo Pro Star), a qual foi programada de maneira que o n-heptano fosse titulado com a vazão de 2 mL/min.

Após a obtenção dos valores da absorbância a cada 1,0 mL de adição de n-heptano foi traçada uma curva de absorbância versus a razão entre a massa de petróleo inicial por mL de n-heptano titulado.

O ponto mínimo da curva obtida pelo tratamento desses dados é definido como sendo o início de precipitação dos asfaltenos. Esse valor, assim como na

técnica de microscopia ótica, fornece o volume necessário para o cálculo do parâmetro de solubilidade do petróleo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Características dos Petróleos

Na Tabela 3 são apresentadas algumas propriedades dos petróleos, tais como o teor de saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos, parafinas e a massa específica.

Os petróleos são designados como P14, P16 e P33 a P101. Essa nomenclatura segue uma recomendação da empresa **Petróleo Brasileiro S.A.** pela não divulgação da origem dos petróleos e segue ainda uma ordem de recebimento das amostras na Universidade Federal do Maranhão.

Tabela 3 - Dados das análises do teor de saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos, parafinas e massa específica para as amostras de petróleos determinados pelo Centro de Pesquisa da Petrobrás (CENPES).

Petróleos	% Saturados	% Aromáticos	% Resinas	% Asfaltenos	% Parafinas	Massa específica (20±4°C)
P14	36,8	30	27	6,2	0,70	1,0133
P16	45,10	35,00	18,20	1,70	0,57	0,9453
P33	27,20	26,70	32,00	14,10	0,70	1,0133
P34	51,6	27,3	18,92	2,18	5,20	0,8826
P35	33,8	34,8	29,77	1,63	< 1,7	0,9440
P36	69,3	30,7	0	0	*	0,8607
P37	94,4	5,6	0	0	*	0,7740
P38	73,8	26,2	0	0	*	0,9055
P39	88	12	0	0	*	0,8072
P40	87,1	12,9	0	0	*	0,7840
P41	80,5	19,5	0	0	*	0,8187
P42	93,58	6,38	0	0	*	0,7320
P43	86,3	13,43	0	0	*	0,7311
P44	97,81	2,05	0	0	*	0,7108
P45	96,15	3,8	0	0	*	0,7070
P46	30,3	38,1	25,3	6,3	0,70	0,9578
P47	57,1	26,2	14,69	2,01	7,50	0,8600
P48	30,3	38,1	25,3	6,3	*	0,9652
P49	39,6	31,5	20,75	8,15	2,30	0,9459
P50	68,8	13,4	17,8	< 0,5	2,90	0,9120
P51	40,2	33,3	23,4	3,1	< 0,5	0,9340
P52	45,6	32,3	20,7	1,4	2,20	0,9430
P53	*	*	*	*	2,90	0,9521
P54	33,8	28,5	34,9	2,92	4,20	0,9272
P55	33,7	36,8	21,4	8	1,70	0,9875

Petróleos	% Saturados	% Aromáticos	% Resinas	% Asfaltenos	% Parafinas	Massa específica (20±4°C)
P56	42,2	28,9	27,32	1,58	2,70	0,9532
P57	72,1	11,2	15,7	0,98	3,30	0,8595
P58	36,8	27,9	28,11	7,19	2,70	0,9677
P59	43	34,3	19,16	3,54	2,00	0,9270
P60	62,2	18,8	17,75	1,25	9,40	0,8691
P61	82,5	17,5	0	0	< 0,5	0,7434
P62	80	20	<0,1	<0,5	1,00	0,7929
P63	85,9	14,1	0	0	1,90	0,7878
P64	86	14	0	0	*	0,7827
P65	46,3	27,6	23,8	2,3	1,45	0,9638
P66	*	*	*	*	*	0,9142
P67	*	*	*	*	*	1,0290
P68	53,6	24,6	20,7	1,1	4,00	0,8819
P69	55,1	24,4	18,35	2,15	3,19	0,8883
P70	39,1	37,1	21,2	2,6	< 1,7	0,9353
P71	40,5	29	28	2,5	1,92	0,9310
P72	44,9	32,1	20,6	2,4	1,66	0,9302
P73	48,8	29,2	20,1	1,9	2,48	0,9133
P74	48,6	29,8	19,6	2	2,32	0,9117
P75	55,4	27	16	1,6	2,29	0,8817
P76	*	*	*	*	*	0,9635
P77	*	*	*	*	*	0,9748
P78	*	*	*	*	*	0,9710
P79	*	*	*	*	*	0,9004
P80	46,6	35,2	16,7	1,5	1,09	0,9192
P81	56,6	22,3	20,59	0,51	4,9	0,8822
P82	53,5	38,4	7,6	< 0,50	6,64	0,8036
P83	68,3	13	18,2	< 0,50	29,12	0,8385
P84	40,4	35,1	23	1,51	1,1	0,9299
P85	47,2	30,4	19,83	2,57	3,6	0,9011
P86	53,8	22	23,7	0,5	2,1	0,8805
P87	*	*	*	*	*	0,9323
P88	37,4	34,4	22,33	5,87	1,1	0,9508
P89	51,3	30,1	16,11	2,49	1,17	0,8869
P90	40,6	31	19,6	8,8	3,28	0,9406
P91	39,7	29	24,37	6,93	2,92	0,9560
P92	77,7	16,5	5,8	< 0,50	2,4	0,8050
P93	42,5	33,1	22,28	2,12	1,0	0,9659
P94	*	*	*	*	*	0,9496
P95	36,7	34,3	27,34	1,66	3,2	0,9387
P96	52,4	26,4	17,34	3,86	1,1	0,8755
P97	72,1	16	11,1	0,85	3,7	0,8579
P98	83,1	7,5	9,4	<0,5	2,3	0,8313
P99	79,2	13,4	7,4	<0,4	*	0,8200
P100	*	*	*	<0,5	0,65	0,7692
P101	92,6	7,4	<0,1	<0,5	*	0,7325

* Dados não fornecidos pelo CENPES.

Na Tabela 3, verificam-se petróleos com diferentes características em função da composição, por exemplo, para o teor de asfaltenos o petróleo P99 apresenta menos de 0,5% já o P67 apresenta o teor de 12%. Essas diferenças também são bastante observadas nos dados das outras propriedades apresentadas. De um modo geral, foi observado que os teores de saturados estão em maior porcentagem nas amostras de petróleos e em seguida os aromáticos. Tais valores estão de acordo com os dados coletados na pesquisa bibliográfica deste trabalho.

As amostras P14, P16 e P33 a P101 foram inspecionadas em um microscópio ótico e as características dos petróleos constam na Tabela 4.

Tabela 4 – Aspectos Visuais dos Petróleos P14 e P33 a P101 observados por meio da Microscopia Ótica com aumento de 400 vezes antes da adição do floculante na amostra. Temperatura de 25 ± 1 °C

Petróleos	CARACTERÍSTICA
P14	Amostra contendo pouca quantidade de emulsões de ar ou água
P16	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P33	Amostra viscosa com gotículas de água na forma de emulsão ⁴
P34	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P36	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P37	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P38	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P39	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P40	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P41	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P42	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P43	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P44	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P45	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P46	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P48	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P49	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P50	Amostra com partículas em suspensão ³
P51	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P52	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P53	Amostra com partículas em suspensão e gotículas de água na forma de emulsão
P54	Amostra com partículas em suspensão e gotículas de água na forma de emulsão
P55	Amostra viscosa com gotículas de água na forma de emulsão
P56	Amostra viscosa com gotículas de água na forma de emulsão
P57	Amostra com bastante gotículas de água na forma de emulsão e parafinas em suspensão ¹
P58	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P59	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)

Petróleos	CARACTERÍSTICA
P60	Amostra com grande quantidade de parafinas e partículas em suspensão ^{1, 2, 3.}
P61	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P62	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P63	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P64	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P65	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P66	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P67	Amostra viscosa com gotículas de água na forma de emulsão
P68	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P69	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P70	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P71	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P72	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P73	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P74	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P75	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P76	Amostra viscosa com gotículas de água na forma de emulsão ²
P77	Amostra viscosa com gotículas de água na forma de emulsão
P78	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P79	Amostra com partículas em suspensão
P80	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P81	Amostra com partículas em suspensão
P82	Amostra com poucas partículas em suspensão
P83	Amostra com muitas partículas em suspensão
P84	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P85	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P86	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P87	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P88	Amostra contendo parafinas em suspensão e água em emulsão ¹
P89	Amostra com partículas em suspensão
P90	Amostra contendo bastantes parafinas em suspensão e água em emulsão ¹
P91	Amostra contendo bastantes partículas em suspensão e água em emulsão. Dificuldade na determinação do IP.
P92	Amostra contendo parafinas em suspensão ¹
P93	Grande quantidade de água na forma de emulsões. A partir da adição de 2,0 mL de heptano observou-se a coalescência das gotículas de água ¹
P94	Observação de bastante quantidade de água em forma de emulsão. A precipitação dos asfaltenos ocorre junto com a presença das emulsões.
P95	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P96	Amostra límpida (sem presença de partículas e/ou emulsões)
P97	Presença de parafinas em suspensão ¹
P98	Presença de poucas partículas em suspensão
P99	Presença de poucas partículas em suspensão
P100	Presença de poucas partículas em suspensão

P101	Presença de poucas partículas em suspensão
Pré-tratamento de amostras ou forma de identificação de partículas em suspensão:	
1. Visualização das parafinas em suspensão com o auxílio da lente polarizadora do microscópio;	
2. Amostra desidratada após a observação de emulsão de água;	
3. Amostra tratada antes da adição de floculante (centrifugação, adição de tolueno e/ou aquecimento);	
4. Amostra aquecida.	

Como mostra a Tabela 4 existem algumas amostras de petróleos com partículas em suspensão e/ou água em emulsão. A observação da presença de partículas através da microscopia ótica pode justificar alguns desvios na determinação do início de precipitação dos asfaltenos, ao contrário de outros métodos desenvolvidos recentemente que encontraram restrições quanto a este tipo de observação, principalmente naqueles petróleos com baixos teores de asfaltenos.

Em algumas das amostras contendo partículas em suspensão foi confirmada a presença de parafinas (ceras) com o auxílio da lente polarizadora no microscópio ótico e a observação do fenômeno de birrefringência.

Em outras amostras com partículas em suspensão, no entanto, não foi possível confirmar nem a natureza parafínica nem asfáltênica das partículas.

No caso de algumas amostras contendo este material em suspensão, a titulação confirmou que estas se tratavam de partículas de asfaltenos quando foi observada a formação e o crescimento característico destes agregados em petróleo.

Parte destas observações está contida no Apêndice A deste trabalho.

4.2 Início de Precipitação Através de Microscopia Ótica

Para a determinação do início de precipitação dos asfaltenos nos petróleos através da microscopia ótica, algumas características das amostras foram consideradas durante os ensaios, de forma a verificar se poderiam influenciar nas determinações.

Em amostras contendo muitas partículas em suspensão impossibilitando a determinação do início de precipitação como, por exemplo, a amostras P50, a centrifugação foi uma alternativa bastante eficiente para melhorar a visualização do

início de precipitação. Porém, para aquelas em que somente a centrifugação não foi suficiente para melhorar o aspecto visual da amostra como, por exemplo, a amostra P60, a adição de tolueno e o aquecimento brando destas possibilitaram a determinação do início de precipitação.

Amostras de petróleo com água em forma de emulsão como, por exemplo, a P93 e P94 foram tituladas normalmente com o floculante e foram observadas diferentes situações para cada uma delas. Na amostra P93, a partir de adição de 2,0 mL de floculante (n-heptano) foi observada a coalescência das gotículas de água e a determinação do IP foi realizada normalmente. Já na amostra P94, a formação do precipitado ocorreu mesmo na presença das emulsões de água. Esta situação reforça ainda mais a idéia de que diferentes petróleos, embora apresentem as mesmas características visuais, reagem de diferentes maneiras a um mesmo tipo de mudança de composição, ocasionada pela adição de um solvente ou floculante.

O início de precipitação dos asfaltenos foi determinado para os petróleos conforme procedimento descrito na seção 3.5. Para uma melhor apresentação dos resultados, estes foram agrupados em função do procedimento aplicado na parte experimental. Dessa forma, na Tabela 5 são apresentados os valores do início de precipitação dos asfaltenos determinados pela adição direta de n-heptano nos petróleos.

Tabela 5 – Dados de Inícios de Precipitação obtidos pelo procedimento 1 (titulação dos petróleos com n-heptano) observados através de Microscopia Ótica com aumento de 400 vezes. Temperatura de 25 ± 1 °C.

Petróleo	Início de Precipitação (mL/g)
P14	3,1
P16	3,1
P33	2,7
P34	1,5
P35	2,8
P46	1,9
P48	2,1
P49	1,4
P51	3,2
P52	3,2

Petróleo	Início de Precipitação (mL/g)
P53	2,3
P54	4,1
P55	3,4
P56	6,5
P57	3,0
P58	2,8
P59	2,3
P60	3,5
P65	5,8
P67	2,3
P68	1,9
P69	1,9
P70	2,7
P71	2,4
P73	3,3
P74	2,9
P75	2,3
P76	3,5
P77	3,4
P78	3,4
P79	2,9
P80	3,1
P81	7,0
P82	6,0
P84	3,2
P85	2,3
P86	2,4
P87	1,9
P88	2,1
P89	1,5
P90	1,0
P91	2,2
P93	9,4
P94	4,7
P95	3,7
P96	1,3
P97	2,0

Na Tabela 5, alguns petróleos apresentaram baixos valores de início de precipitação dos asfaltenos como, por exemplo, as amostras P34, P89, P90, P96, enquanto outros, tais como, o P56, P81, P82 e P93 apresentaram valores mais elevados. Estudos anteriores (Moura, 2007) objetivaram uma tentativa de estabelecer uma relação entre dados composicionais dos petróleos com a estabilidade em relação à precipitação dos asfaltenos e, não foi possível identificar uma correlação. Contudo, de uma forma bem geral algumas observações podem ser feitas, tais como, a precipitação dos asfaltenos ocorre sempre que a relação saturados/aromáticos é no mínimo igual a dois (2).

Em uma grande quantidade dessas amostras não foi possível a determinação do início de precipitação pela simples adição de n-heptano e, neste caso, duas propostas podem ser levantadas: (a) ou não ocorre a precipitação dos asfaltenos pela adição de n-heptano nestas amostras; ou (b) o método empregado, ou seja, a microscopia ótica, não é adequado para a determinação do início de precipitação dos asfaltenos. Porém, neste estudo o objetivo não é o desenvolvimento de metodologias para determinação da precipitação dos asfaltenos e, portanto, foi realizada uma variação no procedimento experimental de forma a tornar possível a determinação dos asfaltenos em todos os petróleos. Tais amostras foram analisadas pelo procedimento 2 indicado na seção 3.5.

Na Tabela 6 a seguir se verifica a ocorrência da precipitação dos asfaltenos. A avaliação destes petróleos pelo procedimento 2 são expressos em termos de porcentagem mássica e foram determinados pela adição da amostra do petróleo do qual se pretende observar a precipitação de asfaltenos em um petróleo de referência (P14). Os valores apresentados abaixo são, na verdade, uma representação da predição do limite da compatibilidade entre dois petróleos.

Tabela 6 – Porcentagens em massa dos petróleos utilizados para precipitar asfaltenos quando titulados no P14 observados através de Microscopia Ótica com aumento de 400 vezes. Temperatura ambiente de 25 ± 1 °C.

Petróleo	% em massa do petróleo titulante
P37	92%
P39	92%
P40	96%
P42	94%
P61	98%
P63	90%
P64	92%
P92	96%
P101	80%

Os valores presentes na Tabela 6 foram calculados em uma planilha e apresentaram a presença de asfaltenos a partir de 80% de adição de floculante. Todas essas amostras são classificadas como frações leves de petróleo, geralmente naftas e condensados. As amostras de petróleo que foram adicionadas com até 98% de n-heptano e, ainda assim, nas quais não foi possível observar a presença de asfaltenos, ou nas quais a quantidade de partículas em suspensão não assegurava de que se tratava realmente do agregado, foram avaliadas segundo o procedimento 3 da seção 3.5 deste trabalho. Dessa forma, na Tabela 8 verificam-se os valores de início de precipitação dos asfaltenos determinados pela mistura do petróleo avaliado com um petróleo de referência (P14) na proporção de massa de 1:1 e titulação com o n-heptano. Embora o início de precipitação esteja relacionado com volume de n-heptano gasto para precipitar asfaltenos em uma determinada massa do petróleo, os resultados da Tabela 8 serão reportados como início de precipitação considerando a mistura como se fosse uma única amostra. Isto foi feito a fim de tornar a demonstração dos resultados de um modo mais didático, sendo que ao final, o que realmente se pretende é avaliar o parâmetro de solubilidade calculado a partir destes valores aplicando a regra de mistura considerando os três componentes (cada um dos petróleos e o n-heptano).

Tabela 7 – Dados de Início de Precipitação pelo procedimento 3 (titulação da mistura de dois petróleos, um leve com um de referência, com o n-heptano) observados através de Microscopia Ótica com aumento de 400 vezes. Temperatura de 25 ± 1 °C.

Petróleo	Início de Precipitação (mL/g)
P36	2,3
P38	2,9
P41	2,2
P50	2,4
P83	1,6
P92	1,5
P99	1,3
P100	1,6

A Tabela 7 mostra os valores de início de precipitação dos asfaltenos pela adição de n-heptano na mistura, em proporção de 50% em massa de cada um dos petróleos leves indicados acima com o petróleo P14.

O conjunto de resultados das amostras avaliadas pelo procedimento 3 apresentaram valores semelhantes ao observado na maioria das amostras determinadas pelo método 1. Este tipo de observação indica que o procedimento 3, que utiliza a mistura de petróleos e adição sucessiva de n-heptano para a determinação do início de precipitação, fornece resultados bastante confiáveis, comprovando a eficiência do método.

4.3 Cálculos dos Parâmetros de Solubilidades dos Petróleos

Os parâmetros de solubilidade dos petróleos foram calculados em uma planilha, observando o valor do parâmetro de floculação dos asfaltenos igual a 16,35 (MPa)^{1/2} e a regra de misturas para o parâmetro de solubilidade de Hildebrand.

Na Tabela 8 constam os valores dos parâmetros de solubilidade das amostras de petróleo.

Tabela 8 – Parâmetros de Solubilidade de Hildebrand das amostras de petróleos calculados pela planilha.

Petróleos	Parâmetros de Solubilidade (cal/cm³)^{1/2}	Parâmetros de Solubilidade (MPa)^{1/2}
P14	9,5	19,5
P16	9,5	19,5
P33	9,4	19,3
P34	8,7	17,7
P35	9,4	19,2
P36	8,7	17,8
P37	7,9	16,1
P38	9,3	19,0
P39	7,9	16,1
P40	7,9	16,2
P41	8,5	17,5
P42	7,9	16,2
P43	7,9	16,3
P44	7,9	16,1
P45	7,9	16,2
P46	8,9	18,2
P48	9,0	18,4
P49	8,7	17,7
P50	8,8	18,1
P51	9,5	19,5
P52	9,5	19,5
P53	9,1	18,6
P54	9,9	20,3
P55	9,7	19,9
P56	11,2	22,9
P57	9,3	19,1
P58	9,4	19,2
P59	9,1	18,6
P60	9,6	19,5
P61	8,0	16,3
P62	8,4	17,1
P63	7,9	16,1
P64	7,9	16,1
P65	10,9	22,2
P66	7,9	16,2

Petróleos	Parâmetros de Solubilidade (cal/cm³)^{1/2}	Parâmetros de Solubilidade (MPa)^{1/2}
P67	9,2	18,8
P68	8,9	18,1
P69	8,9	18,1
P70	9,3	19,0
P71	9,1	18,7
P72	9,4	19,2
P73	9,5	19,5
P74	9,4	19,1
P75	9,0	18,5
P76	9,7	19,9
P77	9,7	19,8
P78	9,7	19,8
P79	9,3	19,1
P80	9,5	19,3
P81	11,2	22,8
P82	10,5	21,4
P83	8,1	16,5
P84	9,5	19,5
P85	9,1	18,5
P86	9,1	18,6
P87	8,9	18,2
P88	9,0	18,4
P89	8,7	17,7
P90	8,5	17,3
P91	9,1	18,6
P92	7,9	16,2
P93	12,7	25,9
P94	10,3	21,0
P95	9,8	20,0
P96	8,6	17,5
P97	8,9	18,2
P98	7,8	15,9
P99	7,8	16,0
P100	8,1	16,6
P101	7,7	15,7

Considerando apenas as amostras de petróleo brutos na Tabela 8, os parâmetros de solubilidade de Hildebrand se situaram entre os valores de 15,7 e 25,9 $(\text{MPa})^{1/2}$. Esses valores se encontram em concordância com os obtidos da literatura para petróleos de diferentes origens. A Figura 9 abaixo mostra a correlação dos valores dos parâmetros de solubilidade dos diferentes petróleos avaliados neste trabalho nas duas unidades apresentadas na Tabela 8.

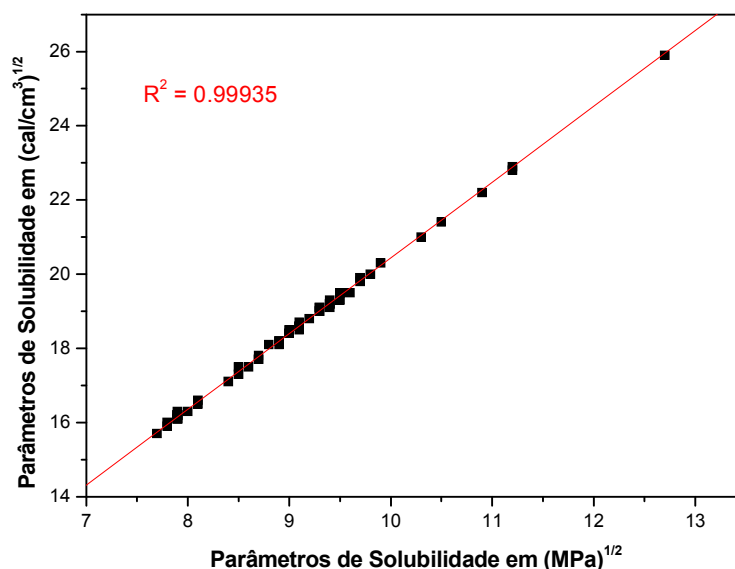


Figura 9 – Correlação dos valores dos parâmetros de solubilidade das amostras de petróleos em $(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ e $(\text{MPa})^{1/2}$.

Observa-se na Figura 9 uma ótima correlação dos dados obtidos.

Os parâmetros de solubilidade, entretanto, foram calculados a partir da regra de misturas baseada no princípio da determinação do parâmetro de floculação dos asfaltenos. O valor do parâmetro de floculação aplicado neste trabalho foi de 16,35 $(\text{MPa})^{1/2}$ a partir da média da faixa do parâmetro de floculação do trabalho desenvolvido por Wiehe e Kennedy (2000).

No presente trabalho, uma estratégia experimental foi executada de forma a validar o valor do parâmetro de floculação dos asfaltenos já conhecidos nesses trabalhos e baseou-se na determinação do início de precipitação dos asfaltenos para diferentes floclantes cujos parâmetros de solubilidade são bem definidos na

literatura. Além de outros valores, como por exemplo, a densidade, os resultados de início de precipitação fornecem os dados necessários para estes cálculos.

Inicialmente os valores de início de precipitação de algumas amostras de petróleos foram obtidos experimentalmente utilizando diferentes flocculantes através da técnica de microscopia ótica. Os resultados encontram-se nas Tabelas 9 e 10.

A Tabela 9 mostra os dados dos valores de início de precipitação obtidos quando o petróleo P16 foi titulado com n-hexano, n-heptano e iso-octano. O início de precipitação dos asfaltenos para os demais flocculantes foi determinado empregando o mesmo procedimento descrito na parte experimental para o n-heptano. Os valores de parâmetro de solubilidade dos alcanos puros da Tabela 9, assim como os das demais Tabelas foram obtidos da literatura (parâmetro de solubilidade de Hildebrand). Conforme observado na Tabela 9 o petróleo P16 apresentou menor valor de início de precipitação quando titulado com o iso-octano e maior valor quando titulado com o petróleo leve P101. A titulação do petróleo P16 com os alcanos exibiu uma tendência linear entre os valores do início de precipitação dos asfaltenos e os respectivos parâmetros de solubilidade de Hildebrand, como mostra a Figura 10. Este resultado se encontra de acordo com o observado na literatura, no qual o aumento do parâmetro de solubilidade de Hildebrand é proporcional ao aumento do início de precipitação dos asfaltenos.

Tabela 9 – Resultados do Início de Precipitação dos Asfaltenos do Petróleo P16 (mL/g) com hexano, heptano e iso-octano e os respectivos Desvios Padrão. Valores do Parâmetro de Solubilidade de Hildebrand (MPa)^{1/2} dos flocculantes.

Petróleo	Flocculantes	IP (mL/g)	Desvio padrão (IP)	δ^* (MPa) ^{1/2}
P16	n-hexano	2,6	0,1	14,9
	n-heptano	2,8	0,1	15,3
	Iso-octano	2,2	0,1	14,3
	P101	4,2	0,1	17,6 **

* Fonte: Burke (1984)

** Calculado pela equação da reta obtida por regressão linear.

O parâmetro de solubilidade do petróleo P101 da Tabela 9 foi obtido pela projeção da reta (equação linear) na Figura 10.

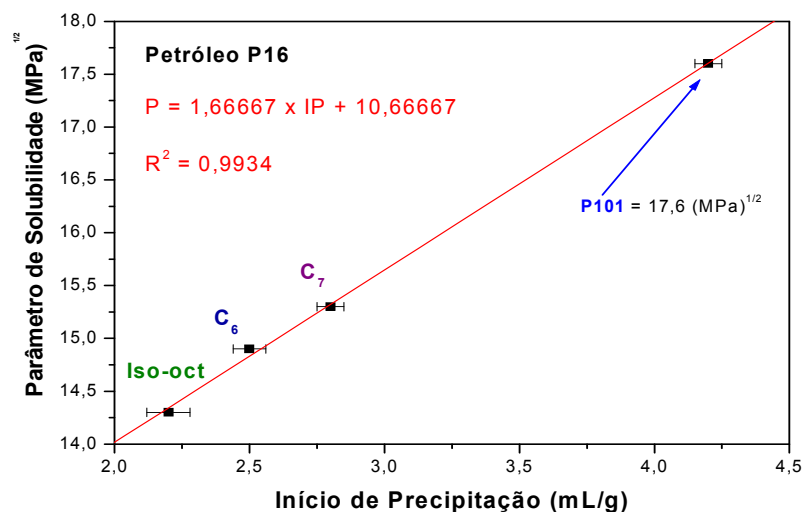


Figura 10 - Parâmetro de Solubilidade de Hildebrand (MPa)^{1/2} do iso-octano, hexano, heptano e petróleo P101 em função do Início de Precipitação dos Asfaltenos (mL/g) na amostra P16. Os valores de IP foram obtidos através de microscopia ótica na temperatura de 25 ± 1 °C.

De acordo com os coeficientes da reta apresentados na Figura 10 e o valor do início de precipitação (4,2 mL/g) do petróleo P101 foi possível calcular um novo parâmetro de solubilidade para esta amostra que foi de $17,6 \text{ (MPa)}^{1/2}$ pela equação da reta da Figura 10. O parâmetro de solubilidade de Hildebrand do petróleo P101 é um valor estimado e, nesse caso, é interpretado como se o petróleo resultasse de uma mistura de hidrocarbonetos com um determinado poder de floculação suficiente para precipitar os asfaltenos do petróleo P16. O valor (da média) encontrado de $17,5 \text{ (MPa)}^{1/2}$ é diferente do valor de $15,7 \text{ (MPa)}^{1/2}$ calculado através da regra de mistura, porém, considera-se em princípio que este valor seja mais correto, uma vez que resulta de um procedimento puramente experimental, baseado apenas na aproximação da regra de misturas, como mostrado na Tabela 9, para o parâmetro de solubilidade de Hildebrand.

O mesmo procedimento utilizado no petróleo P16, para determinação do parâmetro de solubilidade do petróleo P101, foi executado também no petróleo P48.

A Tabela 10 mostra os valores de início de precipitação obtidos quando o petróleo P48 foi titulado com os diferentes floculantes. Nesta tabela, o petróleo P48 apresentou menor valor de início de precipitação quando titulado com o iso-octano e

maior valor quando titulado com o petróleo leve P101, de maneira semelhante como o ocorrido com o petróleo P16.

Tabela 10 – Resultados do Início de Precipitação dos Asfaltenos do Petróleo P48 (mL/g) com hexano, heptano e iso-octano e os respectivos Desvios Padrão. Valores do Parâmetro de Solubilidade de Hildebrand (MPa)^{1/2} dos floclantes.

Petróleo	Floculantes	IP (mL/g)	Desvio padrão (IP)	δ^* (MPa) ^{1/2}
P48	n-hexano	1,6	0,1	14,9
	n-heptano	1,9	0,1	15,3
	Iso-octano	1,5	0,1	14,3
	P101	2,8	0,1	17,4 **

* Fonte: Burke (1984)

** Calculado pela equação da reta obtida por regressão linear.

O valor do parâmetro de solubilidade do P101 da Tabela 10 foi calculado segundo a equação da reta do gráfico a seguir numa relação entre o parâmetro de solubilidade (Hildebrand) de cada floclante e o início de precipitação obtido de cada titulação.

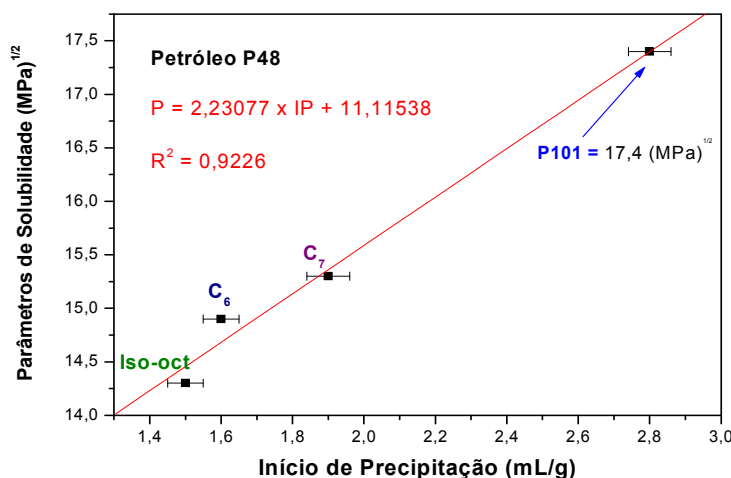


Figura 11 - Parâmetro de Solubilidade de Hildebrand (MPa)^{1/2} do iso-octano, hexano, heptano e petróleo P101 em função do Início de Precipitação dos Asfaltenos (mL/g) na amostra P48. Os valores de IP foram obtidos através de microscopia ótica na temperatura de 25 ± 1 °C

De acordo com os coeficientes da reta na equação apresentada na Figura 11 e o valor do início de precipitação (2,8 mL/g) do petróleo P101 foi possível calcular o valor de $17,4 \text{ (MPa)}^{1/2}$ para o parâmetro de solubilidade desta amostra.

Os valores de $17,4$ e $17,6 \text{ (MPa)}^{1/2}$ dos parâmetros de solubilidade de Hildebrand para o petróleo P101 são bem concordantes entre si e diferem do valor de $15,7 \text{ (MPa)}^{1/2}$ calculado pela regra da mistura.

De um modo geral, estimar o parâmetro de solubilidade de um petróleo de acordo com esta metodologia significa assumir uma tendência linear destes dados experimentais.

O petróleo P101, dentre o conjunto de amostras deste trabalho, tem uma excelente propriedade floculante em meio às outras amostras com características semelhantes, geralmente provenientes de frações leves do petróleo. Sendo assim, tentou-se buscar evidências a respeito desta tendência utilizando outras amostras de petróleos leves.

A Tabela 11 mostra os resultados de início de precipitação obtidos de outra etapa do procedimento deste trabalho em que o petróleo P48 foi titulado com os petróleos leves P44, P45, P61 e P63.

Tabela 11 – Dados de inícios de precipitação da titulação da amostra P48 com diferentes petróleos leves (mL do petróleo titulante / g do P48) observados por meio da Microscopia Ótica com Aumento de 400 vezes. Temperatura de $25 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Desvios Padrão das Medidas de Início de Precipitação.

Petróleo titulado	Petróleo titulante	IP (mL/g)	Desvio padrão (IP)
P48	P44	2,9	0,1
	P45	3,5	0,1
	P61	5,0	0,1
	P63	3,1	0,1

Os valores de início de precipitação de cada petróleo leve, apresentados na Tabela 11, foram substituídos na equação da reta contida na Figura 11 e ainda foi utilizado para calcular um novo parâmetro de solubilidade, designado como δ_2 , para cada um destes petróleos como mostra a Tabela 12.

Tabela 12 – Parâmetros de solubilidade das amostras P44, P45, P61, P63 calculados pela equação da reta obtida da relação na Figura 11 a partir dos dados de IP em cada titulação.

PETRÓLEOS	IP (mL/g)	δ_2 (MPa) ^{1/2}
P44	2,9	17,6
P45	3,5	18,9
P61	5,0	22,3
P63	3,1	18,0

A Figura 12 mostra a correlação dos valores da Tabela 12.

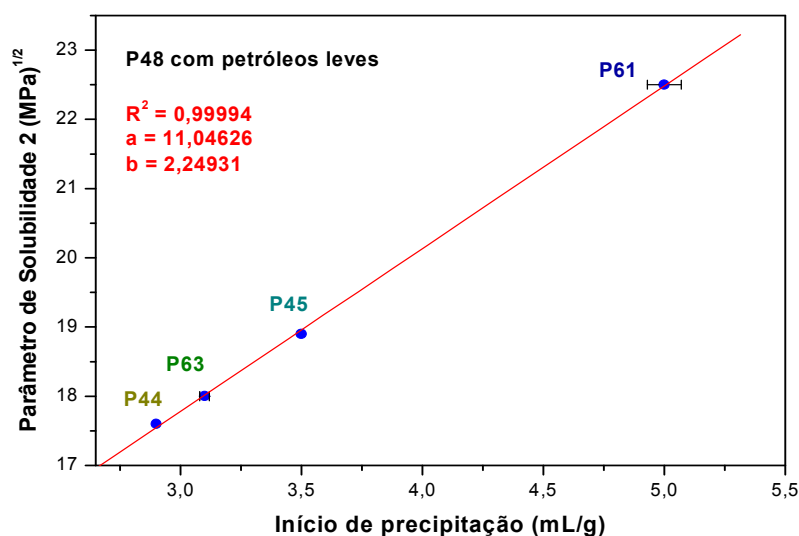


Figura 12 - Parâmetro de Solubilidade de Hildebrand 2 (MPa)^{1/2} do P44, P45, P61 e P63 em função do Início de Precipitação dos Asfaltenos (mL/g) na amostra P48. Os valores de IP foram obtidos através de microscopia ótica na temperatura de 25 ± 1 °C

Assim como para a titulação deste petróleo com os demais alcanos, os dados da titulação com os petróleos leves apresentaram a mesma tendência linear considerando os novos parâmetros de solubilidade. Isto, a princípio, enfatiza a possibilidade da obtenção dos parâmetros de solubilidade de diversos petróleos por este procedimento e ainda fornece subsídios para o cálculo de um novo parâmetro de floculação.

Para avaliar a eficiência do procedimento sugerido foi correlacionado o novo conjunto de valores (δ_2) com os valores anteriores (δ_1). A Tabela 13 a seguir apresenta esta comparação além do desvio padrão dos valores dos novos parâmetros de solubilidade em relação aos previamente estabelecidos.

Tabela 13 – Parâmetros de Solubilidade das amostras P44, P45, P61, P63 calculados pela Planilha e pela equação da reta obtida da relação da Figura 11. Desvio padrão do Parâmetro de Solubilidade 2 em relação ao Parâmetro de Solubilidade 1.

PETRÓLEOS	δ_1 (MPa) ^{1/2}	δ_2 (MPa) ^{1/2} *	Desvio Padrão
P44	16,1	17,6	1,0
P45	16,2	18,9	1,9
P61	16,3	22,5	4,2
P63	16,1	18,0	1,4

* Calculado pela equação $P = 2,23077 \times IP + 11,11538$ obtida dos parâmetros da reta com dados da titulação do petróleo P48 com os petróleos acima.

Observa-se que os novos valores dos parâmetros de solubilidade estão bem maiores que os valores gerados pela planilha, de modo semelhante como o ocorrido para o petróleo P101, que fora titulado tanto no petróleo P48 quanto no P16. Estes dados da Tabela 13 foram correlacionados a fim de observar a possibilidade de existir relação entre o modelo deste trabalho com o modelo da planilha.

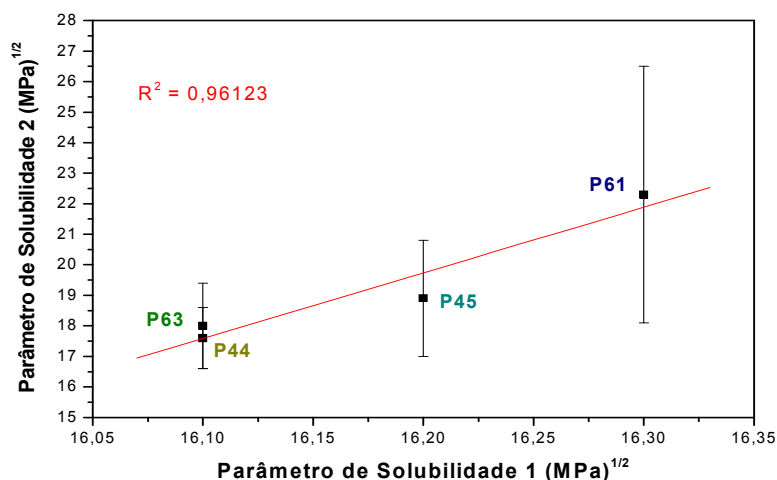


Figura 13 - Correlação dos valores dos Parâmetros de Solubilidades 1 e 2 das amostras P44, P45, P61, P63. Desvio padrão do Parâmetro de Solubilidade 2 em relação ao Parâmetro de Solubilidade 1

Na Figura 13 é possível observar uma tendência entre os dois conjuntos de dados, o que sugere a possibilidade de se estabelecer um novo parâmetro de floculação do petróleo admitindo que este parâmetro seja igual ao parâmetro de solubilidade da mistura. Para isto, tentou-se determinar o novo parâmetro de solubilidade do petróleo de referência (P14), baseado nos valores de início de precipitação (pelo procedimento 1), titulado com os floclantes n-hexano, n-heptano, n-octano, iso-octano, n-decano e n-dodecano. A Tabela 14 a seguir apresenta os valores dos parâmetros de solubilidade de cada um destes floclantes e os inícios de precipitação em cada titulação neste petróleo.

Tabela 14 – Valores dos Parâmetros de Solubilidade dos floclantes obtidos na literatura e os valores dos inícios de precipitação, com os desvios das medidas, obtidos pela titulação de cada um no petróleo P14.

Floclantes	δ_s (MPa)^{1/2}	IP (mL/g)	Desvio padrão (IP)
n-hexano	14,9	3,0	0,2
n-heptano	15,3	2,9	0,1
n-octano	15,5	3,0	0,1
iso-octano	14,3	2,3	0,1
n-decano	15,7	3,3	0,1
n-dodecano	16,0	3,1	0,1

Na Figura 14 a seguir foi traçada uma curva dos dados da Tabela 14.

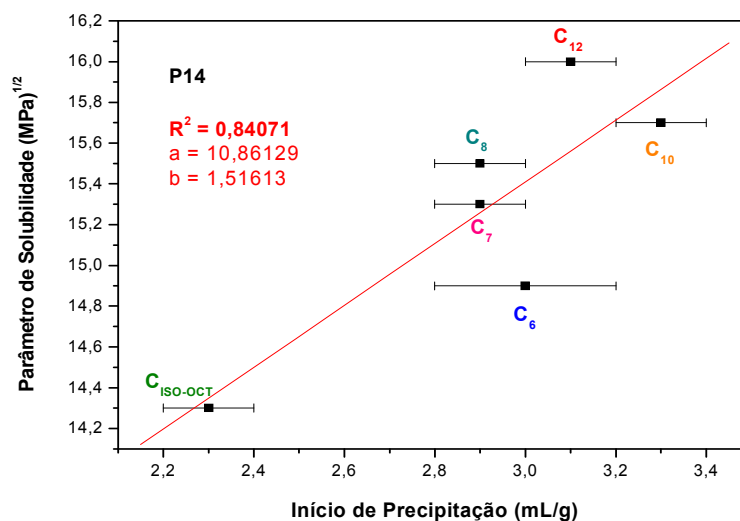


Figura 14 - Correlação dos valores dos Parâmetros de Solubilidade dos flocculantes com os valores de início de precipitação obtidos na titulação do petróleo P14.

Diferente do esperado, segundo a literatura, os dados não apresentaram uma tendência linear tão criteriosa. Ainda que se trate de outra amostra de petróleo, com características particulares, é importante ressaltar que esta amostra, em especial, possui a precipitação de asfaltenos bem definida com a formação dos agregados bastante perceptível pela técnica da microscopia ótica, diminuindo assim os erros aleatórios ocasionado pelo analista que utiliza o equipamento.

A partir destes dados experimentais foi possível aplicar a regra de mistura contida na Equação 7 da seção 3.6 deste trabalho. Um sistema de várias equações foi gerado considerando os diferentes flocculantes utilizados, a fim de avaliar este determinado petróleo, como mostram as seguintes equações:

$$\delta_f = \delta_{P14} \cdot \Phi_{P14} + \delta_{C6} \cdot \Phi_{C6} \quad (8)$$

$$\delta_f = \delta_{P14} \cdot \Phi_{P14} + \delta_{C7} \cdot \Phi_{C7} \quad (9)$$

$$\delta_f = \delta_{P14} \cdot \Phi_{P14} + \delta_{C8} \cdot \Phi_{C8} \quad (10)$$

$$\delta_f = \delta_{P14} \cdot \Phi_{P14} + \delta_{Ciso-oct.} \cdot \Phi_{Ciso-oct.} \quad (11)$$

$$\delta_f = \delta_{P14} \cdot \Phi_{P14} + \delta_{C10} \cdot \Phi_{C10} \quad (12)$$

$$\delta_f = \delta_{P14} \cdot \Phi_{P14} + \delta_{C12} \cdot \Phi_{C12} \quad (13)$$

Em que:

δ_f = Parâmetro de Solubilidade do Floculação;

δ_x = Parâmetro de Solubilidade do Componente (x= P14, n-hexano, n-heptano, n-octano, iso-octano, n-decano, n-dodecano);

Φ_x = Fração Volumétrica do componente (x= P14, n-hexano, n-heptano, n-octano, iso-octano, n-decano, n-dodecano).

A partir dos dados experimentais como, por exemplo, massa do P14 (g), densidade (g/mL) e volume (mL) dos componentes, calcularam-se as respectivas frações volumétricas. Dentre os componentes das equações apresentas acima são considerados como incógnitas os parâmetros de solubilidade de floculação (δ_f) e os parâmetros de solubilidade do P14 (δ_{P14}). Na Tabela 15 abaixo estão os valores das frações volumétricas de cada uma das equações previamente descritas.

Tabela 15 – Frações volumétricas dos floculantes e do P14 em cada titulação

Floculantes titulados no P14	Φ_{P14}	$\delta_{floculante} \times \Phi_{floculante}$
n-hexano	0,2504	11,1690
n-heptano	0,2573	11,3633
n-octano	0,2552	11,5444
iso-octano	0,3092	9,8784
n-decano	0,2344	12,0199
n-dodecano	0,2285	12,3440

Sendo assim, as equações ficam do seguinte modo:

$$\delta_f = \delta_{P14} .0,2504 + 11,1690 \quad (14)$$

$$\delta_f = \delta_{P14} .0,2573 + 11,3633 \quad (15)$$

$$\delta_f = \delta_{P14} .0,2552 + 11,5444 \quad (16)$$

$$\delta_f = \delta_{P14} .0,3092 + 9,878 \quad (17)$$

$$\delta_f = \delta_{P14} \cdot 0,2344 + 12,0199 \quad (18)$$

$$\delta_f = \delta_{P14} \cdot 0,2285 + 12,3440 \quad (19)$$

Embora a aplicação da regra de mistura indique em qual parâmetro de solubilidade ocorre a precipitação dos asfaltenos para um determinado sistema, o principal foco aqui seria encontrar um novo parâmetro de floculação a partir de um modelo aplicado pelo tratamento de um sistema de equações lineares e, assim sendo, se a curva traçada teria realmente uma tendência linear.

Na Figura 15 se encontra a curva determinada pelo sistema destas equações acompanhada do coeficiente angular e linear da reta.

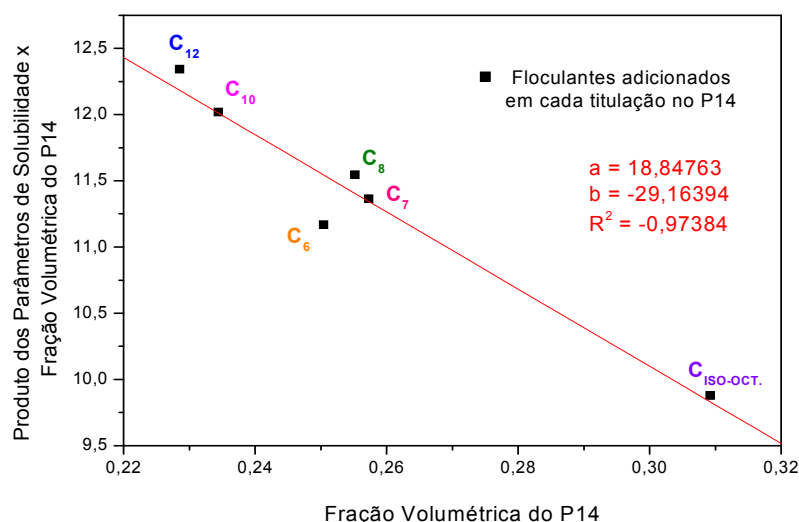


Figura 15 – Correlação entre a fração volumétrica do P14 (em cada titulação) e os respectivos produtos dos parâmetros de solubilidade e frações volumétricas

Os coeficientes da reta obtida na Figura 15 fornecem, supostamente, o valor calculado para o novo parâmetro de solubilidade de floculação dos asfaltenos ($a = 18,8476$) e, ainda, o parâmetro de solubilidade do P14 ($b = -29,1639$).

Esta tentativa de comprovar o valor do parâmetro de floculação dos asfaltenos conduziu a valores inconsistentes o que coloca em dúvida a hipótese básica do modelo de compatibilidade de petróleos de que os asfaltenos precipitam

sempre no mesmo parâmetro de floculação. O princípio básico para explicar a precipitação dos asfaltenos se baseia na solubilidade em petróleos, contudo as evidências experimentais apontam para um comportamento coloidal entre asfaltenos e petróleos, embora os desenvolvimentos teóricos assumam um fenômeno puramente termodinâmico.

Além destes resultados apresentados podemos demonstrar um exemplo de uma amostra de petróleo (P72), também analisada neste trabalho, que apresentou uma tendência atípica. A Tabela 16 apresenta os dados dos parâmetros de solubilidade dos alcanos, bem como os inícios de precipitação de cada titulação.

Tabela 16 – Valores dos Parâmetros de Solubilidade dos floculantes obtidos na literatura e os valores dos inícios de precipitação, com os desvios das medidas, obtidos pela titulação de cada um no petróleo P72.

Floculantes	δ_s (MPa) ^{1/2}	IP (mL/g)	Desvio padrão (IP)
n-hexano	14,9	2,1	0,1
n-heptano	15,3	2,3	0,1
n-octano	15,5	2,7	0,1
iso-octano	14,3	2,0	0,1
n-decano	15,7	2,5	0,1

Estes valores foram correlacionados na Figura 16, de modo a apresentar a tendência destes dados.

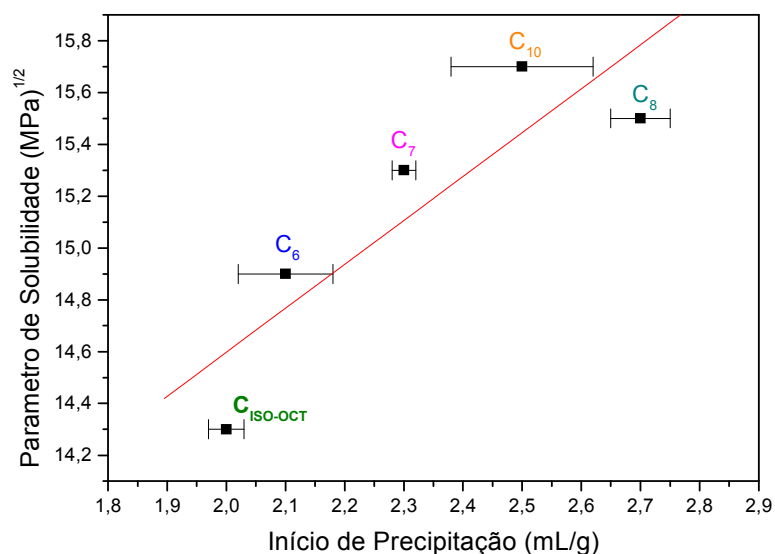


Figura 16 – Correlação dos valores dos Parâmetros de Solubilidade dos floclantes com os valores de início de precipitação obtidos na titulação do petróleo P72.

Os valores experimentais da Figura 16 se encontram dispostos de um modo bem diferente em relação aos trabalhos científicos anteriores, o que reforça a idéia de que não ocorre necessariamente uma tendência linear dessa correlação para todos os petróleos.

O aumento do início de precipitação dos asfaltenos para uma mesma amostra de petróleo, neste caso o P72, não ocorre pelo simples efeito do aumento da cadeia carbônica do floclante, tal como foi observado no caso do P16, P48 e no P14.

Na tentativa de avaliar os dados de início de precipitação dos petróleos leves com os respectivos parâmetros de solubilidade (obtidos neste trabalho) juntamente com os alcanos e observar a ocorrência da tendência linear, foram unidos todos os valores experimentais em um só gráfico (Figura17).

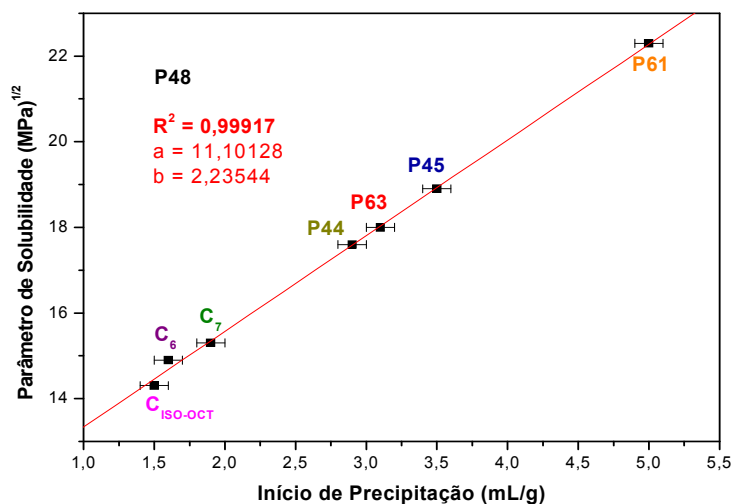


Figura 17 – Correlação dos valores dos Parâmetros de Solubilidade (MPa)^{1/2} dos flocculantes (alcanos e petróleos leves) com os valores de início de precipitação obtidos na titulação do petróleo P48.

Os dados destes petróleos leves que atuam como flocculantes no petróleo P48, juntamente com os alcanos, apresentaram uma boa correlação do início de precipitação com o parâmetro de solubilidade. Neste caso ocorreu uma tendência linear destes valores, diferente do que acontecera no petróleo P72, embora o sistema não tenha somente hidrocarbonetos. Este fenômeno incentiva a possibilidade de avaliar isoladamente cada petróleo com a tendência à precipitação de asfaltenos de maneira bem específica quando se trata deste tipo de correlação, sendo o flocculante um hidrocarboneto ou outro petróleo leve.

Como os dados experimentais da Figura 17 seguem uma tendência diferente do ocorrido para o petróleo P14, a regra da mistura foi aplicada na tentativa de calcular e comparar o parâmetro de flocação deste sistema com o anterior, ou seja, o sistema de equações lineares dos dados de início de precipitação do petróleo P14.

A regra de mistura do sistema do petróleo P48 foi aplicada de modo semelhante ao do petróleo P14 considerando, neste caso, os parâmetros de solubilidade dos petróleos leves e alcanos utilizados como flocculantes, além das frações volumétricas de cada mistura ao se determinar o início de precipitação dos asfaltenos. O sistema linear foi:

$$\delta_f = \delta_{P48} \cdot \Phi_{P48} + \delta_{C6} \cdot \Phi_{C6} \quad (20)$$

$$\delta_f = \delta_{P48} \cdot \Phi_{P48} + \delta_{C7} \cdot \Phi_{C7} \quad (21)$$

$$\delta_f = \delta_{P48} \cdot \Phi_{P48} + \delta_{Ciso-oct.} \cdot \Phi_{Ciso-oct.} \quad (22)$$

$$\delta_f = \delta_{P48} \cdot \Phi_{P48} + \delta_{P44} \cdot \Phi_{P44} \quad (23)$$

$$\delta_f = \delta_{P48} \cdot \Phi_{P48} + \delta_{P45} \cdot \Phi_{P45} \quad (24)$$

$$\delta_f = \delta_{P48} \cdot \Phi_{P48} + \delta_{P61} \cdot \Phi_{P61} \quad (25)$$

$$\delta_f = \delta_{P48} \cdot \Phi_{P48} + \delta_{P63} \cdot \Phi_{P63} \quad (26)$$

Substituindo os valores, o sistema de equação linear obtido foi:

$$\delta_f = \delta_{P48} \cdot 0,3963 + 8,9951 \quad (27)$$

$$\delta_f = \delta_{P48} \cdot 0,3582 + 9,8195 \quad (28)$$

$$\delta_f = \delta_{P48} \cdot 0,4033 + 8,5328 \quad (29)$$

$$\delta_f = \delta_{P48} \cdot 0,2685 + 12,8744 \quad (30)$$

$$\delta_f = \delta_{P48} \cdot 0,2263 + 14,6210 \quad (31)$$

$$\delta_f = \delta_{P48} \cdot 0,1745 + 18,4064 \quad (32)$$

$$\delta_f = \delta_{P48} \cdot 0,2497 + 13,5054 \quad (33)$$

Assim, a curva determinada pelo sistema destas equações com os coeficientes angular e linear da reta está disposta na Figura 18.

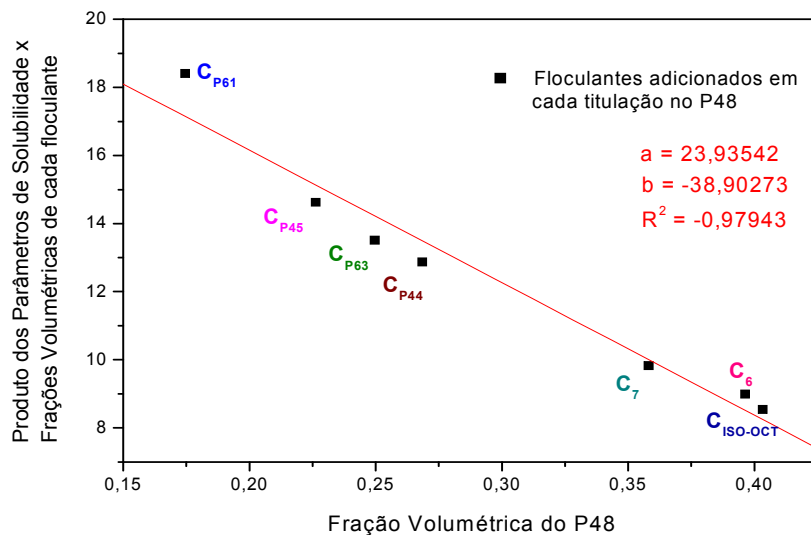


Figura 18 – Correlação dos valores dos produtos dos Parâmetros de Solubilidade (MPa)^{1/2} dos flocculantes (alcanos e petróleos leves) com as respectivas frações volumétricas versus a fração volumétrica do petróleo P48.

Na Figura 18, o valor encontrado para o parâmetro de solubilidade também se apresentou inconsistente e bem maior do que o obtido na correlação da Figura 15. Esta incompatibilidade de valores coloca em dúvida o princípio básico para explicar a precipitação dos asfaltenos pela regra de mistura.

4.4 Cálculos dos Parâmetros de Solubilidade dos Asfaltenos Através dos Valores Obtidos da Espectroscopia de Infravermelho Próximo e Correlação com os Valores encontrados na Microscopia Ótica

Os valores parâmetros de solubilidade dos asfaltenos nas cinco amostras de petróleo (P16, P59, P69, P86, P87, P99 e P100) pela técnica da espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR) foram calculados pela equação 7 da seção 3.6. Os dados necessários para o cálculo desses parâmetros de solubilidade foram obtidos a partir do volume de n-heptano adicionado no menor valor da absorbância obtido no espectro, segundo procedimento executado no CENPES (Petrobrás). Para cada volume de n-heptano adicionado na amostra os valores de absorbância foram medidos e, a partir da relação da massa de petróleo inicial, que foi de 25,00 g, e o volume de n-heptano (mL) adicionado, obteve-se o valor do início de precipitação. O petróleo P16 apresentou o menor valor de absorbância de 0,2515 e, sendo assim, o início de precipitação por este procedimento é 3,64 mL/g. A relação entre os valores de absorbância versus o início de precipitação foram traçadas na curva apresentada na Figura 19.

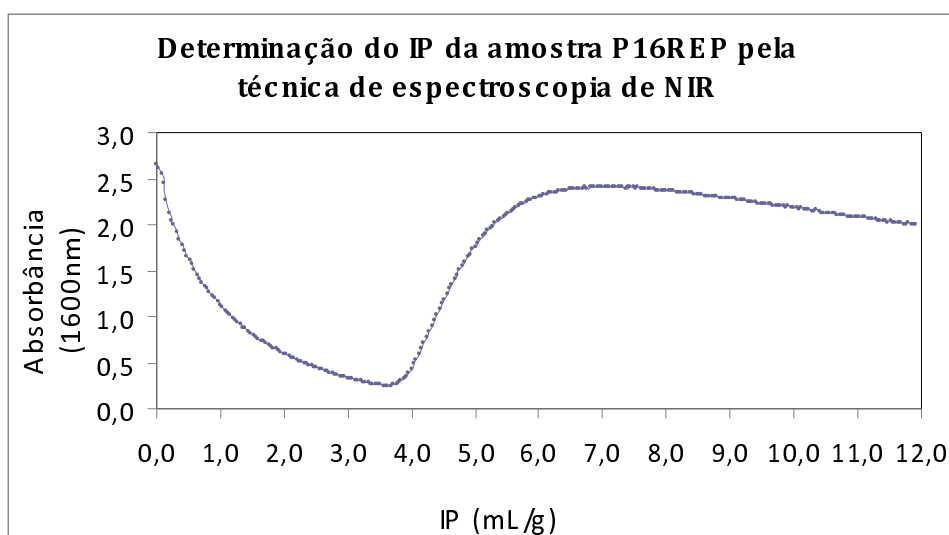


Figura 19 – Curva obtida dos dados de início de precipitação da amostra P16 determinado de acordo com a relação Início de Precipitação e Absorbância (1600nm)

O início de precipitação das amostras P59, P69, P86, P87, P99 e P100, além do petróleo P16, também foram determinados por esta técnica seguindo o mesmo procedimento. As curvas contendo os dados experimentais para obtenção dos valores de início de precipitação para estas amostras se encontram no Apêndice B deste trabalho. Para efeito de comparação os valores de início de precipitação obtidos das curvas do apêndice B se encontram na Tabela 17 juntamente com os obtidos pela Microscopia Ótica.

Tabela 17 – Valores do início de precipitação das amostras de petróleos obtidos pelas técnicas de Microscopia Ótica e Espectroscopia de Infravermelho Próximo.

PETRÓLEOS	MICROSCOPIA ÓTICA	NIR
P69	1,9	1,6
P87	1,9	2,0
P59	2,3	3,4
P86	2,4	4,0
P16	2,8	3,1
P99	1,3	2,1
P100	1,6	1,9

Tais valores foram aplicados na equação referente à regra da mistura (Equação 4) para obtenção dos parâmetros de solubilidade. Os resultados foram relacionados com os valores de parâmetros de solubilidade obtidos pela Microscopia Ótica para as mesmas amostras. Estes dados são mostrados na Tabela 18.

Tabela 18 – Valores dos Parâmetros de Solubilidade (MPa)^{1/2} das amostras de petróleos obtidos pelas técnicas de Microscopia Ótica e Espectroscopia de Infravermelho Próximo.

PETRÓLEOS	Microscopia Ótica (MPa)^{1/2}	NIR (MPa)^{1/2}
P16	19,5	19,8
P59	18,6	19,5
P69	18,1	17,8
P86	18,6	19,4
P87	18,2	18,2
P99	16,0	17,0
P100	16,6	16,0

Dentre os petróleos avaliados, os que apresentaram melhor concordância dos resultados entre as duas técnicas foram o P16, P69 e o P87 como mostra a Tabela 18.

É importante ressaltar que os valores de início de precipitação e parâmetros de solubilidade dos petróleos P99 e P100, como se tratam de petróleos leves, foram obtidos segundo o Procedimento 3 deste trabalho. Para estas duas amostras o sistema é mais complexo, uma vez que durante a determinação do início de precipitação há uma mistura de dois petróleos de diferentes origens (que no caso é cada petróleo com o P14) e o n-heptano. Outra situação que devemos considerar é que na análise com a técnica da microscopia ótica o petróleo de referência usado foi o P14 de acordo com as características favoráveis deste petróleo para este tipo de determinação, como já fora relatado. Já no caso da espectroscopia de Infravermelho Próximo, o petróleo de referência utilizado foi o P16, já que o P14 não apresentou uma curva bem definida que possibilitasse a determinação do início de precipitação. A princípio, isto pode estar relacionado à presença de ar, ou até mesmo de água, em forma de emulsão, o que compromete consideravelmente a leitura dos espectros pelo equipamento.

A Figura 20 apresenta a relação gráfica dos dados de parâmetros de solubilidade obtidos pelo NIR com os dados da Microscopia Ótica das amostras de petróleos, segundo apresentado na Tabela 18.

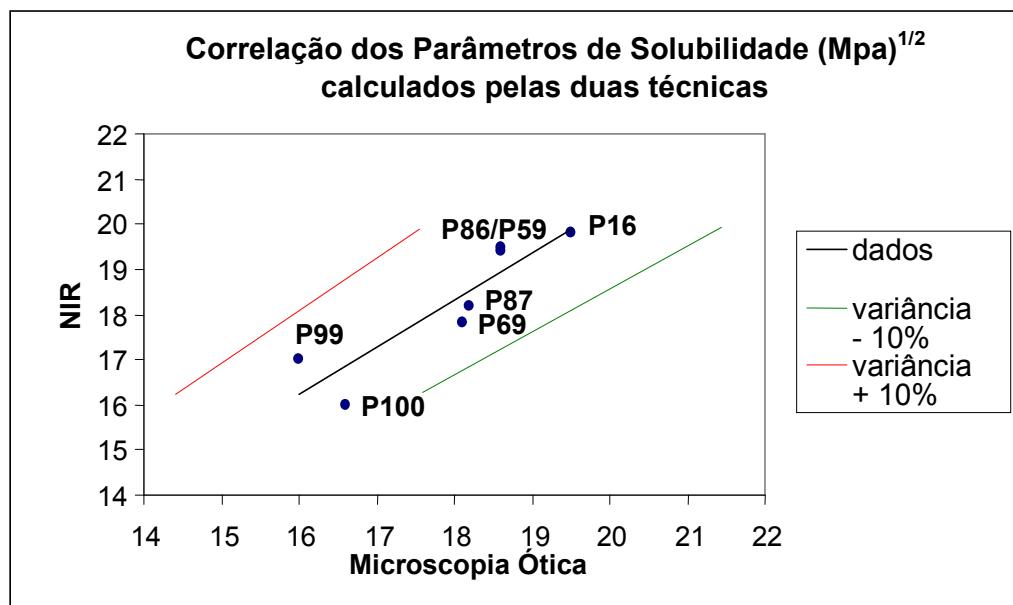


Figura 20 - Valores dos Parâmetros de Solubilidade (MPa)^{1/2} obtidos pelas técnicas de Microscopia Ótica e Espectroscopia de Infravermelho Próximo para as amostras P16, P59, P69, P86, P87 e P100.

Como mostra a Figura 20, os valores dos parâmetros de solubilidade das amostras de petróleo estão dentro do limite de variância de 10%.

É importante ressaltar que uma pesquisa anterior realizada por Kyeonseg Oh *et al* (2004), na qual correlacionavam os resultados obtidos pela microscopia ótica com os resultados da espectroscopia de infravermelho, indicou que os valores de início da precipitação no microscópio eram maiores do que os determinados pelo NIR, surgindo assim uma controvérsia em relação aos valores encontrados neste trabalho. Uma explicação para esta discordância pode estar relacionada às características intrínsecas de cada petróleo e/ou ao procedimento de obtenção e interpretação dos espectros do NIR.

5.0 CONCLUSÃO

O parâmetro de solubilidade em uma mistura de petróleos e solventes foi calculado por uma regra de mistura entre a contribuição da fração volumétrica e o parâmetro de solubilidade de cada componente do sistema. Assim como na literatura foi observado o aumento do parâmetro de solubilidade de Hildebrand proporcionalmente ao aumento do início de precipitação dos asfaltenos para a maioria dos petróleos, também foram identificadas exceções para algumas amostras.

Na tentativa de obter um novo parâmetro de floculação dos asfaltenos, os dados de precipitação dos asfaltenos como função da natureza do floculante, para uma série de n-alcanos foram utilizados. Foi feita uma regressão para um sistema multilinear ajustado a um comportamento de primeira ordem e resultou em valores inconsistentes tanto para o parâmetro de floculação dos asfaltenos quanto para os parâmetros dos petróleos, o que coloca dúvidas sobre a hipótese básica do modelo de compatibilidade, ou seja, os asfaltenos precipitam no mesmo parâmetro de floculação. Foi observado ainda para alguns petróleos que a curva do parâmetro de solubilidade dos floculantes com o início de precipitação dos asfaltenos exibiu desvios em relação a um comportamento linear, o que foi interpretado com a possibilidade do fenômeno de precipitação não ser totalmente molecular, ou seja, outros fatores podem ser considerados como, por exemplo, se o precipitado formado ocorre em vários estados de agregação ou se a presença de outras substâncias presentes pode influenciar na precipitação dos asfaltenos independente da quantidade encontrada na composição do petróleo.

O parâmetro de solubilidade de Hildebrand foi determinado para 70 amostras de petróleo e estão em concordância com valores de parâmetros de solubilidade de petróleos encontrados na literatura através de diversas técnicas.

Quando possível, a determinação do início de precipitação dos asfaltenos através da espectroscopia de infravermelho próximo forneceu resultados concordantes com os obtidos através da microscopia ótica, embora os da espectroscopia apresentassem valores maiores. Foi interpretado que a metodologia aplicada no CENPES/PETROBRÁS precisa ser reavaliada objetivando a obtenção do início de precipitação para qualquer amostra de petróleo e uma melhor definição

do ponto de precipitação obtido pela interpretação gráfica dos espectros. Sendo assim, a microscopia ótica ainda se apresenta como a técnica mais robusta para determinação do início de precipitação dos asfaltenos e posterior cálculo dos parâmetros de solubilidade dos petróleos. Uma boa correlação entre os valores obtidos por espectroscopia de infravermelho próximo e por microscopia ótica foi observada para as amostras P16, P69 e o P87.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, Augusto Maynard. **Monitoramento de processos em tempo real via espectrofotometria no Infravermelho Próximo**. 89f. Dissertação de mestrado, UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2007.

ASKE, Narve. **Characterisation of Crude Oil Components, Asphaltene Aggregation and Emulsion Stability by means of Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis**. 58f. Tese de doutorado. Norwegian University of Science and Technology. Trondheim, Noruega, 2002 *a*.

ASKE, Narve; KALLEVIK, Harald; SJOBLOM, Johan. Water-in-crude oil emulsion stability studied by critical electric field measurements. Correlation to physical-chemical parameters and near-infrared spectroscopy. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 36, p. 1 – 17, 2002 *b*.

ASOMANING, Samuel. Test method for determining asphaltene stability in crude oils. **Petroleum Science & Technology**, v. 21, n. 3-4, p. 581-590, 2003.

BECKER, J. R. **Crude Oil, Waxes, Emulsions and Asphaltenes**. Penn Well Books. Tulsa, Oklahoma. Pg. 267, 1997

BLANCO, M.; MASPOCH, S.; VILLARROYA, I.; PERALTA, X.; GONZÁLEZ, J. M.; TORRES, J. Determination of physical-chemical parameters for bitumens using near infrared spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 434, p. 133–141, 2001.

BOLETIM de aplicação. Análise de Tamanho de Partículas por Microscopia e Software de Análise de Imagens. Disponível em: <
http://www.micronal.com.br/artigostecnicos/analise_img_tama_part.htm> Acesso em: 24 ago. 2008.

BOLETIM UNICAMP. A Fração Pesada de Petróleo e Gás Natural: Propriedades e Implicações. Disponível em:

<http://www.dep.fem.unicamp.br/boletim/BE21/artigo_rahoma.htm>. Acesso em: 04 ago. 2008

BRANCO, Valter Antonio M.; MANSOORI, G. Ali; XAVIER, Luiza Cristina A.; PARK, Sang J.; MANAFI, Hussain. Asphaltene flocculation and collapse from petroleum fluids. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 32, p. 217-230, 2001.

BROWARZIK, D.; LAUX, H.; RAHIMIAN, I., Asphaltene flocculations in crude oil systems. **Fluid Phase Equilibrium**, v.154, p. 285-300, 1999

BRUNELLI, Deborah Dibbern. **Aplicação da Microscopia Ótica de Fluorescência ao Estudo de Polímeros e Blendas Poliméricas de PVA/PVAC**. 1994. Disponível em: <<http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/ficha21450.htm>>. Acesso em: 25 ago. 2008.

BURKE, John. Solubility parameters: Theory and application. The Book and Paper Group ANNUAL, v. 3, 1984. Disponível em: <<http://aic.stanford.edu/sg/bpg/annual/v03/bp03-04.html>>. Acesso em: 20 ago. 2008.

CIRILO, Júnior. Descoberta fará Brasil virar exportador de petróleo. **Folha Online**. Rio de Janeiro, 2007. Dinheiro. Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br/folha/dinheiro/ult91u343968.shtml>>. Acesso em: 25 jul. 2008.

DANIEL-DAVID, Delphine; PEZRON, Isabelle; DALMAZZONE, Christine; NOÏK, Christine; CLAUSSE, Danièle; KOMUNJER, Ljepša. Elastic properties of crude oil/water interface in presence of polymeric emulsion breakers. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 270-271, p. 257-262, 2005.

DELGADO, José Gregório. **ASFALTENOS**: composición, agregación, precipitación. Cuaderno FIRP S369A. Laboratorio de Formulacion, Interfases, Reologia y Procesos. UNIVERSIDADE DE LOS ANDES. Facultad de Ingenieria. Escuela de Ingenieria Quimica. Mérida – Venezuela, version 1, 2006.

ESPECTROSCOPIA vibracional (Infravermelho). Disponível em: <www.angelfire.com.br/ab/prvs/infrav.html>. Acesso em: 13 mai. 2008.

ESPINAT, D.; FENISTEIN, D.; BARRE', L. D.; BRIOLANT Frot.. Effects of Temperature and Pressure on Asphaltenes Agglomeration in Toluene. A Light, X-ray, and Neutron Scattering Investigation. **Energy & Fuels**, v. 18, p. 1243-1249, 2004

FRANKE, Milton. Novas Fronteiras Exploratórias: Estudando o futuro do setor do petróleo no Brasil. In: PALESTRA ANP, Out. 2004. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/doc/palestras/MiltonFranke-05-10-14h.pdf>>. Acesso em: 25 jul. 2008.

GARRETO, Maria do Socorro Evangelista. **Avaliação do Comportamento de Macromoléculas Asfáltênicas**. 23f. Seminário para Doutorado, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, maio, 2007.

GONZAGA, Fabiano Barbieri. **Desenvolvimento de um Espectrômetro de Emissão para a Região do Infravermelho Próximo**. 117 f. Tese de Doutorado, UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, Campinas, SP, Brasil, 2006

HANSEN, Charles M. 50 Years with Solubility Parameters - Past and Future. **Progress in Organic Coatings**, v. 51, p. 77-84, 2004.

HARRIS, Daniel C. **Análise Química Quantitativa**. Sétima edição, Tradução de Jairo Bordinhão *et al.* Rio de Janeiro: LTC, 2008 *a.* cap. 20.

HARRIS, Daniel C. **Análise Química Quantitativa**. Sétima edição, Tradução de Jairo Bordinhão *et al.* Rio de Janeiro: LTC, 2008 *b.* pg. 146.

HOLMES, J. W.; BULLIN, J. A. Fuel oil compatibility probed. **Hydrocarbon Processing**, v. 101-103, set. 1983.

HONG, E., WATKINSON, Paul. A study of asphaltene solubility and precipitation. **Fuel**. v. 83, p.1881–1887, 2004

JÚNIOR, Luiz Carlos Rocha; FERREIRA, Maira Silva; RAMOS, Antonio Carlos da Silva. Inhibition of asphaltene precipitation in Brazilian crude oils using new oil soluble amphiphiles. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. v. 51, p. 26–36, 2006.

JÚNIOR, Petrus Alcântara. **Espectroscopia Molecular**. Curso de Física moderna II. Universidade Federal do Pará. Disponível em: <<http://www.ufpa.br/ccen/fisica/didatico/espectroscopia.pdf>>. Acesso em: 12 jun. 2008.

KALLEVIK, Harald; KVALHEIM, Olav M.; SJOBLUM, Johan. Quantitative Determination of Asphaltenes and Resins in Solution by Means of Near-Infrared Spectroscopy. Correlations to Emulsion Stability. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 225, p. 494-504, 2000.

KYEONGSEOK, OH.; RING, Terry A.; DEO, Milind D. Asphaltene Aggregation in organic solvents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 271, p. 212-219, 2004.

LUNA, Denise. Empresas consideram pré-sal investimento de risco. **Globo Online**. 29 de ago. 2009. Economia. Disponível em: <http://oglobo.globo.com/economia/mat/2008/08/29/empresas_consideram_pre-sal_investimento_de_risco-548005009.asp>. Acesso em: 17 set. 2008

MELO, Eduardo Montalvão. **Estabilidade de Emulsões de Petróleo em Sistemas Pressurizados**. 96f. Dissertação de Mestrado. Universidade Tiradentes. Aracaju, SE, Brasil, 2007. Disponível em: <http://www.unit.br/mestrado/engenharia/arquivos/teses/dissertacao_eduardo.pdf>. Acesso em: 05 ago. 2008

MENDHAM, J.; DENNEY, R.C.; BERNES, J.D.; THOMAS, M. **VOGEL: Química Analítica Quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2002a. cap. 18.

MENDHAM, J.; DENNEY, R.C.; BERNES, J.D.; THOMAS, M. **VOGEL: Química Analítica Quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2002b. pg.290.

MENDHAM, J.; DENNEY, R.C.; BERNES, J.D.; THOMAS, M. **VOGEL: Química Analítica Quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2002c. pg.183.

MICROSCOPIA ÓTICA E IDENTIFICAÇÃO DE DROGAS VEGETAIS: O Microscópio Ótico. Disponível em: < <http://people.ufpr.br/~nilce/microscopia.doc>>. Acesso em: 29 dez. 2008

MOREIRA, Júlio César Castelo Branco Reis. **Deposição de asfaltenos: Medidas experimentais e modelagem termodinâmica**. 242f. Dissertação de Mestrado. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS. Campinas, SP, Brasil, 1993.

MOURA, Lyzette Gonçalves Moraes. **Avaliação de modelos aplicados à predição da estabilidade e compatibilidade de petróleos**. 102f. Dissertação de Mestrado. UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO. São Luís, MA, Brasil, 2007.

NAVARRO, Lina; ALVAREZ, Mario; GROSSO, Jorge Luís; NARRARO, Uriel. **Separación y Caracterización de Resinas e Asfaltenos Provenientes del Crudo Castilla. Evaluación de su Interacción Molecular**. CT&F Ciência, Tecnología y Futuro. Deziembre, vol. 2, numero 005. Instituto Colombiano del Petróleo. Bacaramanga, Colômbia. Pp. 53-67. Disponível em: <<http://redalyc.uaemex.mx/redalyc/pdf/465/46520503.pdf>>. Acesso em: 05 ago. 2008.

OLIVEIRA, Nielmar. Petrobras comprova descoberta de petróleo leve no pré-sal da Bacia de Santos. **Agência Petrobrás de Notícias**. Agência Brasil. 11 set. 2008. Disponível em: <<http://www.agrosoft.org.br/agropag/102350.htm>>. Acesso em: 19 set. 2008.

PAZUKI, G. R.; NIKOOKAR M. A modified Flory-Huggins model for prediction of asphaltene precipitation in crude oil. **Fuel**, v. 85, p. 1083-1086, 2006.

PRUNELET, A.; FLEURY, M.; COHEN-ADDAD, JEAN-PIERRE. Detection of asphaltene flocculation using NMR relaxometry. **Comptes Rendus Chimie**, v.7, n.3-4, p. 283-289, 2004.

RAMOS, A. C. S. **Asfaltenos em Petróleos Brasileiros**: agregação em solventes aromáticos, desenvolvimento de aditivos e estabilização das emulsões. 173f. Tese de Doutorado. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, São Paulo, SP, 2001.

SANCHEZ, Pacheco J. H.; RAMI´REZ, Álvarez F. A.; MAGADA´N, Martínez J. M. Morphology of Aggregated Asphaltene Structural Models. **Energy & Fuels**. v. 18, p. 1676-1686, 2004

SILVA, L. D. F.; RAMOS A. C. S.; ROLEMBERG, M. R. P. **A INFLUÊNCIA DA AROMATICIDADE NO INÍCIO DE PRECIPITAÇÃO (IP) DOS ASFALTENOS EM PETRÓLEOS BRASILEIROS**. Disponível em: <
http://www.ufscar.br/cobeqic07/pdf/poster_i/pi92.pdf> Acesso em: 7 ago. 2008.

SKOOG, Douglas A., LEARY, James J. **Principles of Instrumental Analysis**, fourth edition. Fort Worth, Harcourt Brace College Publisher, p. 285-287, 700 f., 1992.

SOUSA, Maria dos Anjos de; GONZALES, Gaspar, LUCAS, Elizabete F. **ESTUDO DA INTERAÇÃO ASFALTENO RESINA EM DIFERENTES SISTEMAS MODELO**. 1º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás (UFRN). Instituto de Macromoléculas, UFRJ, Natal, 2001.

SOUSA, Maria dos Anjos de; OLIVEIRA, Geiza Esperandio de; LUCAS, Elizabete F; GONZALES, Gaspar. The Onset of Precipitation of Asphaltenes in Solvents of Different Solubility Parameters. **Progress in Colloid and Polymer Science**. Institute of Macromolecules, UFRJ, Rio de Janeiro, 2004.

SPIECKER, M. P.; KEITH, L.; GAWRYS, P. K. KILPATRICK. Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 267, n. 1, p. 178-193, 2003.

STORM, D. A.; SHEU, E. Y.; DETAR, M. M.; BARRESI, R. J., A comparison of the macrostructure of ratawi asphaltenes in toluene and vacuum residue. **Energy & Fuels**, v.8, p. 567-569, 1994.

THOMAS, José Eduardo (Org.). **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2ª ed. Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRÁS, 2004.

TOULHOAT, Hervé; LECOURTIER, Jacqueline. INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE. Paris, France. **Physical Chemistry of Colloids and Interfaces in Oil Production**. Paris, 1992. p.89

TREJO, F.; CENTENO, G.; ANCHEYTA, J. Precipitation, Fraciation and Characterization of Asfaltenes from Heavy and Light Crude Oils. **Fuel**, v. 83, p. 2169-2175, 2004

VAZQUEZ, D.; MANSOORI, G. A.; Identification and measurement of petroleum precipitates. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 26, p. 49-55, 2000

ZILIO, Evaldo López; SANTOS, Maria de Fátima Pereira; CAMACHO, Cristina Fourquet Bandeira. Estudo do modelo de compatibilidade em petróleos brasileiros. **Bol. Téc. Petrobras**, v. 46, n. 3-4, p. 247-255, jul./dez. 2003. WIEHE, Irwin A.; KENNEDY, Raymond J. The Oil Compatibility and Crude Oil Incompatibility. **Energy & Fuels**, v.14, p. 56-59, 2000.

ZILIO, Evaldo López; SANTOS, Maria de Fátima Pereira; RAMOS, Antonio Carlos da Silva; ROLEMBERG, Marlus Pinheiro. Comparação entre parâmetros de estabilidade de petróleos. *In*: RIO OIL & GAS EXPO AND CONFERENCE, Rio de Janeiro, RJ, 2006.

APÊNDICE A – Observações experimentais e limitações encontradas na determinação do início de precipitação de asfaltenos pela Microscopia Ótica

A Microscopia Ótica é uma técnica bastante eficaz quando se pretende identificar a presença dos asfaltenos em petróleos, embora exista ainda uma séria controvérsia no que diz respeito ao momento exato em que ocorre a precipitação, uma vez que esta técnica depende intimamente do analista que utiliza este recurso. Tal limitação é mais acentuada quando levamos em consideração as diferentes formas em que a precipitação ocorre como podemos observar nas ilustrações abaixo (Figura 21) de dois petróleos de diferentes origens.

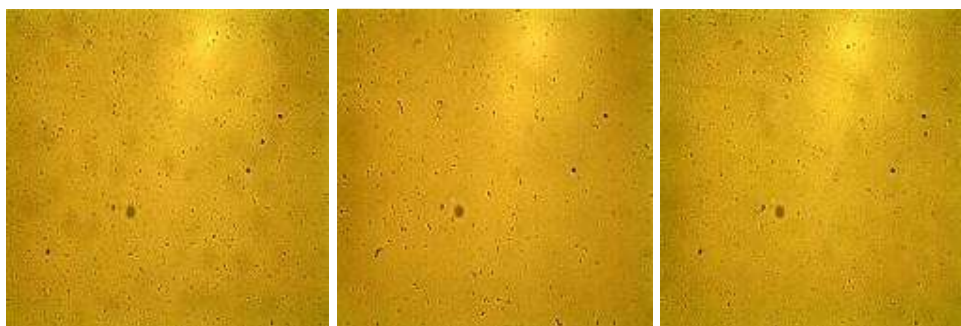


Fig. 21a

Fig. 21b

Fig. 21c

Figura 21- Mistura do petróleo 59 com **Fig 21a** - 2,1mL de n-heptano **Fig 21b** - 2,2mL de n-heptano **Fig 21c** - 2,3mL de n-heptano.

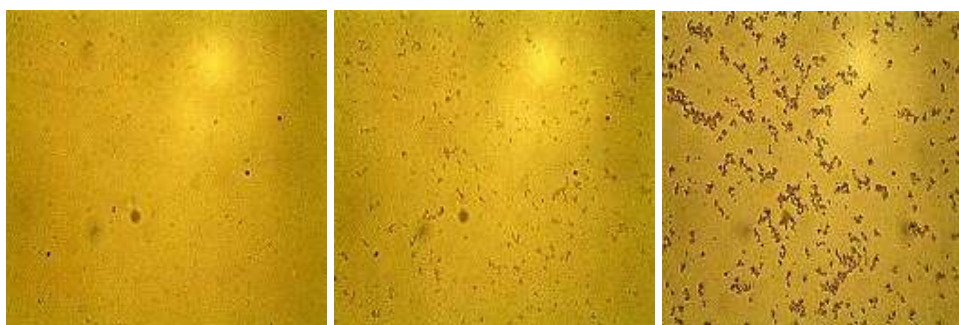


Fig. 22a

Fig. 22b

Fig. 22c

Figura 22- Mistura do petróleo 48 com **Fig 22a** - 2,1mL de n-heptano **Fig 22b** - 2,2mL de n-heptano **Fig 22c** - 2,3mL de n-heptano.

É possível observar que ambas as amostras de petróleo, para a titulação de um mesmo volume de n-heptano, apresentam diferentes formas de precipitação. Na Figura 21, a identificação do início de precipitação da amostra de petróleo não é evidente como a da segunda (Figura 22). Isto reforça hipóteses anteriores (Hong e Watkson, 2004; Pazuki e Nikookar, 2006) que indicavam um comportamento bastante diversificado de uma amostra de petróleo mediante a adição de um mesmo floculante ou, ainda, que uma maior quantidade de asfaltenos presentes na composição da amostra não leva a uma maior quantidade precipitada deste componente (Asomaning, 2003).

Outra limitação também encontrada está na técnica da Microscopia Ótica para a determinação do início de precipitação dos asfaltenos em petróleo está relacionada à existência de água em forma de emulsão e partículas em suspensão no petróleo como mostra a Figura 23 c.



Fig. 23a

Fig. 23b

Fig. 23c

Figura 23 - Amostras de petróleos antes da adição do n-heptano. **Fig. 23a** Petróleo 86 com partículas em suspensão; **Fig. 23b** - Petróleo 83 com partículas em suspensão; **Fig. 23c** - Petróleo 93 com partículas em suspensão e água em forma de emulsão.

Na Figura 23 as imagens obtidas pela câmera acoplada ao Microscópio Ótico despertaram uma maior atenção devido à grande quantidade de partículas em suspensão. O teste com a lente polarizadora indicou que este material em suspensão tratava-se de parafinas, devido à propriedade destas partículas apresentarem o fenômeno da birrefringência. Partindo deste princípio, os asfaltenos podem ser diferenciados das parafinas, como mostra a figura 24, cujas imagens

apresentam para uma mesma amostra, a visualização sem e com a lente polarizadora.



Fig. 24a

Fig. 24b

Figura 24 – Amostra do petróleo 83 com **Fig. 24a** – bastante partículas em suspensão. **Fig. 24b** – bastante partículas em suspensão observadas por uma lente polarizadora.

Tal recurso é baseado no fato de que os asfaltenos, por se tratarem de estruturas opacas, não permitem este tipo de aspecto “brilhante” apresentados pelas parafinas. Uma limitação para uso deste recurso é quando existem partículas que não são necessariamente parafinas e, portanto não podem ser diferenciadas pelo analista de imediato.

Embora ocorram estas situações aqui apresentadas, a Microscopia Ótica ainda é uma técnica que permite observar a presença de asfaltenos independente dos desvios de início de precipitação obtidos. Isto ocorre porque é possível observar o crescimento do agregado asfáltico mediante a titulação de um floculante e ainda possibilita aos estudiosos desta linha de pesquisa compreender os fenômenos que ocorrem em solução. Tais tipos de observações não são possíveis em outras técnicas empregadas para determinação do início de precipitação dos asfaltenos em petróleo. De um modo geral, uma observação bastante importante e que vale ressaltar neste trabalho, para efeito de comparação com outros já existentes na literatura (Pazuki e Nikookar, 2006; Hong e Watkinson, 2004) para a titulação de diferentes floculantes é que quanto menor a massa molecular destes, maior o tamanho do agregado formado no momento da precipitação, com a exceção do iso-octano que não segue este tipo de comportamento.

Através de todas essas limitações observadas neste trabalho, e em outros anteriores (Moura, 2007), para a determinação do início de precipitação de asfaltenos pela técnica de Microscopia Ótica, outra etapa do trabalho foi desenvolvida com o intuito de avaliar a concordância destes resultados com resultados por outra técnica. Como mencionado ainda na revisão bibliográfica deste trabalho, a técnica de espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR) foi utilizada para fazer esta correlação dos dados de início de precipitação.

APÊNDICE B – Correlação entre os valores de absorbância versus volume de n-heptano/ massa de petróleo

- **PROCEDIMENTO 1:**

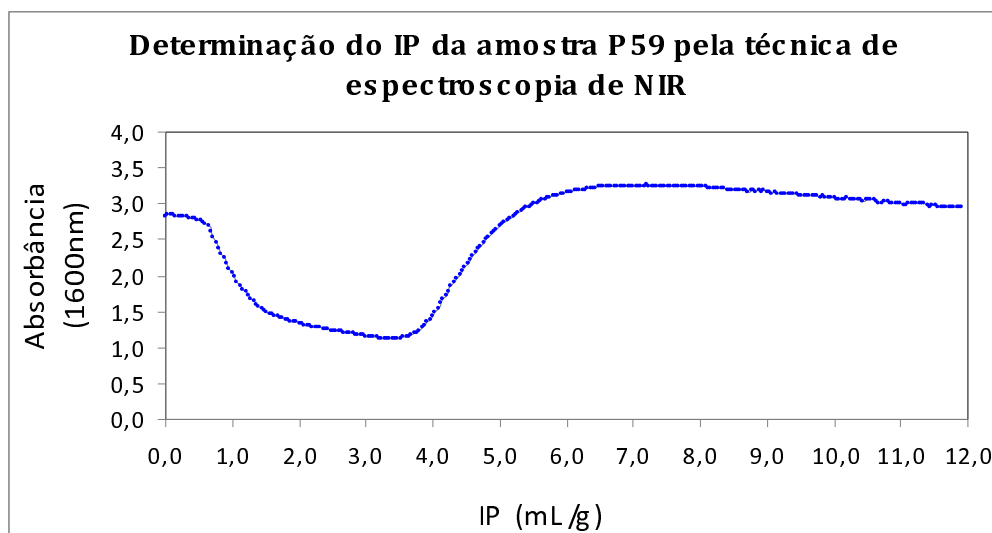


Figura 25 – Curva obtida dos dados de início de precipitação da amostra P59 determinado de acordo com a relação volume de heptano /massa de petróleo e absorbância (1600nm)

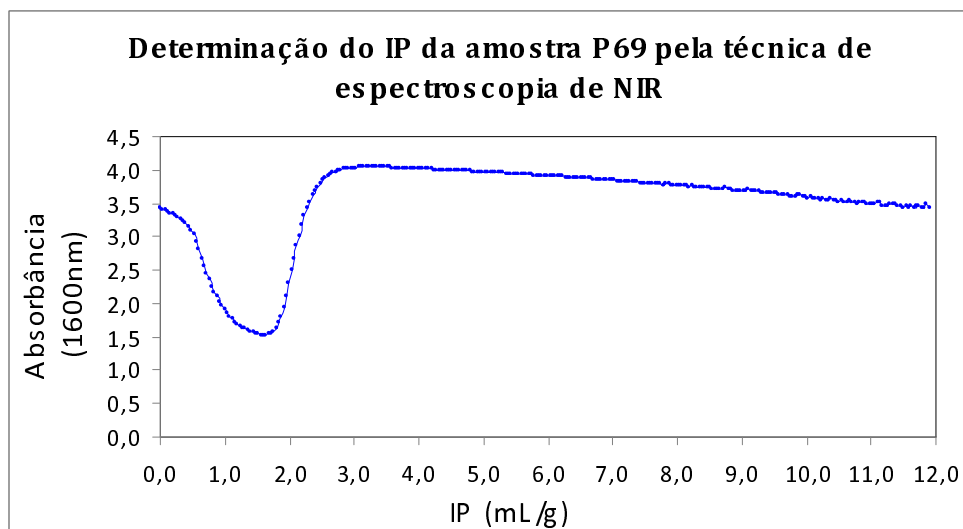


Figura 26 – Curva obtida dos dados de início de precipitação da amostra P69 determinado de acordo com a relação volume de heptano / massa de petróleo e absorbância (1600nm)

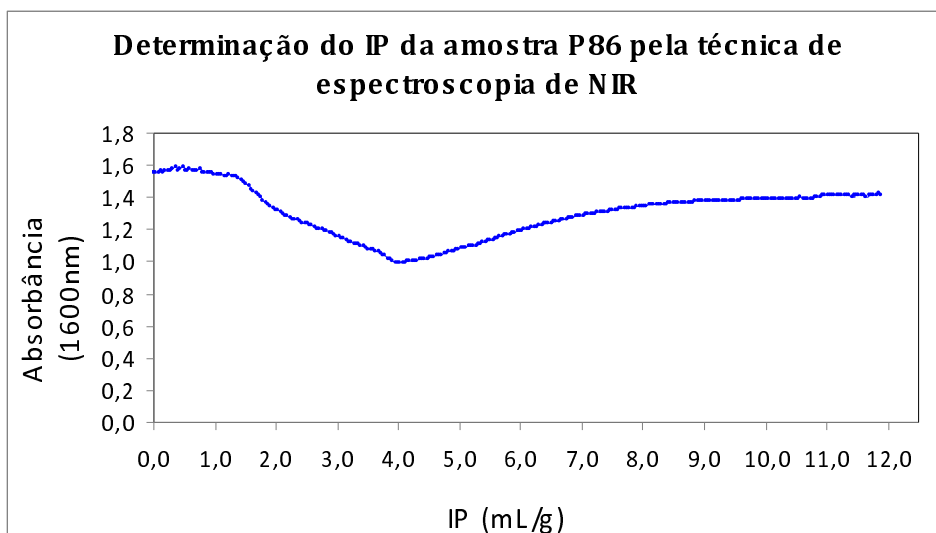


Figura 27 – Curva obtida dos dados de início de precipitação da amostra P86 determinado de acordo com a relação volume de heptano / massa de petróleo e absorbância (1600nm)

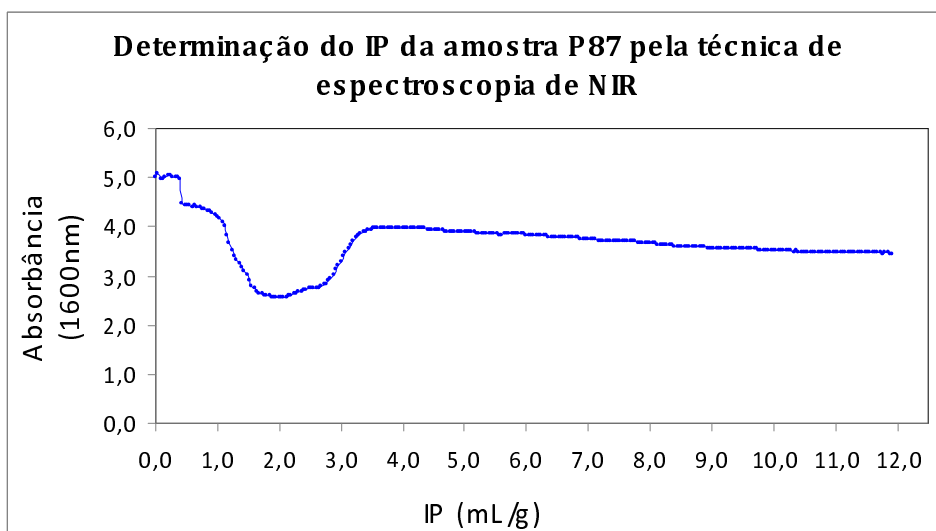


Figura 28 – Curva obtida dos dados de início de precipitação da amostra P87 determinado de acordo com a relação volume de heptano / massa de petróleo e absorbância (1600nm)

- **PROCEDIMENTO 2:**

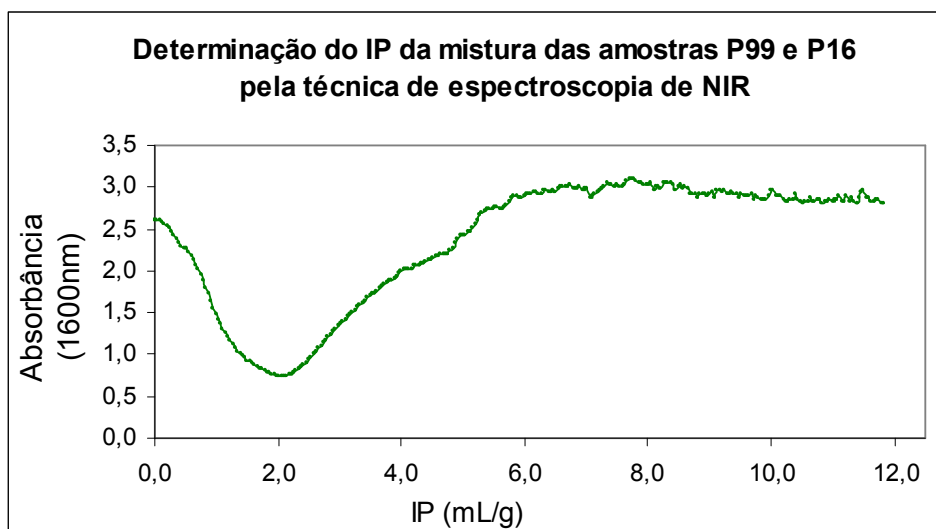


Figura 29 – Curva obtida dos dados de início de precipitação da amostra P99 determinado de acordo com a relação volume de heptano / massa dos petróleos (P16 e P99) e absorbância (1600nm)

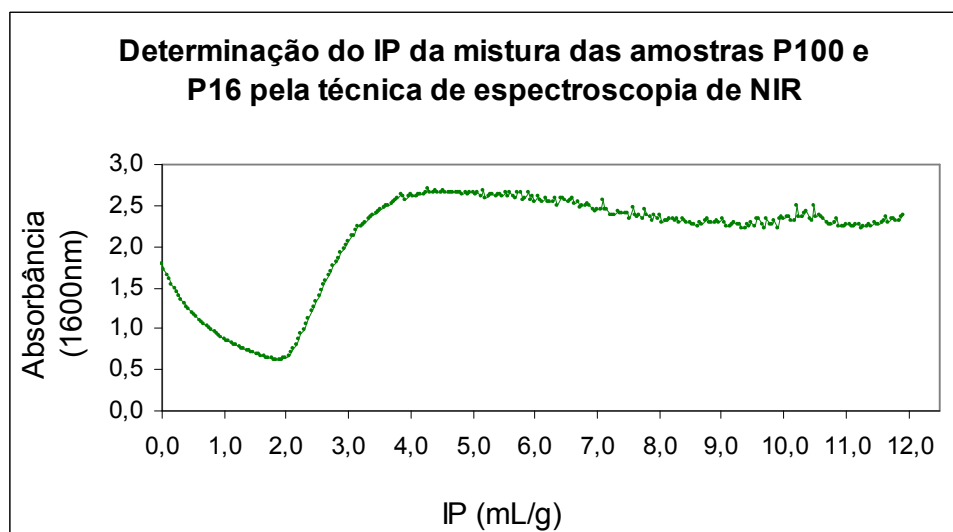


Figura 30 – Curva obtida dos dados de início de precipitação da amostra P100 determinado de acordo com a relação volume de heptano / massa dos petróleos (P16 e P100) e absorbância (1600nm)