

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
MESTRADO EM QUÍMICA

**Leydy Daiana Frazão da Silva**

**Aplicação da Técnica FT-NIR no Estudo do Comportamento de Frações Pesadas do  
Petróleo**

São Luís

2011

**Leydy Daiana Frazão da Silva**

**Aplicação da Técnica FT-NIR no Estudo do Comportamento de Frações Pesadas do  
Petróleo**

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marlus Pinheiro Rolemberg

São Luís

2011

Silva, Leydy Daiana Frazão da.

Aplicação da técnica FT-NIR no estudo do comportamento de frações pesadas do petróleo/ Leydy Daiana Frazão da Silva. – São Luís, 2011.

86 f.

Impresso por computador (fotocópia).  
Orientador: Marlus Pinheiro Rolemberg.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Química, 2011.

1. Asfaltenos. 2. Microscopia óptica e infravermelho próximo. I.

**Aplicação da Técnica FT-NIR no Estudo do Comportamento de Frações Pesadas do  
Petróleo**

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de mestre em Química.

Aprovada em \_\_\_\_ / \_\_\_\_ / \_\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Marlus Pinheiro Rolemberg (Orientador)

DETQUI-UFMA

---

Prof. Dr. Roberto Batista de Lima

DETQUI-UFMA

---

Prof. Dr. Martin Aznar

IQ-UNICAMP

---

Primeiramente a Deus por toda força e capacidade de me manter no curso de pós-graduação em 2 anos muito difíceis da minha vida.

A minha família: minha mãe Telma, ao meu pai José, a minha avó Donatilia, a minha irmã Jéssica e em especial meu avô Bernardino por ainda estar comigo e ver eu alcançar mais um feito na minha vida profissional.

Ao meu namorado Marcio Braga por todo o incentivo para que eu voltasse a me dedicar mais ao meu curso e todo o apoio, amor e carinho.

## **AGRADECIMENTO**

A minha mãe e ao meu pai por todo apoio e incentivo para minha formação profissional.

Ao professor Dr Marlus Pinheiro Rolemberg por ter aceitado me orientar durante essa etapa tão importante e batalhada da minha vida.

Aos amigos do curso pelo apoio durante essa longa etapa da minha vida, em especial Rachel Castro e Ariana Komura por ter me auxiliado durante muito tempo a manusear o equipamento utilizado nesse trabalho.

Ao pessoal da PETROBRAS que contribui de forma significativa na obtenção das amostras analisadas e do equipamento FT-NIR.

Quando tiver que escolher entre o sorriso e a lágrima, sorria sempre. Se, porém tiver que chorar, chore sem vergonha, pois as lágrimas purificam e acalmam a sua alma. Quando tiver que escolher entre o ódio e o amor, ame com toda força e dedicação do seu coração e quando tiver que odiar simplesmente não o faça, pois não vale a pena. Quando tiver que escolher entre a derrota e a vitória, lute, pois mesmo que não vença será vitoriosa por ter tentado.

Parabéns Leydy por essa vitória alcançada.

Deus te abençoe e ilumine sempre.

## RESUMO

O petróleo é como uma mistura complexa cuja composição e propriedades variam conforme a sua origem e composição. A deposição dos asfaltenos, frações pesadas do petróleo, durante a prospecção, transporte e processamento são indesejáveis devido aos enormes prejuízos que podem causar. Para compreender o problema de deposição dos asfaltenos é necessário o conhecimento melhor sobre seu comportamento nas diferentes amostras de petróleo. Visando obter mais informações desses precipitados, a Espectroscopia de Infravermelho Próximo acoplada à transformada de Fourier foi utilizada para determinar o ponto de início de precipitação (IP) dos asfaltenos em petróleos brasileiros. Posteriormente, esses valores de início de precipitação foram usados para calcular os parâmetros de solubilidade das amostras analisadas. A utilização do infravermelho próximo visa o aprimoramento na determinação experimental do ponto de início de precipitação dos asfaltenos, até então obtido por microscopia óptica. Os resultados mostraram que o ponto de início de precipitação e o parâmetro de solubilidade podem ser obtidos utilizando todo o espectro completo de absorvância, ao invés de utilizar apenas os dados do comprimento de onda de 1600 nm, usualmente empregado na literatura.

**Palavras-chave:** Asfaltenos, Microscopia Óptica e Infravermelho Próximo.

## **ABSTRACT**

Oil is a complex mixture whose composition and properties vary according to their origin and composition. Changes in pressure and temperature during production operations and processing can compromise the phase equilibrium of this mixture, resulting in the formation of solid precipitates. The deposition of these fractions can cause blockage of the reservoir and the drainage ducts causing damage to equipment and interfere with the quality of oil produced. Among the major heavy fractions with potential for the formation of deposits are asphaltenes. To treat this problem of asphaltene deposition is necessary to know more about their behavior in different oil samples. To obtain information of these precipitates Near Infrared spectroscopy coupled with Fourier transform was used to determine the onset of asphaltene precipitation in Brazilian petroleum, then these values beginning of precipitation were used to calculate the solubility parameters of the samples, the use of near infrared targets the improvement in the experimental determination of the start point of asphaltene precipitation obtained previously by optical microscopy. The results of solubility parameter obtained by the two techniques were compared.

**Keywords:** Asphaltenes, optical microscopy and near IR.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação do espectro eletromagnético .....	7
Figura 2: Faixa dos parâmetros de solubilidade para solventes e não-solventes em 0,1g de petróleo/25ml do líquido .....	13
Figura 3: Microscópio óptico da marca Motic (modelo BA200) .....	15
Figura 4: Sistema utilizado para se determinar o início de precipitação por infravermelho próximo .....	18
Figura 5: (a) Sonda de imersão e (b) detalhe do caminho óptico de 5 mm .....	18
Figura 6: Equipamento FT-NIR da marca Bruker .....	19
Figura 7: Imagem da amostra P14 utilizada como referência .....	21
Figura 8: Imagem da amostra P51 analisada pelo Método (1) .....	22
Figura 9: Imagem da Amostra P61 Analisada pelo Método (2) .....	22
Figura 10: Imagem da amostra P62-REP analisada pelo método (3) .....	23
Figura 11: Curvas obtidas da titulação da amostra P06 (a), P07 (b) e P62-REP (c) com n-heptano: Absorbância (1600nm) versus mL Heptano / g óleo .....	28
Figura 12: Perfil da curva obtida através da análise da amostra P06 por FT-NIR (método 1) .....	31
Figura 13: Espectros obtidos através da análise da amostra P06 por FT-NIR (método 1). (a) Antes do mínimo de absorbância, (b) Depois do mínimo de absorbância .....	32
Figura 14: Perfil da curva obtida através da análise da amostra P07 por FT-NIR (método 2) .....	33
Figura 15: Espectros obtidos através da análise da amostra P07 por FT-NIR (método 2). (a) Antes do mínimo de absorbância, (b) Depois do mínimo de absorbância .....	34
Figura 16: Perfil da curva obtida através da análise da amostra P62-REP por FT-NIR (método 3) .....	35
Figura 17: Espectros obtidos através da análise da amostra P62-REP por FT-NIR (método 3). (a) Antes do mínimo de absorbância, (b) Depois do mínimo de absorbância .....	36
Figura 18: Curvas da análise da amostra P06 analisada pelo método 1 em vários comprimentos de onda: (a) – 1100 nm, (b) – 1200 nm, (c) – 1300 nm, (d) – 1400 nm, (e) – 1500 nm, (f) – 1600 nm, (g) – 1700 nm, (h) – 1800 nm, (i) – 1900 nm, (j) – 2000 nm, (l) – 2100 nm, (m) – 2200 nm .....	39
Figura 19: Imagens da amostra P73 analisada pelo método (1): (a) – amostra sem n-heptano, (b) – amostra com 1 mL de n-heptano, (c) – amostra com 2mL de n-heptano .....	53

Figura 20: Imagens da amostra P74 analisada pelo método (1): (a) – amostra sem n-heptano, (b) – amostra com 2 mL de n-heptano, (c) – amostra com 3mL de n-heptano .....	53
Figura 21: Imagens da amostra P96 analisada pelo método (1): (a) – amostra sem n-heptano, (b) – amostra com 2 mL de n-heptano, (c) – amostra com 3mL de n-heptano .....	53
Figura 22: Imagens da amostra P61 analisada pelo método (2): (a) – amostra de referencia com 5% em massa do petróleo leve, (b) – amostra de referencia com 70% em massa do petróleo leve, (c) – amostra de referencia com 90% em massa do petróleo leve, (d) – amostra de referencia com 98% em massa do petróleo leve .....	54
Figura 23: Imagens da amostra P62-REP analisada pelo método (3): (a) – amostra sem n-heptano, (b) – amostra com 2 mL de n-heptano, (c) – amostra com 4 mL de n-heptano .....	54
Figura 24: Imagens da Amostra 99 analisada pelo método (3): (a) – amostra com 1 mL n-heptano, (b) – amostra com 3 mL de n-heptano, (c) – amostra com 5 mL de n-heptano .....	54
Figura 25: Imagens da amostra P100 analisada pelo método (3): (a) – amostra sem n-heptano, (b) – amostra com 2 mL de n-heptano, (c) – amostra com 4 mL de n-heptano .....	55
Figura 26: Curva obtida da titulação das amostras analisadas com seus respectivos flocculantes: Absorbância (1600nm) versus mL heptano / g óleo .....	58
Figura 27: Perfil da curva obtida através da análise da amostra P05 por FT-NIR (método 1)	59
Figura 28: Perfil da curva obtida através da análise da amostra P10 por FT-NIR (método 1)	60
Figura 29: Perfil da curva obtida através da análise da amostra P11 por FT-NIR (método 1)	60
Figura 30: Perfil da curva obtida através da análise da amostra P19 por FT-NIR (método 3)	61
Figura 31: Perfil da curva obtida através da análise da amostra P21por FT-NIR (método 1)	.61
Figura 32: Perfil da curva obtida através da análise da amostra P24 por FT-NIR (método 3)	62
Figura 33: Perfil da curva obtida através da análise da amostra P38 por FT-NIR (método 3)	62
Figura 34: Perfil da curva obtida através da análise da amostra P50 por FT-NIR (método 3)	63
Figura 35: Perfil da curva obtida através da análise da amostra P51 por FT-NIR (método 1)	63
Figura 36: Perfil da curva obtida através da análise da amostra P61 por FT-NIR (método 2)	64
Figura 37: Perfil da curva obtida através da análise da amostra P73 por FT-NIR (método 1)	64
Figura 38: Perfil da curva obtida através da análise da amostra P74 por FT-NIR (método 1)	65
Figura 39: Perfil da curva obtida através da análise da amostra P96 por FT-NIR (método 1)	65
Figura 40: Perfil da curva obtida através da análise da amostra P99 por FT-NIR (método 3)	66
Figura 41: Perfil da curva obtida através da análise da amostra P100 por FT-NIR (método 3) .....	66

Figura 42: Curvas da análise da amostra P07 analisada pelo método 1 em vários comprimentos de onda .....	68
Figura 43: Curvas da análise da amostra P62-REP analisada pelo método 1 em vários comprimentos de onda .....	70

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetro de solubilidade das amostras encontrados pelas 2 técnicas: microscopia óptica e FT-NIR .....	26
Tabela 2: Parâmetros de Solubilidade da amostra P06 por NIR em vários comprimentos de onda .....	40
Tabela 3: Parâmetros de Solubilidade da amostra P07 por FT-NIR em vários comprimentos de onda .....	41
Tabela 4: Parâmetros de Solubilidade da amostra P62-REP por FT-NIR em vários comprimentos de onda .....	42
Tabela 5 : Valores de inicio de precipitação dos asfaltenos das amostras pelas 2 técnicas: FT-NIR e microscopia óptica .....	43
Tabela 6 : Valores de inicio de precipitação dos asfaltenos das amostras pelas 2 técnicas: FT-NIR e microscopia óptica .....	52

## **LISTA DE SIGLAS**

FT-NIR – Espectroscopia do infravermelho próximo acoplado á transformada de Fourier

IP – Início de Precipitação

PSC – Espectroscopia de fóton relação

AOTF – Acousto-optic Tunable Filter

SI – Sistema internacional

NIR –Infravermelho próximo

UV-visível – Ultravioleta - visível

MIR – Infravermelho médio

FIR – Infravermelho distante

## LISTA DE SIMBOLOS

A – absorvância

$\mathcal{E}$  – absorvidade molar

c – concentração da amostra

l – espaço óptico

T – transmitância

I – intensidade de luz transmitida

I° – intensidade de luz incidente

ced – energia coesiva

$\Delta E_v$  – energia latente de vaporização

V – volume molar de um líquido

°C – grau Celsius

nm – nanômetros

MPa – mega pascal

$\delta_F$  = Parâmetro de Floclulação

$\delta_p$  = Parâmetro de solubilidade do petróleo

$\phi_p$  = Fração volumétrica do petróleo

$\delta_{p ref}$  = Parâmetro de solubilidade da amostra referencia (P14)

$\phi_{p ref}$  = Fração volumétrica da amostra referencia

$\delta_H$  = Parâmetro de solubilidade do n-heptano

$\phi_H$  = Fração volumétrica do n-heptano

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA .....	3
2.1 Asfaltenos .....	3
2.2 Métodos de Análises Utilizados para Determinação do Início de Precipitação dos Asfaltenos .....	5
2.2.1 Microscopia Óptica.....	5
2.2.2 Espectroscopia no Infravermelho Próximo .....	7
2.3 Parâmetro de Solubilidade .....	11
3 METODOLOGIA .....	15
3.1 Determinação do Início de Precipitação dos Asfaltenos nas Amostras Analisadas por Microscopia Óptica .....	15
3.2 Esquema do Sistema Utilizado para Determinar o Início de Precipitação dos Asfaltenos por FT-NIR .....	17
3.3 Métodos Elaborados para Determinar o Início de Precipitação dos Asfaltenos por FT-NIR .....	19
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	21
4.1 Determinação do Início de Precipitação por Microscopia Óptica .....	21
4.2 Parametro de Solubilidade das Amostras .....	23
4.3 Avaliação das curvas de absorção para determinação do ponto de início de precipitação pela técnica FT-NIR .....	28
4.4 Avaliação dos Comprimentos de Onda na Determinação dos Parâmetros de Solubilidade das Amostras de petróleo .....	37
5. CONCLUSÃO .....	45
6. SUGESTÕES .....	46
7.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	47
ANEXOS .....	52

## 1. INTRODUCAO

O petróleo é compreendido como uma mistura complexa de ocorrência natural formada por diversos componentes orgânicos e inorgânicos. Entre os componentes orgânicos podemos encontrar principalmente hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos. As propriedades físicas e o comportamento desta mistura complexa dependem da sua composição, das quantidades relativas dos seus constituintes e das condições de temperatura e pressão em que o mesmo se encontra. A caracterização dos constituintes de petróleo é uma informação essencial para a determinação do seu comportamento termodinâmico e é, portanto, de grande importância para todas as operações de produção, processamento e transporte.

Durante o processo de produção do petróleo pode vir ocorrer precipitações de frações pesadas contidas no mesmo, essa precipitação causam muitos danos, principalmente nos equipamentos, além de prejuízos financeiros enormes.

Dentre essas frações pesadas a com maior potencial de precipitação são os asfaltenos que são substâncias precipitadas pela adição em excesso de n-heptano ao petróleo e são solúveis em compostos aromáticos, como tolueno e benzeno. Como essas frações vêm despertando um grande interesse na indústria petroquímica é necessário que se obtenha informações mais detalhadas acerca do mecanismo de formação (precipitação) dessas partículas no petróleo.

A importância da determinação do início de precipitação dos asfaltenos é devido principalmente ao fato de que muitos dos modelos empregados para estimativa da estabilidade dos asfaltenos são baseados nos dados de precipitação; por esse motivo busca-se um aprimoramento nas técnicas de determinação experimental do ponto de início de precipitação. A técnica da Espectroscopia do Infravermelho Próximo (NIR) aparece como uma alternativa para se fazer uma análise mais detalhada desse incompreendido mecanismo.

O objetivo principal deste trabalho é o aprimoramento da metodologia experimental utilizada na determinação do ponto de início de precipitação dos asfaltenos através da utilização da espectroscopia do infravermelho próximo acoplado á transformada de Fourier (FT-NIR). Para atingir este objetivo primeiramente foi adquirido um equipamento FT-NIR e desenvolvida metodologias para determinar os pontos de início de precipitação dos asfaltenos em amostras simples (amostras límpidas que não apresentaram partículas e/ou água em emulsão) e em amostras complexas (amostras com partículas e/ou água em emulsão). O

início de precipitação dos asfaltenos ou IP (mL de Heptano / g óleo) é a quantidade mínima de n-heptano necessária para provocar a precipitação dos asfaltenos nas amostras de petróleo.

Posteriormente os valores de início de precipitação dos asfaltenos obtidos por FT-NIR e por microscopia óptica foram utilizados para calcular os parâmetros de solubilidade das amostras analisadas.

Por fim foi feito um estudo para saber qual o melhor comprimento de onda para se trabalhar no infravermelho próximo, já que vários trabalhos na literatura adotam o 1600 nm.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Asfaltenos

Asfaltenos são frações pesadas de petróleo, representando uma classe de moléculas de alta polidispersidade (SHEU et al., 1992) que apresentam um grande potencial para a formação de depósitos (MISRA et al., 1995; KING, 1996) e tem sido foco de várias pesquisas.

Tecnicamente, asfaltenos são definidos como função da sua solubilidade frente a hidrocarbonetos de baixa massa molar. O Instituto do Petróleo, Londres (UK), no “Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products” através do procedimento IP143/87 de 1989, define asfaltenos como um sólido amorfo, de coloração variando entre o marrom e o preto, que é precipitado pela adição em excesso de n-heptano e é solúvel em tolueno e benzeno a quente. Os sólidos precipitados dessa forma representam hidrocarbonetos de alta massa molecular, formados predominantemente de anéis aromáticos policondensados e com cadeias alifáticas laterais, ocorrendo ainda, em menor proporção, grupos funcionais ácidos e básicos com heteroátomos, tais com, oxigênio, nitrogênio e enxofre, e alguns metais complexados, como vanádio, níquel e cobre (SILVA, 2008; RAMOS, 2001).

Durante as operações de produção de petróleo e devido a mudanças de temperatura, pressão e composição, os asfaltenos podem vir à formar depósitos (HAMMAMI et al., 2000; PERAMANUS et al., 2001). Diversos problemas decorrem da deposição dos asfaltenos tais como bloqueio parcial ou total da rocha produtora, bloqueio das linhas de escoamento e danos nos equipamentos durante o refino, transporte e estocagem do óleo. Dependendo da extensão destes fenômenos, pode-se comprometer seriamente a produção de petróleo, (DEO et al., 1993; ESCOBEDO et al., 1995; LEONTATITIS, 1996; PARK et al., 1988) causando um enorme aumento nos custos de extração e processamento do óleo, além de poder levar a perda completa do poço petrolífero.

Os interesses pelo estudo da forma de como os asfaltenos se encontram no petróleo levou ao desenvolvimento de modelos termodinâmicos que tentam explicar este fenômeno e ao mesmo tempo funcionam como uma ferramenta de prevenção à precipitação dessas frações pesadas.

Um dos obstáculos encontrados na resolução de problemas relacionados à deposição dos asfaltenos é a compreensão de como esses compostos estão no petróleo, isto é, se estão presentes como moléculas, ou solvatados pelas resinas, ou como micelas estabilizadas por outras macromoléculas do petróleo, ou como partículas em suspensão ou mesmo se todas estas formas coexistem (SILVA, 2008; MOUSAVI-DEHGHANI et al., 2004).

Existem vários modelos tentam explicar como os asfaltenos estão dispersos no petróleo, os mesmos indicam que os asfaltenos estariam nos petróleos parcialmente dissolvidos e parcialmente na forma de colóides e/ou micelas, associados entre si ou pipetizados por resinas, dependendo da polaridade do meio e da relação entre estas frações e os outros compostos do petróleo a uma determinada condição de pressão, temperatura e composição. Entretanto, ainda não existe um consenso a este respeito e, como a caracterização completa da natureza molecular e o comportamento dessas frações permanecem indeterminados, sua descrição ainda é feita segundo a solubilidade em n-alcenos (JAMILIA et al., 2010; SILVA, 2008; MOUSAVI-DEHGHANI et al., 2004).

A dificuldade em estabelecer o estado dos asfaltenos no petróleo inviabiliza uma melhor compreensão do mecanismo de agregação dos asfaltenos e do seu comportamento no petróleo, assim os estudos relacionados a estes fenômenos estão concentrados em dois objetivos principais. O primeiro estabelece as medidas remediativas que consistem basicamente no acréscimo de aditivos, substâncias capazes de inibir a precipitação dos asfaltenos, enquanto o segundo é de caráter preventivo e está relacionado a aspectos experimentais e teóricos, consistindo no desenvolvimento de modelos termodinâmicos e coloidais que possibilitem a identificação do início de precipitação e as condições em que ocorre (JAMILIA et al., 2010; SILVA, 2008; MOUSAVI-DEHGHANI et al., 2004; RAMOS, 2001).

Existem diversas representações físicas da estrutura dos asfaltenos que procuram explicar como os mesmos são mantidos no petróleo em equilíbrio com os demais componentes do meio. Alguns autores, por exemplo, descrevem os asfaltenos como compostos insolúveis que são conservados em dispersão no meio devido à ação pipetizante das resinas; outros autores apresentam essas frações como macromoléculas dissolvidas no petróleo, como uma solução em equilíbrio termodinâmico. Alguns estudos consideram, ainda, a ocorrência simultânea de ambos os fenômenos (FOSSEN et al., 2007; SILVA 2008; PARK et al., 1988).

De um modo genérico, entretanto, essas frações representam uma classe de compostos solúveis no petróleo, o qual constitui, em determinadas condições, uma solução estável. Quando essas condições de estabilidade dos asfaltenos no petróleo sofrem alterações, o que se verifica, por exemplo, durante as etapas de extração, transporte ou processamento, a precipitação pode ocorrer (SILVA, 2008).

Na prática, a tendência à formação de depósitos asfálticos apresentada por alguns petróleos é reconhecida, por exemplo, mediante a presença de incrustações nos equipamentos e/ou obstrução de tubulações envolvidas nas diversas etapas da produção e processamento.

Pela literatura, sabemos que a estrutura química dos asfaltenos varia de acordo com o método empregado na sua obtenção (BRANCO et al., 2001; SILVA, 2008).

## **2.2 Métodos de Análises Utilizados na Determinação do Início de Precipitação dos Asfaltenos**

São vários os métodos de análises que têm sido desenvolvidos para determinar o início de precipitação ou floculação dos asfaltenos; entre esses métodos podemos citar a viscosimetria, a espectroscopia de fóton relação (PSC) adaptada para investigação de líquidos opacos, a espectroscopia de absorbância e fluorescência, o espalhamento de nêutrons em baixo ângulo, o espalhamento de raio-x em baixo ângulo, a óptica não-linear, as medidas de tensão superficial, a osmometria de pressão de vapor, a microscopia óptica e a espectroscopia no infravermelho próximo.

Para esse trabalho em especial iremos tratar de dois desses métodos utilizados na determinação do início de precipitação dos asfaltenos: a microscopia óptica, que já é uma técnica consolidada para esse tipo de análise e a espectroscopia do infravermelho próximo, que tem sido usada como uma ferramenta satisfatória para esse fim e esta ganhando espaço na indústria petrolífera.

### **2.2.1 Microscopia Óptica**

A microscopia óptica é uma técnica bastante aplicada na caracterização de amostras e que permite a visualização de pequenas estruturas. O microscópio óptico pode ser adaptado a uma câmera digital e com os recursos computacionais pode-se visualizar e

capturar imagens de várias frações presente no petróleo durante as análises. Esse instrumento é uma ferramenta bastante versátil em um laboratório quando se considera a necessidade de visualização e armazenamento das imagens dos experimentos realizados.

Dentre as diversas aplicações da microscopia óptica existem algumas que podemos citar além daquelas aplicações clássicas no ramo da microbiologia, como por exemplo, as direcionadas ao estudo de polímeros e as voltadas para caracterização dos petróleos (CASTRO, 2009).

A microscopia óptica tem se mostrado muito útil quando se pretende avaliar as mudanças na composição de um petróleo durante uma análise ou até mesmo as suas características de origem (petróleo bruto). É uma ferramenta eficaz quando se pretende determinar o início de precipitação. A precipitação de frações asfálticas é identificada na microscopia por apresentar aspecto fractal durante o processo de formação e crescimento (GARRETO, 2005).

De um modo geral, pesquisadores vêm avaliando as características dos asfaltenos em petróleos por meio da análise por microscopia óptica, como por exemplo, como ocorre o crescimento do agregado em solução e o seu caráter amorfo (RAMOS, 2001), o aspecto fractal da molécula (KYEONGSEOK et al., 2004; RAMOS, 2001), determinação de início de precipitação de asfaltenos (CASTRO, 2009; KYEONGSEOK et al., 2004; SILVA, 2008). Trabalhos desenvolvidos recentemente avaliaram também, através desta técnica, a compatibilidade de petróleos brasileiros (MOURA, 2007; ZILIO et al., 2003; ZILIO et al., 2006). O emprego desta técnica para a observação das características dos asfaltenos foi utilizado por alguns pesquisadores (CASTRO, 2009; GARRETO, 2005; SILVA, 2008; RAMOS, 2001) de maneira semelhante, mas com diversas finalidades.

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, 2005; SILVA, 2008). 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, 2005).

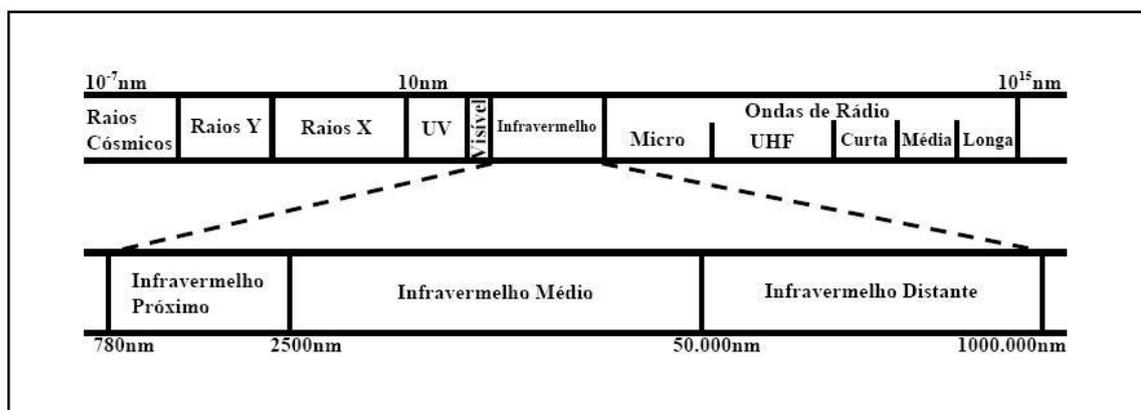
A microscopia óptica é uma técnica consolidada na determinação do início de precipitação dos asfaltenos, mas devido à sua subjetividade é necessário utilizar outras

técnicas que venham a diminuir ou eliminar esse problema, e a espectroscopia no infravermelho próximo pode ser usada nesse sentido.

### 2.2.2 Espectroscopia no Infravermelho Próximo

A espectrofotometria na região do infravermelho próximo tem sido aplicada freqüentemente como um método analítico que fornece resultados rápidos e satisfatórios, possibilitando a realização de análises não destrutivas, a obtenção de imensos conjuntos de dados e a aplicação de técnicas de quimiometria. Além disso, a instrumentação é relativamente simples, os sistemas ópticos podem ser facilmente adquiridos e quase todos os compostos orgânicos absorvem nesta região (SIESLER, 1991).

A região do infravermelho próximo consiste na faixa espectral onde as ligações C-H, O-H e N-H possuem comprimentos de onda de absorção característicos (SKOOG et. al., 2002). A Figura 1 apresenta um resumo das principais radiações presentes na natureza.



**Figura 1:** Representação do espectro eletromagnético (Araujo, 2007)

A espectrofotometria de infravermelho está fundamentada na absorção de radiação por moléculas orgânicas. Tal efeito ocorre quando os conteúdos energéticos da radiação infravermelha incidente e do campo elétrico gerado pelas ligações químicas são similares, sendo associado a comprimentos de onda específicos. Porém, há uma divergência quanto ao início do comprimento de onda do infravermelho na literatura, sendo que a maioria dos livros disponíveis sobre o assunto descreve o intervalo como sendo entre  $12500\text{ cm}^{-1}$  e  $10\text{ cm}^{-1}$ . Conforme a figura 1 existem três regiões dentro do infravermelho, denominadas de NIR

(infravermelho próximo), que vai de 12500–4000  $\text{cm}^{-1}$ ; MIR (infravermelho médio), de 4000–200  $\text{cm}^{-1}$ ; e FIR (infravermelho distante), de 200–10  $\text{cm}^{-1}$  (MENDHAM et al., 2002). É costume caracterizar as bandas de absorção em unidades de números de ondas ( $\nu$ ) que são expressas em centímetros recíprocos ( $\text{cm}^{-1}$ ) podendo ser obtidas através do inverso do comprimento de onda.

Esse tipo de espectroscopia foi descoberta por William Herschel, quando testou medidas de temperaturas de diferentes regiões de um feixe de luz previamente dispersado por um prisma e projetado sobre um anteparo. Willian observou que a maior temperatura para uma região não visível localizada ao lado da radiação de cor vermelha era, portanto, a região do espectro mais próxima da região visível (GONZAGA, 2006).

Foi na agroindústria que a espectrofotometria NIR conheceu suas primeiras aplicações, tornando-se bastante difundida nesta área. Basicamente, as aplicações da técnica se davam na quantificação de substâncias como água, óleo, gorduras e proteínas em produtos agrícolas (WATSON, 1977). Grande parte destes estudos foi baseada nos trabalhos da década de 60 do engenheiro agrícola norte-americano Karl Norris, o qual é geralmente citado na literatura como “o pai” da espectrofotometria NIR moderna. Em seguida, a técnica se estendeu à química orgânica, indústria de polímeros e indústria farmacêutica, além de aplicações crescentes nas áreas de petróleo (CRANDALL, 1993; KIM et al., 2000), biomédica (HOMMA et al., 1996), dentre outras. Em particular, a técnica foi utilizada recentemente na detecção de defeitos e fungos em grãos de café, em substituição à técnica visual (PARIZZI et al., 2004), na verificação de propriedades moleculares (MARTINS et al., 2002), tamanho de partículas (SANTOS et al., 1998; 1999; 2000), processo de reforma catalítica (YUAN et al., 2003) e caracterizações de produtos farmacêuticos (SCAFI, 2000).

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 (ARAUJO, 2007).

A parte instrumental da região do NIR é bastante semelhante à usada na espectroscopia de absorção no UV-visível (SKOOG et al., 1992) embora seja dividida em duas classes de instrumentos principais que são o do tipo dispersivo e o de transformada de Fourier.

Os equipamentos utilizados na técnica de espectrofotometria de infravermelho são geralmente constituídos por lâmpadas de tungstênio/halogênio com janelas de quartzo que

servem como fontes. As medidas de absorção são feitas normalmente por meio de células de quartzo ou sílica fundida, e fotocondutores de sulfeto de chumbo são geralmente utilizados na confecção dos detectores (SKOOG et al.,2002).

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).

Os espectrofotômetros de transformada de Fourier constituem 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 (ARAUJO, 2007; HARRIS, 2008).

Essa técnica apresenta diversas vantagens; a primeira esta relacionada com o aproveitamento da energia radiante, a qual é obtida porque os instrumentos com transformada de Fourier possuem poucos elementos ópticos e não possuem fendas que atenuem a radiação; em consequência a potência que atinge o detector é muito maior que nos instrumentos dispersivos e razões sinais/ruído maiores são observadas. Uma segunda vantagem dos instrumentos com transformada de Fourier esta no seu poder de resolução extremamente alto e na reprodutibilidade do comprimento de onda, os quais permitem a análise de espectros complexos, cujo numero de linhas puras e a sobreposição tornam difícil a determinação das ocorrências espectrais individuais. Uma terceira vantagem surge porque todos os elementos da fonte atingem o detector simultaneamente. Essa característica torna possível a obtenção de dados de todo o espectro em 1 segundo ou menos (SKOOG et al.,1992).

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 analisar componentes do petróleo, como os asfaltenos.

Tem sido cada vez maior a presença da espectrofotometria NIR em plantas petroquímicas (DAVIES, 2000). O sucesso dos estudos em laboratórios acadêmicos tem motivado o deslocamento da técnica para a indústria do petróleo, sobretudo refinarias.

Entretanto, por questões de proteção tecnológica e de sigilo comercial, muito da experiência industrial com a técnica NIR não é divulgada na literatura científica.

Desde o ano 2000, alguns relatos sobre o uso da espectrofotometria NIR para avaliação de propriedades de petróleos e emulsões têm sido publicados pelo grupo do Prof. Sjöblom; visando estimar tamanho de agregados de asfaltenos via espectrofotometria NIR, [ASKE, 2002] realizou uma série de testes de precipitação de asfaltenos, com coleta regular de espectros NIR. Foram revisados estudos de desagregação de asfaltenos utilizando espectrofotometria NIR, enfatizando que o decréscimo da densidade óptica a 1600 nm seja reflexo da desintegração dos agregados de asfaltenos.

É muito comum encontrarmos na literatura alguns trabalhos [ASKE et al., 2001; ASKE et al., 2002 a; ASKE et al., 2002 b; BLANCO et al., 2001; CASTRO, 2009; KALLEVIK et al., 2000; KYEONGSEOK et al., 2002; SOUSA et al., 2004] sobre o emprego da técnica de espectroscopia de infravermelho próximo em que o modo de operação é ajustado para fornecer espectros de densidade óptica na região do NIR.

Em geral, nesta técnica, se faz uso dos princípios de reflectância. 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, que é muito bem definida pela Lei de Lambert Beer apresentada abaixo:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l = \log \frac{I_0}{I} = \frac{I_0}{I} \quad (1)$$

Onde:

$A$  = Absorbância

$\varepsilon$  = Absortividade molar

$c$  = Concentração da amostra

$l$  = Espaço óptico

$T$  = Transmitância

Como as moléculas orgânicas absorvem a radiação na região infravermelha do espectro, a espectroscopia de infravermelho próximo é uma técnica bastante útil na análise de

amostras de petróleo. Entretanto, quando o objetivo da sua aplicação é direcionada para o estudo da formação dos agregados de asfaltenos e também a sua precipitação, alguns conhecimentos (como a presença de partículas e emulsão nas amostras, a viscosidade das amostras, o pré-tratamento das amostras antes das análises, etc) são necessários para um entendimento melhor 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 em 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 às partículas de asfaltenos. Tal afirmação é assegurada por outros estudiosos, como no caso da pesquisa desenvolvida por [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.

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 observação dos asfaltenos e também das resinas em amostras de petróleo (ARAÚJO, 2007; GONZAGA, 2006).

### **2.3 Parâmetro de Solubilidade**

O parâmetro de solubilidade ( $\delta$ ) é definido como sendo a raiz quadrada da densidade da energia coesiva ( $\text{ced}$ ) proposto inicialmente por Hildebrand e Scott em 1950 (HANSEN, 2004). A densidade da energia coesiva pode ser calculada pela divisão entre a energia latente de vaporização ( $\Delta E_v$ ) e o volume molar ( $V$ ) de um líquido (CASTRO, 2009; MOURA, 2007). O parâmetro de solubilidade nos dar idéia do grau de interação entre as moléculas de uma substância. A unidade mais empregada para esse parâmetro é  $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  e a unidade do SI é  $(\text{MPa})^{1/2}$  (HANSEN, 2004).

A princípio, sabe-se que o parâmetro de solubilidade dos asfaltenos (fração não volátil do petróleo) não pode ser determinado diretamente como ocorre para os líquidos puros a 25°C, cuja energia de vaporização e volume molar é mensurável; mas utilizando os dados de início de precipitação dos asfaltenos é possível calcular o parâmetro de solubilidade de Hildebrand para os petróleos, pois os parâmetros de floculação dos asfaltenos e os parâmetros de solubilidades dos hidrocarbonetos puros são conhecidos na literatura.

O parâmetro de floculação ( $\delta_F$ ) é o parâmetro de solubilidade em que ocorre a precipitação dos asfaltenos pela adição de um floculante. Esse parâmetro pode ser obtido pela equação 2:

$$\delta_F = \delta_H \phi_H + \delta_P \phi_P \quad (2)$$

Onde:

$\delta_F$  = Parâmetro de Floculação = 16,36 (MPa)<sup>1/2</sup>

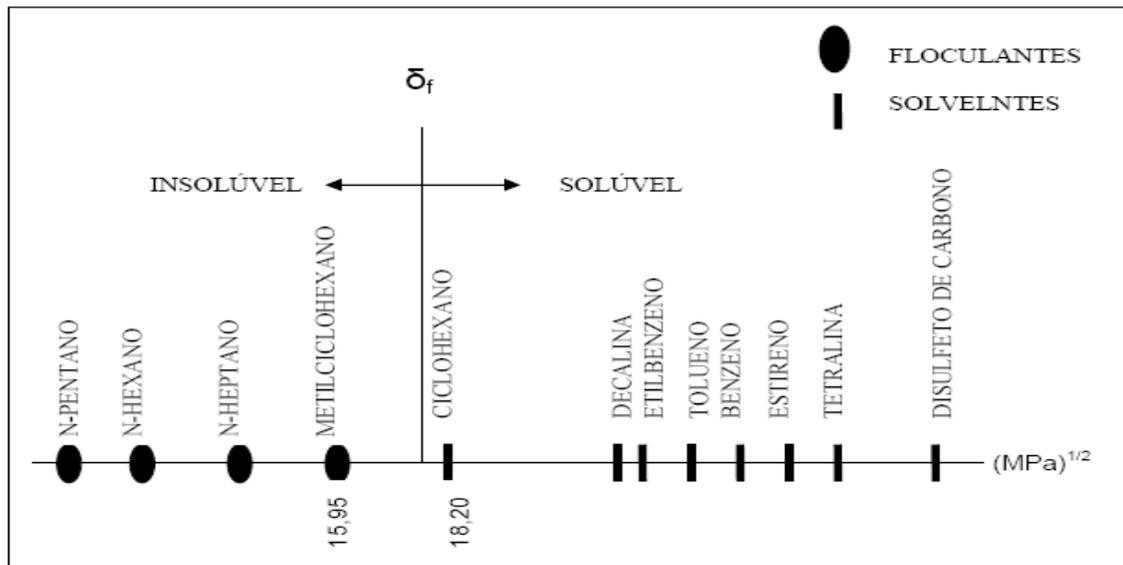
$\delta_H$  = Parâmetro de solubilidade do n-heptano

$\delta_P$  = Parâmetro de solubilidade do petróleo que se deseja determinar o início de precipitação que se deseja determinar o início de precipitação dos asfaltenos

$\phi_P$  = Fração volumétrica do petróleo

$\phi_H$  = Fração volumétrica do n-heptano

Segundo o trabalho desenvolvido por [Wiehe e Kennedy 2000] o parâmetro de solubilidade do petróleo está situado entre 15,95 (MPa)<sup>1/2</sup> e 18,20 (MPa)<sup>1/2</sup>. A Figura 2 representa essa faixa para os petróleos em uma escala de solventes e não solventes. Na parte da escala abaixo de 15,95 (MPa)<sup>1/2</sup> os asfaltenos permanecem insolúveis em n-alcanos e metilciclohexano. Acima de 18,20 (MPa)<sup>1/2</sup> são solúveis em ciclohexano, entre outros da escala de forma crescente de potencial de solubilidade (WIEHE et al., 2000 a).



**Figura 2:** Faixa dos parâmetros de solubilidade para solventes e não-solventes em 0,1g de petróleo/25ml do líquido (Fonte: Wiehe e Kennedy 2000)

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 floclulação, ou seja, o parâmetro de solubilidade em que ocorre a precipitação de asfaltenos pela adição de um floclulante.

De acordo com o parâmetro de solubilidade, duas substâncias quaisquer apresentam maior solubilidade mutua a medida em que o valor numérico de seus respectivos parâmetros de solubilidade se aproximam. Apartir dessa afirmação pode-se estabelecer uma relação entre os parâmetros de solubilidade das diversas frações asfálticas com os parâmetros de solubilidade dos respectivos floclulantes utilizados na precipitação dos asfaltenos (RAMOS, 2001).

O parâmetro de solubilidade 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 floclulantes.

Baseado nas informações de parâmetros de solubilidade e floclulação foi possível desenvolver um modelo que prediz a tendência em que ocorre a precipitação dos asfaltenos em uma mistura de petróleos, ou seja, o Modelo de Compatibilidade (ZILIO et al., 2003). Este

modelo faz uso de outros artifícios considerando as definições de parâmetro de solubilidade, os quais serão apresentados a seguir.

Para fazer uma estimativa da compatibilidade de uma mistura, independente do número de petróleos e determinar a ordem em que esta deve ocorrer e as proporções adequadas dos óleos avaliados na mistura Wiehe e Kennedy sugeriram o Modelo de Compatibilidade para misturas de petróleos (ZILIO et al., 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 volumétrica dos parâmetros de solubilidade dos componentes. Uma vez que asfaltenos são definidos como solúveis em tolueno e insolúveis em n-heptano, ao colocar os parâmetros de solubilidade numa escala reduzida de n-heptano e tolueno estende-se a escala dos parâmetros de solubilidade sobre a região de interesse. (ZILIO et al., 2003; WIEHE et al., 2000 b).

Uma das maneiras 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 maior que o parâmetro de floculação então este atuará como agente precipitante dos asfaltenos nos petróleos (WIEHE et al., 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 que os óleos presentes que apresentam parâmetro de solubilidade maior que o parâmetro de floculação provoca a precipitação dos asfaltenos nesta mistura sendo assim possível determinar o início de precipitação neste caso.

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.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1 Determinação do Início de Precipitação dos Asfaltenos por Microscopia Óptica.

O início de precipitação dos asfaltenos nos petróleos foi determinado por meio de um microscópio óptico da marca Motic-modelo BA200 (Figura 3) com o aumento de 40 vezes.



**Figura 3:** Microscópio óptico da marca Motic (modelo BA200).

Todos os experimentos foram realizados a uma temperatura de  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  e em triplicata. Os experimentos foram realizados através de três métodos diferentes.

**a) Método (1):** titulação da amostra de petróleo com n-heptano.

Pesou-se 3,0g de petróleo e sob agitação constante foi adicionado 1,0 mL do floculante (n-heptano) à mesma; posteriormente, observam-se as lâminas contendo uma alíquota da mistura de petróleo com o respectivo volume adicionado no microscópio óptico.

Para cada adição de 1,0 mL observa-se no microscópio óptico até a visualização da formação dos precipitados de asfaltenos. Depois anotou-se o volume de floculante gasto para iniciar a precipitação de asfaltenos e, em seguida, foi realizada uma análise confirmativa pela adição de mais 1,0 mL de floculante, sendo assim possível verificar o aumento do precipitado de asfaltenos.

O método (1) é o método padrão utilizado para se determinar o início de precipitação dos asfaltenos. Esse método por muito tempo foi sendo usado para determinar o parâmetro de das amostras de petróleo, porém houve a necessidade de criar outro método (método 2), pois na análise de alguns petróleos não foi possível a visualização dos asfaltenos por esse método.

**b) Método (2):** titulação da amostra de referência com um petróleo leve.

Neste método foram usadas duas amostras de petróleo: uma amostra considerada como amostra referência, nesse caso o P14 (amostra titulada), e a outra amostra aquela que se deseja determinar o início de precipitação dos asfaltenos (amostra usada como titulante).

A massa utilizada para essas análises foi de 3,0g do petróleo de referência (P14). Posteriormente, foi adicionada uma determinada massa do petróleo que se deseja determinar o início de precipitação, necessária para cada titulação. Foi retirada uma alíquota para observar no microscópio óptico se houve ou não a precipitação dos asfaltenos na amostra de petróleo.

O método a seguir (método 3) foi elaborado quando ao analisar uma amostra de petróleo pelos métodos (1) e (2) não foi possível determinar o início de precipitação das amostras.

**c) Método (3):** titulação de uma mistura de petróleos (P14 + petróleo que se deseja determinar o início de precipitação) com n-heptano.

Neste método foi usada uma mistura de petróleos (uma amostra considerada como amostra referencia nesse caso o P14 + amostra que se deseja determinar o início de precipitação dos asfaltenos), o floculante utilizado foi o n-heptano.

Pesou-se massas de 50% de cada petróleo (P14 + petróleo que se deseja determinar o início de precipitação dos asfaltenos).de maneira que totalizassem a massa de aproximadamente 3g.

As adições de floculante (n-heptano) nesta mistura foram feitas de maneira semelhante ao método (1).

### **3.2 Esquema do Sistema Utilizado para Determinar o Início de Precipitação dos Asfaltenos por FT-NIR**

Enquanto o equipamento fica estabilizando o ideal e fazer a montagem do sistema de utilizado para determinar o início de precipitação dos asfaltenos por infravermelho próximo com transformada de Fourier. Esse sistema é composto pelos equipamentos listados abaixo:

- ✓ Um Computador contendo o software Opus 6.5.
- ✓ Um equipamento FT-NIR da marca Bruker.
- ✓ Uma Sonda (com caminho óptico - 5mm).
- ✓ Uma Bomba da marca Masterflex L/S usada para injetar n-heptano na amostra.
- ✓ Um sistema de titulação composto por: uma proveta de 250 mL com a amostra e coberta com parafilme, garras, suporte, placa de agitação e agitador magnético.
- ✓ Um frasco contendo o reagente n-heptano ou uma amostra de petróleo leve, dependendo do método utilizado.

Na figura 4 representa esquematicamente esse sistema.



**Figura 4:** Sistema utilizado para se determinar o início de precipitação por infravermelho próximo.

Esse sistema utiliza uma sonda de imersão com caminho óptico de 5mm que foi feita adequadamente para se trabalhar na região do infravermelho próximo (Figura 5).



(a)



(b)

**Figura 5:** (a) Sonda de imersão e (b) detalhe do caminho óptico de 5 mm.

Para obtenção dos espectros foi utilizado o equipamento FT-NIR da marca Bruker (Figura 6).



**Figura 6:** Equipamento FT-NIR da marca Bruker

### **3.3 Métodos Elaborados para Determinar o Início de Precipitação dos Asfaltenos por FT-NIR.**

Todos os experimentos foram realizados a uma temperatura de  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  e em triplicata. Os experimentos foram realizados através de três métodos diferentes elaborados especificamente para esse trabalho. Para a determinação do ponto de início de precipitação, apenas uma faixa de comprimento do espectro foi avaliada (1600 nm). A literatura (ASKE et al., 2002 b; CASTRO, 2009; KYEONGSEOK et al., 2004; SOUSA et al., 2004) sugere que este comprimento de onda é o mais indicado para a avaliação do ponto de início de precipitação dos asfaltenos, pois seria o ponto de maior absorção do espectro para este fenômeno.

#### **a) Método (1):**

Pesou-se 25g da amostra que se deseja determinar o início de precipitação e titulou-se com n-heptano que foi injetado com o auxílio de uma bomba peristáltica com fluxo de heptano de 2 ml/minuto durante 90 minutos de análise. A cada volume de n-heptano colocado na amostra foi obtido um valor de absorbância.

**b) Método (2):**

Esse método foi utilizado para análise de amostras nas quais não foi possível determinar o IP dos asfaltenos pelo método (1).

Pesou-se 25g do petróleo de referencia (P14) e titulou-se com a amostra que se deseja determinar o inicio de precipitação dos asfaltenos que foi injetada com o auxilio de uma bomba peristáltica com fluxo de heptano de 2mL/minuto durante 90 minutos de analise. A cada volume pré-fixado de petróleo adicionado ao petróleo de referência foi determinado um valor de absorbância.

**c) Método (3):**

Esse método foi utilizado para análise de amostras nas quais não foi possível determinar o IP dos asfaltenos pelos métodos (1) e (2).

Pesaram-se massas de 50% de cada petróleo (P14 + petróleo que se deseja determinar o inicio de precipitação dos asfaltenos) de maneira que totalizassem a massa de aproximadamente 25g e titulou-se com n-heptano que foi injetado o auxilio de uma bomba peristáltica com fluxo de heptano de 2mL/minuto durante 90 minutos de analise. A cada volume pré-determinado de n-heptano colocado na amostra foi obtido um valor de absorbância.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Determinação do Início de Precipitação por Microscopia Óptica

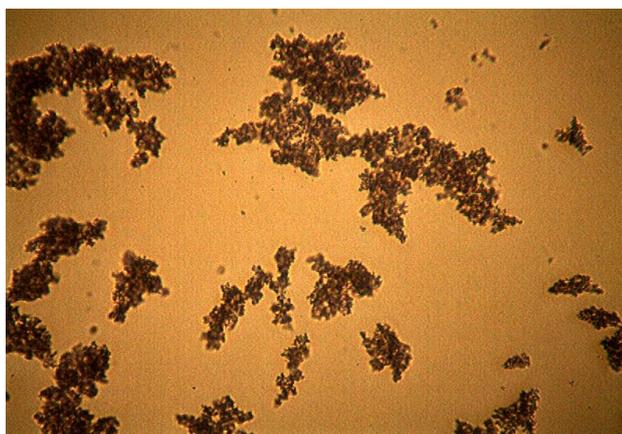
Os valores de início de precipitação foram utilizados para calcular os parâmetros de solubilidade de cada amostra de petróleo estudada.

As figuras 7, 8, 9 e 10 mostram imagens obtidas por meio da análise das amostras por microscopia óptica utilizando os três métodos (1, 2 e 3).

O início de precipitação do petróleo P14 foi determinado pelo método 1 e o mesmo é considerado como amostra referência por possuir as seguintes características desejáveis:

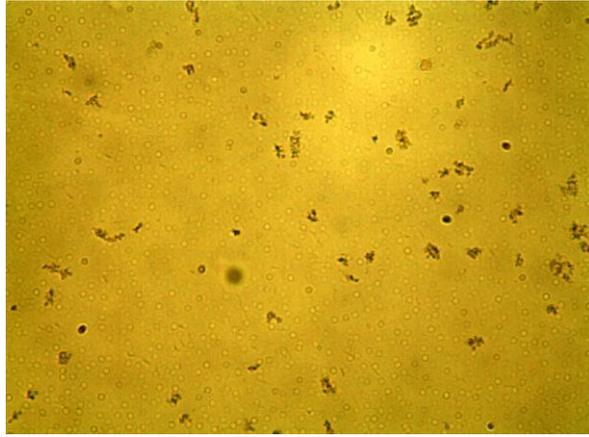
- ✓ O valor de início de precipitação (IP) bem definido;
- ✓ Apresentou-se visualmente límpido (sem partículas em suspensão de naturezas diversas, espumas e pouca emulsão de água) ao ser observado no microscópio óptico;
- ✓ Apresentou um teor de asfaltenos significativo (determinado através da análise SARA).

Na figura 7 podemos observar as características que define o P14 como amostra de referência.



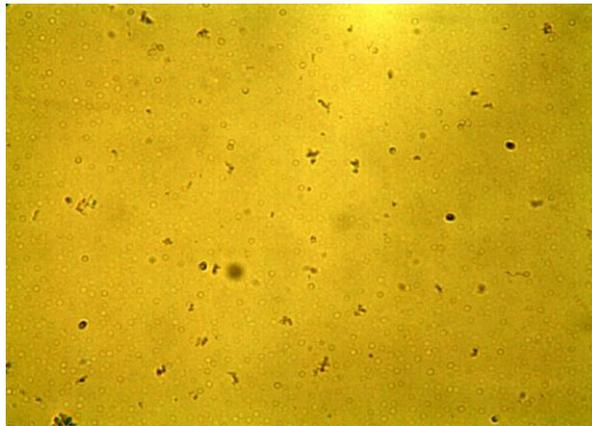
**Figura 7:** Imagem da amostra P14 utilizada como referência.

Na figura 8 temos um exemplo de amostra analisada pelo método (1).



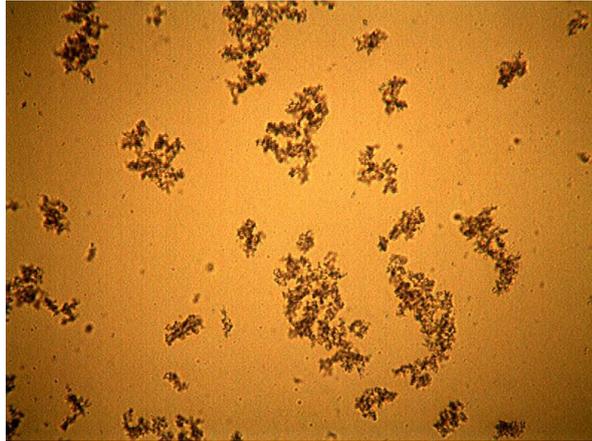
**Figura 8:** Imagem da amostra P51 analisada pelo método (1).

Na figura 9 temos um exemplo de amostra analisada pelo método (2).



**Figura 9:** Imagem da amostra P61 analisada pelo método (2).

Na figura 10 temos um exemplo de amostra analisada pelo método (3).



**Figura 10:** Imagem da amostra P62-REP analisada pelo método (3).

Mais imagens obtidas por microscopia óptica das análises dos petróleos são mostradas no anexo I.

#### 4.2 Parâmetro de Solubilidade das Amostras

Para calcular os parâmetros de solubilidade por esses métodos criou-se três maneiras diferentes.

No método (1) determinou-se o parâmetro de solubilidade de uma mistura de petróleo e floculante (n-heptano) através da equação 3.

$$\delta_P = \frac{\delta_F - \delta_H \phi_H}{\phi_P} \quad (3)$$

Onde:

$\delta_F$  = Parâmetro de floculação

$\delta_H$  = Parâmetro de solubilidade do n-heptano

$\delta_P$  = Parâmetro de solubilidade do petróleo que se deseja determinar o início de precipitação dos asfaltenos

$\phi_P$  = Fração volumétrica do petróleo

$\phi_H$  = Fração volumétrica do n-heptano

O petróleo P06 é um exemplo de amostra analisada pelo método (1).

Quando as amostras são analisadas pelo método (1) é possível calcular o parâmetro de solubilidade das mesmas já que parâmetro de floculação e os parâmetros de solubilidades dos hidrocarbonetos puros são conhecidos na literatura.

No método (2) determinou-se o parâmetro de solubilidade de uma mistura de petróleos através da equação 4.

$$\delta_p = \frac{\delta_F - \delta_{P_{ref}} \phi_{P_{ref}}}{\phi_p} \quad (4)$$

Onde:

$\delta_F$  = Parâmetro de floculação

$\delta_p$  = Parâmetro de solubilidade do petróleo que se deseja determinar o início de precipitação dos asfaltenos

$\phi_p$  = Fração volumétrica do petróleo

$\delta_{P_{ref}}$  = Parâmetro de solubilidade da amostra referencia (P14)

$\phi_{P_{ref}}$  = Fração volumétrica da amostra referencia

O petróleo P07 é um exemplo de amostra analisada pelo método (2).

No método (3) determinou-se o parâmetro de solubilidade de uma mistura de petróleos e floculante (n-heptano) através da equação 5.

$$\delta_p = \frac{\delta_F - \delta_H \phi_H - \delta_{P_{ref}} \phi_{P_{ref}}}{\phi_p} \quad (5)$$

Onde:

$\delta_F$  = Parâmetro de floculação

$\delta_P$  = Parâmetro de solubilidade do petróleo que se deseja determinar o início de precipitação dos asfaltenos

$\phi_P$  = Fração volumétrica do petróleo

$\delta_{Pref}$  = Parâmetro de solubilidade da amostra referencia (P14)

$\phi_{Pref}$  = Fração volumétrica da amostra referencia

$\delta_H$  = Parâmetro de solubilidade do n-heptano

$\phi_H$  = Fração volumétrica do n-heptano

Devido as diferentes metodologias para determinar o ponto de início de precipitação (IP), não é possível realizar a comparação das técnicas experimentais e da estabilidade dos petróleos utilizando o valor de IP obtido. Neste trabalho optou-se por realizar esta avaliação através do parâmetro de solubilidade dos petróleos, propriedade do óleo obtida a partir das medidas do IP. Para cada análise realizada, tanto por microscopia óptica como por FT-NIR, foram encontrados valores distintos de início de precipitação para cada amostra. Esses resultados eram esperados, pois as amostras são distintas e possuem propriedades físicas e químicas diferentes (viscosidade, densidade, teor de saturados, aromáticos, asfaltenos e resinas). Os resultados dos valores de início de precipitação foram empregados para calcular os parâmetros de solubilidade de cada amostra analisada.

Na Tabela 1 constam os parâmetros de solubilidade dos petróleos que foram calculados de acordo com o método descrito nas seções 3.1 e 3.3. Para esses cálculos o parâmetro de floculação dos asfaltenos utilizado foi  $16,36 \text{ (MPa)}^{1/2}$ , um valor médio obtido na literatura (WIEHE et al., 2000 a).

**Tabela 1:** Parâmetro de solubilidade das amostras encontrados pelas 2 técnicas: microscopia óptica e FT-NIR.

Petróleos	Método	$\delta$ (MPa) <sup>1/2</sup>	
		Microscopia Óptica	FT-NIR
P05	1	19,5	19,7
P06	1	19,0	18,9
P07	2	16,1	13,7
P10	1	17,4	17,3
P11	1	17,5	17,7
P19	3	15,6	16,4
P21	1	17,9	18,7
P24	3	17,5	17,9
P38	3	19,0	17,7
P50	3	18,1	15,6
P51	1	19,5	21,1
P61	2	16,3	10,8
P62-REP	3	17,1	18,3
P73	1	19,5	19,6
P74	1	19,1	20,8
P96	1	17,5	18,2
P99	3	16,0	15,8
P100	3	16,6	16,3

Conforme a tabela 1 os valores de parâmetro de solubilidade determinados por microscopia óptica variam entre 15,6 (MPa)<sup>1/2</sup> e 19,5 (MPa)<sup>1/2</sup>; enquanto os determinados por FT-NIR variam entre 10,8 (MPa)<sup>1/2</sup> e 21,1 (MPa)<sup>1/2</sup>.

Observa-se que não existe uma tendência de comportamento quando se compara os resultados obtidos da microscopia óptica e FT-NIR. Existe uma aleatoriedade na comparação entre os resultados. Por vezes a microscopia apresenta valores de parâmetros maiores, por vezes menores. Esperava-se que o FT-NIR apresentasse valores de parâmetros menores, tendo em vista que, em teoria, a técnica permitiria a detecção de partículas menores durante o processo de formação, o que acarretaria em um menor IP e, conseqüentemente, em um menor valor do parâmetro de solubilidade. Os resultados mostram que, devido a aleatoriedade, os métodos de microscopia e FT-NIR podem se equivaler quanto a detecção do

ponto de início de precipitação. Porém, na técnica de FT-NIR se elimina a subjetividade da análise, pois os resultados são obtidos a partir de uma análise gráfica dos vários pontos medidos, e não a uma acuidade visual do observador necessária na microscopia. As variações nos valores dos parâmetros podem residir principalmente deste fato: a variação que pode surgir devido à definição e visualização do ponto de início de precipitação na microscopia. Sob esse ponto de vista, pode-se considerar que os valores obtidos por meio da técnica FT-NIR são mais “corretos”. Entretanto, também deve-se considerar que os procedimentos experimentais são diferentes e podem contribuir para a variação observada. Por exemplo, a quantidade de amostra utilizada em cada técnica é diferente (3 g de óleo na microscopia e 25 g de óleo no FT-NIR), o método de adição de flocculante (adição intermitente de pequenos volumes através de micropipeta na microscopia e vazão constante no FT-NIR), a velocidade de agitação, temperatura do meio, etc. Esses fatores podem influenciar diretamente na maneira de homogeneização da amostra e análise, bem como podem criar regiões específicas com gradientes de concentração diferentes do resto da amostra. Neste caso, poderia ocorrer a formação de asfaltenos em determinado ponto da amostra, que não representaria o sistema como um todo.

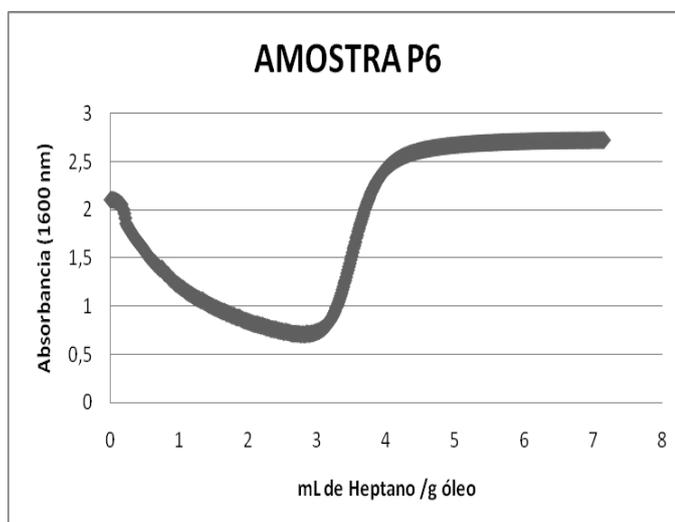
Durante os experimentos, procurou-se minimizar o máximo possível as condições citadas, porém não se pode ter certeza de que as mesmas foram eliminadas, o que acarretaria na diferença de valores observada.

A amostra P07 foi uma análise atípica. Pelos resultados encontrados, a amostra via FT-NIR apresentou o valor de  $13,7 \text{ MPa}^{1/2}$ , o que é abaixo inclusive do valor do n-heptano. O petróleo P07 é leve, com alto teor de saturados, ou seja, um agente flocculante por natureza, e sem asfaltenos. Valores de parâmetros de solubilidade baixos para este petróleo seriam esperados, porém não na ordem de grandeza apresentada pelo FT-NIR. O experimento foi realizado em triplicata e apresentou os mesmos valores. Porém, verificou-se que, apesar dos esforços e com a aparelhagem disponível no momento, não foi possível eliminar o problema da homogeneização para esta amostra. Notou-se claramente um gradiente de concentração nesta amostra em específico, o que pode justificar valores de parâmetro de solubilidade tão baixos. Tal fato serviu para confecção de uma nova célula de análise que, infelizmente, não ficou pronta em tempo hábil para a finalização deste trabalho.

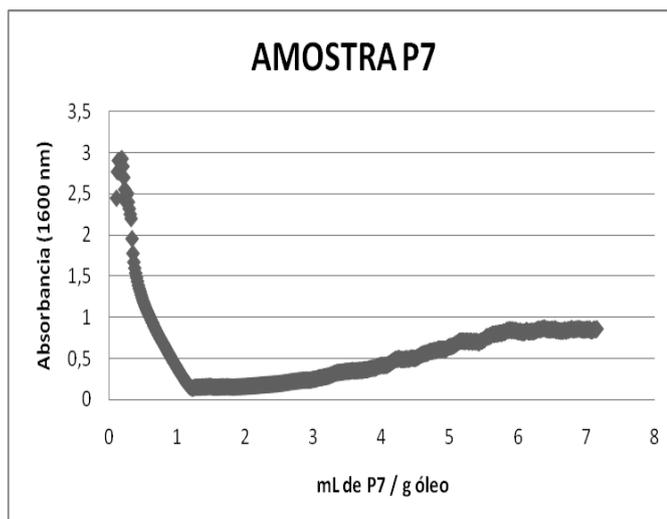
### 4.3 Avaliação das curvas de absorção para determinação do ponto de início de precipitação pela técnica FT-NIR

Nas análises das amostras por FT-NIR, quando se adiciona o titulante (n-heptano) na amostra se obtém valores de absorbância em várias regiões do espectro. O volume de n-heptano adicionado na amostra a cada instante pode ser determinado utilizando o produto entre a vazão da bomba e o tempo de análise. A literatura mostra que, no comprimento de 1600 nm a absorbância das partículas de asfaltenos é máxima (ASKE et al., 2002 b; CASTRO, 2009; KYEONGSEOK et al., 2004; SOUSA et al., 2004) e, devido a isso, esse comprimento foi selecionado para a analisar a precipitação de asfaltenos durante a adição de n-heptano. Dessa forma, foram elaborados gráficos de absorbância (comprimento de 1600 nm) versus mL de flocculante / g óleo. O ponto mínimo dessas curvas é considerado como sendo o ponto onde se inicia a precipitação dos asfaltenos.

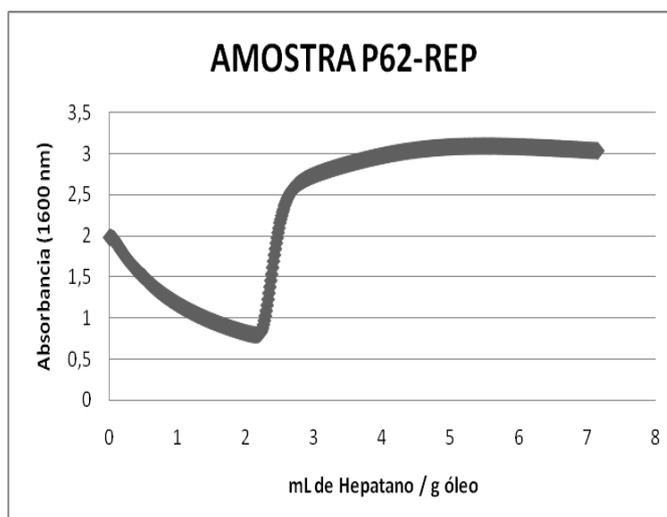
A figura 11 (a,b, e c) demonstra os resultados de análises feitas por FT-NIR em amostras analisadas pelos métodos (1), (2) e (3). No anexo II podemos ver outros exemplos desses resultados.



(a)



(b)



(c)

**Figura 11:** Curvas obtidas da titulação da amostra P06 (a) – método 1, P07 (b) – método 2 e P62-REP (c) – método 3 com n-heptano: Absorbância (1600nm) versus mL Heptano / g óleo.

As curvas obtidas apresentam o mesmo comportamento, primeiramente há uma diminuição na absorbância até o mínimo e depois o aumento da mesma até um ponto constante. O início de precipitação dos asfaltenos na amostra corresponde ao mínimo de absorbância; esse mínimo é precedido por um decréscimo de absorbância devido à diluição provocada pela adição do floculante (n-heptano). Além do mínimo, quase todas as curvas mostram valores máximos ou um aumento na absorbância que pode ser devido a um aumento

do tamanho das partículas de asfaltenos ou a um aumento do número de partículas asfálticas presente na amostra.

Como as análises de precipitação de asfaltenos por meio da técnica FT-NIR, consistem em monitorar a variação da absorvância do meio em um comprimento de onda específico de 1600 nm. A curva deve apresentar um mínimo que está relacionado com a precipitação dos asfaltenos.

[Aske et al, 2002] avaliaram a estabilidade de emulsões e petróleos através desta técnica. Com o objetivo de estimar o tamanho dos agregados de asfaltenos via NIR, Aske e seus colaboradores afirmaram que a densidade óptica (absorvância) a 1600 nm está relacionada às partículas de asfaltenos. Tal afirmação é assegurada por outros estudiosos como no caso da pesquisa desenvolvida por [Araújo, 2007] que também observou o aumento da densidade óptica em 1600 nm em soluções contendo concentrações conhecidas de asfaltenos.

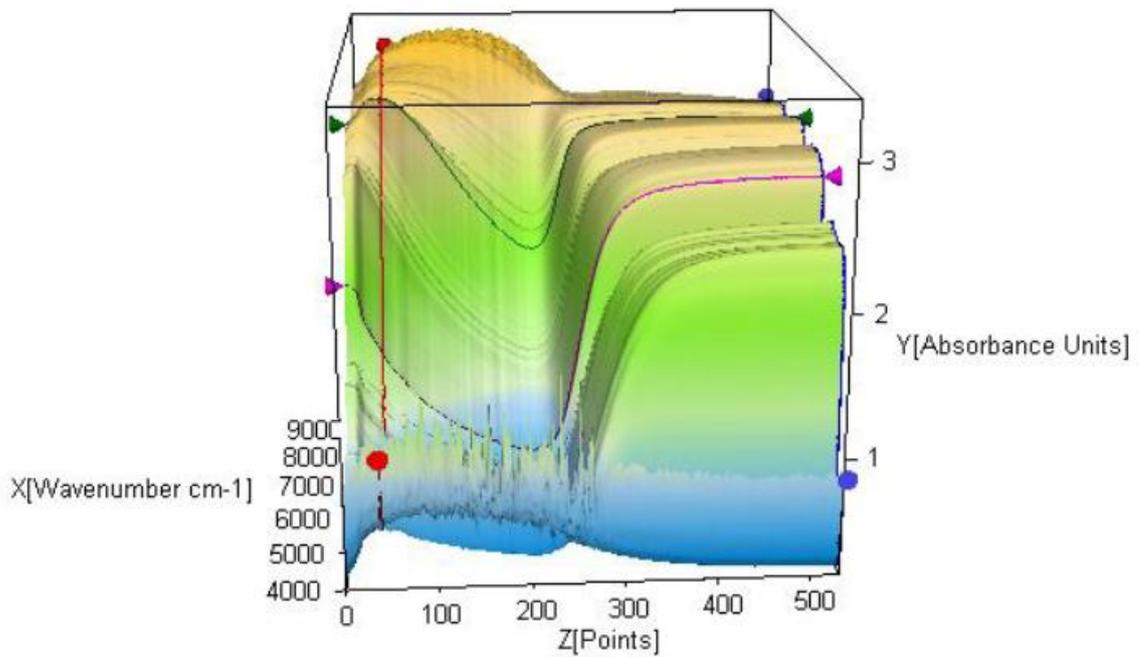
[Kyeonsegok Oh et AL, 2004] fizeram uma correlação entre os resultados obtidos pela microscopia óptica com os resultados da espectroscopia de Infravermelho em que observaram a presença de asfaltenos precipitados no microscópio após o início da precipitação (mínimo da densidade óptica) determinado pelo NIR.

[Komura,2009] também utilizou o comprimento de onda de 1600 nm para avaliar o início de precipitação dos asfaltenos.

Na intenção de se avaliar o comprimento de 1600 nm é o mais adequado para as análises de precipitação dos asfaltenos, neste trabalho buscou-se analisar todo o espectro durante o processo de adição de flocculante.

Nas figuras 12,14 e 16 são mostrados exemplos de alguns gráficos em 3D obtidos das análises realizadas por infravermelho próximo nas 3 metodologias adotadas neste trabalho. No anexo III podemos observar o perfil das curvas de outras amostras analisadas pelos diferentes métodos (1, 2 e 3).

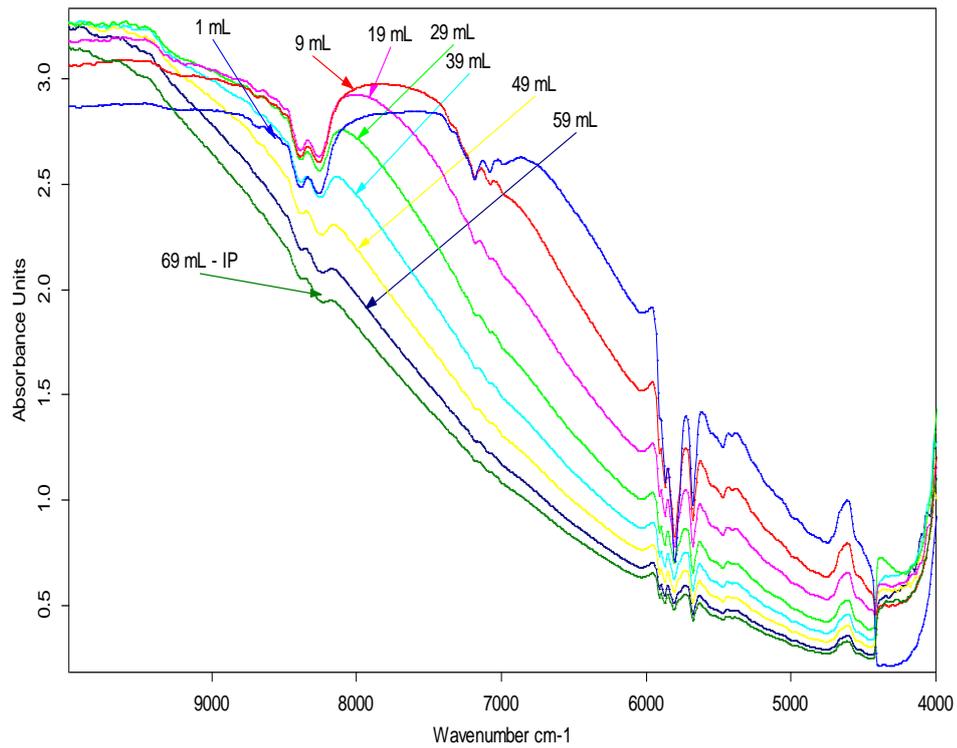
As figuras 13, 15 e 17 mostram os espectros individuais das amostras extraídos antes e depois do ponto de mínimo de absorvância.



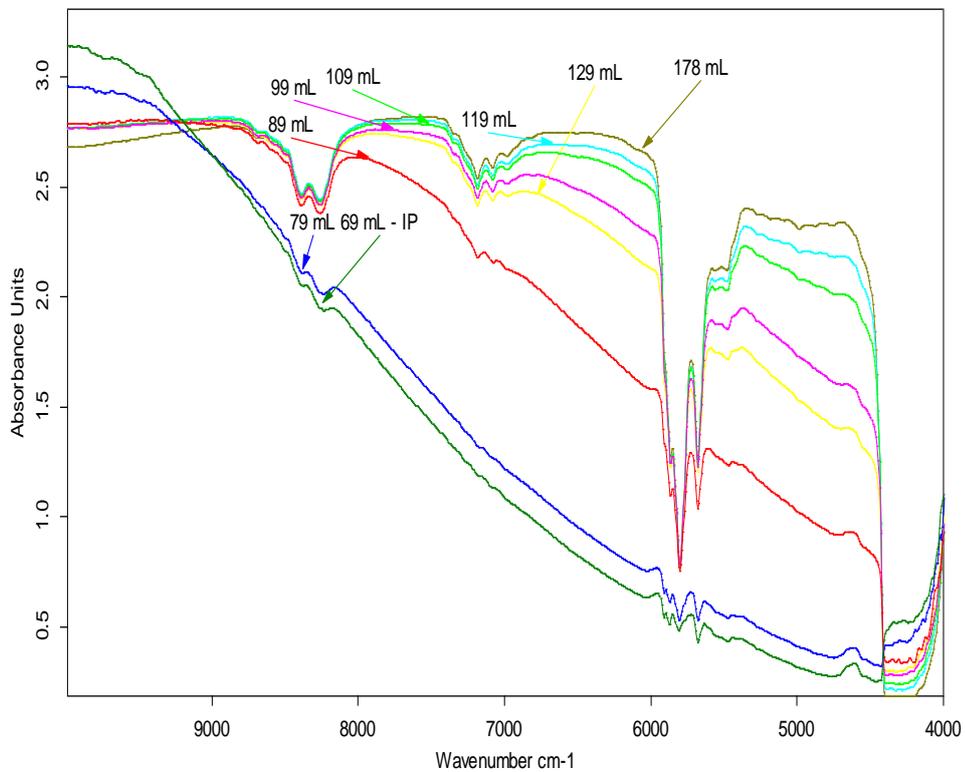
**Figura 12:** Perfil da curva obtida por meio da análise da amostra P06 por FT-NIR (método 1).

Na figura 12 observamos claramente a curva de absorvância (eixo y) versus mL de n-heptano ou tempo de análise (eixo z) bem definida independente do comprimento de onda onde se encontra (eixo x).

Observa-se claramente que existe um vale, responsável pelo ponto de mínimo, em toda faixa de comprimento de onda do espectro, o que permite refletir sobre o motivo da escolha do comprimento de 1600 nm adotado até o momento. Na verdade, em determinadas regiões de comprimento de onda, o vale torna-se até mais bem definido.



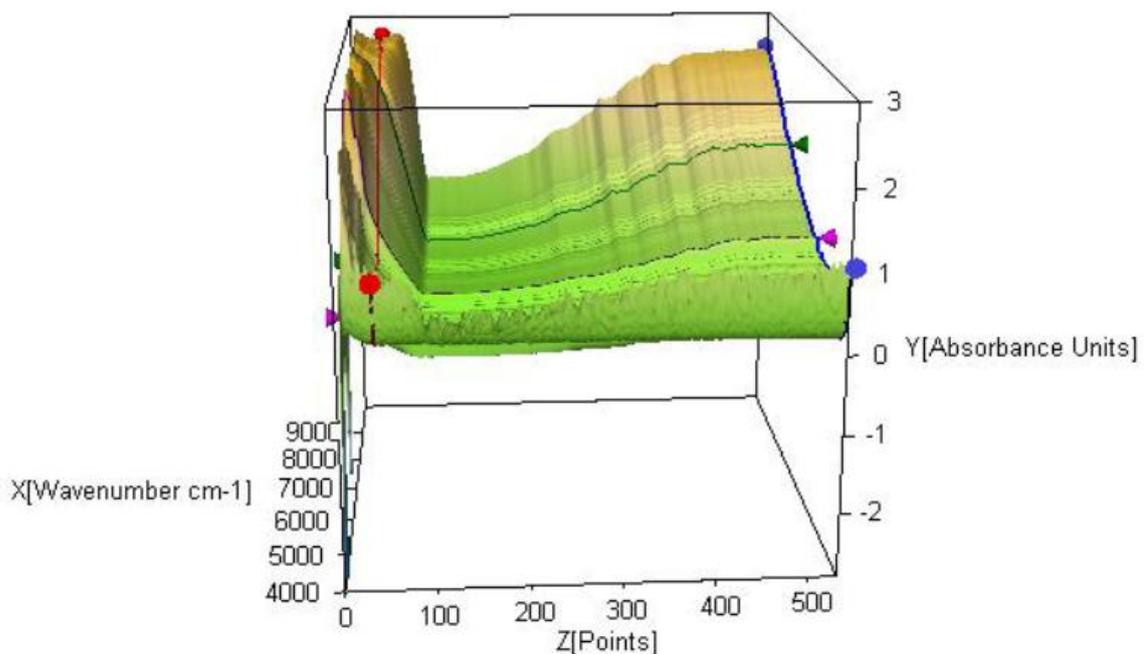
(a)



(b)

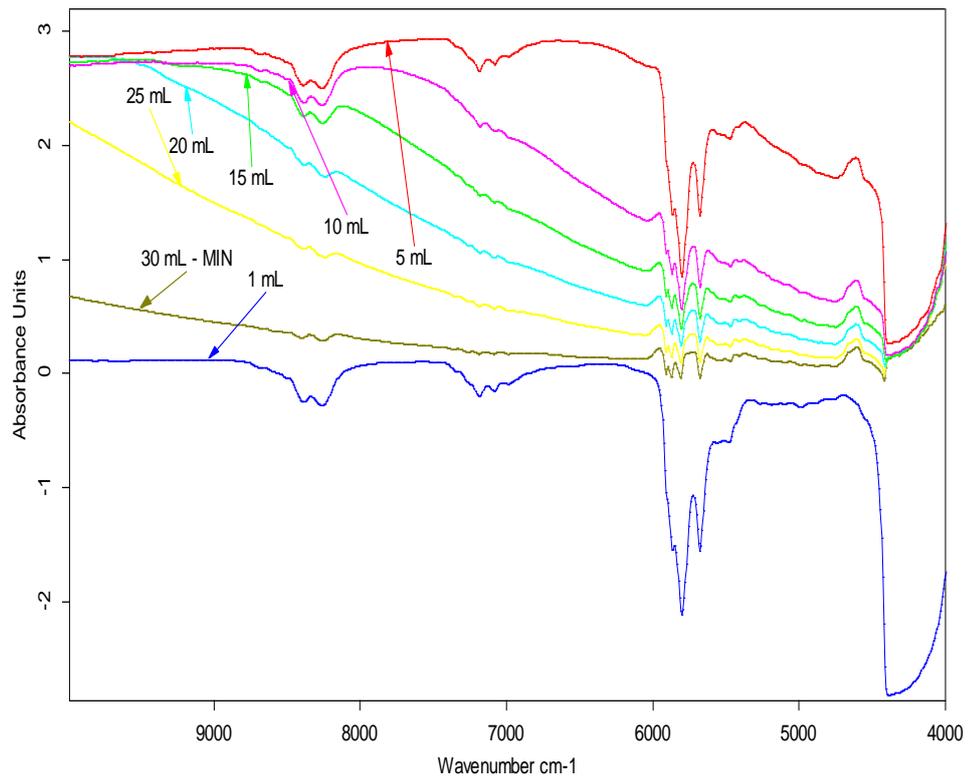
**Figura 13:** Espectros obtidos por meioda analise da amostra P06 por FT-NIR (método 1). (a) Antes do mínimo de absorbância, (b) Depois do mínimo de absorbância.

Na figura 13 observamos o perfil dos espectros da análise feita na amostra P06 antes e depois do mínimo de absorvância (1600 nm) que é tomado como sendo o ponto onde se inicia a precipitação dos asfaltenos. Observa-se que a análise do espectro é bem mais rica e complexa que a análise realizada em um simples comprimento de onda. Nota-se claramente que existe uma diminuição na absorvância, antes do início de precipitação, e um crescimento, logo após o ponto de formação das partículas, em toda faixa do espectro. Porém, uma informação ainda mais relevante é que existe uma mudança nítida no espectro da amostra antes e após a precipitação dos asfaltenos. Existem duas faixas que podemos destacar nesses espectros: a 1ª situada entre 1250–1150 nm ( $8000\text{--}8700\text{ cm}^{-1}$ ) e a 2ª situada entre 1667–1640 nm ( $6000\text{--}6100\text{ cm}^{-1}$ ), ambas aparecem antes e depois do mínimo de absorvância.

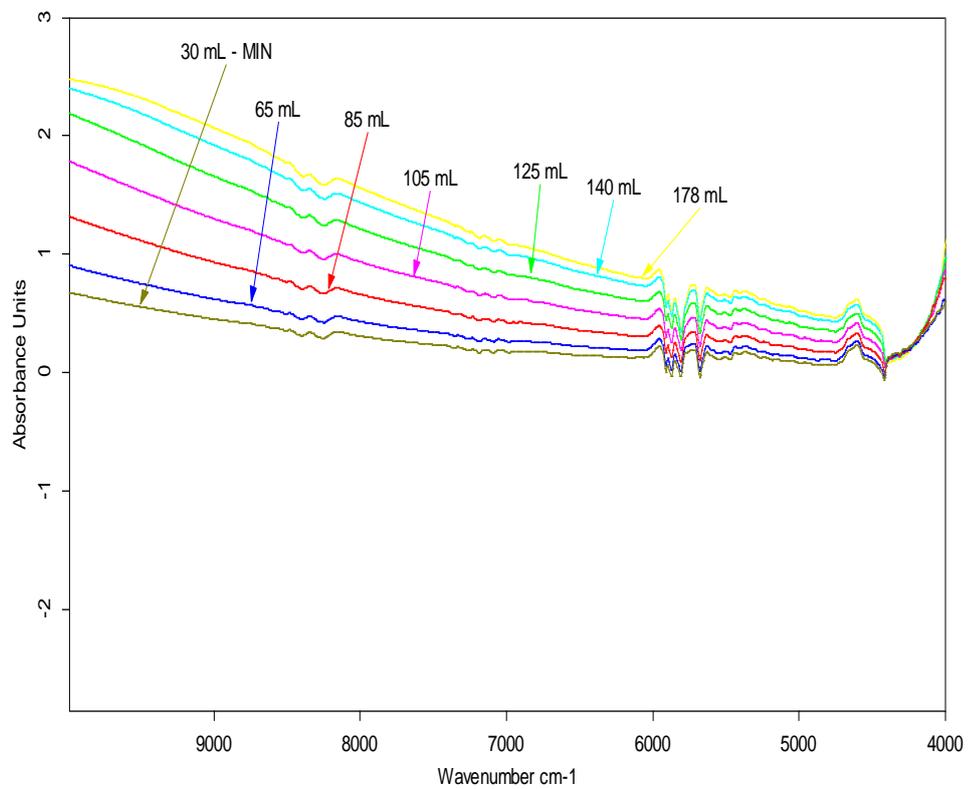


**Figura 14:** Perfil da curva obtida por meio da análise da amostra P07 por FT-NIR (método 2).

Na figura 14 observamos o perfil da curva da análise feita na amostra P07 pelo método (2); essa curva apresenta o mesmo comportamento da curva da figura 12, apesar de haver uma mudança no sistema em relação ao floculante usado, nesse caso uma amostra de petróleo leve. O mais interessante é que o comportamento permanece o mesmo, independente do floculante utilizado, indicando que o fenômeno de precipitação dos asfaltenos está convenientemente representado.



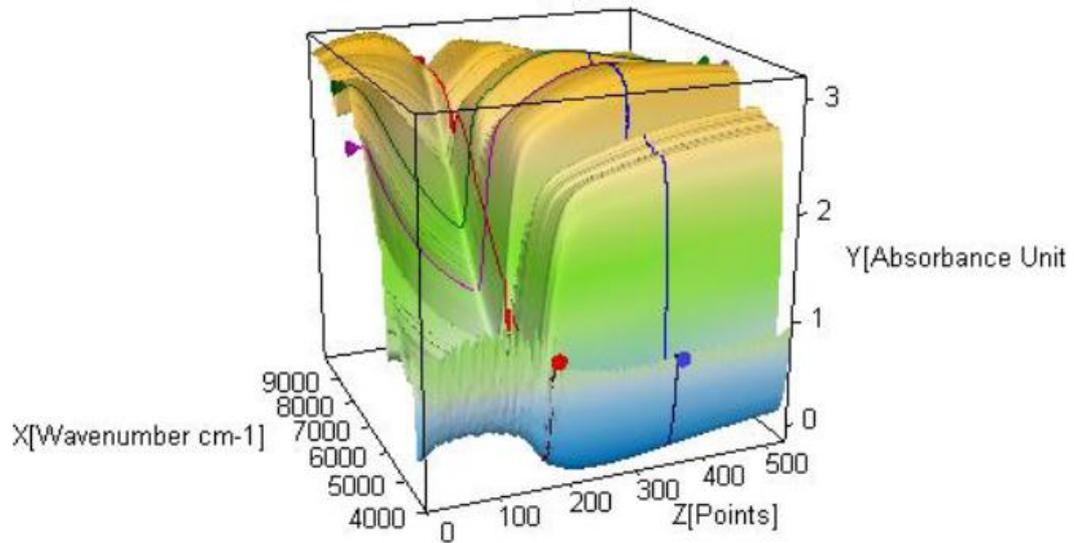
(a)



(b)

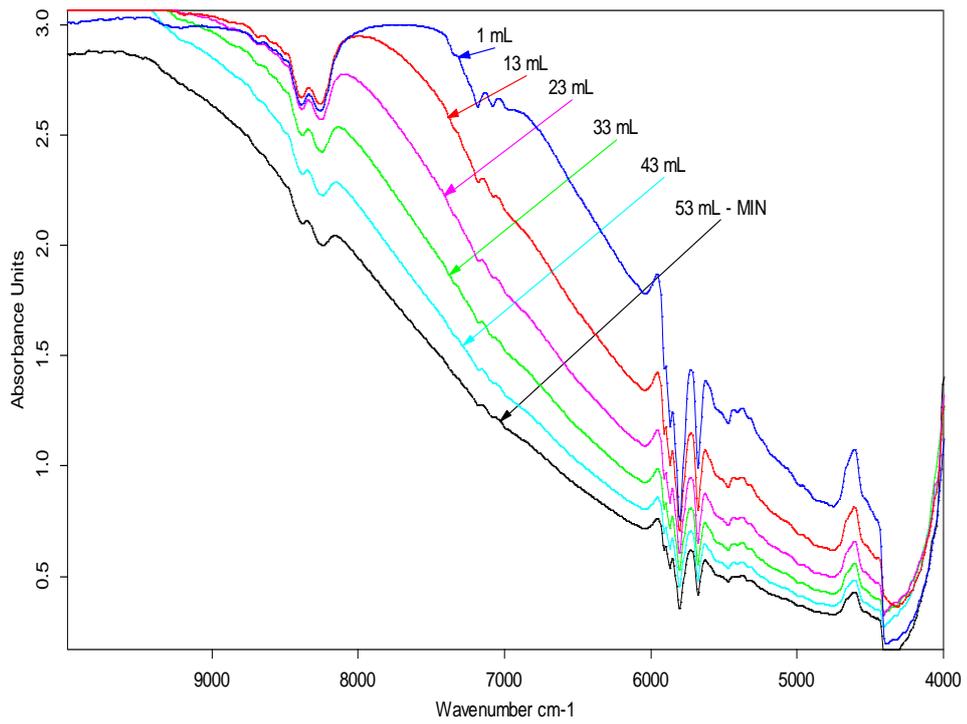
**Figura 15:** Espectros obtidos por meio da análise da amostra P07 por FT-NIR (método 2). (a) Antes do mínimo de absorvância, (b) Depois do mínimo de absorvância.

Na figura 15 observamos o perfil dos espectros da análise feita na amostra P07 antes e depois do mínimo de absorvância (1600 nm). Assim com a amostra P06, o petróleo apresentou as mesmas perturbações nas faixas de espectro: a 1ª entre 1250–1150 nm (8000–8700  $\text{cm}^{-1}$ ) e a 2ª 1667–1640 nm (6000–6100  $\text{cm}^{-1}$ ), onde ocorre uma mudança significativa do espectro antes e após o ponto de início de precipitação.

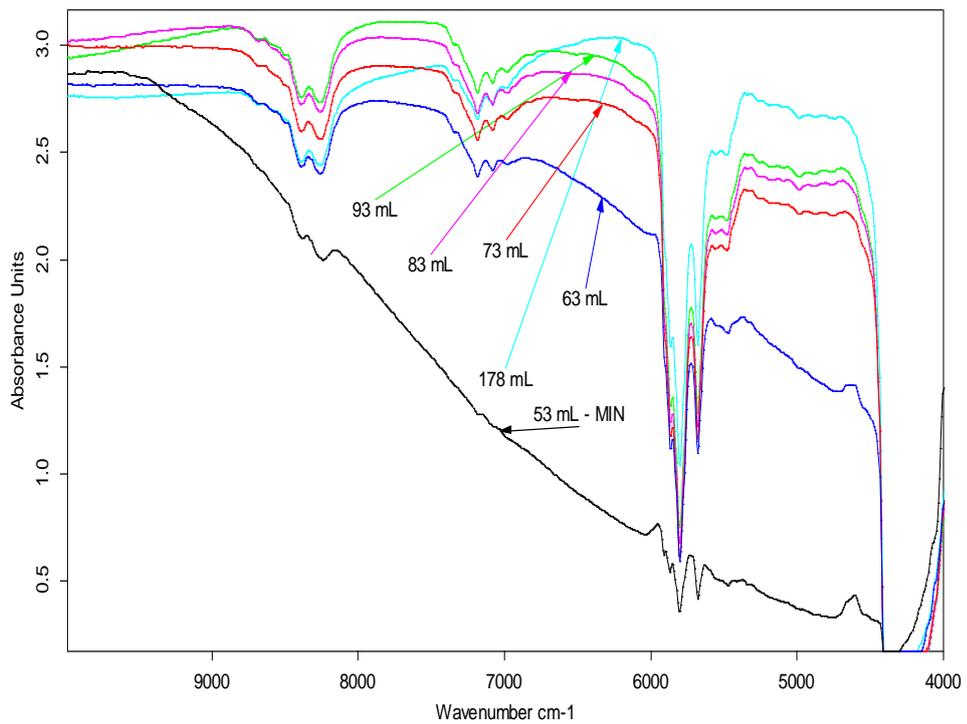


**Figura 16:** Perfil da curva obtida por meio da análise da amostra P62-REP por FT-NIR (método 3).

Na figura 16 observamos o perfil da curva da análise feita na amostra P62-REP pelo método (3), essa curva apresenta o mesmo comportamento das curvas das figuras 12 e 14.



(a)



(b)

**Figura 17:** Espectros obtidos por meio da análise da amostra P62-REP por FT-NIR (método 3). (a) Antes do mínimo de absorvância, (b) Depois do mínimo de absorvância.

Na figura 17 observamos o perfil dos espectros da análise feita na amostra P62-REP que possui o mesmo comportamento das Figuras 13 e 15 e mais uma região entre 1370–1493 nm ( $7300\text{--}6700\text{ cm}^{-1}$ ), que aparece depois do mínimo de absorbância.

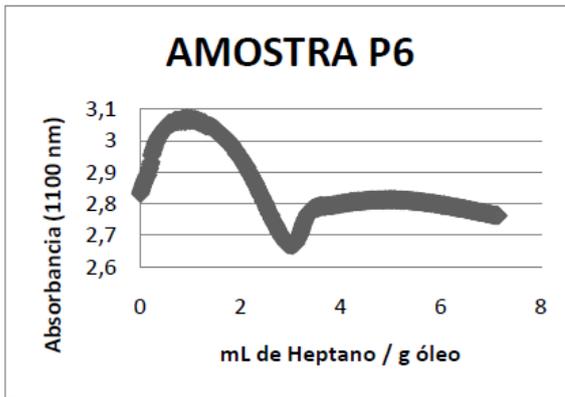
[Kyeonsegok Oh et al, 2004] avaliou toda a faixa do infravermelho próximo (1200–2200 nm) e observaram que existem diversas regiões do espectro no infravermelho próximo que podem ser afetadas pela precipitação dos asfaltenos. O trabalho desses pesquisadores apontou que outras faixas do espectro no NIR compreendidas entre 1400–1600 nm e 1800–2100 nm são afetadas pela precipitação dos asfaltenos.

O que pode-se observar na curvas da Figuras 12, 14 e 16 é a existência de um vale ao longo de toda faixa de comprimento de onda utilizada nas análises com o FT-NIR (1100 – 2200 nm). Esse fenômeno ocorre em todas as amostras analisadas independente do método utilizado para se determinar o parâmetro de solubilidade das mesmas através de seus pontos de precipitação. A existência de tal vale leva ao questionamento: é necessário adotar apenas o comprimento de onda sugerido na literatura de 1600 nm?

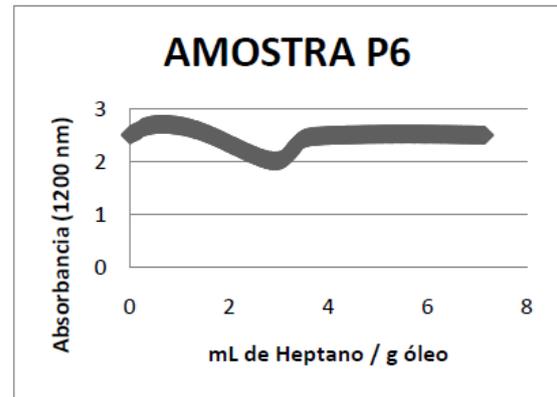
Deve-se avaliar a possibilidade de determinação do ponto de precipitação dos asfaltenos com melhor resolução em comprimentos diferentes do citado na literatura.

#### **4.4 Avaliação dos Comprimentos de Onda na Determinação dos Parâmetros de Solubilidade das Amostras de petróleo**

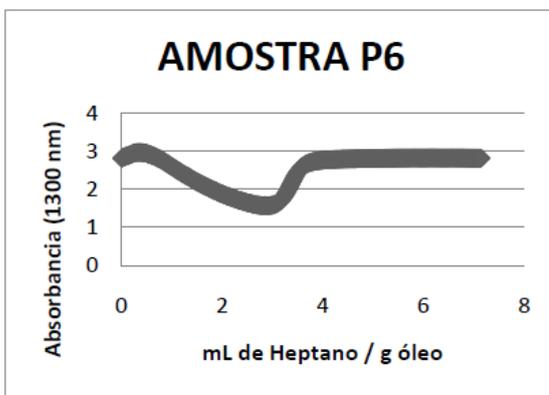
Para avaliar a influência do comprimento de onda na determinação do ponto de início de precipitação e, conseqüentemente, no parâmetro de solubilidade dos petróleos, foi realizada uma análise do comportamento da curva de absorbância após a adição de floculante a cada 100 nm, partindo de 1100 nm até 2200 nm. A figura 18 mostra o perfil das curvas obtidas para a amostra P06 em diferentes comprimentos de onda.



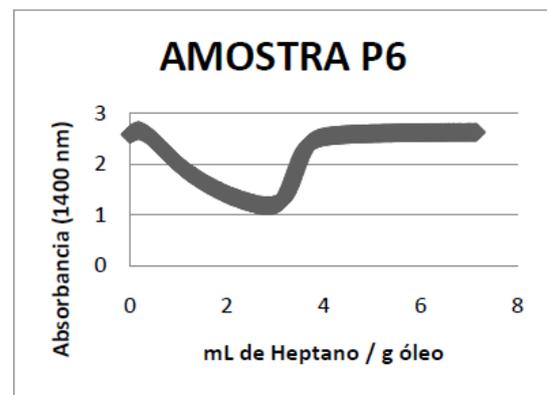
(a)



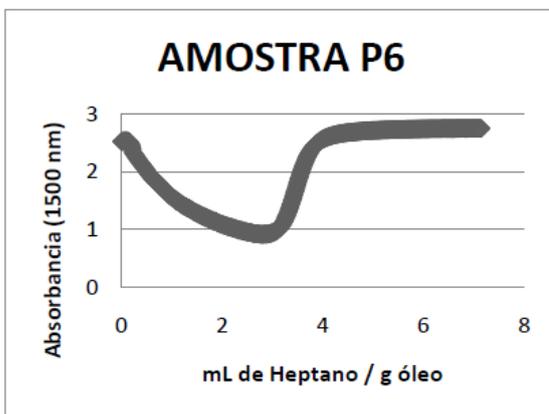
(b)



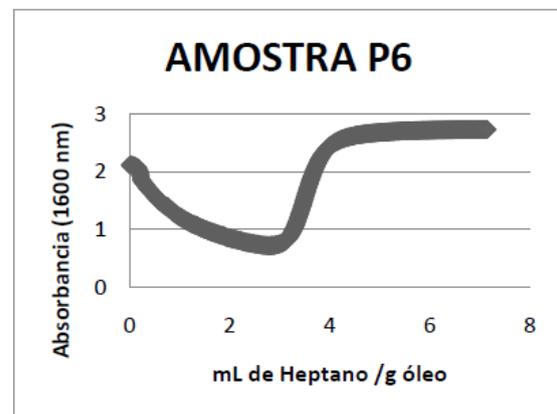
(c)



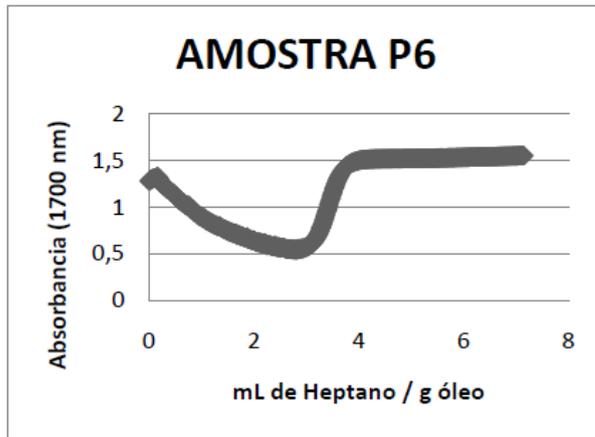
(d)



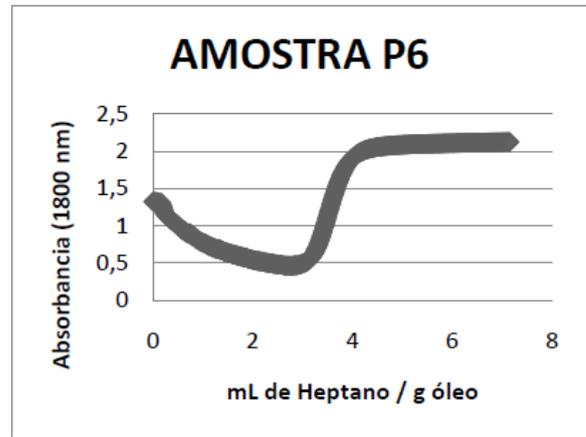
(e)



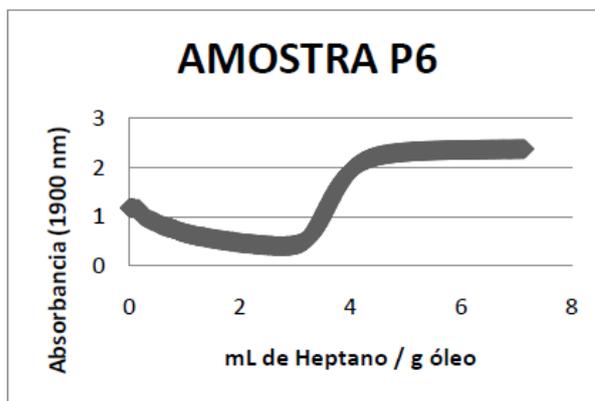
(f)



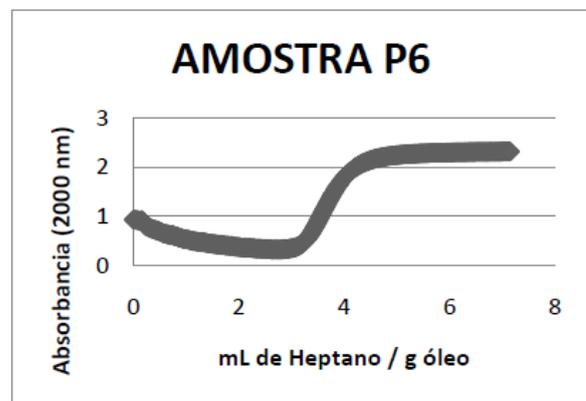
(g)



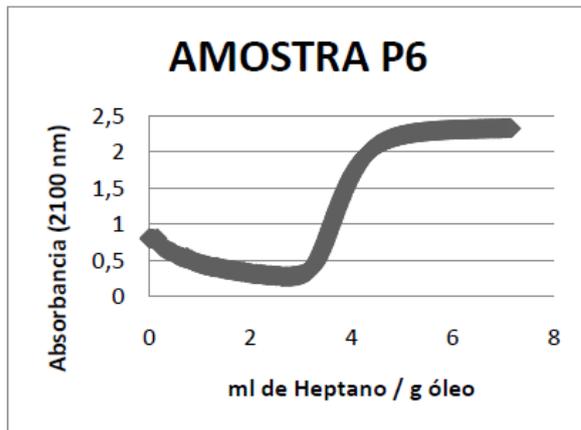
(h)



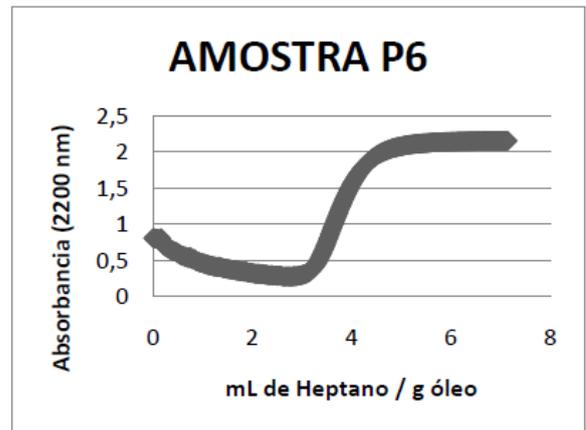
(i)



(j)



(k)



(l)

**Figura 18:** Curvas da análise da amostra P06 analisada pelo método (1) em vários comprimentos de onda: (a) – 1100 nm, (b) – 1200 nm, (c) – 1300 nm, (d) – 1400 nm, (e) – 1500 nm, (f) – 1600 nm, (g) – 1700 nm, (h) – 1800 nm, (i) – 1900 nm, (j) – 2000 nm, (l) – 2100 nm, (m) – 2200 nm.

Como podemos observar, as curvas da figura 18 apresentam o mesmo comportamento; primeiramente há uma diminuição na absorvância até o mínimo e depois o aumento da mesma até um ponto constante. O que diferencia uma curva da outra é a questão dos valores de absorvâncias relacionados ao ponto mínimo. O perfil para os petróleos utilizando outros métodos (2 e 3) foi semelhante como mostram as figuras do anexo IV.

Na Tabela 2 constam os parâmetros de solubilidade da amostra P06 em vários comprimentos de onda, conforme procedimento descrito na seção 3.3.

**Tabela 2:** Parâmetros de Solubilidade da amostra P06 por NIR em vários comprimentos de onda.

<b>Comprimento de onda (nm)</b>	<b><math>\delta</math> (MPa)<sup>1/2</sup></b>	<b>Absorvância</b>
1100	19,1	2,6689
1200	19,1	2,0151
1300	19,1	1,5633
1400	19,1	1,1711
1500	19,1	0,9113
<b>1600</b>	<b>18,9</b>	<b>0,7083</b>
1700	18,7	0,5383
1800	18,7	0,4567
1900	19,1	0,3959
2000	18,7	0,3131
2100	18,8	0,2723
2200	18,7	0,2728

Conforme a tabela 2, os valores de parâmetro de solubilidade determinados por FT-NIR variam entre 18,7 (MPa)<sup>1/2</sup> e 19,1 (MPa)<sup>1/2</sup>, dependendo do comprimento de onda utilizado. Para uma variação dessa magnitude (0,3 (MPa)<sup>1/2</sup>) pode-se considerar que o valor do parâmetro é praticamente constante, pois está igual ao desvio padrão das medidas de 0,3 (MPa)<sup>1/2</sup>.

Comportamento semelhante foi observado para amostras de petróleo que se enquadram nos métodos 2 e 3. Inicialmente há uma diminuição na absorvância até um mínimo e, em seguida ocorre o aumento da mesma até atingir um valor praticamente constante, independente do comprimento de onda utilizado. As tabelas 3 e 4 mostram o

comportamento do parâmetro de solubilidade das amostras P07 (método 2) e P62-REP (método 3) obtidos em diferentes comprimentos de onda.

**Tabela 3:** Parâmetros de Solubilidade da amostra P07 por FT-NIR em vários comprimentos de onda.

<b>Comprimento de onda (nm)</b>	<b><math>\delta</math> (MPa)<sup>1/2</sup></b>	<b>Absorbância</b>
1100	14,2	0,4788
1200	14,5	0,3358
1300	14,5	0,2589
1400	14,5	0,1905
1500	14,2	0,1772
<b>1600</b>	<b>13,7</b>	<b>0,1331</b>
1700	14,5	0,0279
1800	13,7	0,1137
1900	13,7	0,1266
2000	13,7	0,0780
2100	13,6	0,0635
2200	13,6	0,1077

Conforme a tabela 3, os valores de parâmetro de solubilidade determinados por FT-NIR variam entre 13,6 (MPa)<sup>1/2</sup> e 14,5 (MPa)<sup>1/2</sup>, uma variação significativa, acima dos valores do desvio padrão das análises.

**Tabela 4:** Parâmetros de Solubilidade da amostra P62-REP por FT-NIR em vários comprimentos de onda.

<b>Comprimento de onda (nm)</b>	<b><math>\delta</math> (MPa)<sup>1/2</sup></b>	<b>Absorbância</b>
1100	17,5	2,6693
1200	17,5	2,0931
1300	18,3	1,6898
1400	18,3	1,2696
1500	18,3	0,9996
<b>1600</b>	<b>18,3</b>	<b>0,7899</b>
1700	18,3	0,6031
1800	18,3	0,5073
1900	17,3	0,4469
2000	17,3	0,3663
2100	17,3	0,3261
2200	18,3	0,3404

Conforme a tabela 4, os valores de parâmetro de solubilidade determinados por FT-NIR variam entre 17,3 (MPa)<sup>1/2</sup> e 18,3 (MPa)<sup>1/2</sup>, valores variando numa faixa ainda maior de parâmetro de solubilidade, mas ainda apresentando o mesmo comportamento e sendo passível a determinação do ponto de início de precipitação.

As curvas das figuras 18, 19 e 20 mostram o mesmo perfil para todos os comprimentos de onda utilizados e um ponto de precipitação dos asfaltenos característico presente em todas curvas independente do comprimento de onda e dos métodos utilizados. O que se observar é uma variação dos valores de absorbância para esses pontos, conforme mostrado nas tabelas 2, 3 e 4. Dependendo do comprimento de onda utilizado, as curvas podem ficar mais definidas no mínimo de absorbância.

Após as análises apresentadas, pode-se concluir que é possível analisar as amostras de petróleo em toda faixa do espectro do infravermelho para determinação do ponto de início de precipitação e não apenas na região de 1600 nm. Algumas amostras de petróleos apresentaram curvas com uma melhor definição do ponto de mínimo de absorbância em regiões distintas do espectro. Considerando que o petróleo é uma amostra extremamente complexa, cujo comportamento e propriedades nem sempre podem ser obtidas sem uma avaliação crítica e consistente, o uso de apenas um comprimento de onda na determinação do ponto de início de precipitação é inadequado. A avaliação do comportamento médio do

sistema em várias regiões do espectro aparenta ser uma forma mais representativa do fenômeno.

Para determinar o parâmetro de solubilidade de maneira mais representativa, optou-se por calcular uma média de 12 pontos de amostragem em diferentes regiões do espectro (1100 a 2200 nm). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5 e são comparados com a microscopia e o FT-NIR a 1600 nm.

**Tabela 5:** Parâmetro de solubilidade das amostras encontrados pelas 2 técnicas: microscopia óptica e FT-NIR.

Petróleos	Método	$\delta$ (MPa) <sup>1/2</sup>	$\delta$	$\delta_{\text{Médio}}$
		Microscopia Óptica	(MPa) <sup>1/2</sup> FT-NIR	(MPa) <sup>1/2</sup> FT-NIR
P05	1	19,5	19,7	19,7
P06	1	19,0	18,9	18,9
P07	2	16,1	13,7	14,0
P10	1	17,4	17,3	17,3
P11	1	17,5	17,6	17,5
P19	3	15,6	16,4	16,4
P21	1	17,9	18,7	18,6
P24	3	17,5	17,9	17,9
P38	3	19,0	17,7	17,8
P50	3	18,1	15,6	15,6
P51	1	19,5	21,1	21,2
P61	2	16,3	10,8	10,9
P62-REP	3	17,1	18,3	17,9
P73	1	19,5	19,6	19,6
P74	1	19,1	20,8	20,2
P96	1	17,5	18,2	18,1
P99	3	16,0	15,8	15,9
P100	3	16,6	16,3	16,3

Os parâmetros de solubilidade médios pouco diferem dos obtidos a 1600 nm, ficando próximo do desvio padrão médio das medidas. No entanto, o uso de todo espectro em substituição a apenas um comprimento de onda apresenta desvantagens em relação ao

fenômeno de formação de partículas asfálticas que pode ser melhor definido em regiões diferentes do comprimento de 1600 nm como é mostrado na seção 4.3 e nos gráficos em 3D nas figuras 12, 14 e 16.

A análise de todo espectro antes, durante e após a precipitação dos asfaltos aparenta ser uma ferramenta mais robusta e consistente do que vem sendo utilizado atualmente.

## 5 CONCLUSÃO

A técnica FT-NIR mostrou-se adequada para medida do ponto de início de precipitação (IP) e o parâmetro de solubilidade da petróleo. As diferenças obtidas entre a microscopia e FT-NIR no comprimento de 1600 nm podem estar relacionadas com a subjetividade na determinação do ponto de IP pela microscopia, assim como pelas diferenças nas metodologias empregadas (quantidade de amostra, modo de adição de flocculante, homogeneização do meio e temperatura)

Foram encontrados valores de parâmetros de solubilidade distintos para todos os petróleos analisados, o que já era esperado, pois os mesmos são de origens distintas e apresentam propriedades físicas e químicas diferentes.

Uma análise de toda faixa de espectro com a técnica FT-NIR demonstrou que existe um vale característico, o que sugere que a determinação dos parâmetros de solubilidade dos asfaltenos pode ser realizada empregando diferentes comprimentos de onda e representando de maneira mais adequada o fenômeno de precipitação.

Os valores médios de parâmetro de solubilidade determinados utilizando várias regiões do espectro estão próximos dos valores obtidos com o comprimento de onda de 1600 nm, atestando a aplicabilidade do método.

## 6 SUGESTÕES

O estudo da determinação do ponto de início de precipitação (e parâmetro de solubilidade) através da técnica FT-NIR mostrou ser bastante promissor. Alguns pontos devem ser abordados com maior profundidade para um melhor aproveitamento da técnica, destacando os seguintes pontos:

- ✓ Desenvolvimento de uma célula de análise que possibilite a homogeneização da amostra independente da natureza do petróleo, além de um controle na temperatura;
- ✓ Análise mais profunda sobre as variações características obtidas no espectro antes e após o início de precipitação dos asfaltenos;
- ✓ Avaliação da influência da taxa de adição de floculante ao sistema para garantir que as medidas foram tomadas na região de equilíbrio;
- ✓ Determinação mais precisa do ponto de início de precipitação dos asfaltenos, pois neste trabalho optou-se por um valor médio obtido na literatura.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARAÚJO, A. M. **Monitoramento de processos em tempo real via espectrofotometria no infravermelho próximo**. Dissertação de mestrado, UNIVERSIDADE TIRADENTES, 2007.
2. ASKE, N. **Asphaltene Aggregation and Emulsion Stability by means of Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis**. Tese de Doutorado, NTNU, Trondheim, Noruega, 2002.
3. ASKE, N.; KALLEVIK, H.; JOHNSEN, E. E.; SJÖBLOM, J. Determination of Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltenic (SARA) Components in Crude Oils by Means of Infrared and Near-Infrared Spectroscopy. **Energy & Fuels**, v.15, p. 1304-1312, 2001.
4. ASKE, N.; KALLEVIK, H.; JOHNSEN, E. E.; SJÖBLOM, J. Asphaltene Aggregation From Crude Oils And Model Systems Studied By High-Pressure NIR Spectroscopy. **Energy & Fuels**, v.16, p. 1287-1295, 2002.
5. ASKE, N.; KALLEVIK, H.; SJÖBLOM, J. Water-in-crude Oils Emulsion Stability Studies by Critical Electric Field Measurements. Correlation to Physico-chemical Parameters and Near-infrared Spectroscopy. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 36, p. 1-17, 2002.
6. 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.
7. BRANCO, V.A, MANSOORI, G.A, XAVIER, L.C.A, PARK, S.J., MANAFI, H. Asphaltene flocculation and collapse from petroleum fluids. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 32, p. 217-230, 2001.
8. CASTRO, A. K. **Parâmetros de Solubilidade de Hildebrand dos Petróleos e da Mistura Petróleo-Heptano no Limiar da Precipitação dos Asfaltenos Empregando Microscopia Ótica e Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR)**, Dissertação (Mestrado em Química), UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO, 2009.
9. CRANDALL, J.A. How To Specify, Design And Maintain Online Process Analyzers, **Chemical Engineering**, p. 94-98, Abril, 1993.
10. DAVIES, A.M.C.; GIANGIACOMO, R. **Near Infrared Spectroscopy. In: Proceedings of the 9th International Conference**. Nir Publications, Chichester, UK, 2000.

11. DEO, M.D, HANSON, F.V., Asphaltenes Precipitation: need for a broader view, In Proc. SPE Internat. Symp, **Society of Petroleum Engineers** SPE Paper No 25193, 1993.
12. ESCOBEDO, J.; MANSOORI, G.; Asphaltenes and othehevay-organic particle deposition during transfer and production operations. Production Operations and Engineering General Proceedings- SPE Annual Technical Conference and Exhibition v Pi 1995. **Society of Petroleum Engineers** (SPE), Richardson, TX, 1995, 343-358.
13. FOSSEN, M. KALLEVIK, H. KNUDSEN, K. D., SJOBLOM J. Asphaltenes Precipitated a Two-Step Precipitation Procedure. 1. Interfacial Tension and Solvent Properties. **Energy & Fuels**, v.21, 1030-1037, 2007.
14. GARRETO, M. S. E. **Determinação do início de precipitação em petróleos brasileiros e implicações na estabilidade de misturas de petróleos**. Dissertação (Mestrado em Química), UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO, 2005.
15. GONZAGA, F. B. **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.
16. HANSEN, C. M. 50 Years with Solubility Parameters - Past and Future. **Progress in Organic Coatings**, v. 51, p. 77-84, 2004.
17. HAMMAMI, A.; PHELPS, C.H.; MONGER; MCCLURE T.; LITTLE, T.M.; Asphaltenes precipitation from live oils: an experimental investigation of onset conditions and reversibility. **Energy & Fuels**, v. 14, p.14-18, 2000.
18. HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 7ª Ed., Tradução de Jairo Bordinhão *et al.* Rio de Janeiro: LTC, 2008.
19. HOMMA, S., EDA, H., OGASAWARA, S., KAGAYA, A. Near-Infrared Estimation Of O2 Supply And Consumption In Forearm Muscles Working At Varying Intensity, J.v. 80(04), p. 1279-1284, 1996.
20. **IP 143/84 STANDARD METHODS FOR ANALYSIS AND TESTING OF PETROLEUM AND RELATED PRODUCTS**, 1989.
21. JAMILIA, O. S., LIKHATSKY, V.V, FILATOV, V. M, SYUNYAEV, R.Z. Composition of Asphaltene Solvate Shell at Precipitation Onset Conditions and Estimation of Average Aggregate Sizes in Model Oils, **Energy & Fuels**,v.24, 2266-2274, 2010.
22. KALLEVIK, H.; KVALHEIM, O. M.; SJOBLOM, J. Quantitative Determination of Asphaltenes and Resins in Solution by Means of Near-Infrared Spectroscopy. Correlations to Emulsion Stability. **Jornal of Colloid and Interface Science**, v. 225, p. 494-504, 2000.

23. KING, S.R. Natural solvents of paraffin and asphaltenes problems. **JPT**, p. 723-724, 1996.
24. KYEONGSEOK, O.; DEO, M. D. Effect of Organic Additives on the Onset of Asphaltene Precipitation. **Energy & Fuels**, v. 16, p. 694-699, 2002.
25. KYEONGSEOK, O.; RING, T A.; DEO, M. D. Asphaltene Aggregation in organic solvents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 271, p. 212-219, 2004.
26. LEONTATITIS, K.J. Offshore and Wax Deposition: Problems/Solutions. **World Oils**, v. 217, n 5, p. 57-63, 1996.
27. SILVA, L. D. F. Influência da Aromaticidade na Precipitação dos Asfaltenos em Petróleo. Monografia (graduação) – Universidade Federal do Maranhão, Curso de Química Industrial, 2008.
28. MARTINS, S. M.; MUNIZ, D. K. Interação entre Filmes de PVC e Chorume Enriquecido com Meio Mineral. **Arq. Inst. Biol.**, 69(3): p.103-107, 2002.
29. MASAKATSU, N., RAHIMI, P.M., KOSEOGLU, O. R. Advances in Characterization and Utilization of Asphaltenes, **American Chemical Society**, 2005.
30. MENDHAM, J. DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. V. **Análise Química Quantitativa**. 6ª Ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2002.
31. MISRA, S.; BARUAH, S.; SINGH, K. Paraffin Problems in Crude Oils Production and Transportation: A Review, SPE – **Production & Facilities**, p. 50-54, 1995.
32. MOURA, L. G. M. **Avaliação de Modelos Aplicados á Predição da Estabilidade e Compatibilidade de Petróleo**. Dissertação (Mestrado da Química). UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO, 2007.
33. MOUSAVI-DEGHANI, S., A., et al; An Analysis of Methods for Determination of Onsets of Asphaltenes Phase Separations. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.42, p. 145-156, 2004.
34. MOHAMED, R., S., LOH, W., RAMOS, A.C.S. Aggregation Behavior of two Asphaltenic Fraction in Aromatic Solvents. **Energy & Fuels**, v.13, n.2, p. 323-327.
35. PARIZZI, F. C.; FARONI, L. R. D.; PEARSON, T. C.; DHINGRA, O. D. **Espectroscopia de Infravermelho Próximo na Detecção de Defeitos e Fungos em Grãos de Café**. In: IV Seminário Nacional de Armazenagem, Uberlândia, 2005.
36. PARK, S. J.; MANSOORI, G.A. Aggregation and Deposition of Heavy Organic in Petroleum Crudes. **Energy Source**, v. 10, p. 109-125, 1988.

37. PERAMANUS, S.; et al. Investigation on the Reversibility of Asphaltenes Precipitation. **Energy & Fuels**, v. 15, p. 910-917, 2001.

38. 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, SP, 2001.

39. SANTOS, A.F.; LIMA, E.L.; PINTO, J.C. In-Line Evaluation Of Average Particle Size In Styrene Suspension Polymerizations Using Near-Infrared Spectroscopy, **Journal of Applied Polymer Science**, v.70, p.1737 – 1745, 1998.

40. SANTOS, A. F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Determinação em Linha de Tamanho de Partículas na Polimerização em Suspensão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p.39-45, 1999.

41. SANTOS, A.F.; LIMA, E.L.; PINTO, J.C. Control and Design of Average Particle Size in Styrene Suspension Polymerization Using NIRS, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 77, p.453-462, 2000.

42. SCAFI, S. H. F. **Espectroscopia no Infravermelho Próximo para Identificação de Medicamentos Falsificados**. Dissertação de mestrado, SP, 2000.

43. SHEU, E. Y.; DE TAR, M. M.; STORM, D. A.; DECANIO, S.J. Aggregation and Kinetics of Asphaltenes in Organic Solvents. **Fuel**, v. 71, p. 299-302 , 1992.

44. SIESLER, H.W. **Near-Infrared Spectroscopy Of Polymers**, Makromol. Chem., Macromol. Symp., 52, p. 113 - 129, 1991.

45. SIMON, I., A. Flocculation Onset Titration of Petroleum Asphaltenes. **Energy & Fuels**, v. 13, p. 315-322, 1999.

46. SKOOG, D. A., LEARY, J. J. **Principles of Instrumental Analysis**, 4<sup>a</sup> Ed.. Fort Worth, Harcourt Brace College Publisher, p. 285-287, 700 f., 1992.

47. SKOOG, D. A.; HOLLER, F.; J; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5<sup>a</sup> Ed. Bookman, 2002.

48. SOUSA, M.A., OLIVEIRA, G.E., LUCAS, E.F., GONZÁLEZ, G. The Onset of Precipitation Insolvents of different solubility parameters. **Progress in Colloid and Polymer Science**, v. 128, p. 283-287, 2004.

49. SPEIGHT, J. G. The Chemical and Physical Structure of Petroleum: Effects on Recovery Operations. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v.22, p. 3-15, 1997.

50. WATSON, C.A. Near Infrared Reflectance Spectrophotometric Analysis of Agricultural Products, **Anal. Chem.**, v. 49, p. 835-840, 1977.

51. WANG, J., BUCKLEY, J.S.; Crude Oil and Asphaltene Characterization for Prediction of Wetting Alteration. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v.33, p. 195-202, 2002.
52. WIEHE, I. A.; KENNEDY, R. J. The Oil Compatibility and Crude Oil Incompatibility. **Energy & Fuels**, v.14, p. 56-59, 2000 a.
53. WIEHE, I. A.; KENNEDY, R. J. Application of the Oil Compatibility Model to Refinery Streames. **Energy & Fuels**, v.14, p. 60-63, 2000 b.
54. ZILIO, E. L.; SANTOS, M. F. P.; CAMACHO, C. F. B.. Estudo do Modelo de Compatibilidade em Petróleos Brasileiros. **Bol. Téc. Petrobras**, v. 46, n. 3-4, p. 247-255, 2003.
55. ZILIO, E. L.; SANTOS, M. F. P.; RAMOS, A C S; ROLEMBERG, M. P. **Comparação entre Parâmetros de Estabilidade de Petróleos**. *In*: RIO OIL & GAS EXPO AND CONFERENCE, Rio de Janeiro, RJ, 2006.
56. YUAN, H.; CHU, X.; WANG, Y.; YANG, Y.; LU, W. **The Development of an On-line NIR Analyzer and its Applications in Catalytic Reforming Process**. Research Institute of Petroleum Processing, 2003.

## ANEXO I

### Início de Precipitação Através da Microscopia Óptica e por FT-NIR

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

Na Tabela 6 são apresentados os valores do início de precipitação dos asfaltenos determinados por microscopia óptica e por FT-NIR.

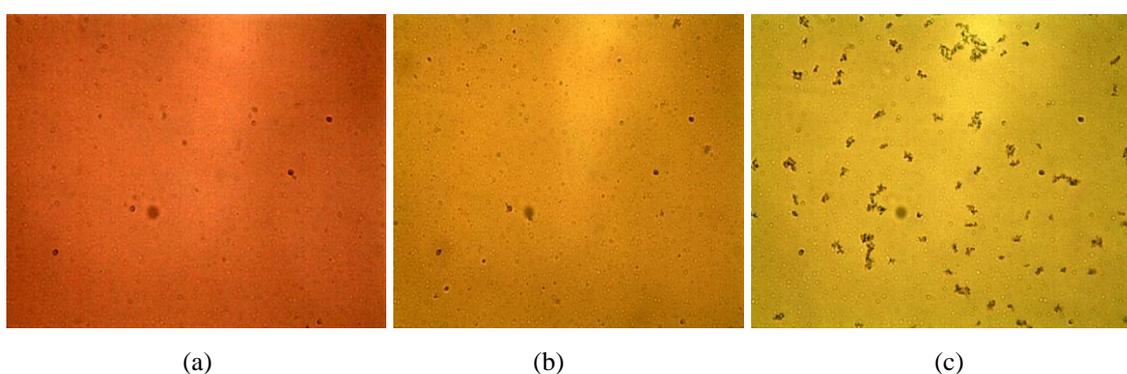
**Tabela 6 :** Valores de início de precipitação dos asfaltenos das amostras pelas 2 técnicas: FT-NIR e microscopia óptica

Petróleos	IP (mL de Heptano /g óleo)	
	Microscopia Óptica	FT-NIR
P05	3,2	3,4
P06	2,8	2,8
P10	1,2	1,0
P11	1,0	1,2
P19	1,2	1,5
P21	2,0	2,5
P24	2,1	2,4
P38	2,9	2,3
P50	2,4	2,5
P51	3,2	4,8
P62-REP	2,0	2,1
P73	3,3	3,4
P74	2,9	4,7
P96	1,3	2,1
P99	1,3	1,8
P100	1,6	1,8

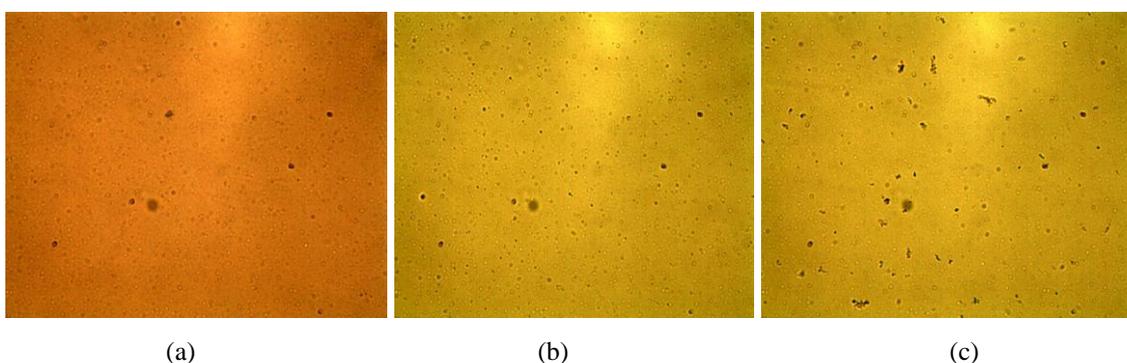
Pode-se observar que algumas amostras apresentaram um valor de início de precipitação elevado, enquanto outras o IP já foi bastante pequeno, esses resultados estão

relacionados com as características de cada amostra (cada amostra analisada possui propriedades químicas e físicas diferentes de acordo com seu lugar de origem).

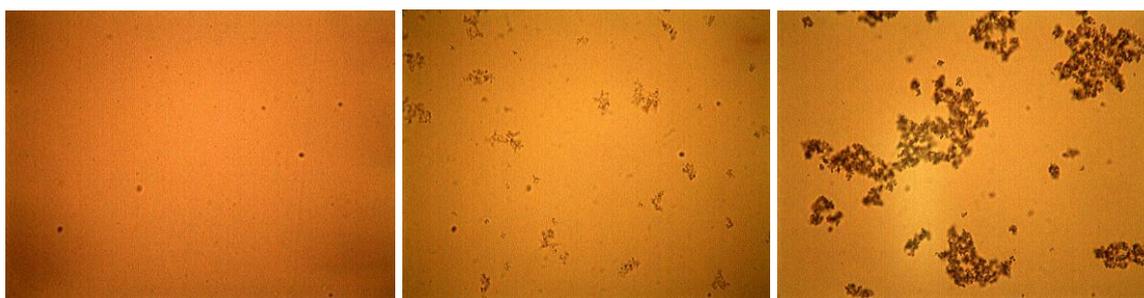
A microscopia óptica é uma técnica bastante eficaz quando se pretende identificar a presença dos asfaltenos em petróleos embora exista ainda uma séria controvérsia no que diz respeito ao momento exato em que ocorre a precipitação, uma vez que esta técnica depende intimamente do analista que utiliza este recurso. Tal limitação é mais acentuada quando levamos em consideração às diferentes formas em que a precipitação ocorre como podemos observar nas imagens mostradas nas figuras abaixo.



**Figura 19:** Imagens da amostra P73 analisada pelo método (1): (a) – amostra sem n-heptano, (b) – amostra com 1 mL de n-heptano, (c) – amostra com 2mL de n-heptano.

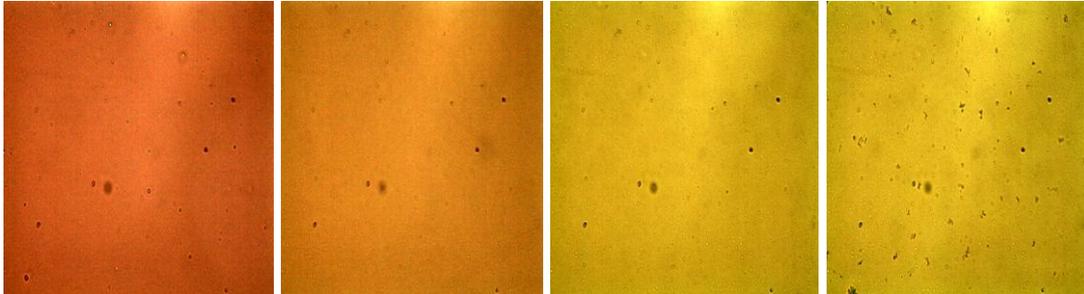


**Figura 20:** Imagens da amostra P74 analisada pelo método (1): (a) – amostra sem n-heptano, (b) – amostra com 2 mL de n-heptano, (c) – amostra com 3mL de n-heptano.



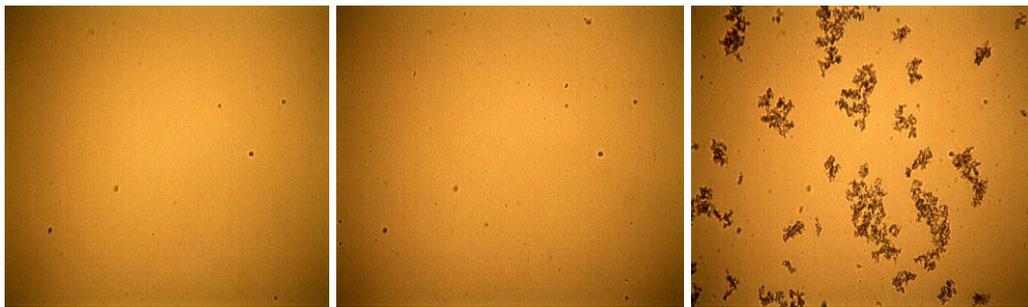
(a) (b) (c)

**Figura 21:** Imagens da amostra P96 analisada pelo método (1): (a) – amostra sem n-heptano, (b) – amostra com 2 mL de n-heptano, (c) – amostra com 3mL de n-heptano.



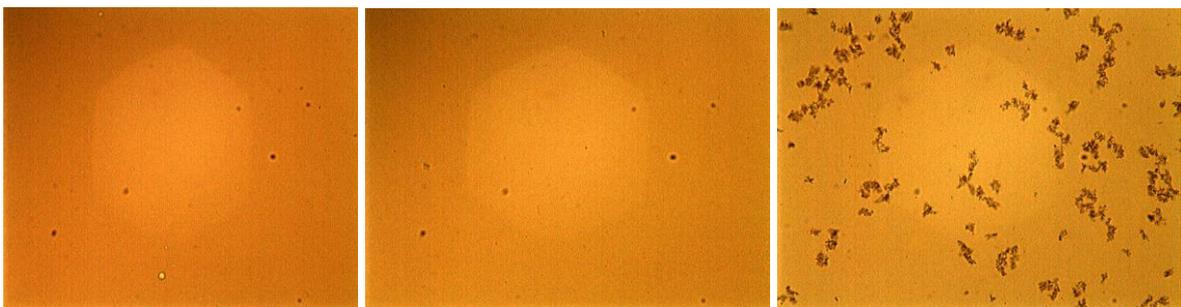
(a) (b) (c) (d)

**Figura 22:** Imagens da amostra P61 analisada pelo método (2): (a) – amostra de referencia com 5% em massa do petróleo leve, (b) – amostra de referencia com 70% em massa do petróleo leve, (c) – amostra de referencia com 90% em massa do petróleo leve, (d) – amostra de referencia com 98% em massa do petróleo leve.



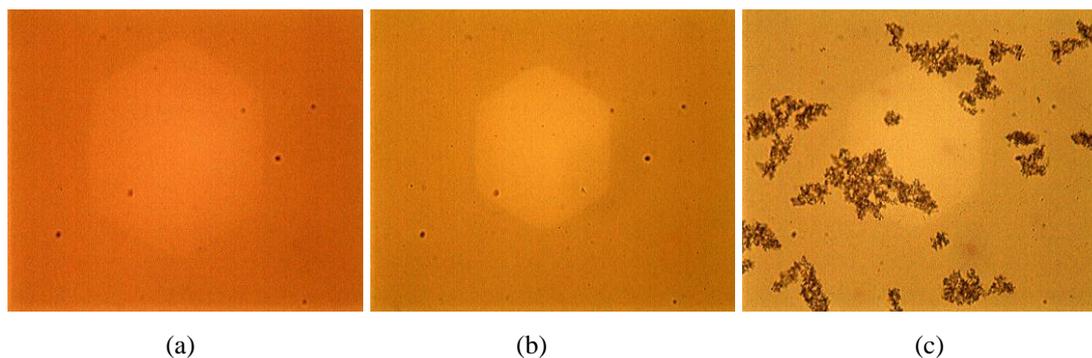
(a) (b) (c)

**Figura 23:** Imagens da amostra P62-REP analisada pelo método (3): (a) – amostra sem n-heptano, (b) – amostra com 2 mL de n-heptano, (c) – amostra com 4 mL de n-heptano.



(a) (b) (c)

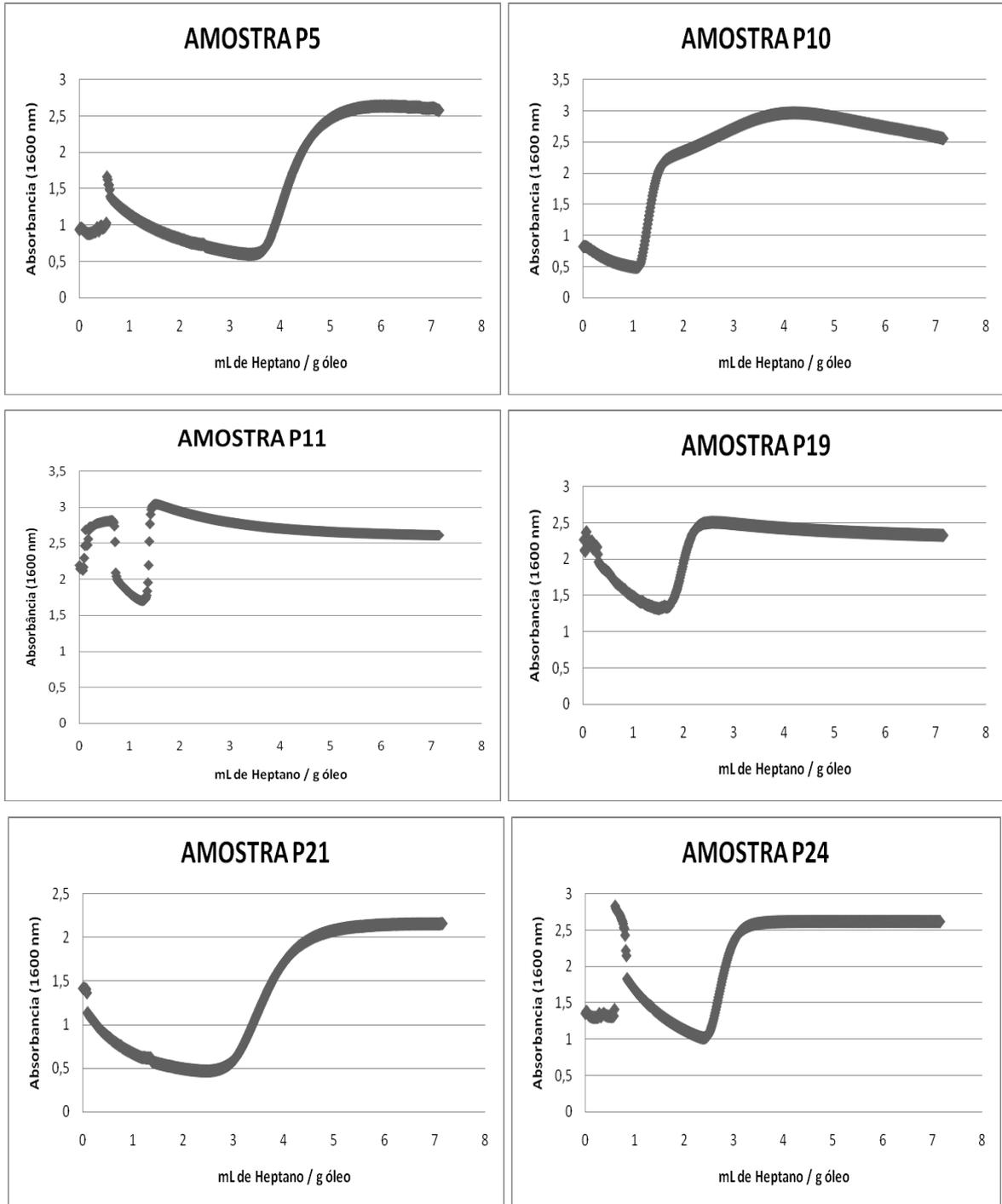
**Figura 24:** Imagens da Amostra 99 analisada pelo método (3): (a) – amostra com 1 mL n-heptano, (b) – amostra com 3 mL de n-heptano, (c) – amostra com 5 mL de n-heptano.

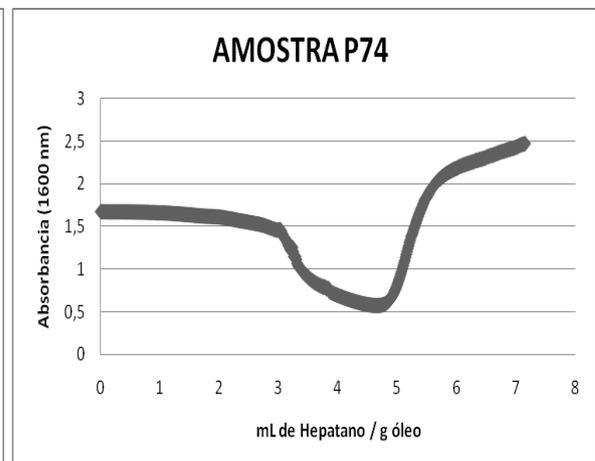
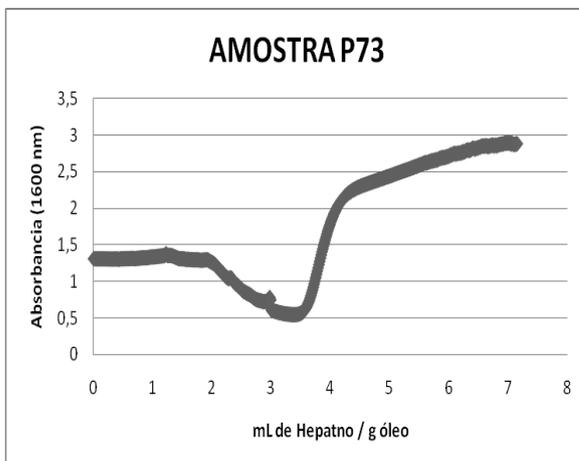
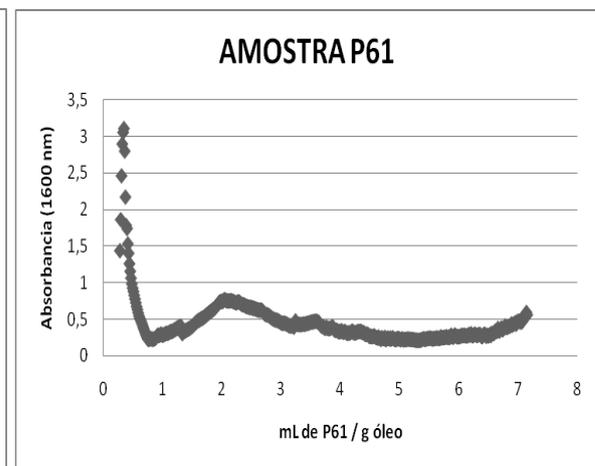
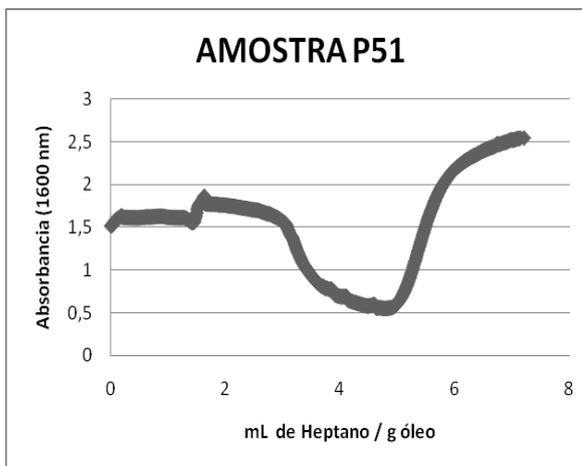
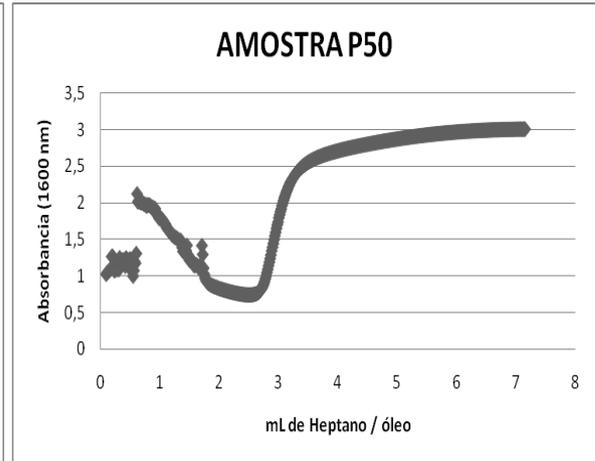
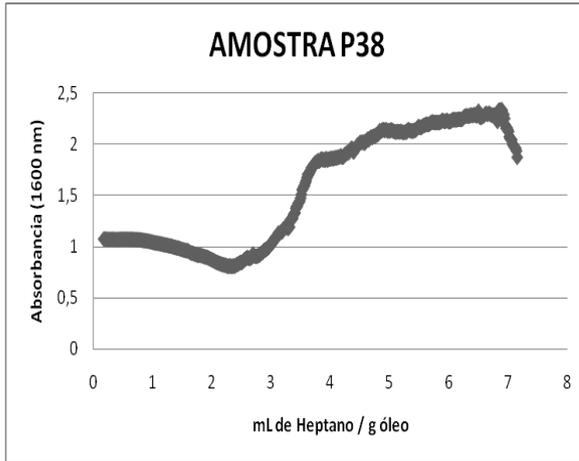


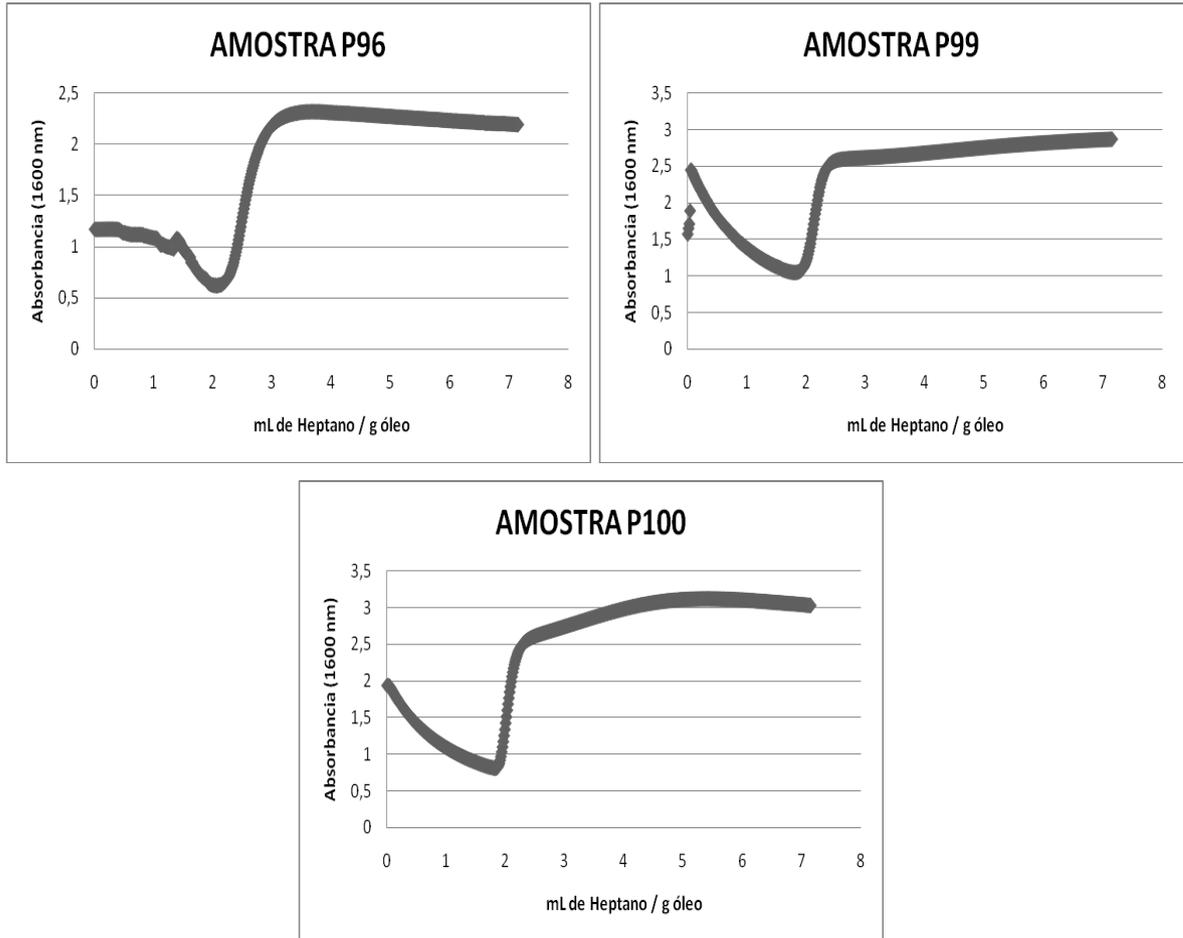
**Figura 25:** Imagens da amostra P100 analisada pelo método (3): (a) – amostra sem n-heptano, (b) – amostra com 2 mL de n-heptano, (c) – amostra com 4 mL de n-heptano.

## ANEXO II

## Perfil das Curvas Obtidas Através das Análises por FT-NIR





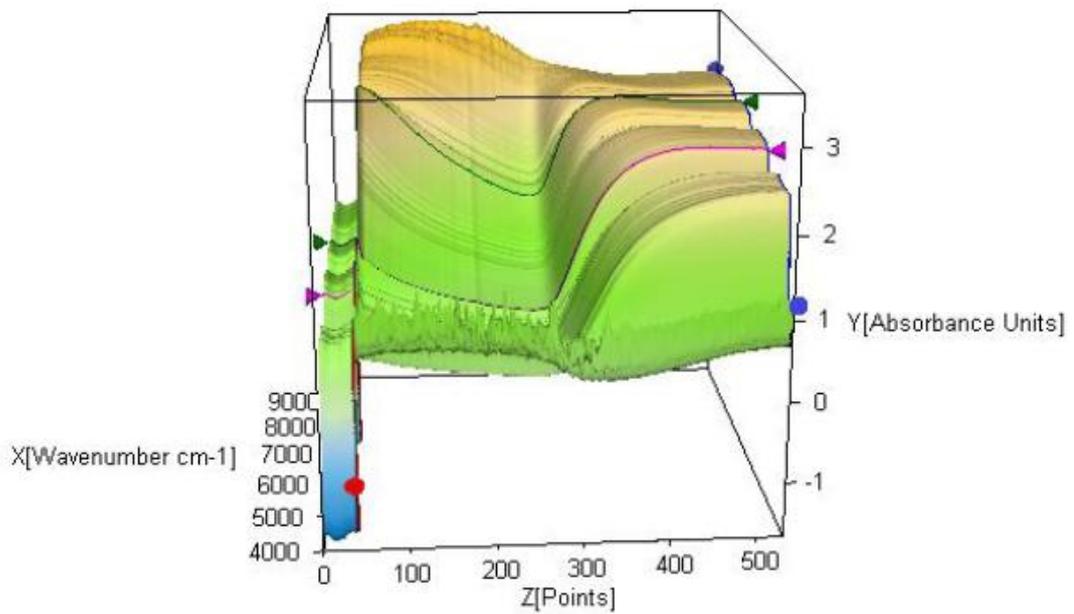


**Figura 26:** Curvas obtidas da titulação das amostras analisadas com seus respectivos flocculantes: Absorbância (1600nm) versus mL heptano / g óleo.

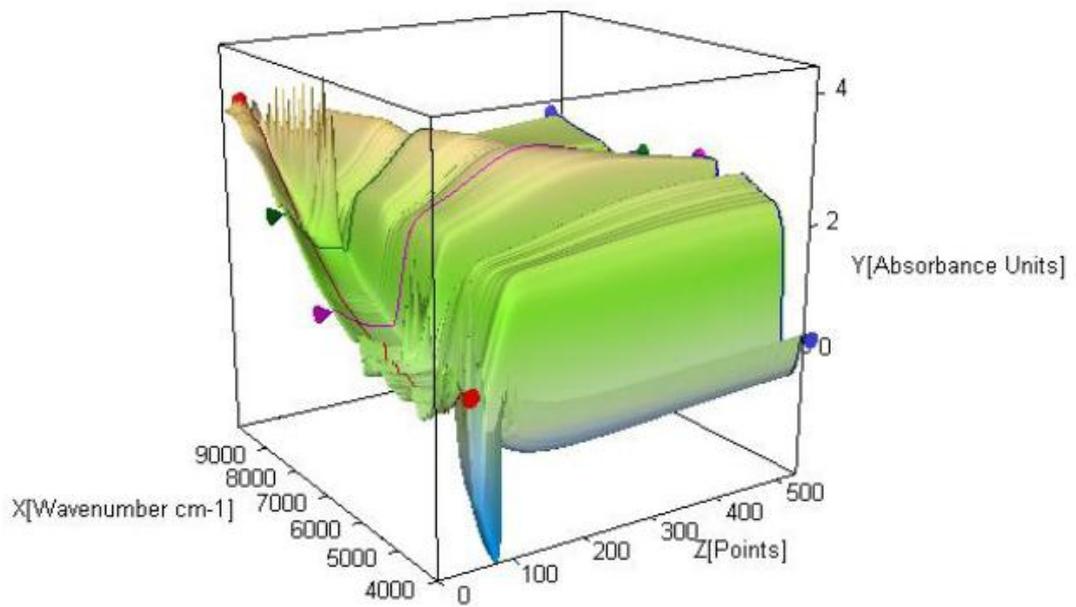
## ANEXO III

### Perfil das Curvas em 3D Obtidas Através das Análises por FT-NIR

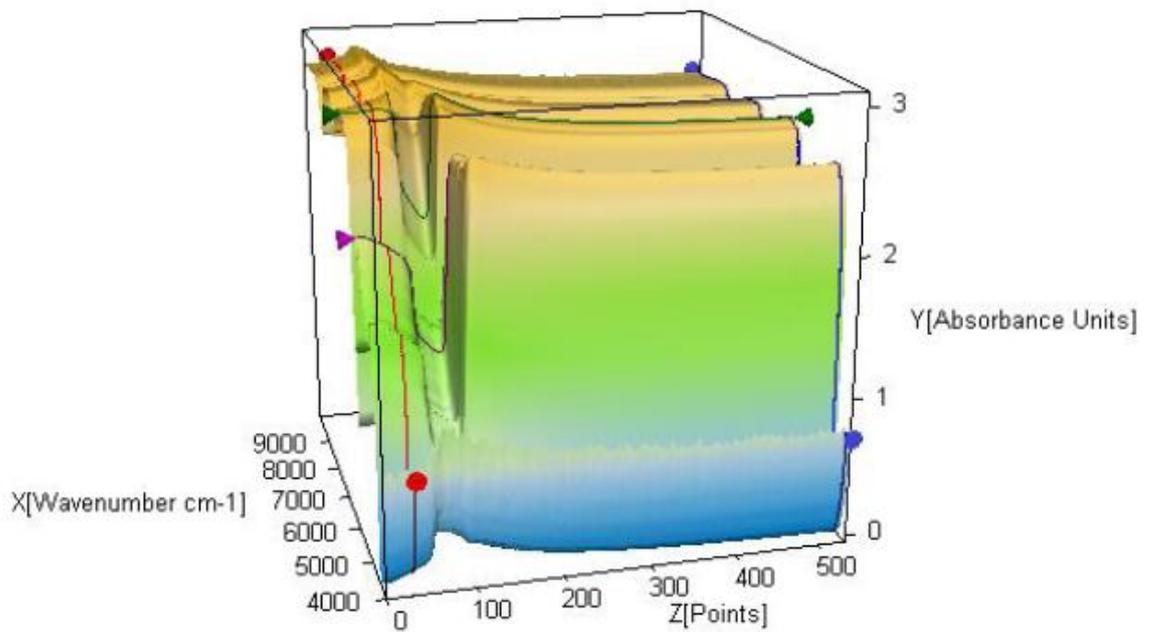
Nas figuras 27 a 41 observamos o perfil das curvas das análises feitas em diferentes amostras, essas curvas apresenta o mesmo comportamento independente do método utilizado.



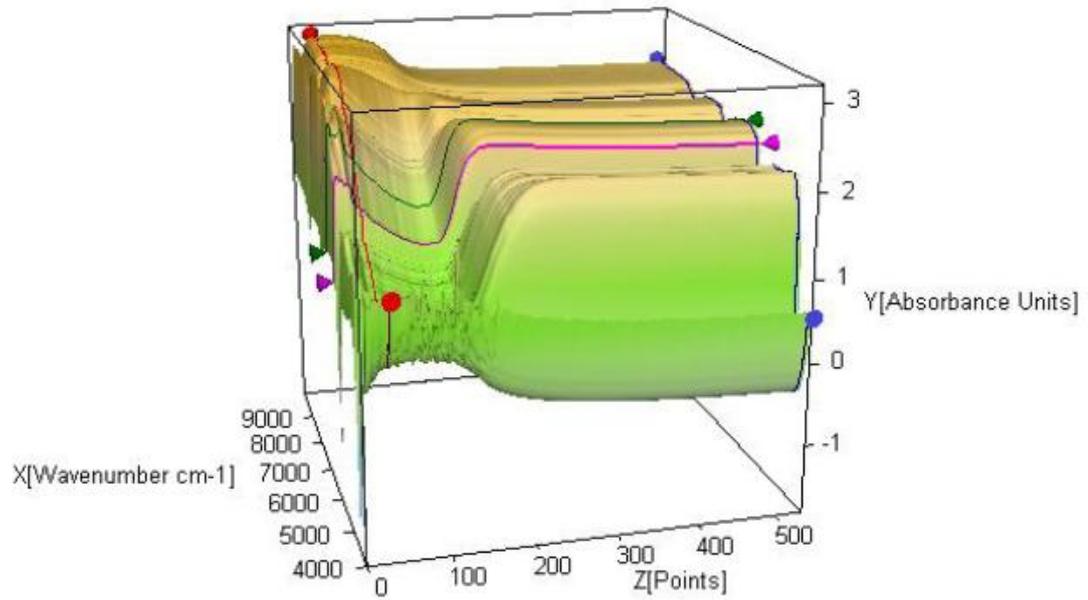
**Figura 27:** Perfil da curva obtida através da análise da amostra P05 por FT-NIR (método 1).



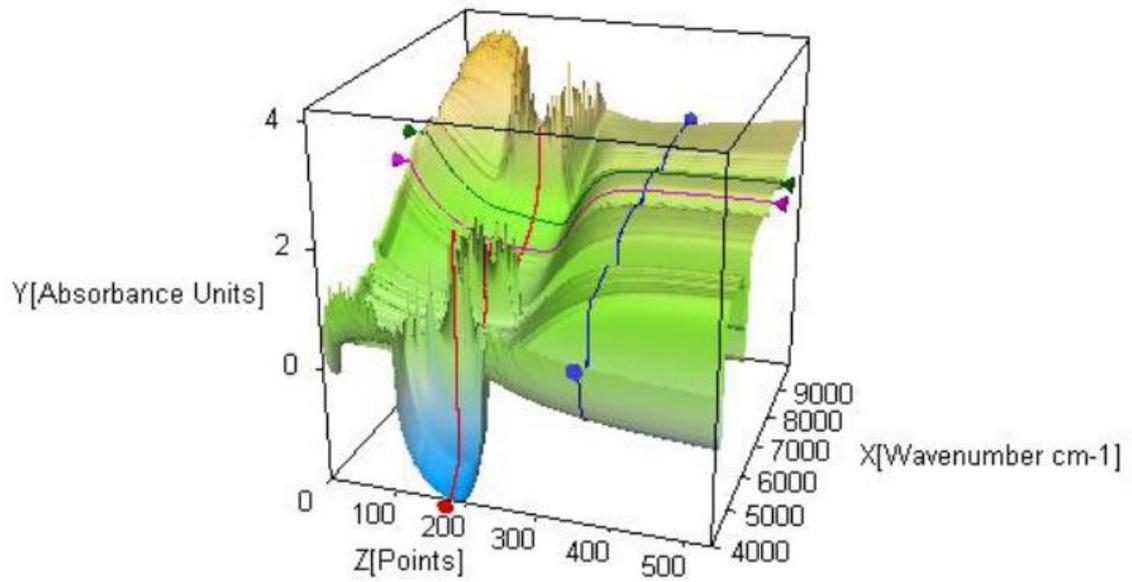
**Figura 28:** Perfil da curva obtida através da análise da amostra P10 por FT-NIR (método 1).



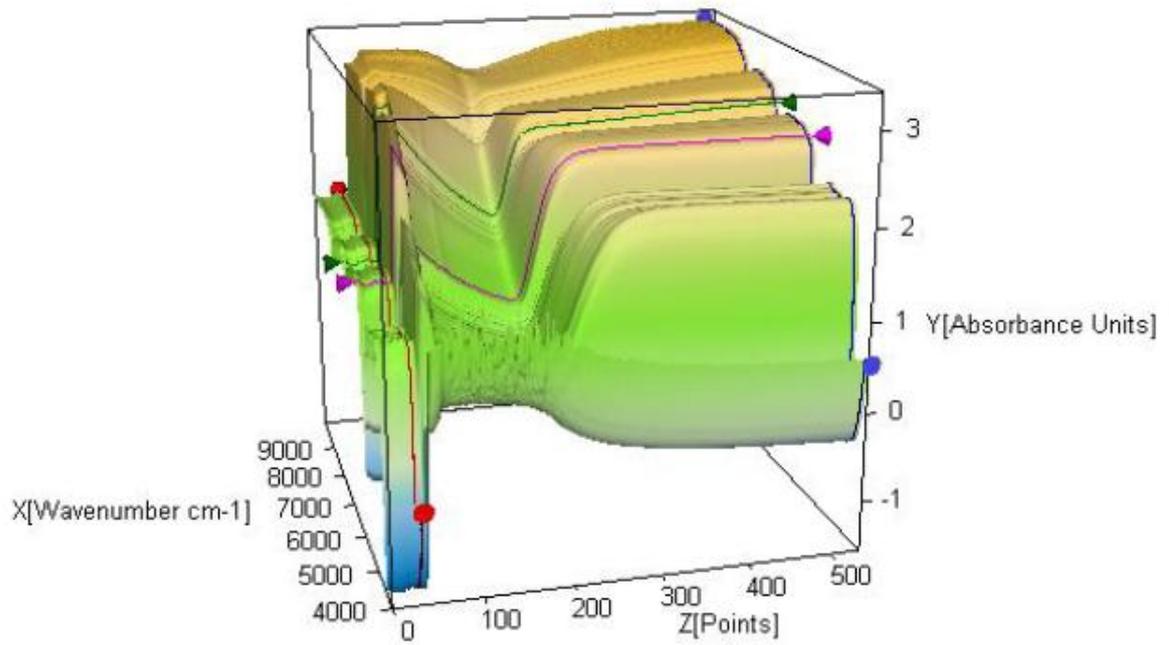
**Figura 29:** Perfil da curva obtida através da análise da amostra P11 por FT-NIR (método 1).



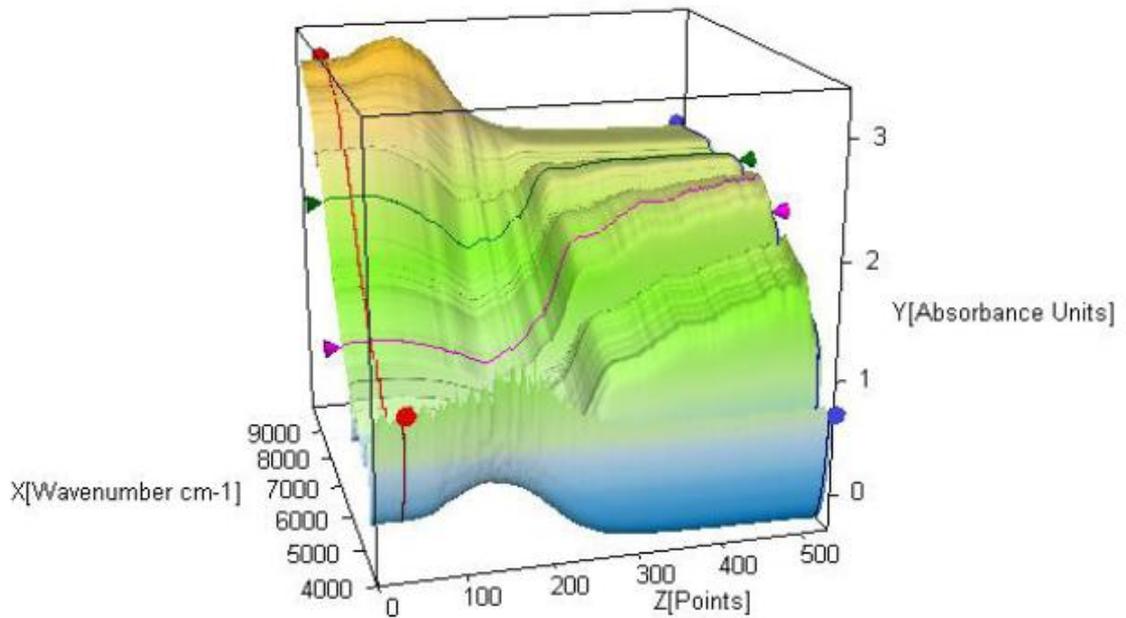
**Figura 30:** Perfil da curva obtida através da análise da amostra P19 por FT-NIR (método 3).



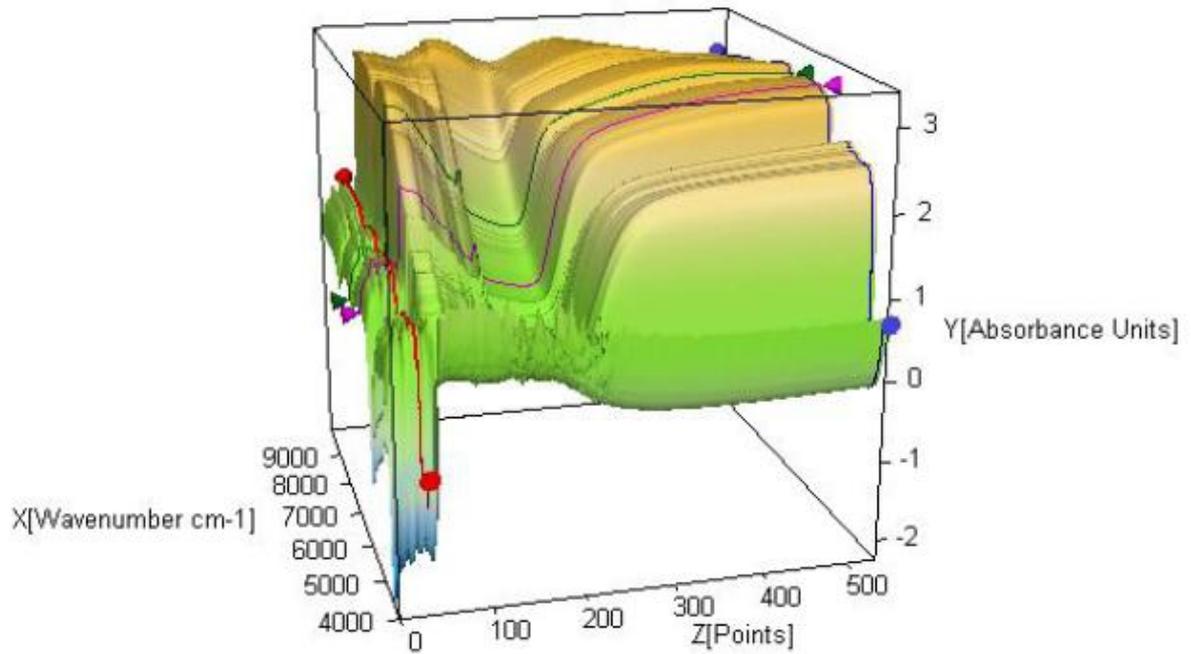
**Figura 31:** Perfil da curva obtida através da análise da amostra P21 por FT-NIR (método 1).



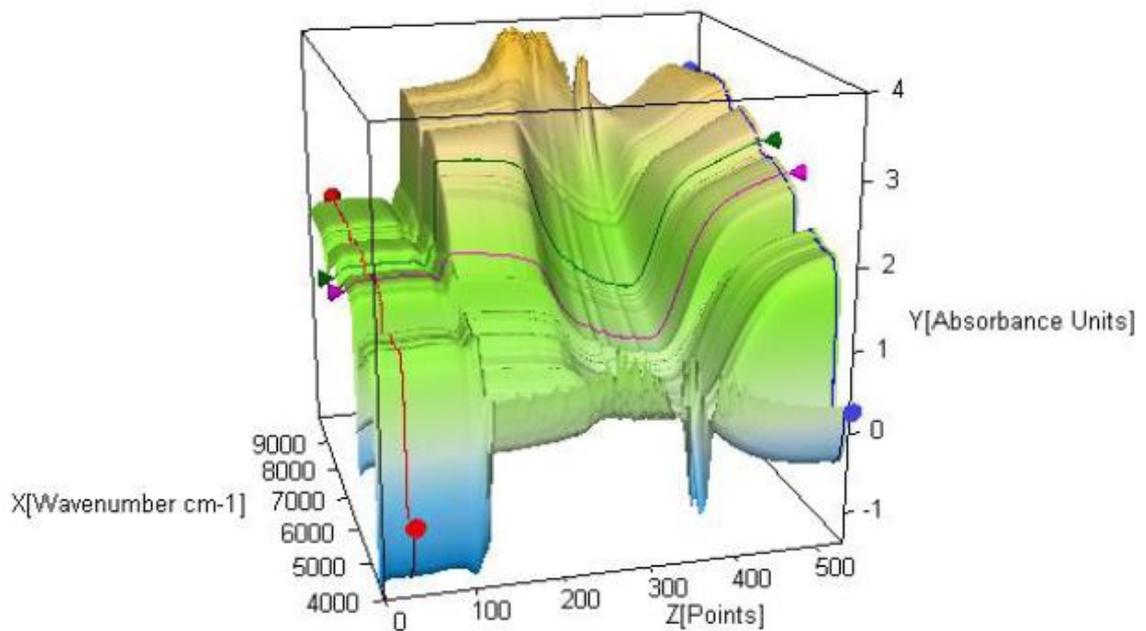
**Figura 32:** Perfil da curva obtida através da análise da amostra P24 por FT-NIR (método 3).



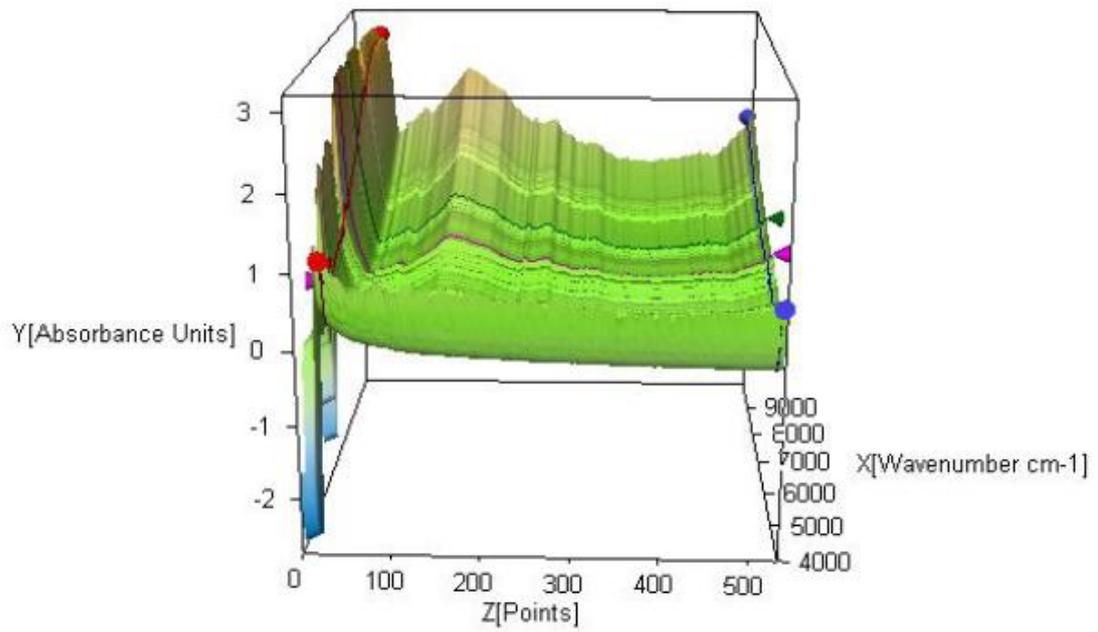
**Figura 33:** Perfil da curva obtida através da análise da amostra P38 por FT-NIR (método 3).



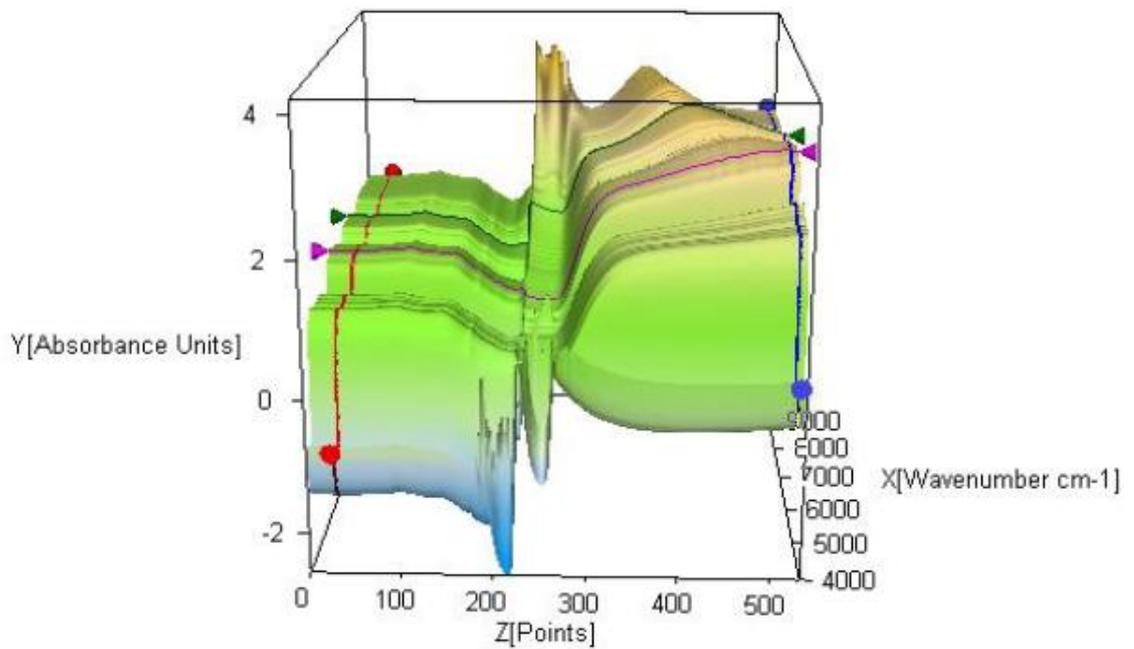
**Figura 34:** Perfil da curva obtida através da análise da amostra P50 por FT-NIR (método 3).



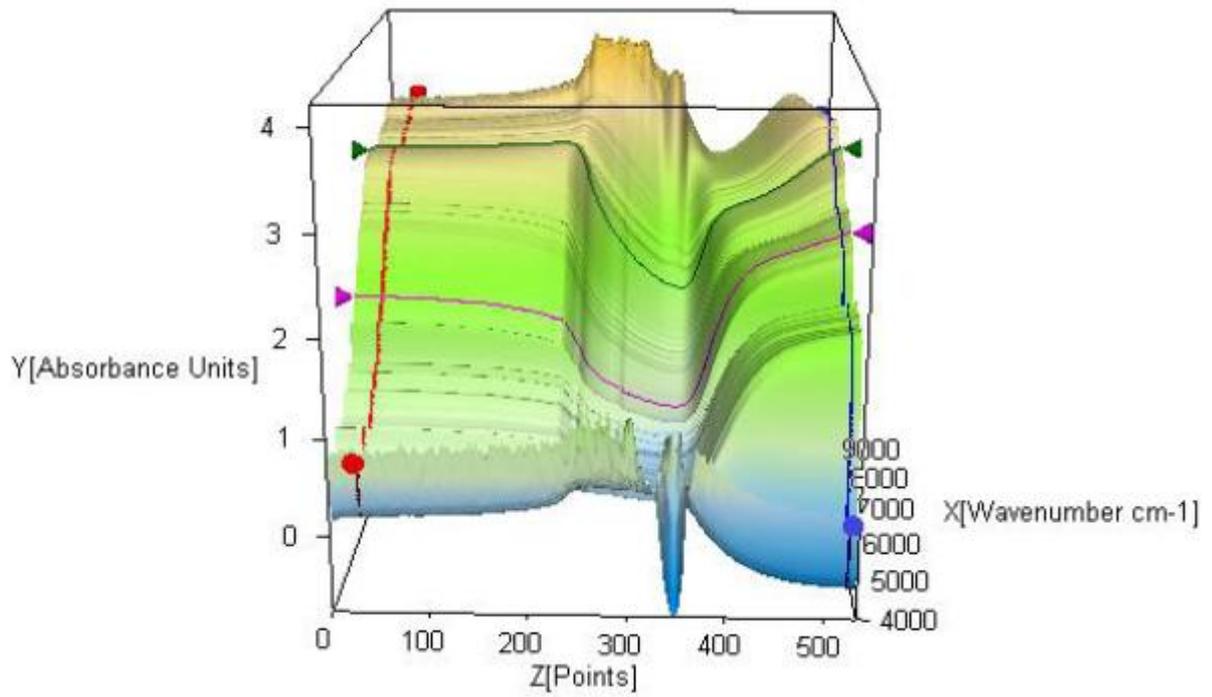
**Figura 35:** Perfil da curva obtida através da análise da amostra P51 por FT-NIR (método 1).



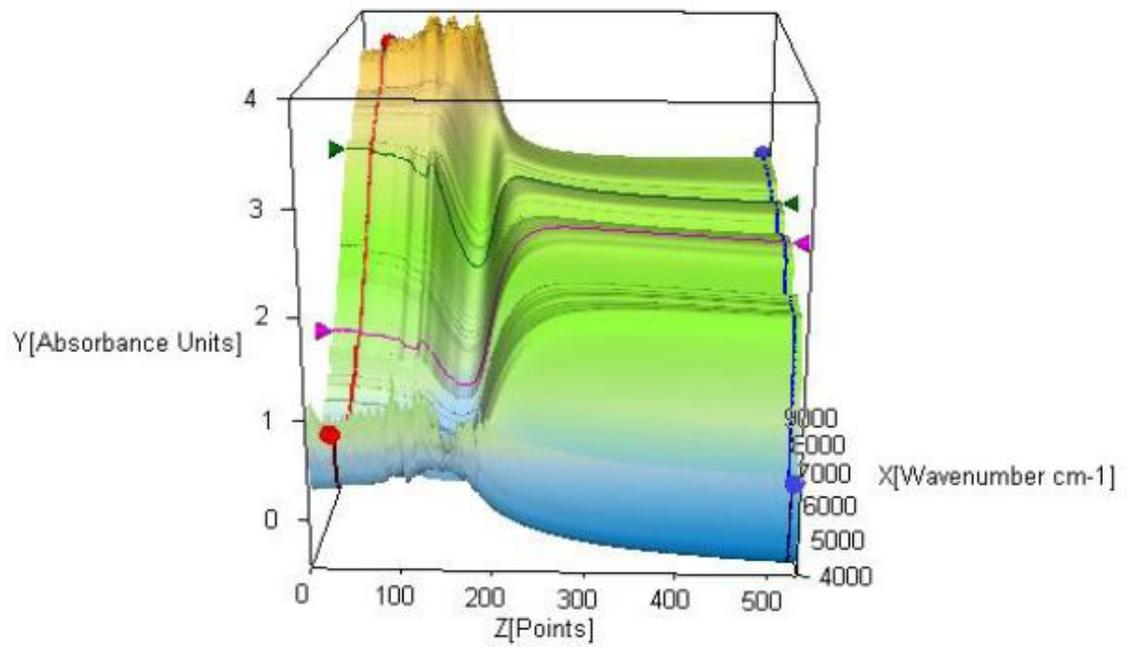
**Figura 36:** Perfil da curva obtida através da análise da amostra P61 por FT-NIR (método 2).



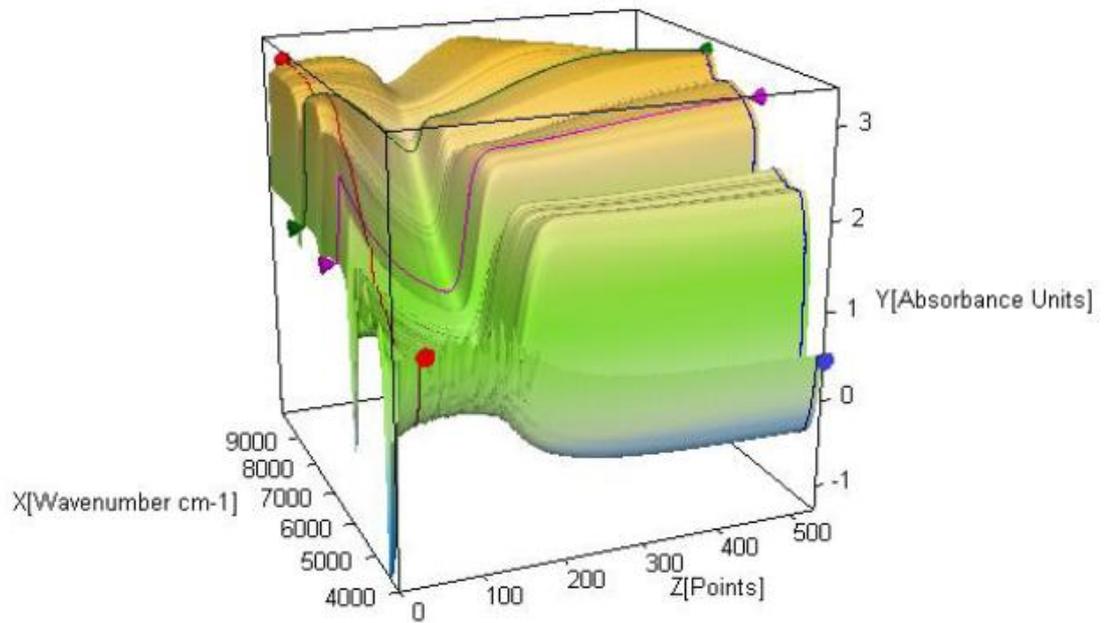
**Figura 37:** Perfil da curva obtida através da análise da amostra P73 por FT-NIR (método 1).



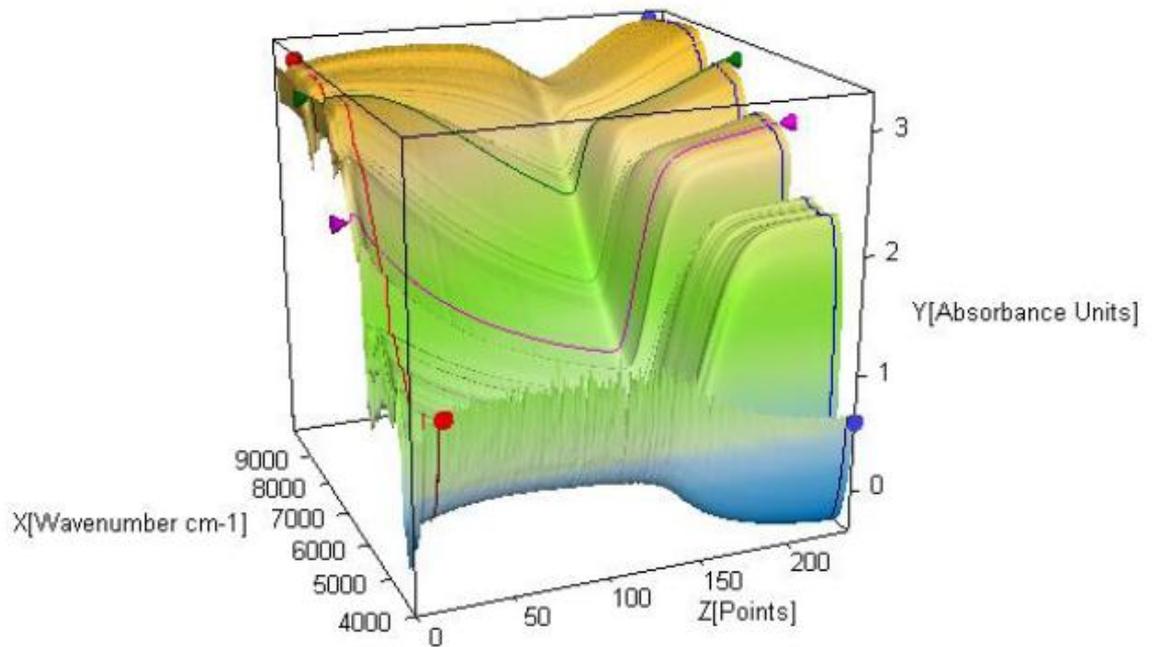
**Figura 38:** Perfil da curva obtida através da análise da amostra P74 por FT-NIR (método 1).



**Figura 39:** Perfil da curva obtida através da análise da amostra P96 por FT-NIR (método 1).

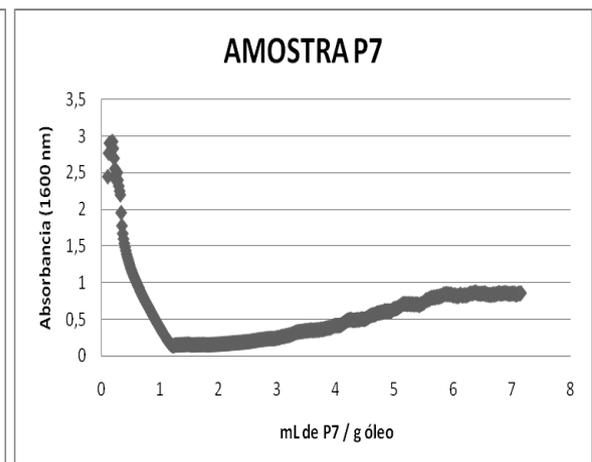
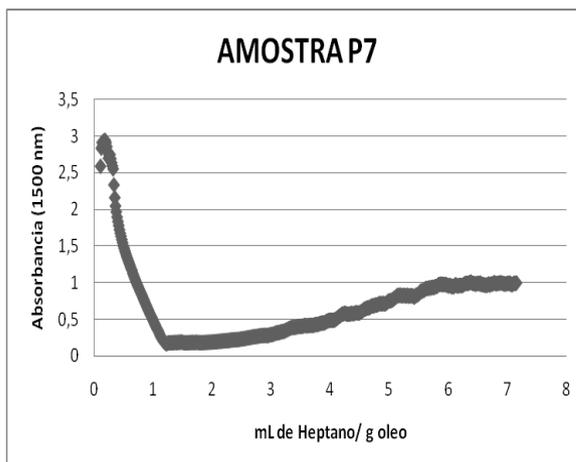
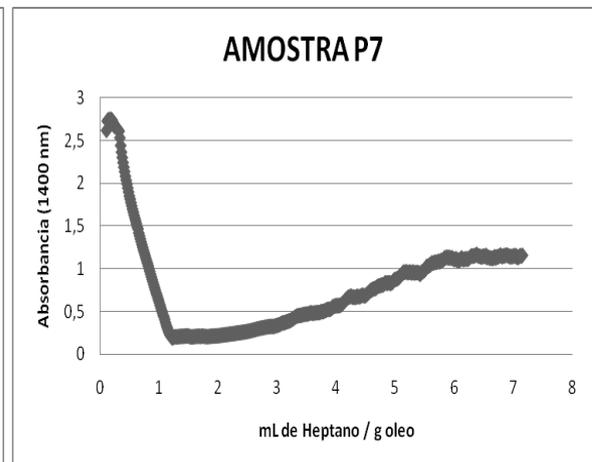
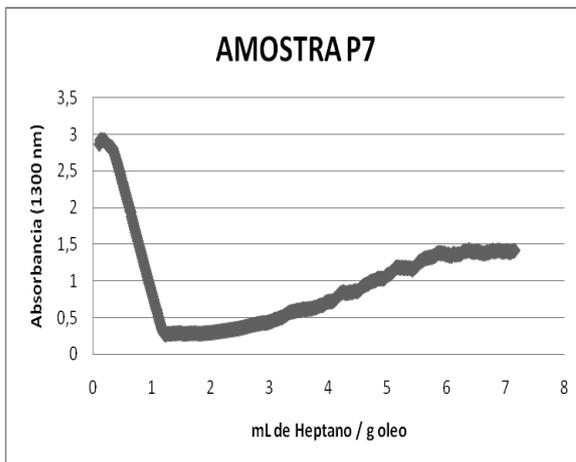
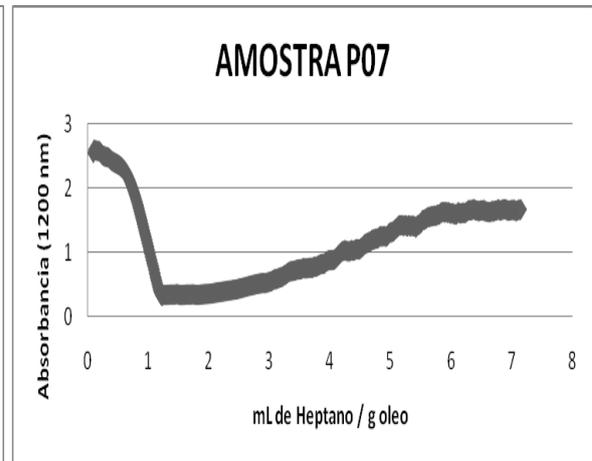
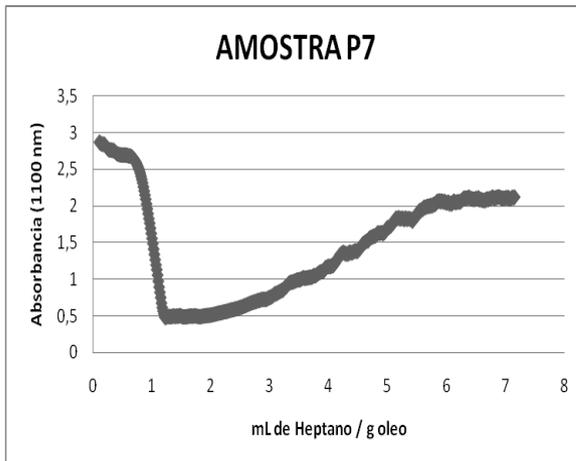


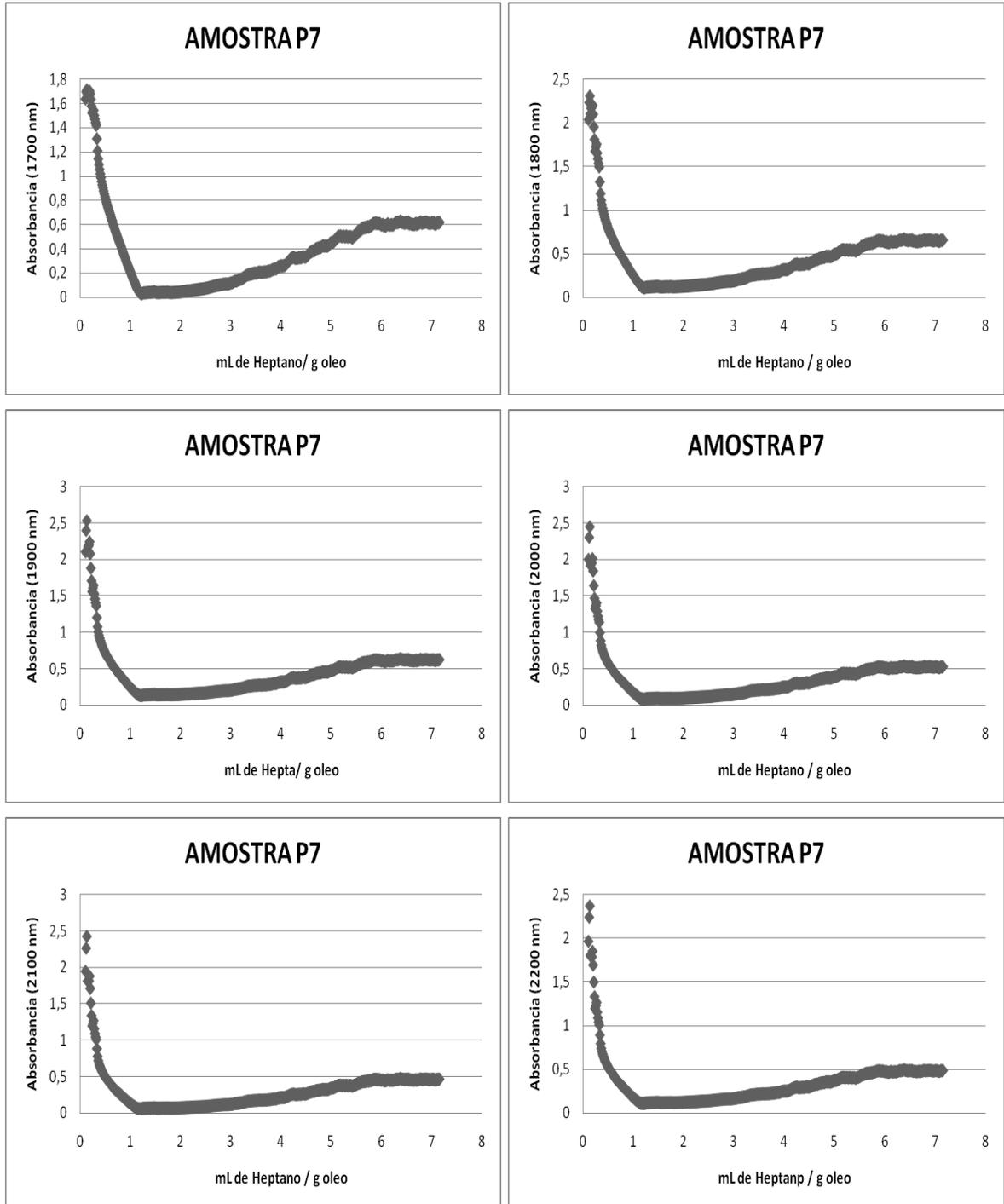
**Figura 40:** Perfil da curva obtida através da análise da amostra P99 por FT-NIR (método 3).



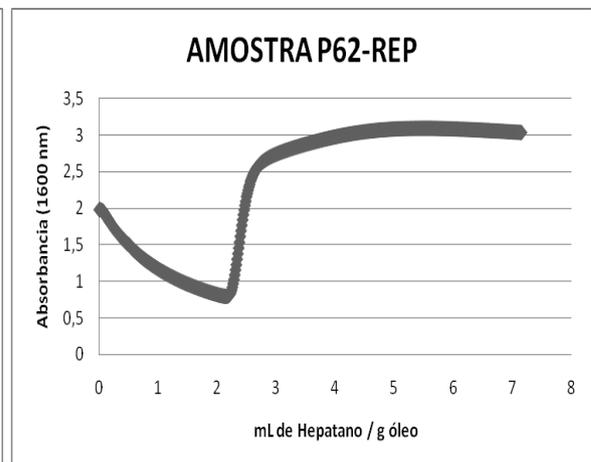
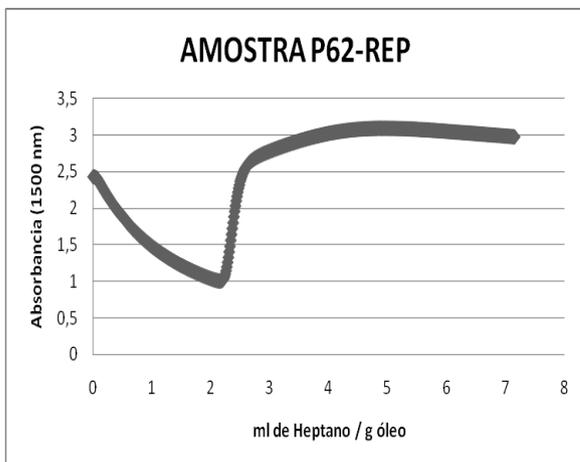
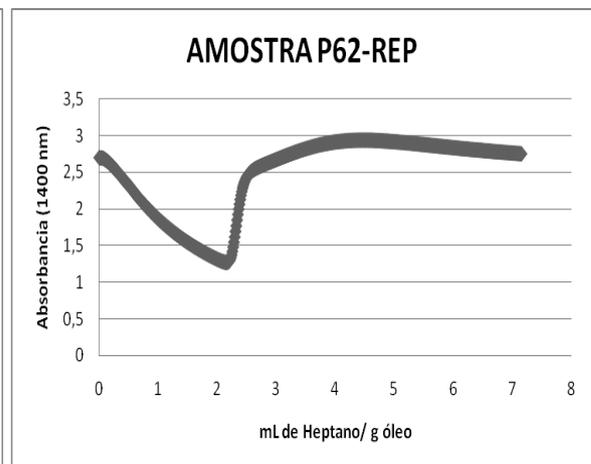
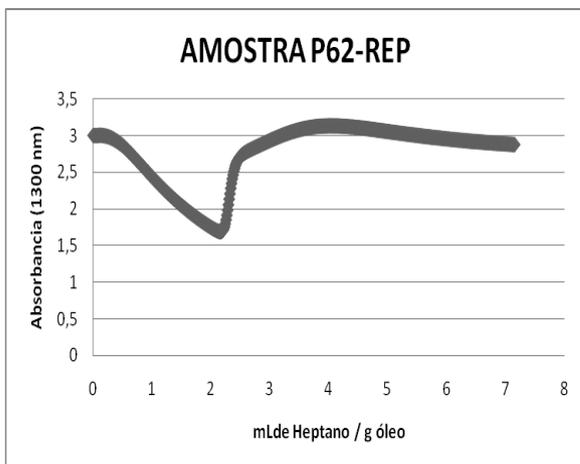
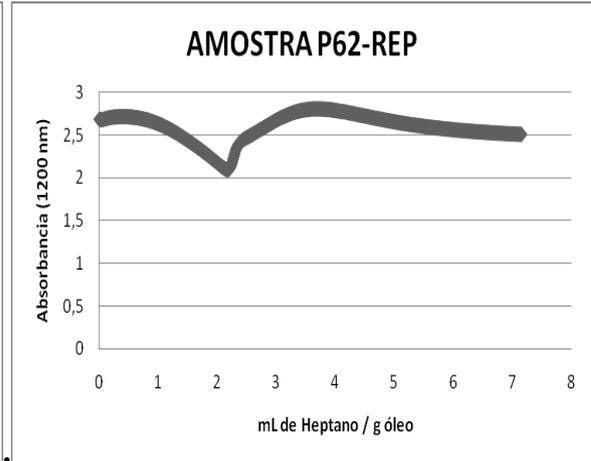
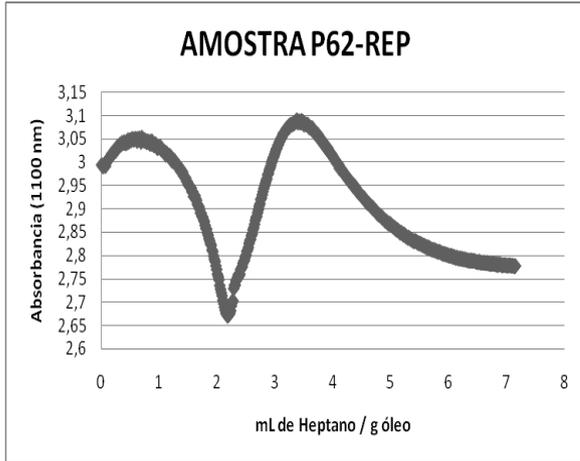
**Figura 41:** Perfil da curva obtida através da análise da amostra P100 por FT-NIR (método 3).

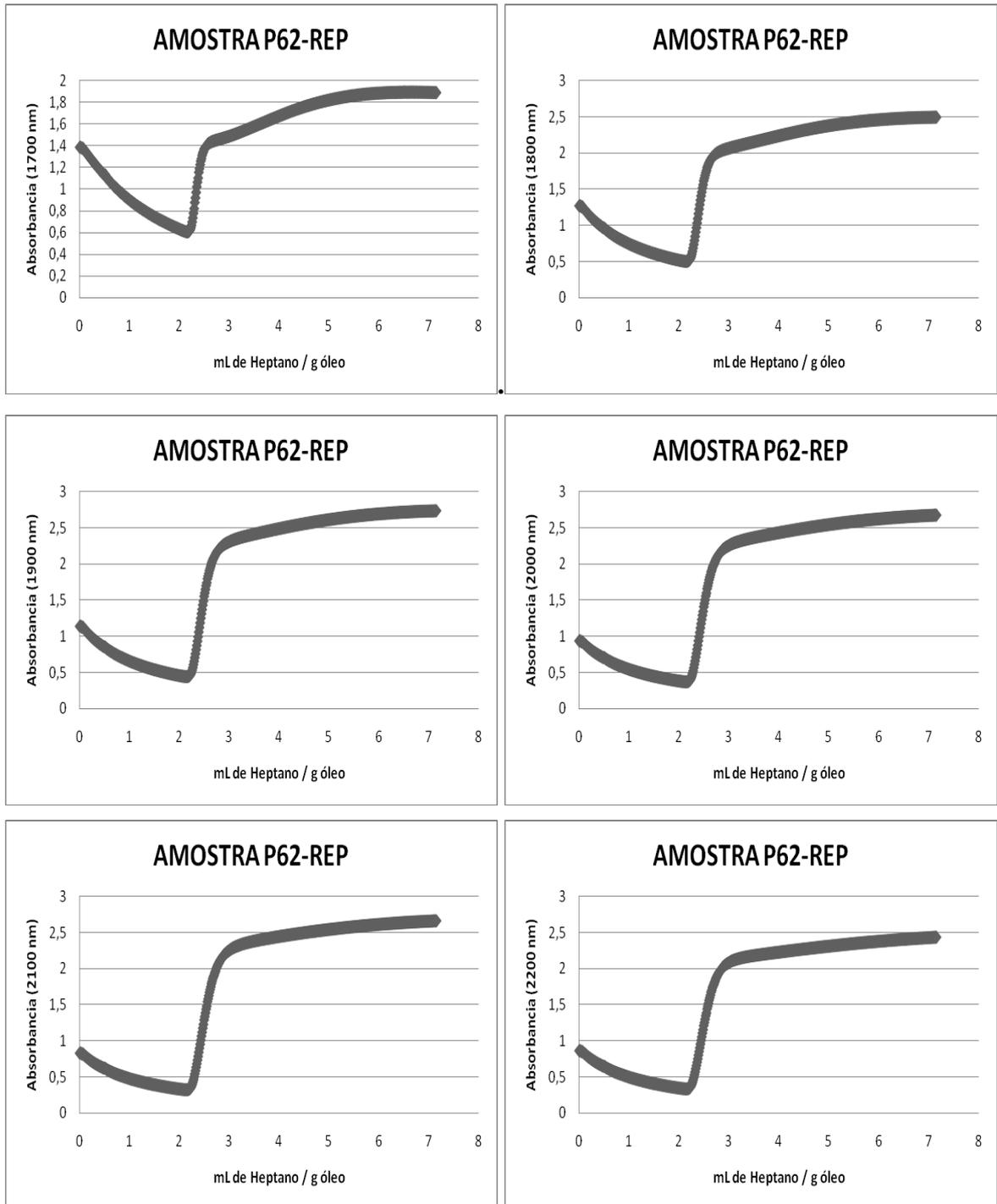
## ANEXO IV





**Figura 42:** Curvas da análise da amostra P07 analisada pelo método 2 em vários comprimentos de onda.





**Figura 43:** Curvas da análise da amostra P62-REP analisada pelo método 3 em vários comprimentos de onda.