

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

**DETERMINAÇÃO DO INÍCIO DE PRECIPITAÇÃO DOS  
ASFALTENOS EM PETRÓLEOS BRASILEIROS E IMPLICAÇÕES NA  
ESTABILIDADE DE MISTURAS DE PETRÓLEOS**

*Maria do Socorro Evangelista Garreto*

**São Luís**

**2006**

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

**DETERMINAÇÃO DO INÍCIO DE PRECIPITAÇÃO DOS  
ASFALTENOS EM PETRÓLEOS BRASILEIROS E IMPLICAÇÕES NA  
ESTABILIDADE DE MISTURAS DE PETRÓLEOS**

*Maria do Socorro Evangelista Garreto*

*Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos da Silva Ramos*

*Co-Orientador: Prof. Dr. Marlus Pinheiro Rolemberg*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química – Área de Concentração: Química Analítica.

**São Luís**

**2006**

Garreto, Maria do Socorro Evangelista,  
Determinação do início de precipitação dos asfaltenos em petróleos brasileiros e implicações na estabilidade de misturas de petróleos / Maria do Socorro Evangelista Garreto, - São Luís, 2006.

86 f.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química Analítica) – Universidade Federal do Maranhão, 2006.

Orientador: Antonio Carlos da Silva Ramos

Co-orientador: Marlus Pinheiro Rolemberg

1. Asfaltenos-precipitação. 2. Asfaltenos-parâmetros físico-químicos. 3. Petróleo. I. Título.

CDU 665.6/7

**DETERMINAÇÃO DO INÍCIO DE PRECIPITAÇÃO DOS  
ASFALTENOS EM PETRÓLEOS BRASILEIROS E IMPLICAÇÕES NA  
ESTABILIDADE DE MISTURAS DE PETRÓLEOS**

*Maria do Socorro Evangelista Garreto*

Aprovada em: 10/05/2006

**BANCA EXAMINADORA:**

---

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

---

Prof. Dr. Marlus Pinheiro Rolemberg (Co-Orientador)  
DETQUI – CCET - UFMA

---

Prof. Dr<sup>a</sup> Elizabete Lucas  
IMA - UFRJ

---

Prof. Dr<sup>a</sup> Sirlane Aparecida de A Santana  
DEQUI – CCET - UFMA

*Dedico este trabalho*

*À minha família, especialmente ao meu querido irmão Francyscko Evangelista Garreto Junnyor como prova de agradecimento pelo esforço que fizera ao me trazer do meu local de origem, confiando e acreditando em mim, sem poupar esforços para que eu pudesse alcançar a etapa inicial de muitas outras que ainda virão.*

## *Agradecimentos*

*À DEUS, Autor da minha vida, que, mesmo não merecendo, me deu a oportunidade de iniciar este curso e forças para concluí-lo. Tenho certeza que sem Ele eu não estaria agora escrevendo estas palavras de agradecimentos. Porque, Dele, por Ele e para Ele são todas as coisas, inclusive minha vida.*

*Ao meu orientador Prof. Dr. Antonio Carlos da Silva Ramos, meu sincero agradecimento pela amizade, compreensão, incentivo e sábia orientação que, em muitas vezes, transcendeu as exigências do seu papel e da sua responsabilidade como orientador. Obrigada pela contribuição ao meu crescimento pessoal, acadêmico e profissional durante o desenvolvimento desta dissertação, bem como na etapa que antecedeu este trabalho.*

*Ao professor Dr. Marlus Pinheiro Rolemberg pela sua co-orientação e grandiosa contribuição com valiosas idéias e dedicação que foram indispensáveis para o desenvolvimento deste projeto de pesquisa.*

*À minha família, pais e irmãos, pela felicidade de tê-los comigo mesmo quando estão longe; pelo amor a mim dedicado, por tudo. Sem eles não alcançaria tanto quanto alcancei, pois são parte de mim e sempre foram o porto seguro onde sempre pude me apoiar.*

*À minha amiga Maira Silva Ferreira pela amizade, companheirismo, compreensão e apoio em todos os momentos que estudamos e estivemos juntas durante a graduação e pós-graduação. Muito obrigada!*

*Às minhas amigas Aline Leônidas, Wilney Santos e Yamara Sâmea, pela amizade e companheirismo durante minha vida acadêmica. Vocês morarão para sempre no meu coração.*

*Aos meus amigos do LPQIA em especial a Lyzette Moura, Geraldino e Raquel Trindade por compartilhar o convívio em laboratório que, durante muito tempo, participaram desses inesquecíveis momentos de alegria.*

*Aos professores, Dr<sup>a</sup>. Regina Célia e Prof. Dr. Carlos William Paschoal por permitirem a realização de alguns experimentos, contribuindo com as micrografias e análises de espectroscopia de impedância, respectivamente, para a finalização deste trabalho.*

*Ao CNPq/-UFMA pelo apoio financeiro durante o curso de pós-graduação.*

*À PETROBRAS S.A. especialmente aos colaboradores Evaldo López Zílio e Maria de Fátima pela cessão e caracterização das amostras de petróleos.*

*À Universidade Federal do Maranhão, em especial ao programa de Pós-Graduação em Química e aos Departamentos de Química e de Tecnologia Química; e ao Laboratório de Pesquisa em Química Inorgânica e Analítica – (LPQIA).*

*A todos os professores da Pós-graduação em Química da UFMA.*

*A natureza da vida é mudar, O objetivo é crescer. O segredo é ousar. O desafio é superar. A aventura é aprender; Só quem se arrisca a ir longe demais descobre o quanto longe se pode ir.*

William Arthur e T.S. Eliot

**NOTA:** Grande parte desta dissertação de mestrado resultou na elaboração de dois Relatórios originados em função do desenvolvimento do projeto de pesquisa intitulado “AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE MISTURAS DE PETRÓLEOS BRASILEIROS” executado por Antonio Carlos da Silva Ramos (Coordenador-UFMA), Marlus Pinheiro Rolemberg (Pesquisador) e Maria do Socorro Evangelista Garreto (Pesquisador) sob a coordenação geral de Evaldo López Zílio (PETROBRAS) direcionado a empresa PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. – Gerência de Tecnologia de Processamento Primário e Avaliação de Petróleos – CENPES/PETROBRAS

## RESUMO

O petróleo pode ser compreendido como uma mistura bastante polidispersa em que, seus diversos componentes formam uma dispersão e/ou solução cujo estado original pode ser alterado em função de variações de temperatura, pressão e composição, acarretando, por exemplo, a formação de depósitos orgânicos. Os Asfaltenos constituem frações pesadas de petróleos com grande capacidade para a precipitação e conseqüente deposição pelas mudanças no equilíbrio de fases da mistura. Uma melhor compreensão do comportamento dos asfaltenos é essencial para reduzir os impactos negativos causados por estas frações na produção e processamento do petróleo. Um assunto importante e também bastante discutível é a relação entre estabilidade dos asfaltenos nos petróleos e as medidas de início de precipitação dos asfaltenos, que representa a quantidade mínima de um flocculante (n-alcano de baixa massa molar) necessária para iniciar a formação dos precipitados nos petróleos. Essas medidas, em geral, são executadas em condições distintas às encontradas durante a produção, e também, verificam-se erros bastante significativos para petróleos com baixos teores de asfaltenos e que apresentam partículas em suspensão. Neste trabalho avaliaram-se os resultados obtidos a partir de diferentes técnicas para a determinação do início de precipitação dos asfaltenos, seja a microscopia ótica, viscosimetria e espectroscopia de impedância, para dez amostras de petróleos brasileiros com características diferentes. Os resultados de início de precipitação foram também relacionados com a estabilidade dos asfaltenos nos petróleos puros e em misturas de petróleos. As amostras de petróleos foram designadas P1-P10, A e B. O início de precipitação foi induzido pela adição de n-heptano no petróleo e na mistura petróleo tolueno (2:1). Os resultados revelaram uma boa concordância nos valores de início de precipitação para as três técnicas avaliadas indicando que a floculação e precipitação representam o mesmo fenômeno. A adição do tolueno provocou um deslocamento do ponto de início de precipitação dos asfaltenos reforçando a influência da aromaticidade na solubilização dos asfaltenos. Observou-se ainda que a estabilidade dos asfaltenos no petróleo depende de uma relação entre todos os parâmetros físico-químicos, entretanto os parâmetros resinas e aromáticos exercem uma maior influência sobre a estabilidade. Os resultados obtidos com as misturas dos petróleos indicaram que o início de precipitação não é um parâmetro que possa ser empregado, exclusivamente, como indicativo da estabilidade dos asfaltenos em misturas.

Palavras-chave: Asfaltenos. Início de precipitação. Parâmetros físico-químicos. Viscosimetria. Agregação.

## ABSTRACT

The crude oil can be understood as a mixture sufficiently polydisperse where its diverse components form a dispersion and/or solution whose original state can be modified in function of variations of temperature, pressure and composition causing, for example, the formation of organic deposits. The asphaltene constitutes heavy fractions of oils with great capacity for precipitation and consequent deposition. Better understanding of the asphaltenes behavior is essential to reduce the negative impacts caused by these fractions in petroleum production and processing. An important subject is the relation between the asphaltenes stability in the oils and the measurements of asphaltenes onset precipitation, which represent the minimum amount of a flocculent (n-alkane of low molar mass) necessary to initiate the formation of the precipitated ones in the oils. These measurements, in general, are executed in different conditions against the found ones during the production, and are found also significant errors for oils with low amounts of asphaltenes and with particles in suspension. Distinct interpretations in relation to the precipitation phenomenon are still verified when comparing the results between diverse techniques. In this work, the results of different techniques in the determination of the asphaltenes onset precipitation have been evaluated by optical microscopy, viscosimetry and impedance spectroscopy in ten samples of Brazilian crude oils with different characteristics. The results of precipitation onset also had been related with the asphaltenes stability in the pure oils and mixtures of oils. The oil samples had been assigned P1-P10, A and B. The precipitation onset was induced by the addition of heptane in the oil and the toluene oil (2:1) mixture. The results showed good agreement with the values of precipitation onset for the three evaluated techniques, indicating that the flocculation and precipitation represent the same phenomenon. The addition of the toluene provoked a displacement of the asphaltene onset precipitation point strengthening the influence of the aromaticity in the solubilization of the asphaltenes. It was still observed that the stability of the asphaltene in the oil depends on a relation between all the physico-chemical parameters, however parameters such as resins and aromatics exert a bigger influence on the stability. The study in oil mixtures had indicated that the precipitation onset is not a parameter that can be used exclusively as indicative of asphaltenes stability.

Keyword: Asphaltene, Onset precipitation, Physico-chemical parameters, Viscosimetry, Aggregation

## SUMÁRIO

### CAPÍTULO I

<b>1</b>	<b><u>INTRODUÇÃO.....</u></b>	<b><u>1</u></b>
1.1	OBJETIVOS.....	9
1.1.1	ETAPAS.....	9

### CAPÍTULO II

<b>2</b>	<b><u>PARTE EXPERIMENTAL .....</u></b>	<b><u>10</u></b>
2.1	MATERIAIS.....	10
2.2	MÉTODOS.....	10
2.2.1	DETERMINAÇÃO DO INÍCIO DE PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS POR MICROSCOPIA ÓTICA.....	11
2.2.2	DETERMINAÇÃO DO INÍCIO DE FLOCULAÇÃO DOS ASFALTENOS POR VISCOSIMETRIA.....	11
2.2.3	DETERMINAÇÃO DO INÍCIO DE PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA .....	12

### CAPÍTULO III

<b>3</b>	<b><u>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</u></b>	<b><u>13</u></b>
3.1	AMOSTRAS DE PETRÓLEO.....	13
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS PETRÓLEOS PUROS POR MICROSCOPIA ÓTICA.....	14
3.3	INÍCIO DE PRECIPITAÇÃO POR MICROSCOPIA ÓTICA NOS PETRÓLEOS PUROS .....	16

<b>3.4</b>	<b>RELAÇÃO ENTRE A ESTABILIDADE DOS ASFALTENOS E O INÍCIO DE PRECIPITAÇÃO BASEADA NOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS .....</b>	<b>20</b>
<b>3.5</b>	<b>INÍCIO DE PRECIPITAÇÃO POR MICROSCOPIA ÓTICA EM MISTURAS DE PETRÓLEOS .....</b>	<b>33</b>
3.5.1	INFLUÊNCIA DA PROPORÇÃO DOS PETRÓLEOS NAS MISTURAS SOBRE INÍCIO DE PRECIPITAÇÃO POR MICROSCOPIA ÓTICA.....	36
<b>3.6</b>	<b>INÍCIO DE PRECIPITAÇÃO NA MISTURA PETRÓLEO-TOLUENO POR MICROSCOPIA ÓTICA .....</b>	<b>38</b>
<b>3.7</b>	<b>INÍCIO DE PRECIPITAÇÃO NA MISTURA PETRÓLEO-TOLUENO POR VISCOSIMETRIA .....</b>	<b>40</b>
<b>3.8</b>	<b>INÍCIO DE PRECIPITAÇÃO NA MISTURA PETRÓLEO-TOLUENO POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA .....</b>	<b>53</b>
<b>3.9</b>	<b>AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DOS ASFALTENOS EM MISTURAS DE PETRÓLEOS PUROS .....</b>	<b>55</b>
3.9.1	DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE DOS ASFALTENOS EM MISTURAS BINÁRIAS.....	56
3.9.2	DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE DOS ASFALTENOS EM MISTURAS TERNÁRIAS.....	61

#### **CAPÍTULO IV**

<b>4</b>	<b><u>CONCLUSÕES.....</u></b>	<b><u>66</u></b>
----------	-------------------------------	------------------

#### **CAPÍTULO V**

	<b><u>REFERÊNCIAS .....</u></b>	<b><u>68</u></b>
--	---------------------------------	------------------

#### **CAPÍTULO VI**

	<b><u>ANEXOS.....</u></b>	<b><u>77</u></b>
--	---------------------------	------------------

	ANEXO I.....	78
--	--------------	----

	ANEXO II .....	81
--	----------------	----

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1 – Fotos dos petróleos puros (A, B, P1 a P10), obtidas na temperatura ambiente de <math>28 \pm 2^\circ\text{C}</math>.</i> .....	14
<i>Figura 2 – Fotos dos petróleos P8 e PB diluídos em 2 mL heptano/g de petróleo, obtidas à temperatura ambiente de <math>28 \pm 2^\circ\text{C}</math>.</i> .....	15
<i>Figura 3– Fotos dos asfaltenos após o início de precipitação nos petróleos P4 e P6 (3,7 e 4,3 mL de Hep /g de petróleo, respectivamente) obtidas à temperatura ambiente de <math>28 \pm 2^\circ\text{C}</math>.</i> .....	17
<i>Figura 4 – Teor de Saturados nos Petróleos em Função do Início de Precipitação</i> .....	23
<i>Figura 5– Teor de Aromático nos Petróleos em Função do Início de Precipitação</i> .....	24
<i>Figura 6– Teor de Resinas nos Petróleos em Função do Início de Precipitação</i> .....	25
<i>Figura 7 – Teor de Asfaltenos nos Petróleos em Função do Início de Precipitação</i> .....	26
<i>Figura 8 – Teor de Parafinas nos Petróleos em Função do Início de Precipitação</i> .....	27
<i>Figura 9 – Teor de Resina/Asfaltenos nos Petróleos em Função do Início de Precipitação</i> .....	28
<i>Figura 10 – Teor de Saturado/Asfaltenos nos Petróleos em Função do Início de Precipitação</i> ..	29
<i>Figura 11– Teor de Aromático/Asfaltenos nos Petróleos em Função do Início de Precipitação</i> . 29	
<i>Figura 12– Teor de Resina/Asfaltenos por Saturado/Aromático nos Petróleos em Função do Início de Precipitação</i> .....	30
<i>Figura 13– Teor de Saturados*Aromáticos/ Asfaltenos nos Petróleos em Função do Início de Precipitação</i> .....	30

<i>Figura 14– Teor de Saturado/Aromático nos Petr6leos em Funç6o do In6cio de Precipitaç6o...</i>	31
<i>Figura 15– Teor de Aromático/Saturado*Asfaltenos nos Petr6leos em Funç6o do In6cio de Precipitaç6o .....</i>	32
<i>Figura 16 – Teor de Resina*Aromático/Saturado nos Petr6leos em Funç6o do In6cio de Precipitaç6o .....</i>	33
<i>Figura 17 – Curva da viscosidade em funç6o do in6cio de in6cio de floculaç6o para o petr6leo P1 (mL heptano/g 6leo). Temperatura <math>30 \pm 1</math> °C .....</i>	41
<i>Figura 18 – Curva da viscosidade em funç6o do in6cio de floculaç6o para o petr6leo P1 (11,3 mL heptano/g 6leo). Temperatura <math>30 \pm 1</math> °C.....</i>	43
<i>Figura 19 – Curva da viscosidade em funç6o do in6cio de floculaç6o para o petr6leo P2 (4,2 mL heptano/g 6leo). Temperatura <math>30 \pm 1</math> °C.....</i>	43
<i>Figura 20 – Curva da viscosidade em funç6o do in6cio de floculaç6o para o petr6leo P3 (2,6 mL heptano/g 6leo). Temperatura <math>30 \pm 1</math> °C.....</i>	44
<i>Figura 21 – Curva da viscosidade em funç6o do in6cio de floculaç6o para o petr6leo P4 (5,3 mL heptano/g 6leo). Temperatura <math>30 \pm 1</math> °C.....</i>	44
<i>Figura 22 – Curva da viscosidade em funç6o do in6cio de floculaç6o para o petr6leo P5 (2,3 mL heptano/g 6leo). Temperatura <math>30 \pm 1</math> °C.....</i>	45
<i>Figura 23 – Curva da viscosidade em funç6o do in6cio de floculaç6o para o petr6leo P6 (5,3 mL heptano/g 6leo). Temperatura <math>30 \pm 1</math> °C.....</i>	45
<i>Figura 24 – Curva da viscosidade em funç6o do in6cio de floculaç6o para o petr6leo P7 (8,6 mL heptano/g 6leo). Temperatura <math>30 \pm 1</math> °C.....</i>	46

<i>Figura 25 – Curva da viscosidade em função do início de floculação para o petróleo P8 (11,0 mL heptano/g óleo). Temperatura <math>30 \pm 1</math> °C.....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 26 – Curva da viscosidade em função do início de floculação para o petróleo P9 (7,2 mL heptano/g óleo). Temperatura <math>30 \pm 1</math> °C.....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 27 – Curva da viscosidade em função do início de floculação para o petróleo P10 (2,4 mL heptano/g óleo). Temperatura <math>30 \pm 1</math> °C.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 28 – Condutância (nS) em função da diluição (mL de heptano/ massa de óleo-tolueno 2:1) para o petróleo P7. Temperatura <math>25 \pm 1</math> °C.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 29 – Condutância (nS) em função da diluição (mL de heptano/ massa de óleo-tolueno 2:1) para o petróleo P8. Temperatura <math>25 \pm 1</math> °C.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 30 - Estabilidade da Mistura P10 + P7 em Diferentes Proporções .....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 31 - Estabilidade da Mistura P7 + P6 em Diferentes Proporções .....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 32 - Estabilidade da Mistura P10 + P6 em Diferentes Proporções. ....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 33 - Estabilidade da Mistura P10 + P4 em Diferentes Proporções .....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 34 - Estabilidade da Mistura P7 + P4 em Diferentes Proporções .....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 35 - Estabilidade da Mistura P6 + P4 em Diferentes Proporções .....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 36 - Estabilidade da Mistura (P7) + (P4) + (P6) em Diferentes Proporções .....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 37 - Estabilidade da Mistura (P7) + (P6) + (P10) em Diferentes Proporções .....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 38 – Estabilidade da Mistura (P7) + (P4) + (P10) em Diferentes Proporções .....</i>	<i>63</i>

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 – Propriedades dos petróleos puros. D - densidade, S - saturados, Ar – aromáticos, R – resinas, A - asfaltenos e Pf - parafinas. Os percentuais são dados em termos de massa (m/m)..</i>	<i>13</i>
<i>Tabela 2 - Início de precipitação (IP) dos asfaltenos nos petróleo P1 - P10, A e B puros na temperatura de <math>28 \pm 2</math> °C.</i>	<i>18</i>
<i>Tabela 3 – Propriedades dos petróleos no início de precipitação. D - densidade, S - saturados, Ar – aromáticos, R – resinas, A - asfaltenos e Pf - parafinas. Os percentuais são dados em termos de massa (m/m).</i>	<i>21</i>
<i>Tabela 4 – Valores percentuais da relação entre os Parâmetros Físico-Químicos no início de precipitação (IP), calculados a partir dos parâmetros dos petróleos puros analisados.</i>	<i>22</i>
<i>Tabela 5 – Início de precipitação dos asfaltenos em petróleos puros (<math>IP_P</math>) e em mistura (<math>IP_M</math>) dos petróleos P1 com P2 a P9 e P2 com P1 a P9 na proporção de 1:1, obtidos à temperatura de <math>28 \pm 2</math> °C.</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 6 - Início de precipitação dos asfaltenos nas misturas de petróleo (<math>IP_M</math>) na temperatura de <math>28 \pm 2</math> °C.</i>	<i>37</i>
<i>Tabela 7 – Início de precipitação (IP) dos asfaltenos na presença de tolueno induzido pela adição de n-heptano nos petróleos P1 a P10 obtidos na temperatura de <math>28 \pm 2</math> °C</i>	<i>39</i>
<i>Tabela 8 – Início de precipitação (IP) dos asfaltenos nos petróleo P1 a P10 determinados pelas técnicas microscopia óptica e viscosimetria.</i>	<i>49</i>

---

## 1 INTRODUÇÃO

Asfaltenos e resinas são frações pesadas do petróleo, representando uma classe de macromoléculas de alta polidispersidade (SHEU *et al.*, 1992) que apresentam um grande potencial para a formação de depósitos (MISRA *et al.*, 1995; KING, 1996) e têm 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 IP143/84 de 1989, define asfaltenos como um sólido amorfo, de coloração variando entre o marrom escuro e o preto, que é precipitado pela adição de um excesso de n-heptano e é solúvel em tolueno ou benzeno a quente.

Diversos trabalhos dirigidos à elucidação da estrutura molecular dos asfaltenos têm resultado em macromoléculas formadas predominantemente de anéis aromáticos policondensados e cadeias alifáticas laterais (CALEMA *et al.* 1998, GONZALEZ, MIDDEA, 1991). Verifica-se também, na estrutura dos asfaltenos, a ocorrência de alguns metais, como vanádio e níquel (CALEMMA *et al.* 1995) e grupos funcionais de caráter ácido e básico.

Resinas são moléculas de comportamento semelhante aos asfaltenos, porém alguns autores as têm atribuído uma menor massa molar e menor aromaticidade (ALI e ALQAM, 2000). Consiste de um material claro ou escuro que pode ser segregado pelo fracionamento de óleos desasfaltenizados pela adição de n-propano. Muitos autores

---

preferem a denominação moléculas asfálticas para designar tanto asfaltenos como resinas (LOH *et al.*, 1999).

Durante as operações de produção e devido a mudanças de temperatura, pressão e composição, os asfaltenos podem vir a formar depósitos, seja pela sua precipitação ou pela adsorção sobre superfícies (PERAMANUS *et al.*, 2001; HAMMAMI *et al.*, 2000). 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, HANSON 1993, PARK, MANSOORI, 1988; LEONTARITIS, 1996; ESCOBEDO, MANSOORI, 1995a), causando ainda um enorme aumento nos custos de extração e processamento do óleo, além de poder levar a perda completa do poço petrolífero. Outros aspectos negativos relacionados aos asfaltenos ocorrem devidos sua afinidade física ou química pelas diversas superfícies em que os petróleos escoam; na alteração da molhabilidade característica de uma determinada superfície e na formação de emulsões, espumas e borras. Todos os fenômenos estão relacionados com a presença de frações pesadas no petróleo, principalmente asfaltenos e resinas (WIEHE, LIANG, 1996)

A reversão da molhabilidade (KIM *et al.*, 1990) é o fenômeno ocasionado pela mudança da molhabilidade da rocha-reservatório da água para o óleo ou do óleo para água e ocorre devido à adsorção dos asfaltenos sobre a rocha. Quando a rocha-reservatório é molhada pela água e ocorre a deposição dos asfaltenos, estes podem difundir-se através da água e serem adsorvidos pela rocha, modificando suas

características e tornando-a molhável pelo óleo. A maior difusão do óleo dentro da rocha pode causar redução na permeabilidade afetando negativamente a recuperação do petróleo (ACEVEDO *et al.*, 1995; ALI, ISLAM, 1998; BUCKLEY *et al.*, 1998; BUCKLEY, LIU, 1997; BUCKLEY *et al.*, 1996; MINSSIEUX *et al.*, 1998;).

Assim como as outras moléculas do petróleo os asfaltenos variam de parâmetro de solubilidade, polaridade, aromaticidade e massa molar (CALEMA *et al.*, 1995), em função da natureza do petróleo. Ainda não se atingiu um conhecimento necessário com relação à descrição do comportamento dos asfaltenos para petróleos de diferentes origens. Morfologicamente alguns autores sustentam que os asfaltenos encontram-se no petróleo como colóides de tamanho submicroscópicos (LI *et al.*, 1996; SZYMULA, *et al.*, 2000) e que podem formar flocos de aparência fractal com adição de heptano (SIROTA, 2005), por exemplo. Outros autores preferem relatar que os asfaltenos encontram-se totalmente solúveis (HOLDER *et al.*, 1996), enquanto que alguns modelos dirigidos à precipitação dos asfaltenos consideram um equilíbrio entre moléculas, micelas e colóides de asfaltenos nos petróleos (BRANDT *et al.*, 1995). Por exemplo, Mousavi-Dehghania *et al.* (2004), relataram que as partículas de asfaltenos estão tanto dissolvidas no petróleo como em forma de colóide e micelas dependendo da polaridade do meio e da presença de outros compostos no óleo.

Gonçalves *et al.*, (2004), apontaram a dependência da precipitação dos asfaltenos em função da sua concentração em tolueno, no entanto, em petróleos, a quantidade de asfaltenos não é um parâmetro que pode ser associado com a sua estabilidade.

---

De fato, o equilíbrio de fases dos asfaltenos no óleo cru revela-se bastante complexo e tem sido estudado nos últimos 50 anos, devido, sobretudo, às implicações negativas nas operações de produção e processamento do petróleo.

A natureza agregativa dos asfaltenos tem, recentemente, sido relacionada com propriedades interfaciais e coloidais (RAVEY *et al.*, 1988; STORM *et al.*, 1994), principalmente nos estudos com solventes modelos (GONCALVES *et al.*, 2004; KHRISTOV *et al.*, 2000; MOHAMED, RAMOS 1999; SPIECKER *et al.*, 2003).

Nos estudos efetuados em petróleos um parâmetro importante é o início de precipitação dos asfaltenos, e pode ser entendido como a quantidade mínima de um floculante, em geral, alcanos de baixa massa molar, necessária para formação dos precipitados. É bastante conhecido da literatura que a quantidade de asfaltenos precipitada diminui com o aumento da cadeia do hidrocarboneto (HOLDER *et al* 1996; HONG, WATKINSON, 2004, VARQUEZ, MANSOORI, 2000), porém o tamanho médio das moléculas aumenta. Esse comportamento reflete características distintas para diferentes asfaltenos oriundos de um mesmo petróleo (MOHAMED *et al.* 1999).

A importância da determinação do início de precipitação deve-se ao fato de que muitos dos modelos empregados para estimativa da precipitação dos asfaltenos baseiam-se nos dados de precipitação. Victorov e Firoozabadi (1996), ressaltaram a importância de uma boa aquisição experimental de dados relacionados a estes sistemas, sobretudo, baseados no fato de que, em geral, os dados experimentais são bastante imprecisos devido à complexidade natural desses sistemas. Alguns parâmetros de entrada nos modelos, como por exemplo, a massa molar, variam

---

bastante em função da técnica experimental empregada, da natureza do solvente e da temperatura.

Na tentativa de desenvolver modelos físicos e matemáticos para uma possível predição da precipitação dos asfaltenos, algumas técnicas vêm sendo aplicadas para determinação de agregação e início de precipitação dos asfaltenos, tanto em óleos, como em solventes modelos, tais como, a espectroscopia de fóton correlação (PSC) adaptada para investigação de líquidos opacos (ANISIMOV *et al.*, 1995; YUDIN *et al.*, 1998), espectroscopia de absorbância e fluorescência (GROENZIN, MULLINS, 2000, GONÇALVES *et al.*, 2004), relaxometria NMR (PRUNELET, 2004; IGOR *et al.*, 2003), espalhamento de nêutrons em baixo ângulo, espalhamento de raios-X em baixo ângulo (SIROTA, 2005; FENISTEIN, BARRÉ, 2001, STORM *et al.*, 1993, STORM *et al.*, 1994, DWIGGINS, 1966), óptica não-linear (PERAMANUS *et al.*, 2001), medidas de tensão superficial, osmometria de pressão de vapor (VPO) (SPIECKER *et al.*, 2003), microscopia ótica (RAMOS, 2001; MOHAMED *et al.*, 1999a e b) e viscosimetria (WERNER *et al.*, 1998; IGOR *et al.*, 2003; SIROTA, 2005, FENISTEIN *et al.*, 1998, STORM *et al.*, 1994).

No caso da viscosimetria trata-se de uma nova aplicação para determinação do início de precipitação de asfaltenos desenvolvida por ESCOBEDO e MANSOORI, (1995b), em que o fenômeno de precipitação é detectado pela observação experimental da mudança do comportamento da curva de viscosidade da solução que contém os asfaltenos (ESCOBEDO, MANSOORI, 1995b).

Verifica-se, porém que grande parte dos estudos recentes efetuados sobre agregação dos asfaltenos é dirigida para sistemas modelo (YUDIN *et al.*, 2005;

---

GONCALVES *et al.*, 2004; CASTILLO *et al.*, 2001; FENISTEIN *et al.*, 1998), por exemplo, em soluções de asfaltenos em tolueno. No entanto, ainda não se estabeleceu uma correlação precisa destes resultados de sistemas modelo com a estabilidade dos asfaltenos nos petróleos.

Em geral, até mesmo os experimentos com óleos, têm sido realizados em condições diferentes às condições reais do petróleo podendo causar mudanças no comportamento dos asfaltenos. Embora a estabilidade do petróleo, com relação à deposição dos asfaltenos, seja determinada pelas propriedades de solubilidade do próprio petróleo, e não pela propriedade específica dos asfaltenos (SOUSA *et al.*, 2004), é necessário estudar o comportamento dos asfaltenos dentro do petróleo para obtenção de dados mais precisos com relação à agregação das frações asfálticas do petróleo. Algumas das restrições ao estudo dos asfaltenos no petróleo estão associadas à presença de uma enorme quantidade de partículas em suspensão no petróleo, a petróleos pesados e também a petróleos com baixo teor de asfaltenos. E ainda, a opacidade do próprio petróleo dificulta a visualização do precipitado na avaliação por métodos visuais que, particularmente, dependendo do método adotado podem-se ter erros bastante significativos.

Os modelos desenvolvidos descrevem a precipitação dos asfaltenos basicamente em duas classes: na primeira estão os modelos que envolvem as propriedades asfálticas e na segunda estão os modelos baseados numa escala de aproximação (HU *et al.*, 2000). Alguns modelos com enfoques termodinâmicos, termodinâmico-coloidal e agregação fractal (desenvolvidos em função da temperatura, pressão e composição) permanecem restritos aos petróleos avaliados devido à

complexidade natural dos asfaltenos que varia de acordo com as características de cada petróleo (SPEIGHT, 1994). Muitos destes modelos são baseados no parâmetro de solubilidade de Hildebrand (ANDERSEN e BIRDI, 1991). Entretanto, o parâmetro de solubilidade dos asfaltenos é de difícil determinação experimental e, em geral, são avaliados baseando-se em parâmetros estruturais de sua molécula (ROGEL, 1997). Portanto, é necessária uma melhor descrição do fenômeno de precipitação, seu verdadeiro estado de agregação e mecanismo de floculação para o desenvolvimento de modelos mais confiáveis e capazes de prever a formação de precipitados.

A ausência de uma melhor descrição do equilíbrio de fases dos asfaltenos, que varia de acordo com a origem do petróleo, dificulta o levantamento das propriedades físico-químicas dos asfaltenos nos petróleos. Essas propriedades são parâmetros de entrada dos modelos utilizados (LEONTARITIS, 1989; MOREIRA, 1993; VICTOROV, FIROOZABADI, 1996). O enfoque termodinâmico, por exemplo, baseia-se na reversibilidade do fenômeno de precipitação dos asfaltenos empregando a teoria de Florry-Huggins, desenvolvida originalmente para modelar polímeros dispersos em uma fase aquosa. O início de precipitação ocorre em função de variações nas propriedades volumétricas e quando o potencial químico dos asfaltenos no agregado é menor que o potencial químico dos asfaltenos em solução (MOREIRA, 1993). De fato, ainda não se obteve um conhecimento desejável sobre a natureza dos asfaltenos: se representa uma classe solúvel, se coexistem com outras macromoléculas dos petróleos formando um colóide estável, se interagem com outras macromoléculas do petróleo ou se associam mutuamente para formar partículas ou se ocorrem naturalmente em vários estados de agregação (ANDERSEN, SPEIGHT, 1993; SPEIGHT, 1994). Segundo o modelo de

---

PFEIFFER e SAUL (1940) todas as moléculas constituintes do petróleo foram agrupadas em apenas quatro classes que são os saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos em que as moléculas maiores e mais aromáticas são os asfaltenos que são dispersos no óleo pelas resinas (WIEHE, KENNEDY, 2000).

Recentemente, a PETROBRAS S.A. descobriu novos poços de petróleo causando um aumento significativo na produção nacional de petróleos e uma maior demanda de processamento. Com o aumento na demanda torna-se necessária a mistura dos petróleos o que pode provocar um desequilíbrio na estabilidade de suas frações, dentre estas os asfaltenos. A estabilidade de asfaltenos em misturas de petróleos pode ser entendida como a capacidade que a mistura possui para manter os asfaltenos na fase óleo, solúveis ou dispersos, ou seja, são ditas misturas instáveis as misturas de petróleos que separadamente são estáveis mas, formam precipitados ao serem misturados.

A mudança de composição de um determinado petróleo, pela adição de outro de natureza distinta, pode conduzir a formação de sólidos pela precipitação dos asfaltenos o que torna relevante a questão da previsão de estabilidade de asfaltenos nos petróleos brasileiros. Para isso, um melhor conhecimento do comportamento das misturas de petróleos é de grande importância, científica e tecnológica, para desenvolvimento e avaliação de modelos relacionados à estabilidade dos asfaltenos em petróleos. A confiabilidade dos modelos é de fundamental importância na tomada de decisões durante as operações de produção e transporte.

Baseado no exposto, nesse trabalho, avaliaram-se algumas técnicas voltadas para a determinação do início de precipitação dos asfaltenos, considerando diferentes

---

petróleos brasileiros, incluindo, óleos com baixo teor de asfaltenos e óleos com grande quantidade de partículas em suspensão. Serão discutidos também os procedimentos experimentais para elaboração de estratégias que permitam uma avaliação experimental criteriosa com base científica sobre os fenômenos de floculação e precipitação dos asfaltenos, e os resultados do início de precipitação dos asfaltenos foram ainda relacionados com potenciais índices de estabilidade dos asfaltenos.

## 1.1 OBJETIVOS

Avaliar a ocorrência de processos agregativos relacionados à presença de asfaltenos em petróleos brasileiros, seja na misturas de petróleos e/ou na mistura entre petróleo e solventes e estabelecer relações do início de precipitação com a estabilidade dos asfaltenos nos petróleos.

### 1.1.1 Etapas

- (i) Determinar o início de precipitação dos asfaltenos empregando medidas de viscosidade cinemática, microscopia ótica e espectrometria de impedância;
- (ii) Correlacionar o início de precipitação dos petróleos com potenciais índices de estabilidade dos asfaltenos;
- (iii) Avaliar a estabilidade dos asfaltenos nos petróleos e nas misturas petróleo-petróleo e petróleo-tolueno.

## **2 PARTE EXPERIMENTAL**

### **2.1 Materiais**

Foram avaliadas dez amostras de petróleos oriundas de diferentes campos brasileiros, que neste trabalho foram designados de P1, P2...P10 cujas características encontram-se na Tabela 1. Estas amostras representam importantes campos brasileiros em produção ou ainda por iniciar a produção. Foram utilizados os petróleos A e B como referência no caso de petróleos com baixo e alto teor de partículas em suspensão respectivamente.

Para a realização das análises foram utilizados os reagentes: tolueno (Carlo Erba, 99,5%) como solvente e n-heptano (QM, 99,5%) como floculante.

### **2.2 Métodos**

Para a determinação experimental do início de precipitação foram empregadas três técnicas experimentais. A primeira é bastante usual na literatura e baseia-se na observação visual do início de precipitação através de análise das amostras em microscópio ótico. Na segunda técnica utilizada o início de floculação pode ser determinado através do monitoramento da viscosidade cinemática das amostras que sofre uma variação significativa no ponto de início de floculação. E ainda a espectroscopia de impedância, baseada em propriedades dielétricas, foi empregada como uma terceira técnica para esclarecimento de possíveis dúvidas relacionadas à determinação do início de precipitação.

### 2.2.1 Determinação do Início de Precipitação dos Asfaltenos por Microscopia Ótica

O início de precipitação dos asfaltenos foi determinado com uso do Microscópio Olympus BX51/BX52 e o software Image-Pro Plus através de sucessivas adições de floculante (n-heptano) usando pipeta volumétrica com precisão de 0,1mL floculante/g de petróleo ao sistema contendo aproximadamente 5g de petróleo que é mantido em agitação por no mínimo 3 minutos e constante inspeção ao microscópico ótico até a observação de sólidos precipitados com aspecto fractal. Os experimentos foram executados na temperatura ambiente  $28 \pm ^\circ\text{C}$  e na pressão de 1 atm.

### 2.2.2 Determinação do Início de Floculação dos Asfaltenos por Viscosimetria

O início de precipitação dos asfaltenos foi determinado através de análise da viscosidade cinemática em várias amostras com diferentes razões entre a solução de petróleo e o heptano. O ponto de floculação dos asfaltenos é determinado graficamente através da mudança no comportamento da curva de viscosidade cinemática em função da concentração de heptano na solução. De acordo com a equação de Stokes-Einstein (EINSTEN, 1956), a viscosidade do meio tende a aumentar caso o volume total (ou concentração) dos sólidos em suspensão também aumente. Para as amostras de petróleo analisadas, espera-se que a constante adição de n-heptano promova uma diminuição da viscosidade do meio, gerando uma curva característica, com uma tendência bem definida. A floculação dos asfaltenos provoca um aumento na viscosidade do petróleo se comparada com a viscosidade do mesmo sistema na ausência dos sólidos em suspensão. Esse comportamento reflete em uma variação na

tendência da curva de viscosidade, que pode ser brusca ou bastante suave, dependendo da concentração dos sólidos em suspensão.

As medidas de viscosidades foram feitas em viscosímetros capilares, do tipo Cannon-Fenske, mantidas em temperatura controlada por meio do banho termostaticado.

Para as análises preparou-se uma determinada quantidade de solução petróleo/tolueno na proporção 2:1 que foi separada em vários erlenmeyers, dos quais, em constante e suave agitação, adicionou-se um volume conhecido de heptano. Após 3 minutos de agitação, colocou-se a amostra no viscosímetro capilar/banho termostático próprio, aguardou-se 5 minutos para equilibrar a temperatura da amostra e, em seguida, realizou-se a medida da viscosidade cinemática;

### *2.2.3 Determinação do Início de Precipitação dos Asfaltenos por Espectroscopia de Impedância*

Neste trabalho, as medidas de impedância elétrica foram executadas em um impedancímetro Solartron SI 1260 acoplado a uma interface dielétrica 1296 da mesma marca, para aumentar a sensibilidade, à temperatura de  $25 \pm 1$  °C.

Preparou-se uma solução padrão petróleo/tolueno na proporção 2:1, que foi separada em vários erlenmeyers. Em cada erlenmeyer, sob constante e suave agitação, adicionou-se um volume conhecido de heptano. Após 3 minutos de agitação colocou-se alíquota da amostra na célula própria e, em seguida, realizou-se a medida de condutividade elétrica.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Amostras de Petróleo

Tabela 1 – Propriedades dos petróleos puros. D - densidade, S - saturados, Ar – aromáticos, R – resinas, A - asfaltenos e Pf - parafinas. Os percentuais são dados em termos de massa (m/m)

PET	D (°API)	S (%m/m)	Ar (%m/m)	R (%m/m)	A (%m/m)	Pf (%m/m)
P1	18,6	48,2	35,2	16,0	0,6	3,92
P2	16,8	44,8	31,3	21,6	2,3	3,16
P3	25,3	55,3	26,4	16,5	1,80	2,23
P4	13,2	35,7	24,6	32,4	7,30	1,60
P5	19,6	41,3	32,9	22,9	2,90	1,50
P6	24,8	57,2	26,9	12,86	3,14	4,16
P7	48,5	84,3	11	4,7	< 0,50	3,10
P8	24,8	57,8	21,6	20,2	0,40	11,50
P9	30,3	67,7	18,1	12,8	1,44	14,00
P10	48,5	58,5	29,2	10,6	1,70	2,91

\* Obs. As análises foram cedidas pelo CENPES/PETROBRAS.

Na Tabela 1 verificam-se petróleos com alta densidade (P4 com 13,2°API) e baixa densidade (P7 e P10 com 48,5 °API), e extremos de teor asfaltenos (7,30 para o P4 e 0,4 para o P8). Essa diversidade nas propriedades é importante nestes estudos para que se tenha uma boa representatividade dos resultados avaliados neste trabalho.

### 3.2 Caracterização dos Petróleos puros por Microscopia Óptica

Através de investigações em microscópio ótico, foram feitas observações nos petróleos para avaliar a presença de partículas em suspensão e/ou ocorrência de outras fases (como emulsões ou espumas, por exemplo). Na Figura 1 verificam-se imagens digitalizadas obtidas no aumento 200 vezes o campo normal observado para os petróleos P1 a P10, A e B.

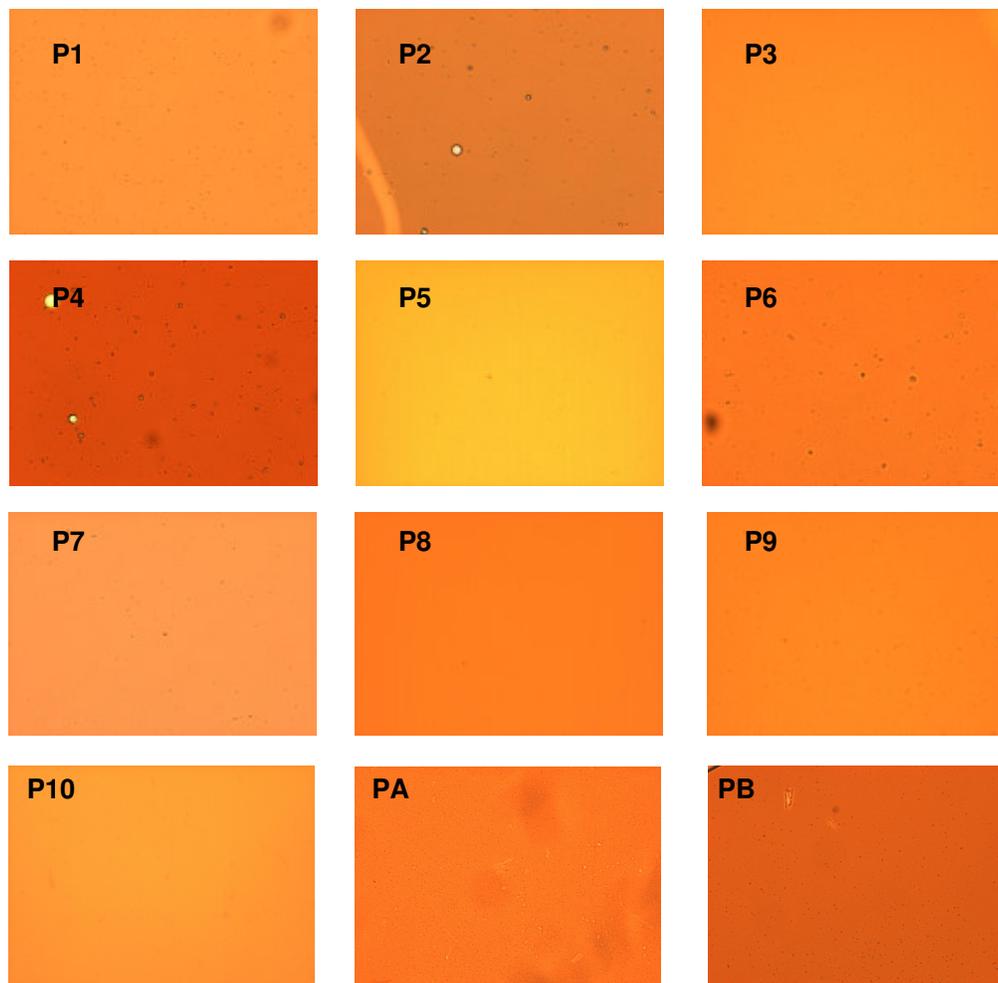
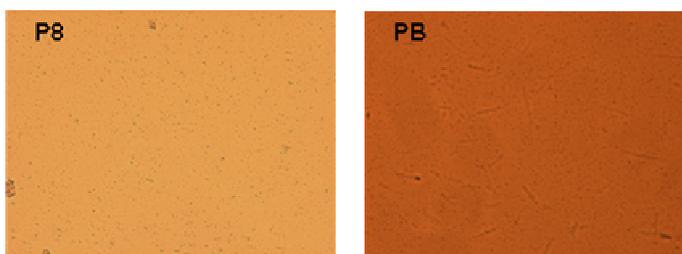


Figura 1 – Fotos dos petróleos puros (A, B, P1 a P10), obtidas na temperatura ambiente de  $28 \pm 2^\circ\text{C}$ .

As amostras foram avaliadas à temperatura ambiente de  $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ., após uma leve agitação dos frascos, contendo os petróleos, suficiente para uma boa homogeneização dos mesmos e para a não ocorrência de espumas.

Foi observada a presença de partículas em suspensão em todos os petróleos (P1, P2...P10), porém não foi observado o aspecto fractal, que é característico das partículas de asfaltenos. A natureza das partículas observadas é distinta. Nos petróleos P8 e PB, por exemplo, verificam-se uma grande quantidade de parafinas (dados do CENPES) como mostra a Figura 2 e nos demais foi observada a ocorrência de pequenas partículas cuja natureza não foi identificada. Alguns autores sugerem que sólidos em suspensão podem atuar como agentes nucleantes favorecendo cineticamente a precipitação dos asfaltenos (ANISIMOV *et al* 1995). Não é objeto de este estudo avaliar a influência de partículas de outras naturezas na precipitação dos asfaltenos, mas essa constatação pode ser importante na interpretação dos resultados ao longo do trabalho. Observou-se ainda a ocorrência de emulsões nos petróleos P1, P2, P4, P6 e P8.



**Figura 2 – Fotos dos petróleos P8 e PB diluídos em 2 mL heptano/g de petróleo, obtidas à temperatura ambiente de  $28 \pm 2^\circ\text{C}$ .**

De forma geral, pode-se concluir que não existem partículas asfálticas precipitadas nos petróleos avaliados e, portanto, é pertinente prosseguir com os

experimentos para determinação do início de precipitação dos asfaltenos para estes petróleos

### 3.3 Início de Precipitação por Microscopia Ótica nos Petróleos Puros

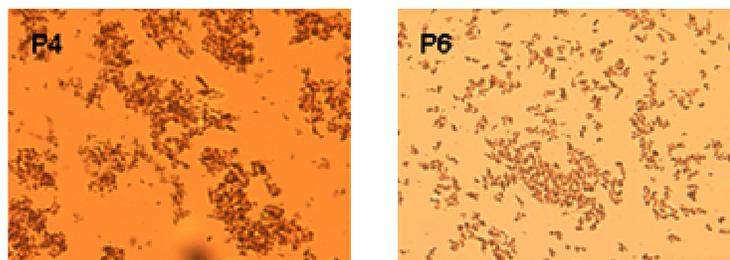
Nessa seção iniciam-se os estudos para determinação do início de precipitação nos petróleos puros. A técnica de microscopia ótica foi usada por ser largamente aplicada para esta finalidade (ANGLE *et al.*, 2006; RAMOS, 2001).

A determinação do início de precipitação dos asfaltenos foi executada inicialmente conforme descrito na seção 2.2.1. Este procedimento, entretanto, não proporcionou resultados satisfatórios, para nenhum dos petróleos testados principalmente, considerando aqueles com uma maior quantidade de partículas em suspensão, o que dificultou a visualização do início de precipitação. Por exemplo, em três experimentos independentes para a determinação do início de precipitação do petróleo P8 os resultados obtidos foram: 7,7; 10,1 e 10,2 mL de heptano/ g de óleo, com um erro médio de 1,07 mL de heptano/ g de óleo. Um novo procedimento foi executado de forma a obter resultados mais precisos e consistiu, primeiramente, em identificar a faixa de precipitação dos asfaltenos e, posteriormente, efetuar diluições menores para uma maior precisão do ponto de precipitação. Utilizou-se para tanto uma maior quantidade de petróleo com a finalidade de obter uma relação mL de heptano/ g de óleo mais estreita e o cuidado de efetuar as análises do mesmo sistema em ocasiões distintas.

Um outro cuidado foi de utilizar dois petróleos como referência, os petróleos A e B. O petróleo A apresenta o início de precipitação bem determinado através de

microscopia óptica ( $3,1 \pm 0,1$  mL de n-heptano/g de óleo) e o petróleo B, com uma grande quantidade de parafinas em suspensão, e apesar de ser um petróleo de difícil identificação teve seu início de precipitação observado em  $3,3 \pm 0,5$  mL de n-heptano/g de óleo. A metodologia utilizada para avaliar a precipitação desses petróleos foi semelhante à determinação do início de precipitação dos demais petróleos.

As medidas foram feitas em triplicatas e à temperatura ambiente de  $28 \pm 2^\circ\text{C}$ . Os resultados são mostrados na Tabela 2. A identificação dos asfaltenos foi realizada pelo seu aspecto fractal, conforme mostrado na Figura 3, para os petróleos P4 e P6, e ausência do fenômeno de birrefringência quando submetido a uma lente polarizadora.



**Figura 3– Fotos dos asfaltenos após o início de precipitação nos petróleos P4 e P6 (3,7 e 4,3 mL de Hep /g de petróleo, respectivamente) obtidas à temperatura ambiente de  $28 \pm 2^\circ\text{C}$ .**

Uma análise sobre todos os resultados obtidos para os petróleos P1 a P10 mostra que o ponto de início de precipitação foi determinado com um desvio padrão (S) de  $\pm 0,3$  mL de heptano / grama de óleo para todos os petróleos.

O início de precipitação dos asfaltenos, neste caso, representa a menor quantidade de n-heptano necessária para visualização destas partículas. As imagens dos inícios de precipitação foram obtidas com aumento de 200 vezes e encontram-se no anexo I.

O maior valor de IP foi encontrado para o petróleo P1 (7,0 mL/g óleo) e o menor foi observado no petróleo P10 (1,2 mL/g óleo). Para o petróleo P7 não foi possível observar a precipitação de partículas asfálticas. Poder-se-ia especular que o fato do petróleo P7 apresentar um baixo teor de asfaltenos (< 0,5%) seria o motivo da não observação de precipitados asfálticos no mesmo. Esta linha de raciocínio, entretanto, não se confirma, pois em outros dois petróleos (P1 e P8), que também apresentam baixos teores de asfaltenos (0,6 e 0,4 respectivamente), foi possível determinar o início de precipitação destas partículas.

**Tabela 2 - Início de precipitação (IP) dos asfaltenos nos petróleos P1 - P10, A e B puros na temperatura de  $28 \pm 2^\circ\text{C}$ .**

<b>Petróleo</b>	<b>IP (mL/g)</b> <b>S = <math>\pm 0,3</math></b>
P1	7,0
P2	4,0
P3	2,8
P4	3,2
P5	3,2
P6	2,8
P7	-
P8	6,6
P9	4,6
P10	1,2
A	3,1
B	3,3

Para os petróleos com baixo teor de asfaltenos, exceção do petróleo P7, o início de precipitação foi alto, conforme verificado nos petróleos P8 e P1 (Tabela 3). Poderia, em princípio, tentar estabelecer uma correlação entre início de precipitação induzido pela adição de n-heptano e teor de asfaltenos, porém, verificou-se que essa tendência inicial não determina um comportamento geral, uma vez que, na literatura, são encontrados petróleos com baixo teor de asfaltenos e baixo início de precipitação.

Embora o início de precipitação induzido pela adição de n-heptano seja um parâmetro considerado por alguns pesquisadores como indicativo da estabilidade dos asfaltenos nos petróleos, esta hipótese ainda não se encontra bem estabelecida. Seria esperado, por exemplo, que o petróleo P1 fosse mais estável, com relação à precipitação dos asfaltenos, que outros petróleos (P2 a P10), uma vez que é necessária uma maior quantidade de n-heptano para iniciar a precipitação dos asfaltenos. Para avaliar essa questão pode-se tomar como exemplo, o resultado obtido para a mistura dos petróleos PA e PB (início de precipitação do petróleo A igual a 3,1 mL/g e do petróleo B igual a 3,3 mL/g). Misturas em diferentes proporções dos petróleos A e B resultaram em um início de precipitação menor que o valor de 3,1 mL/g, o que sugere que a estabilidade dos asfaltenos não pode ser avaliada unicamente como função dos inícios de precipitação dos petróleos puros.

Deve-se ressaltar ainda que a precipitação dos asfaltenos em condições de campo são bastante distintas das avaliadas em um procedimento experimental em laboratório, pelo efeito da mudança de composição pela adição de n-heptano. Eventualmente, encontram-se na literatura relações empíricas que refletem a

estabilidade dos asfaltenos através de parâmetros físicos-químicos, o que será melhor explorado na seção a seguir.

### **3.4 Relação entre a Estabilidade dos Asfaltenos e o Início de Precipitação Baseada nos Parâmetros Físico-Químicos**

Alguns parâmetros relacionados com a composição do petróleo são utilizados na tentativa de explicar o comportamento dos sistemas contendo asfaltenos. Por exemplo, nos estudos da estabilidade de emulsões, frequentemente, o parâmetro R/A (resinas/asfaltenos) é empregado como indicativo da tendência à formação de emulsões entre uma fase aquosa e o petróleo (SCHORLING, 1999; ZAKI *et al.* 2000). Verifica-se na literatura que alguns índices envolvendo os parâmetros: Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos são frequentemente relacionados com a estabilidade dos asfaltenos nos fluidos de petróleo (KOK *et al.* 2000). Dessa forma, foi feito um estudo sistemático considerando o ponto de início de precipitação dos asfaltenos objetivando avaliar a tendência dos asfaltenos precipitarem em função dos diversos parâmetros.

Na Tabela 3 encontram-se os parâmetros dos petróleos P1-P10 cujos valores foram calculados a partir dos resultados contidos na Tabela 1, considerando o teor de saturados (n-heptano) acrescentado a cada petróleo no ponto de início de precipitação dos asfaltenos. A relação entre esses parâmetros (Tabela 3) é apresentada na Tabela 4.

Para uma possível comparação entre os resultados desse estudo com a análise dos parâmetros nos petróleos puros a tabela e os gráficos com os parâmetros dos petróleos puros estão apresentados no anexo II.

**Tabela 3 – Propriedades dos petróleos no início de precipitação. D - densidade, S - saturados, Ar – aromáticos, R – resinas, A - asfaltenos e Pf - parafinas. Os percentuais são dados em termos de massa (m/m)**

PET	D (°API)*	S (%m/m)	Ar (%m/m)	R (%m/m)	A (%m/m)	Pf (%m/m)
P1	18,6	91,04	6,09	2,78	0,10	0,68
P2	16,8	85,21	8,39	5,79	0,62	0,85
P3	25,3	84,65	9,06	5,66	0,62	0,76
P4	13,2	79,81	7,72	10,17	2,29	0,50
P5	19,6	81,57	10,33	7,19	0,91	0,47
P6	24,8	85,30	9,24	4,41	1,08	1,43
P7	48,5	84,3	11,00	4,7	0,5	3,1
P8	24,8	92,34	3,92	3,67	0,07	2,09
P9	30,3	92,20	4,37	3,09	0,35	3,38
P10	48,5	77,19	16,05	5,82	0,93	1,60

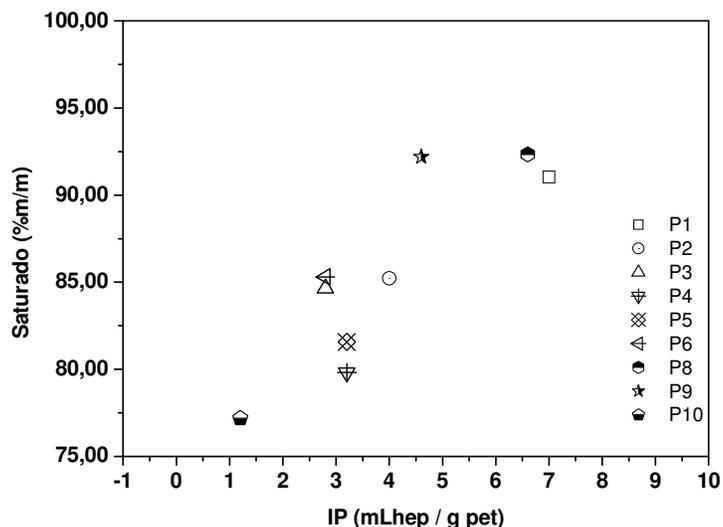
\*Os valores da densidade são referentes ao óleo original

Os parâmetros considerados para este estudo foram de teores de asfaltenos (A), resinas (R), saturados (S), aromáticos (Ar), parafinas (Pf), resinas/asfaltenos(R/A),

saturados/aromáticos (S/Ar), saturados/asfaltenos (S/A), aromáticos/asfaltenos (Ar/A), aromáticos/saturados\*asfaltenos (Ar/S\*A), resinas/asfaltenos por saturados/aromáticos [(R/A)/(S/Ar)], resinas\*aromáticos/saturados (RAr/S) e saturados\*aromáticos/asfaltenos (S\*Ar/A). As razões entre as diversas frações, juntamente com os valores de início de precipitação, para cada petróleo são apresentadas na Tabela 4. As correlações entre os diversos parâmetros podem ser melhor visualizadas nas Figuras a seguir (4 a 16).

**Tabela 4 – Valores percentuais da relação entre os Parâmetros Físico-Químicos no início de precipitação (IP), calculados a partir dos parâmetros dos petróleos puros analisados.**

PET	R/A (%m/m)	S/Ar (%m/m)	S/A (%m/m)	Ar/A (%m/m)	Ar/S*A (%m/m)	(R/A)/(S/Ar) (%m/m)	RAr/S (%m/m)	S*Ar/A (%m/m)	IP (mL/g)
P1	26,67	14,95	877,17	58,67	0,007	1,78	0,19	2827,73	7,0
P2	9,39	10,16	138,26	13,61	0,061	0,92	0,57	609,67	4,0
P3	9,17	9,34	136,97	14,67	0,066	0,98	0,61	811,07	2,8
P4	4,44	10,34	34,83	3,37	0,222	0,43	0,98	120,30	3,2
P5	7,90	7,90	89,61	11,34	0,115	1,00	0,91	468,54	3,2
P6	4,10	9,24	79,12	8,57	0,117	0,44	0,48	490,03	2,8
P7	9,40	7,66	168,60	22,00	0,065	1,23	0,61	1854,60	-
P8	50,50	23,55	1271,45	54,00	0,003	2,14	0,16	3121,20	6,6
P9	8,89	21,10	265,19	12,57	0,016	0,42	0,15	850,95	4,6
P10	6,24	4,81	82,62	17,18	0,194	1,30	1,21	1004,82	1,2



**Figura 4 – Teor de Saturados nos Petróleos em Função do Início de Precipitação**

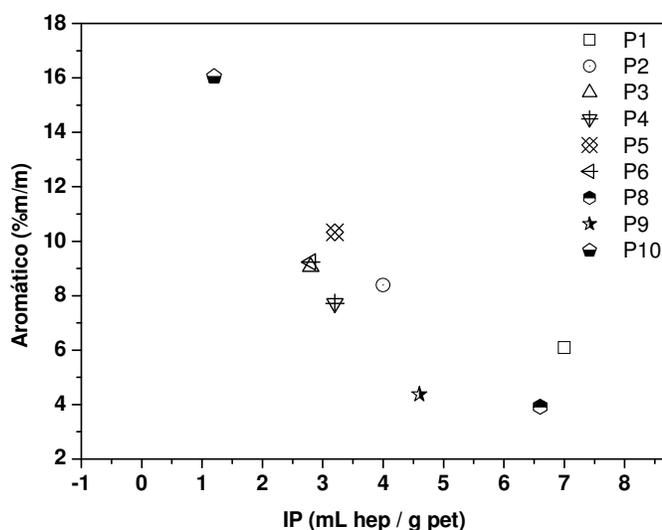
Para os petróleos avaliados o teor de saturados no início de precipitação varia de 77,19% no caso do petróleo P10 a 92,34% para o petróleo P8 (Tabela 3).

De acordo com a Figura 4, constatou-se que a precipitação ocorre sempre com altos teores de saturados, especificamente maior que 77,19%, para os petróleos avaliados. A grande quantidade de saturados no início de precipitação dos asfaltenos pode indicar uma maior dependência dos demais parâmetros (aromáticos e resinas) no processo de solubilização dos asfaltenos.

Mais uma vez, teoricamente, poder-se-ia inferir que quanto maior a quantidade de saturados no óleo original, menor seria a quantidade de n-heptano necessária para a precipitação dos asfaltenos, conseqüentemente menor seria o início de precipitação. No entanto, esse não foi o comportamento encontrado, pois os resultados revelaram que alguns petróleos com alto teor de saturados (por exemplo, o P9) apresentaram o início de precipitação maior do que os outros, enquanto outros petróleos com baixo teor de

saturados, por exemplo, o P4 e o P1 com 35,7% e 48,2% respectivamente, apresentaram início de precipitação menor que os demais. Esse resultado indica que a estabilidade dos asfaltenos nos petróleos não pode ser relacionada exclusivamente com o teor de saturados e o início de precipitação.

Resultados similares foram obtidos para o parâmetro aromáticos (Figura 5) pois, esperar-se-ia que quanto maior fosse a quantidade de aromáticos presente no petróleo maior seria o início de precipitação e um comportamento tendendo ao inverso foi observado para este parâmetro.

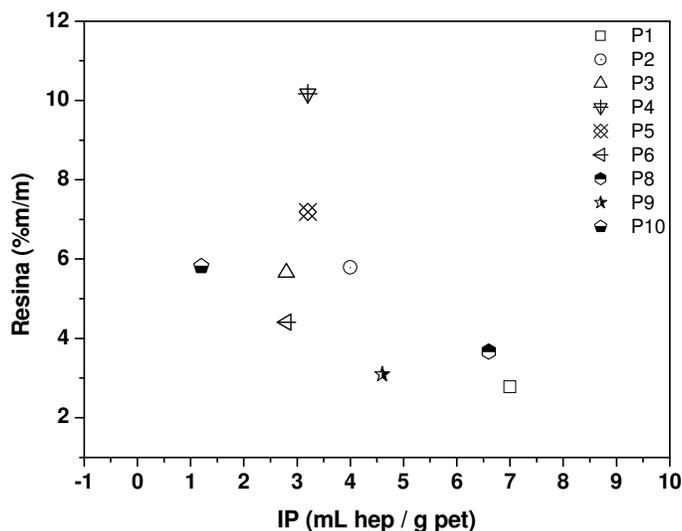


**Figura 5– Teor de Aromático nos Petróleos em Função do Início de Precipitação**

Devido à estrutura poliaromática dos asfaltenos (MURGICH et al., 1996) seria esperado que o efeito da aromaticidade dos petróleos auxiliasse no processo de solubilização dos asfaltenos retardando o início de precipitação, é o que ocorre quando se adiciona tolueno nos petróleos, conforme será visto posteriormente na seção 3.4 e já relatado por outros autores (RAMOS, 2001; ANGLE *et al.*, 2006). Esse resultado pode

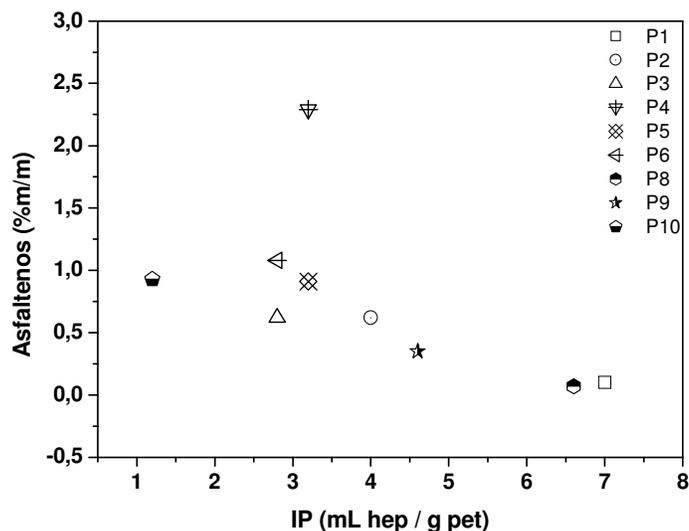
indicar ainda comportamentos distintos dos asfaltenos para a aromaticidade natural do petróleo e para a aromaticidade adicionada ao petróleo.

As Figuras 6 e 7 mostram isoladamente o efeito dos parâmetros resinas e asfaltenos sobre o início de precipitação, porém para esses parâmetros é mais importante uma análise conjunta da relação entre resinas e asfaltenos, considerando, sobretudo que a literatura relata que resinas são bons dispersantes de asfaltenos (SCHORLING *et al.* 1999) resultados que serão apresentados na Figura 9.



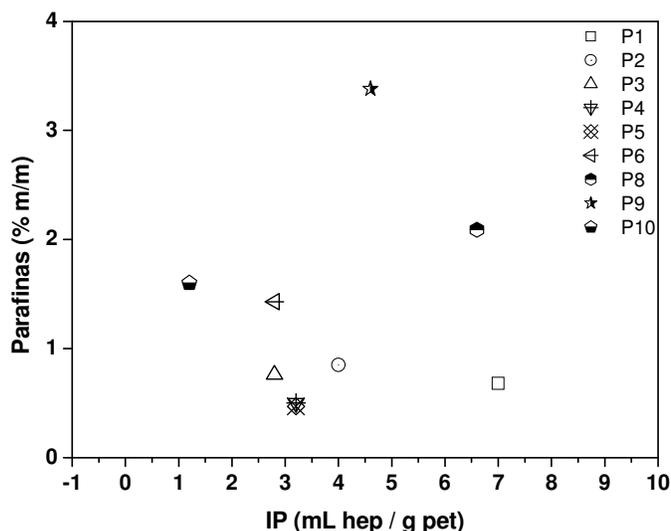
**Figura 6– Teor de Resinas nos Petróleos em Função do Início de Precipitação**

Para as relações, entre o início de precipitação e os parâmetros resinas, asfaltenos e parafinas (Figuras 6, 7 e 8), não foi observada nenhuma tendência de comportamento capaz de relacioná-los com a estabilidade dos asfaltenos no petróleo.



**Figura 7 – Teor de Asfaltenos nos Petróleos em Função do Início de Precipitação**

Para a Figura 7 uma pequena tendência de quanto maior o teor de asfaltenos menor é o início de precipitação apresentado para os asfaltenos dos petróleos ainda que, o teor de asfaltenos presente nos petróleos avaliados seja relativamente baixo e praticamente igual, variando de 0,93% para o petróleo P10 a 1,08% para o petróleo P6, exceto para o petróleo P4 que apresenta um teor de 2,29% com início de precipitação intermediário aos demais. Não se pode afirmar, entretanto, como regra geral, que petróleos com baixo teor de asfaltenos apresentarão um alto início de precipitação visto que existem petróleos com baixo teor de asfaltenos e baixo início de precipitação.



**Figura 8 – Teor de Parafinas nos Petróleos em Função do Início de Precipitação**

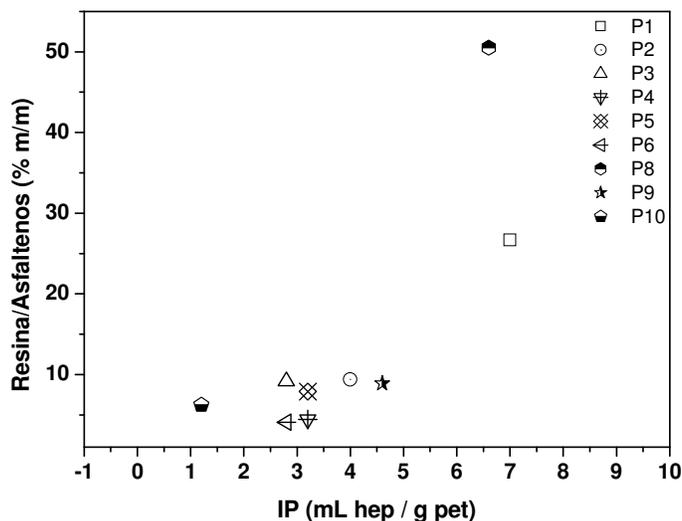
Resumindo, para todos estes parâmetros (aromáticos, saturados, resinas, asfaltenos e parafinas), a estabilidade dos asfaltenos não pode ser associada a cada um deles isoladamente.

Uma análise mais detalhada para as relações entre os parâmetros (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) em função do início de precipitação, será iniciada a partir da Figura 9.

Na Figura 9 observou-se que a razão Resina/Asfaltenos agrupou os petróleos em duas classes: os petróleos com baixo teor R/A (P2, P3, P4, P5, P6, P9 e P10), grupo I, apresentando um baixo início de precipitação e os petróleos com alto teor R/A (P1 e P8), grupo II, que apresentam um alto início de precipitação. Esse resultado sugere, em princípio, dois comportamentos distintos sobre a estabilização dos asfaltenos, significando que para os petróleos do grupo I, a precipitação ocorre sempre que a relação R/A se encontrar em um valor de  $7,43 \pm 1,96$ ; e neste caso, o parâmetro

R/A poderia ser utilizado como um critério para avaliar a precipitação dos asfaltenos. Esse resultado reforça a influência das moléculas de resinas no processo de dispersão e/ou solubilização dos asfaltenos. E o segundo comportamento exibido para os petróleos do grupo II, constituído de dois petróleos, dentro do universo avaliado, que não poderia representar uma tendência para apontar o parâmetro R/A como um critério de estabilidade. Para este caso, estudos posteriores referentes à avaliação de modelos na predição da estabilidade dos asfaltenos em petróleos serão realizados considerando também petróleos com alto teor de resinas e baixo de asfaltenos.

O fato de que o parâmetro R/A pode ser relacionado com um critério de estabilidade reforça a influência das moléculas de resinas no processo de dispersão e/ou solubilização dos asfaltenos e concorda com resultados de SCHORLIING *et al.*, 1999.



**Figura 9 – Teor de Resina/Asfaltenos nos Petróleos em Função do Início de Precipitação**

Comportamento semelhante foi observado para análise do teor Saturados/Asfaltenos (Figura 10), Aromáticos/Asfaltenos (Figura 11), Resina\*Aromático/Saturado\*Asfaltenos (Figura 12) e Saturados\*Aromáticos/Asfaltenos (Figura 13) indicando que estas razões também podem ser usadas para avaliar a estabilidade dos asfaltenos em petróleos.

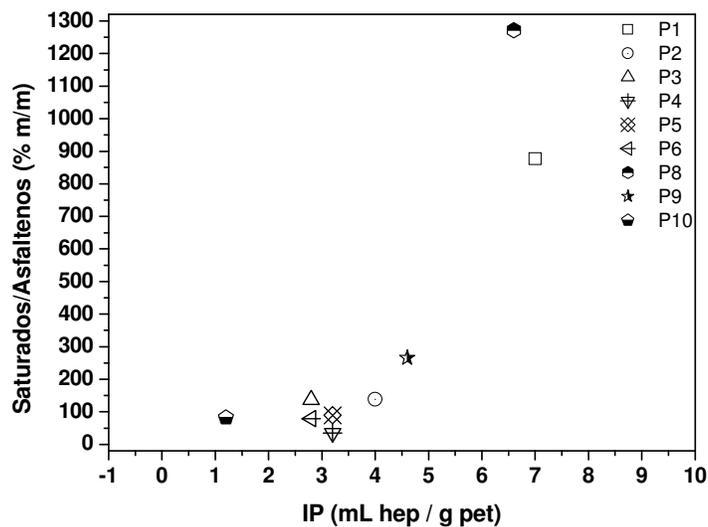


Figura 10 – Teor de Saturado/Asfaltenos nos Petróleos em Função do Início de Precipitação

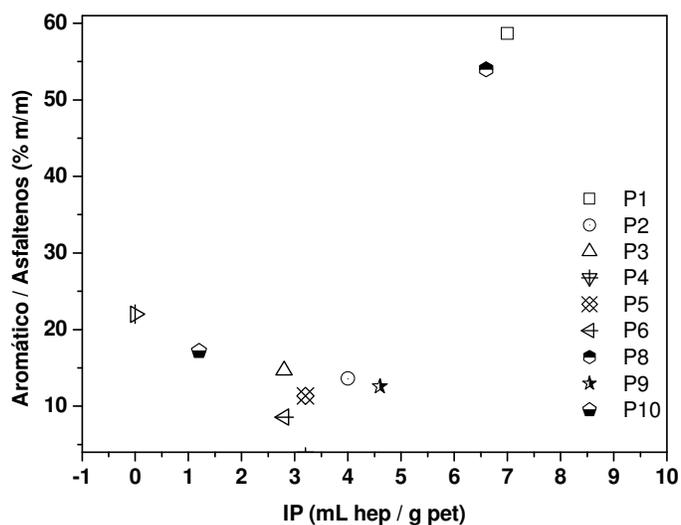


Figura 11– Teor de Aromático/Asfaltenos nos Petróleos em Função do Início de Precipitação

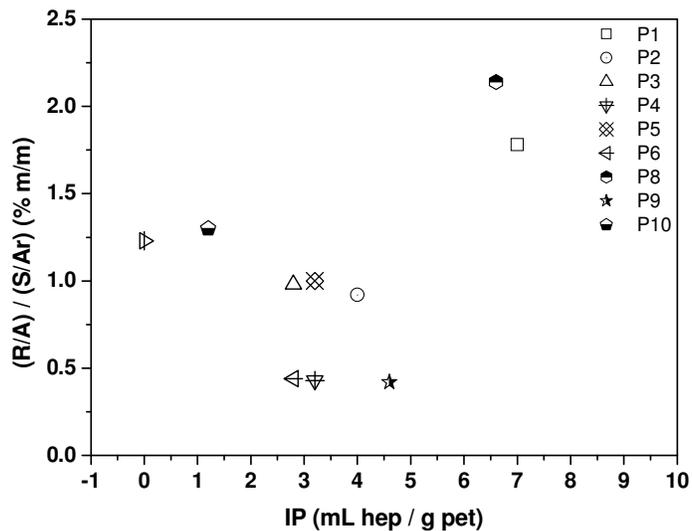


Figura 12– Teor de Resina/Asfaltenos por Saturado/Aromático nos Petróleos em Função do Início de Precipitação

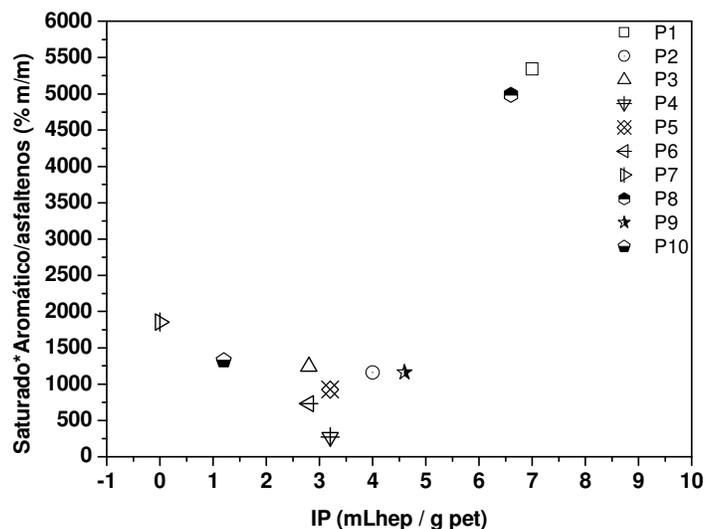
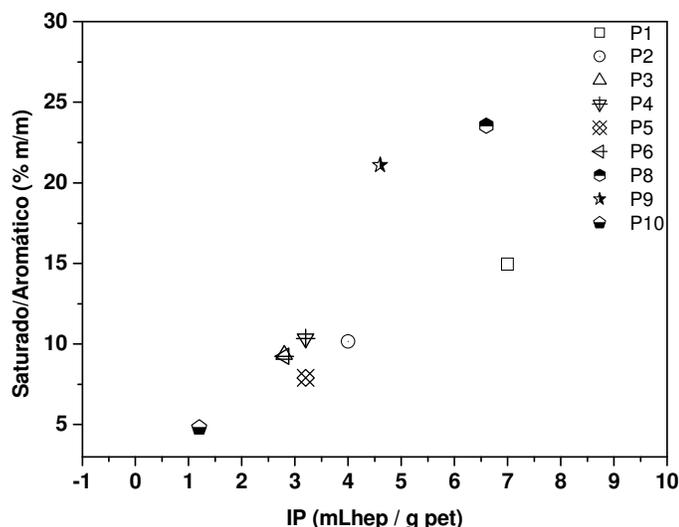


Figura 13– Teor de Saturados\*Aromáticos/ Asfaltenos nos Petróleos em Função do Início de Precipitação

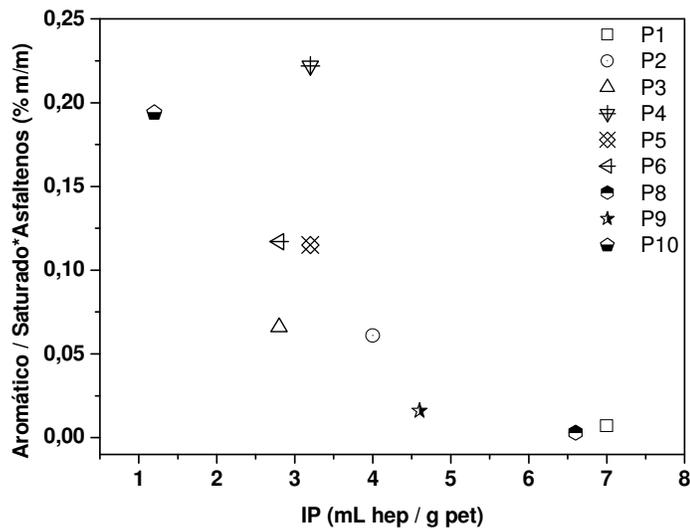
Na Figura 14 constam os dados de início de precipitação dos asfaltenos em função do parâmetro S/Ar. Em princípio o parâmetro S/Ar fornece um balanço entre um bom e um mal solvente de asfaltenos e, percebe-se agora uma tendência de comportamento que pode ser interpretada como, quanto maior o parâmetro S/Ar maior

o início de precipitação dos asfaltenos. Esse resultado indica ainda que a precipitação dos asfaltenos reflita um balanço da quantidade de saturados e aromáticos presentes nos petróleos.



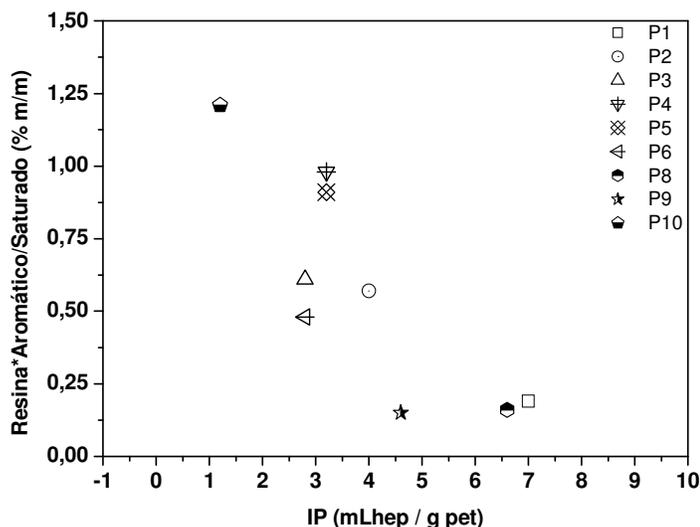
**Figura 14– Teor de Saturado/Aromático nos Petróleos em Função do Início de Precipitação**

O gráfico da Figura 15 mostra uma tendência que quanto menor a razão Aromáticos/Saturados\*Asfaltenos maior será o início de precipitação dos asfaltenos embora esta razão tenha uma variação muito pequena (0,003 para o P8 a 0,222 para o P4). Estes petróleos apresentam um baixo teor de aromáticos e asfaltenos e um alto teor de saturados, entretanto estes resultados indicam que os aromáticos possuem um maior poder de solubilizar os asfaltenos que os saturados em floclá-los, concordando com a análise feita na Figura 4 e os resultados da Figura 5.



**Figura 15– Teor de Aromático/Saturado\*Asfaltenos nos Petróleos em Função do Início de Precipitação**

Os resultados mostrados nas análises anteriores revelaram que a precipitação dos asfaltenos é dependente de todos os parâmetros em conjunto, entretanto, alguns destes parâmetros têm uma maior influência que os demais. Por exemplo, o início de precipitação tem uma relação maior com o teor de solubilizantes (resinas e aromáticos) que de flocculantes (saturados). Esta observação pode ser confirmada através da Figura 16 que mostra a dependência do início de precipitação em função do teor de Resina\*Aromático/Saturado revelando uma tendência de que quanto maior esta razão menor será o início de precipitação dos asfaltenos no petróleo.



**Figura 16 – Teor de Resina Aromática/Saturado nos Petróleos em Função do Início de Precipitação**

### 3.5 Início de Precipitação por Microscopia Ótica em Misturas de Petróleos

A avaliação do efeito da mistura de petróleos sobre o início de precipitação dos asfaltenos é de fundamental importância para fornecer subsídios que permitam um controle da precipitação em função da mudança de composição do meio, e obter um parâmetro para avaliar a estabilidade dos asfaltenos em misturas de petróleos. Neste caso foi realizado um estudo no qual se consideraram as misturas dos petróleos P1 com os petróleos P2 a P9 e P2 com os petróleos P1 a P9, na proporção 1:1. Determinou-se o início de precipitação através de microscopia ótica à temperatura de  $28 \pm 2^\circ\text{C}$  com desvio nas medidas igual a  $\pm 0,3$  mL de heptano/g.de petróleo Os resultados são mostrados na Tabela 5.

**Tabela 5 – Início de precipitação dos asfaltenos em petróleos puros ( $IP_P$ ) e em mistura ( $IP_M$ ) dos petróleos P1 com P2 a P9 e P2 com P1 a P9 na proporção de 1:1, obtidos à temperatura de  $28 \pm 2^\circ\text{C}$ .**

Petróleos		$IP_P$ (mL hep/g pet) $S = \pm 0,3$ mL/g	$IP_M$ (mL hep/g pet) $S = \pm 0,3$ mL/g
<b>P1</b> (7,0)	P2	4,0	4,2
	P3	2,8	4,0
	P4	3,2	3,7
	P5	3,2	3,6
	P6	2,8	3,4
	P7	-	4,2
	P8	6,6	6,0
	P9	4,6	5,2
<b>P2</b> (4,0)	P3	2,8	3,3
	P4	3,2	3,4
	P5	3,2	3,5
	P6	2,8	3,6
	P7	-	2,4
	P8	6,6	5,1
	P9	4,6	3,6

Em geral as misturas de P1 com os outros petróleos mostrados na Tabela 5, apresentaram um deslocamento do início de precipitação para a faixa de precipitação entre os valores de início de precipitação dos petróleos puros. Por exemplo, na mistura (1:1) entre P1 ( $IP=7,0$  mL hep/g pet) e P3 ( $IP=2,8$  mL hep/g pet), o início de

precipitação determinado foi de 4,0 mL hep/g pet. Caso semelhante foi observado com as misturas contendo o petróleo P2. Para estes casos, o fenômeno de precipitação pode obedecer a uma regra de mistura devida a solubilidade dos asfaltenos de menor início de precipitação no novo meio formado pela mistura de petróleos.

Porém, resultados diferentes foram observados nas misturas dos petróleos P1+P8 e P2+P9, em que o início de precipitação foi inferior ao menor início de precipitação dos componentes isoladamente, indicando a possibilidade da ocorrência de interações específicas entre populações distintas de asfaltenos de forma a resultar em uma fração de menor solubilidade. Esses resultados exibem a complexidade do equilíbrio dos asfaltenos nos petróleos.

Foi observado ainda para a mistura dos petróleos P1 e P2 com o petróleo P7, que inicialmente não teve o seu início de precipitação determinado, que a precipitação dos asfaltenos ocorreu em 4,2 mL hep/g pet para mistura com P1 e 2,4 mL hep/g pet para P2 que são pontos de precipitação inferiores ao início de precipitação desses petróleos originalmente. Neste caso, pode-se avaliar que os asfaltenos apresentem uma menor solubilidade na mistura devido à presença do petróleo P7 e que este, conseqüentemente, se comporta como um agente floculante, o que é plausível em função do alto teor de saturados presente nesse petróleo (84,3%).

Os resultados acima revelam, ainda, que a estabilidade dos asfaltenos não pode ser avaliada exclusivamente pelo início de precipitação dos asfaltenos induzido pela adição de n-heptano ou, ainda, que o início de precipitação não seria um parâmetro que segue uma simples regra de mistura como, por exemplo, que o valor do início de

precipitação para uma mistura binária estaria situado entre os valores obtidos a partir dos óleos puros.

### *3.5.1 Influência da Proporção dos Petróleos nas Misturas sobre Início de Precipitação por Microscopia Óptica.*

Alguns experimentos foram realizados em diferentes proporções (Tabela 6) de petróleo na misturas para verificar se o aumento na quantidade de petróleo pode provocar um deslocamento no início de precipitação dos asfaltenos.

Para a mistura de petróleos P1+P2 e P1+P3 em diferentes proporções, o início de precipitação situou-se entre os valores de início de precipitação dos petróleos puros. Porém, para a mistura P1+P2 um aumento na quantidade do petróleo P2 (menor início de precipitação) resultou em um deslocamento do início de precipitação da mistura para valor maior e para a mistura dos petróleos P1+P3 o deslocamento para um valor superior foi observado quando o petróleo P3 teve uma menor porcentagem na mistura, evidenciado que petróleos de menor início de precipitação são mais instáveis que petróleos de maior início de precipitação.

O petróleo P7, no qual não foi possível detectar início de precipitação por microscopia ótica, pode ser considerado, em princípio, como um petróleo com alto valor de início de precipitação ou, ainda pode-se dizer que este petróleo tem uma quantidade de asfaltenos insuficiente para formarem agregados ou na hipótese da formação dos agregados as partículas formadas não têm dimensão suficiente que possibilite a sua visualização.

**Tabela 6 - Início de precipitação dos asfaltenos nas misturas de petróleo ( $IP_M$ ) na temperatura de  $28 \pm 2^\circ\text{C}$ .**

<b>Petróleos</b>	<b>Proporção</b>	<b><math>IP_M</math> (mL/g) <math>S = \pm 0,3</math> mL/g</b>
P1+P2	1:2	5,0
P1+P2	1:1	4,2
P1+P2	2:1	4,5
P1+P3	1:2	3,5
P1+P3	1:1	4,0
P1+P3	2:1	4,6
P4+P7	1:2	1,5
P4+P7	1:1	1,5
P4+P7	2:1	1,4
A+B	1:2	2,3
A+B	1:1	2,1
A+B	2:1	2,0

A mistura do P7 com P4, entretanto, resultou em valores de início de precipitação menores que o deste último nas diferentes proporções avaliadas. Esse comportamento reforça as evidências anteriores de que o petróleo P7 tem um caráter floculante.

Resultados semelhantes foram observados nas misturas de petróleos A e B.

### 3.6 Início de Precipitação na Mistura Petróleo-Tolueno por Microscopia Ótica

Em geral, as medidas realizadas para início de precipitação são efetuadas pela adição de flocculante (n-heptano). Porém, em alguns, casos as medidas são realizadas através de escoamento do petróleo, como é o caso da viscosimetria que se baseia na medida de viscosidade cinemáticas realizada em um capilar. Neste caso, a adição de tolueno pode ser recomendável para garantir a medida na ausência de asfaltenos precipitados e redução da viscosidade do petróleo bruto. Por outro lado, a adição de tolueno também permite avaliar a influência do parâmetro aromaticidade sobre o início da precipitação dos asfaltenos nos diversos petróleos (KYEONGSEOK *et al*, 2003, KYEONGSEOK *et al*, 2004). De acordo com a natureza química dos solventes podem ser obtidos agregados de tamanho diferentes (RAVEY *et al*. 1988)

Os experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente  $28 \pm 2^\circ\text{C}$  para os petróleos P1 a P10 na proporção mássica de 2(petróleo):1(tolueno). O procedimento experimental foi o mesmo empregado no estudo da determinação do início de precipitação dos asfaltenos nos petróleos puros (seção 2.2.1).

Na Tabela 7 encontram-se os valores de início de precipitação dos asfaltenos na mistura petróleo-tolueno na proporção 2:1. Os resultados de início de precipitação dos asfaltenos obtidos nesse trabalho, seja através de microscopia ou viscosimetria (ver sessão 3.7) serão comparados também com determinações efetuadas no CENPES/PETROBRAS utilizando o equipamento PORLA (GARRETO *et al.*,2005). No equipamento PORLA o início de precipitação é determinado através de uma análise em fluxo pela titulação de n-heptano em diferentes proporções de petróleo e tolueno e, para

efeitos comparativos, foi adotado a proporção 2:1, uma vez que esse foi um dos pontos avaliados no equipamento PORLA.

**Tabela 7 – Início de precipitação (IP) dos asfaltenos na presença de tolueno induzido pela adição de n-heptano nos petróleos P1 a P10 obtidos na temperatura de  $28 \pm 2^\circ\text{C}$**

<b>Petróleo-Tolueno (2:1)</b>	<b>IP (mL/g de óleo)</b> <b>S = <math>\pm 0,1</math> mL/g</b>
P1	11,2
P2	7,4
P3	4,4
P4	4,8
P5	4,5
P6	4,5
P7	-
P8	10,2
P9	8,1
P10	2,5

Baseado nos resultados pode-se afirmar que a técnica de microscopia ótica é adequada para se determinar o início de precipitação dos asfaltenos na mistura petróleo-tolueno para os petróleos avaliados. A única exceção foi a análise do petróleo P7. Entretanto, este resultado está de acordo com o que foi obtido para a determinação do início de precipitação deste petróleo com o experimento realizado na ausência de tolueno.

Todos os sistemas que apresentaram o fenômeno de precipitação o ponto inicial de formação das partículas foi deslocado para valores maiores pela presença do tolueno concordando com resultados da literatura (ANGLE *et al.* 2006).

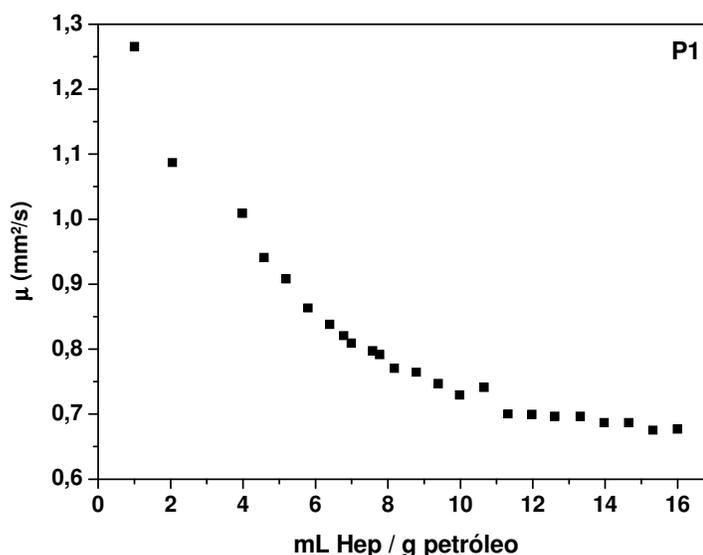
Os resultados obtidos serão comparados nas seções seguintes com determinações por viscosimetria.

### 3.7 Início de Precipitação na Mistura Petróleo-Tolueno por Viscosimetria

O fato de que a maioria dos líquidos puros e muitas suspensões apresentam uma viscosidade bem definida, em uma dada pressão e temperatura (ESCOBEDO E MANSOORI, 1995b), pode favorecer a identificação de pontos de floculação, resultante de um processo consistente com a formação de partículas finas mantidas em uma suspensão estável, e/ou precipitação dos asfaltenos que representa a formação de partículas maiores que possuem capacidade para deposição (RAMOS, 2001). Segundo Mousavi *et al.*, (2004) partículas suspensas afetam o fluxo característicos dos fluidos e resultam no aumento da viscosidade do meio. As partículas asfálticas podem agregar ou flocular pela adição de n-heptano (STLUND *et al.*, 2002) e provocar um aumento na viscosidade do meio devido ao aumento no volume e concentração das partículas. A floculação dos asfaltenos representa o ponto na qual se inicia a formação de fases sólidas induzida pela adição de n-heptano. Como já comentado na seção 2.2.2, este ponto pode ser obtido graficamente, analisando a mudança no comportamento da curva de viscosidade em função da concentração dos asfaltenos em solução.

Os experimentos foram realizados em temperatura controlada de  $30 \pm 0,2^\circ\text{C}$  com amostras na proporção mássica de 2(petróleo):1(tolueno). Um procedimento

semelhante ao realizado através da técnica de microscopia ótica foi utilizado também na determinação do início de precipitação dos asfaltenos por viscosimetria, ou seja, primeiramente avaliou-se a viscosidade em uma faixa extensa de concentração de n-heptano, como mostrado na Figura 17 em que foi avaliada a faixa de 1 a 16 mL de heptano, aproximadamente, por g de petróleo. Deve-se ressaltar ainda que o perfil da curva de viscosidade em função da concentração pode ser um pouco alterado uma vez que estudos recentes apontam que a formação de partículas de asfaltenos em função da quantidade de tolueno em petróleos é governada por um fenômeno cinético (ANGLE *et al.* 2006).



**Figura 17 – Curva da viscosidade em função do início de início de floculação para o petróleo P1 (mL heptano/g óleo). Temperatura  $30 \pm 1$  °C**

Na Figura 17 verifica-se uma faixa extensa de viscosidade em função da concentração, a qual exhibe uma mudança na tendência da curva de viscosidade num intervalo próximo ao ponto de início de precipitação determinado pela técnica de microscopia (11,2 mL/g, Tabela 7). Baseado nesse resultado os estudos posteriores de

determinação do início de precipitação dos asfaltenos empregando viscosimetria foram concentrados numa faixa menor que compreende o intervalo de precipitação determinado pela técnica de microscopia

As Figuras 18 a 27 correspondem às curvas de viscosidade cinemática em função da concentração de n-heptano nas misturas dos petróleos P1 a P10 com tolueno. Nestes gráficos o início de floculação é indicado com uma seta e, em alguns deles, foi inserida uma linha pontilhada para uma melhor visualização da mudança de comportamento na viscosidade. Todas as análises apresentam uma precisão de  $\pm 0,3$  mL de n-Heptano por grama de óleo.

A Figura 18 mostra uma mudança no comportamento da curva numa região próxima ao início de precipitação dos asfaltenos determinado por microscopia indicando uma tendência à formação de precipitados em 11,3 mL de heptano por grama de petróleo. Esta mudança pode ser observada nos gráficos de todos os petróleos inclusive para o P7 (Figura 24), em que foi possível observar a mudança no comportamento da curva de viscosidade em 8,6 mL de hep/g de petróleo, embora o fenômeno da precipitação não tenha sido observado utilizando a técnica de microscopia ótica.

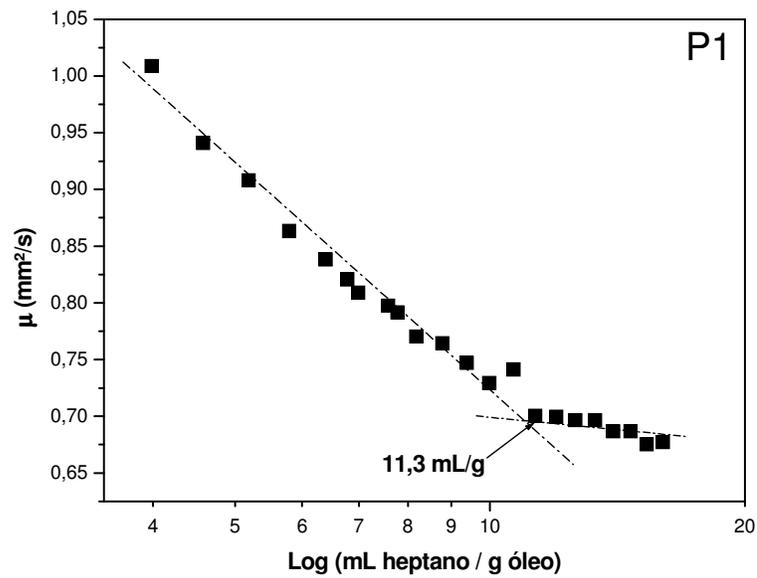


Figura 18 – Curva da viscosidade em função do início de floculação para o petróleo P1 (11,3 mL heptano/g óleo). Temperatura  $30 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

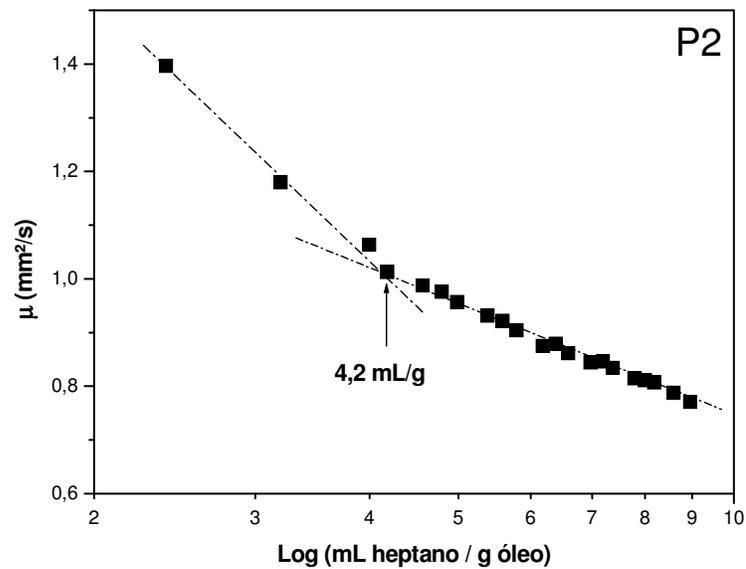


Figura 19 – Curva da viscosidade em função do início de floculação para o petróleo P2 (4,2 mL heptano/g óleo). Temperatura  $30 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

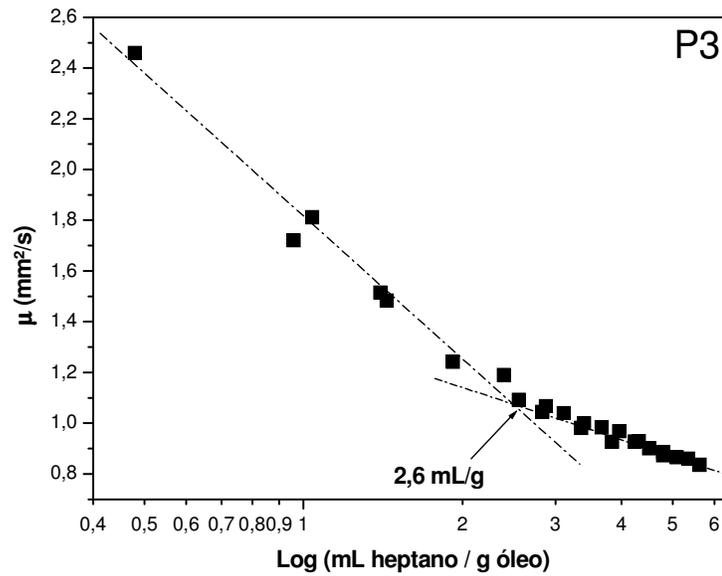


Figura 20 – Curva da viscosidade em função do início de floculação para o petróleo P3 (2,6 mL heptano/g óleo). Temperatura  $30 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

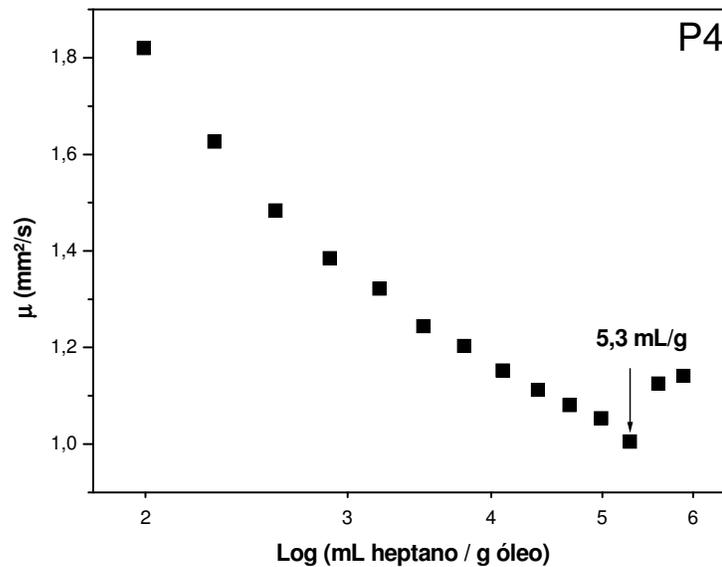


Figura 21 – Curva da viscosidade em função do início de floculação para o petróleo P4 (5,3 mL heptano/g óleo). Temperatura  $30 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

Em algumas curvas, por exemplo, no petróleo P5 (Figura 22), a mudança de comportamento não foi muito pronunciada e, neste caso, o que facilitou a determinação

foi o fato de que nos experimentos de microscopia já se conhecia a faixa de precipitação dos asfaltenos nas mesmas condições, facilitando a interpretação do gráfico.

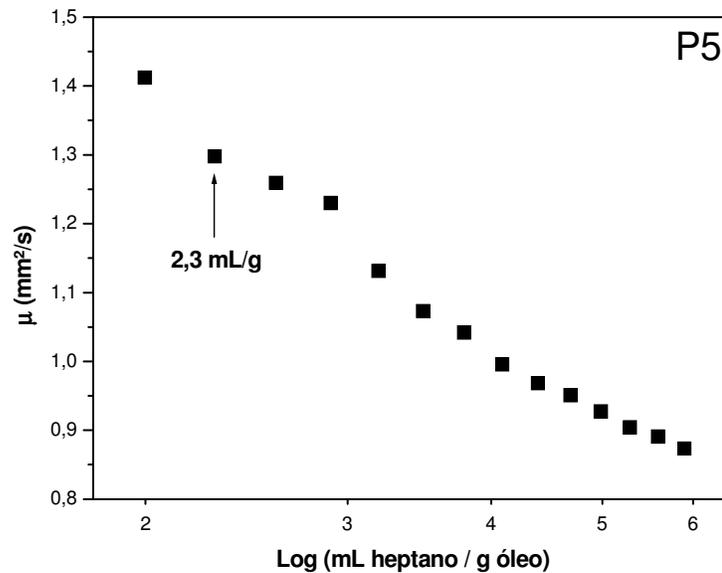


Figura 22 – Curva da viscosidade em função do início de floculação para o petróleo P5 (2,3 mL heptano/g óleo). Temperatura  $30 \pm 1$  °C

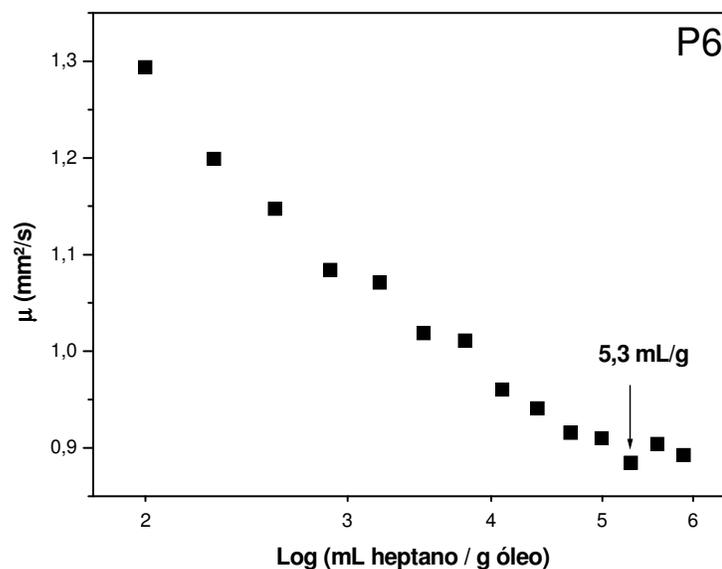
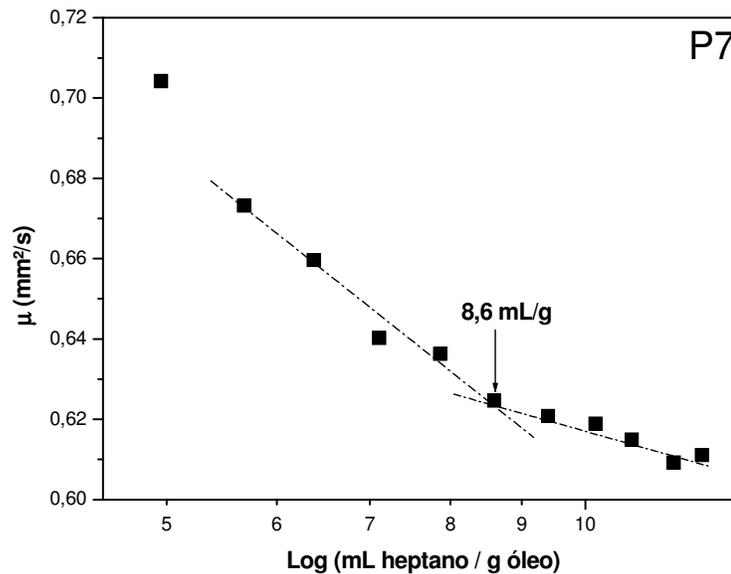


Figura 23 – Curva da viscosidade em função do início de floculação para o petróleo P6 (5,3 mL heptano/g óleo). Temperatura  $30 \pm 1$  °C



**Figura 24 – Curva da viscosidade em função do início de floculação para o petróleo P7 (8,6 mL heptano/g óleo). Temperatura  $30 \pm 1$  °C**

A determinação do ponto de floculação dos asfaltenos no P7 por viscosimetria pode ter ocorrido em razão de a análise viscosimétrica está relacionada às interferências com relação ao tamanho, volume e concentração das partículas em suspensão mesmo que não apresentem dimensão suficiente para que possam ser visualizadas. Fato que impossibilita a determinação do início de precipitação por microscopia ótica em que há necessidade da observação visual das partículas de asfaltenos.

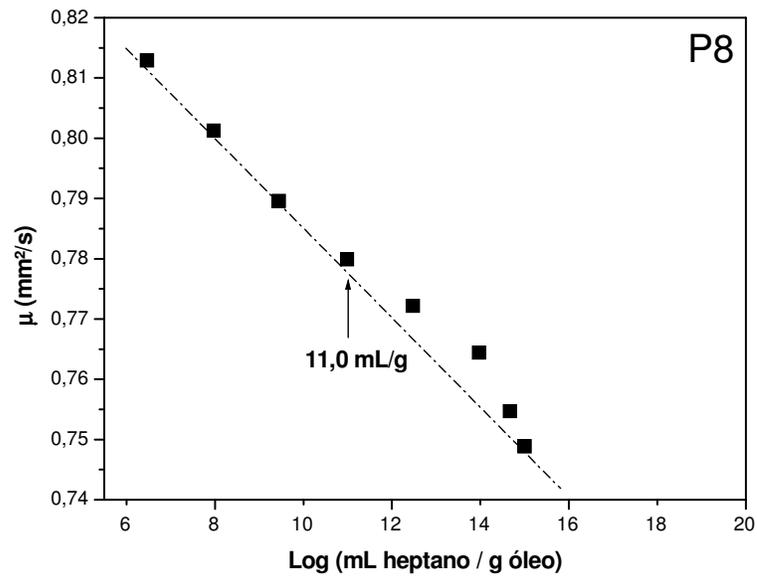


Figura 25 – Curva da viscosidade em função do início de floculação para o petróleo P8 (11,0 mL heptano/g óleo). Temperatura  $30 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

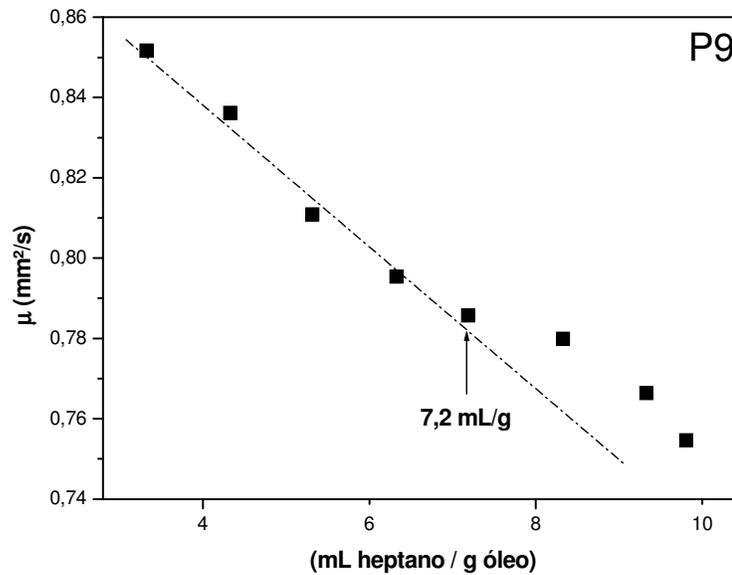
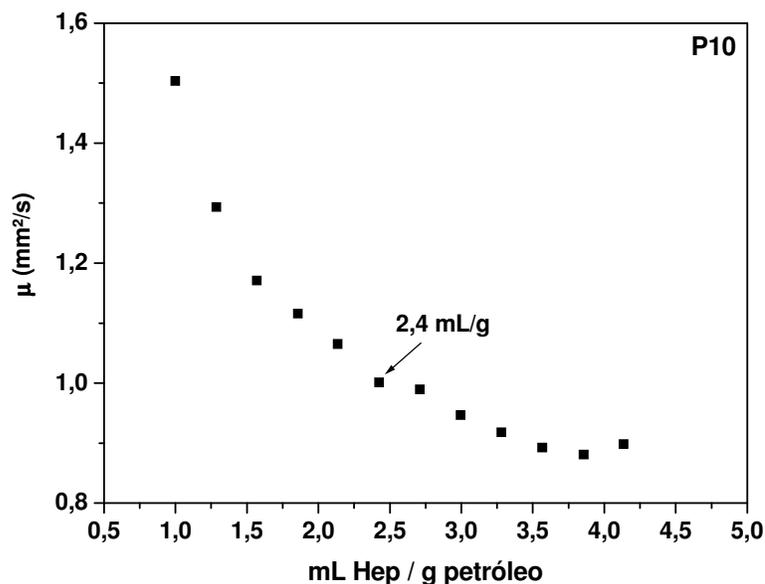


Figura 26 – Curva da viscosidade em função do início de floculação para o petróleo P9 (7,2 mL heptano/g óleo). Temperatura  $30 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$



**Figura 27 – Curva da viscosidade em função do início de floculação para o petróleo P10 (2,4 mL heptano/g óleo). Temperatura  $30 \pm 1$  °C**

As Figuras acima indicam que é possível determinar um ponto em que ocorre mudança no comportamento da curva de viscosidade em todos os petróleos, provavelmente o ponto inicial de formação de sólidos em suspensão, entretanto não se pode determinar a natureza dos sólidos para que se possa confirmar a formação dos agregados de asfaltenos ou de qualquer outro componente do petróleo.

Os resultados das análises dos gráficos são mostrados na Tabela 8 juntamente com o início de precipitação determinado através de microscopia ótica.

**Tabela 8 – Início de precipitação (IP) dos asfaltenos nos petróleos P1 a P10 determinados pelas técnicas microscopia óptica e viscosimetria.**

<b>Petróleo-Tolueno (2:1)</b>	<b>IP<sub>T</sub> (mL heptano /g óleo) Microscopia Óptica S = ± 0,3 mL/g</b>	<b>IP<sub>T</sub> (mL heptano /g óleo) Viscosimetria S = ± 0,3 mL/g</b>
P1	11,2	11,3
P2	7,4	4,2
P3	4,4	2,6
P4	4,8	5,3
P5	4,5	2,3
P6	4,5	5,3
P7	-	8,6
P8	10,2	11,0
P9	8,1	7,2
P10	2,5	2,4

Na Tabela 8 observam-se os valores de início de precipitação determinados através de microscopia óptica e viscosimetria. Os valores obtidos por viscosimetria apresentam uma pequena variação, para mais ou para menos, quando comparados aos obtidos por microscopia óptica indicando que essa técnica pode detectar o ponto inicial do fenômeno de mudança de fases dos asfaltenos. Verifica-se ainda uma boa concordância nos resultados, sobretudo nos petróleos P1, P4, P6, P8 e P9 indicando que ambas as técnicas detectam o mesmo fenômeno. Os maiores desvios são encontrados nos petróleos P2, P3 e P5.

Na maioria dos casos, foram encontrados valores inferiores empregando a viscosimetria (petróleos P2, P3, P5e P9). Para os petróleos P6 e P8 os valores de inícios de precipitação foram superiores aos detectados por microscopia ótica. E ainda os petróleos P1, P4 e P10 apresentaram inícios de precipitação iguais (dentro da precisão da medida) pelas duas técnicas.

A variação nos inícios de precipitação determinados através destas técnicas poderia ter ocorrido em função da mudança de temperatura em que foram realizados os experimentos, pois, no emprego da técnica de microscopia os experimentos foram realizados à temperatura ambiente de  $28 \pm 2^\circ\text{C}$  e os experimentos com a técnica de viscosimetria foram realizados à temperatura controlada de  $T= 30 \pm 0,2^\circ\text{C}$  em um banho termostaticado. Nos estudos de viscosimetria a  $40^\circ\text{C}$ , entretanto, mostrou-se que a temperatura não tem grande influência na variação do início de precipitação dos asfaltenos (GARRETO *et al.*, 2005) e segundo Hong e Watkinson (2004) a solubilidade dos asfaltenos sofre um aumento na faixa de temperatura entre  $60\text{-}300^\circ\text{C}$ . outros autores indicam que pode ocorrer uma variação na quantidade de asfaltenos precipitados e não tanto no deslocamento do início de precipitação (HU e GUO, 2001; STLUND *et al.* 2002).

Para os petróleos com grande quantidade de partículas em suspensão (P8 e P9) verificou-se que ambas as técnicas possibilitam a determinação do ponto inicial da formação das partículas. O aspecto visual relacionado às medidas de microscopia ótica é dificultado pela presença de outras partículas em suspensão, o que pode conduzir a um erro maior na determinação do início de precipitação. Esse argumento já foi avaliado anteriormente através de medidas de microscopia nos petróleo A e B. Para o

petróleo A (ausência de partículas em suspensão) o início de precipitação foi de  $3,1 \pm 0,1$  mL/g enquanto para o petróleo B (grande quantidade de parafinas em suspensão) o início de precipitação foi de  $3,3 \pm 0,5$  mL/g.

Ao se utilizar a técnica de viscosimetria, partículas em suspensão podem interferir nas determinações, que é o caso dos petróleos (P8 e P9), onde as partículas são de natureza parafínica e, ao se adicionar n-heptano pode ocorrer uma competição entre a precipitação de asfaltenos e a solubilização das parafinas em suspensão. Apesar deste fenômeno competitivo, ainda assim é esperado que o início da floculação dos asfaltenos promova uma mudança na tendência da curva da mesma forma que ocorreria caso não houvesse a solubilização das partículas parafínicas, visto que o início de floculação modifica a viscosidade do meio (YUDIN *et al.* 1998, ESCOBEDO e MANSOORI, 1995, FENISTEIN *et al.* 1998). De fato, este comportamento foi observado nas Figuras 25 e 26 que exibem pontos bem determinados para o início de floculação, indicando que a concentração de asfaltenos produzidos no início de floculação foi alta o suficiente para causar uma mudança no comportamento reológico da suspensão mesmo que ocorra uma solubilização parcial das parafinas presentes.

Um fato interessante na comparação entre os resultados obtidos através das duas técnicas é o da determinação do início de precipitação para o petróleo P7. Como comentando nas seções 3.2 e 3.5, não foi possível encontrar o início de precipitação dos asfaltenos através da visualização com o microscópio. A análise feita através da viscosimetria apresentou uma mudança na tendência da curva, indicando que algum evento, provavelmente a floculação dos asfaltenos, alterou a viscosidade do meio. Uma hipótese para a explicação desta diferença entre as duas técnicas é que as partículas

de asfaltenos formadas não tenham a dimensão necessária para serem visualizadas através do microscópio, porém conseguem alterar a reologia do sistema. Tal fato revela uma maior sensibilidade da técnica viscosimétrica em relação à microscopia, porém não se pode afirmar que as partículas precipitadas sejam asfaltenos visto que não pode ser visualizada a aparência fractal destas partículas que é característica das partículas asfaltênicas.

De uma maneira geral pode-se afirmar, entretanto, que a técnica da viscosimetria é mais sensível à precipitação/floculação dos asfaltenos que a técnica de microscopia, formando, na maioria das vezes, valores menores de início de precipitação. A diferença nos petróleos P4 e P6 pode estar relacionada à menor quantidade de pontos experimentais utilizados na determinação da curva de variação de viscosidade. Ressalta-se ainda que, através das curvas de viscosidade cinemática em função da composição do sistema, foi possível, para todos os petróleos avaliados, a determinação do início de precipitação através de uma análise gráfica, independente das características de cada petróleo.

Além disso, o experimento de viscosimetria apresenta outras vantagens em relação à microscopia como: A determinação do ponto de início de precipitação/floculação independe da acuidade e experiência do operador em visualizar este ponto; é uma técnica que pode ser usada tanto para óleos leves quanto pesados e ainda tem uma boa exatidão na medida, entretanto, algumas de suas desvantagens quanto ao emprego nas análises de petróleos são a possibilidade de bloqueio dos capilares pelas partículas asfaltênicas formadas e principalmente a não caracterização das partículas que provocam o desvio no comportamento das curvas que compreende

uma grande vantagem da técnica de microscopia ótica. Além disso, uma outra vantagem da microscopia é a simplicidade e rapidez no procedimento experimental.

O uso de uma terceira técnica para a determinação do ponto de início de floculação/precipitação, a espectrometria de impedância, poderá vir a ratificar os resultados obtidos.

### **3.8 Início de Precipitação na Mistura Petróleo-Tolueno por Espectroscopia de Impedância**

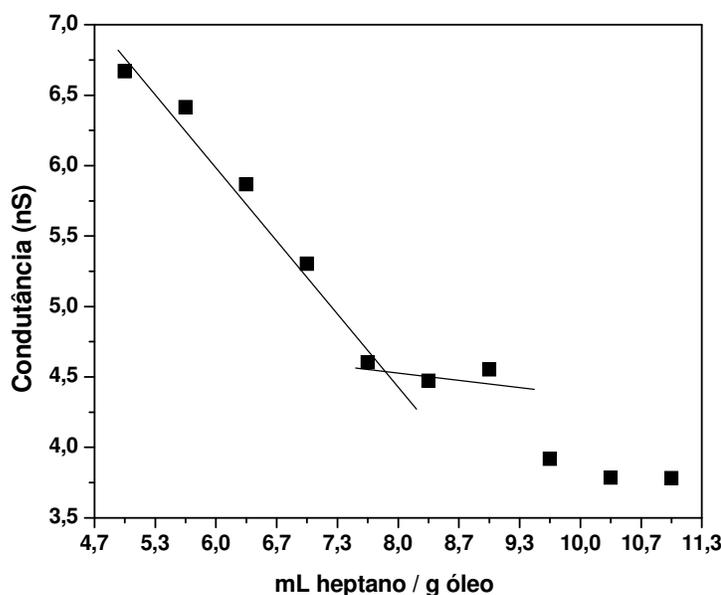
Esta seção mostra os resultados dos testes com espectroscopia de impedância, para uma possível confirmação da determinação do início de precipitação nas análises anteriores. Selecionaram-se os petróleos P8 e P7, o primeiro com o início de precipitação bem determinado através das técnicas de microscopia e viscosimetria e o outro não.

Os experimentos foram conduzidos na temperatura  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  e realizados em duplicata em misturas de petróleo-tolueno na proporção 2:1.

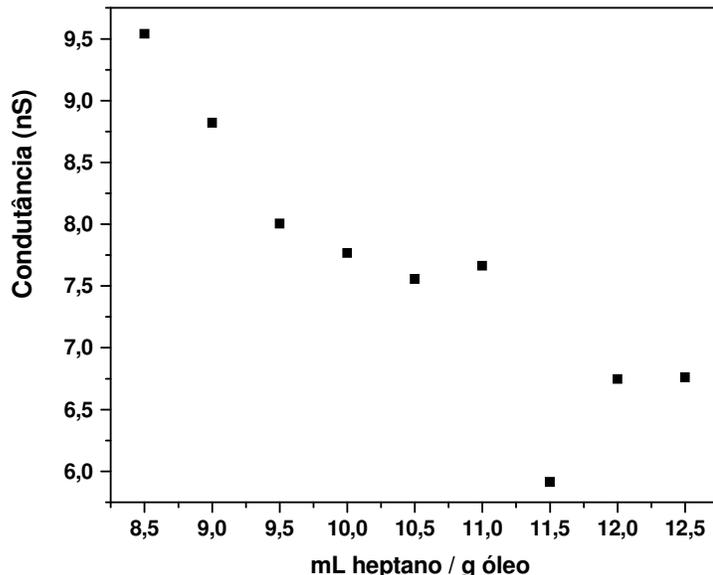
Nas Figuras 28 e 29 verificam-se as curvas de condutância em função da diluição. Os valores de condutância são baixos e indicam a baixa constante dielétrica do meio. A condutância diminui com a quantidade de n-heptano adicionada ao sistema e esse é um comportamento esperado, uma vez que representa um balanço entre a adição de um componente de baixa constante dielétrica e a redução da viscosidade do meio, o que poderia causar um aumento na mobilidade das espécies condutoras.

Observa-se nas Figuras 28 e 29 um ponto em que ocorre a saída dos componentes da fase líquida e surgimento de partículas em suspensão, portadoras de cargas superficiais, que reflete numa mudança no comportamento das curvas, tornando possível a determinação do início de precipitação dos asfaltenos nos petróleos. Estes resultados estão em concordância com os estudos de FORTLAND *et al.* 1993. As curvas exibem claramente uma mudança de comportamento, que ocorre para o petróleo P7 na diluição 7,6 mL de hep/g pet e para o petróleo P8 na diluição 10,5 mL de hep/g pet.

Verifica-se uma concordância com as medidas de microscopia e viscosimetria para o petróleo P8 e viscosimetria para o P7.



**Figura 28 – Condutância (nS) em função da diluição (mL de heptano/ massa de óleo-tolueno 2:1) para o petróleo P7. Temperatura  $25 \pm 1$  °C**



**Figura 29 – Condutância (nS) em função da diluição (mL de heptano/ massa de óleo-tolueno 2:1) para o petróleo P8. Temperatura  $25 \pm 1$  °C**

Baseados ainda na boa correlação dos resultados por microscopia, viscosimetria e espectroscopia de impedância, constatou-se que essas técnicas podem ser aplicadas na determinação do início de precipitação dos asfaltenos nos petróleos. A microscopia apresenta vantagens relacionadas com a facilidade operacional e confirmação das partículas asfálticas, embora não tenha sido possível a determinação no petróleo P7.

Os estudos seguem agora na avaliação da estabilidade de asfaltenos nas misturas de petróleos brasileiros e, foi escolhida a microscopia para monitoramento da ocorrência de partículas asfálticas.

### **3.9 Avaliação da Estabilidade dos asfaltenos em Misturas de petróleos Puros**

A estabilidade dos asfaltenos em misturas de petróleos foi avaliada por microscopia ótica primeiramente de forma qualitativa com misturas binárias e,

posteriormente, quantitativamente em sistemas ternários. Esse estudo irá permitir uma avaliação do comportamento real de misturas de petróleos na ausência de n-heptano e\ou tolueno e a correlação com os dados de início de precipitação levantados pelas técnicas avaliadas.

Os petróleos selecionados foram P4, P6, P7 e P10 de forma a compreender petróleos com características bastante distintas, isto é, petróleo com baixo IP (P10), alto IP (P7) e IP intermediário (P4 e P6).

### 3.9.1 Determinação da Estabilidade dos Asfaltenos em Misturas Binárias

Nesta seção serão apresentados os resultados dos estudos da formação de precipitados pela mistura binária dos petróleos sem adição de solubilizante e floculante na tentativa de produzir os precipitados asfaltênicos.

A determinação da precipitação foi feita através da mistura de petróleos em várias proporções e observação da ocorrência da formação da fase asfáltica através de microscopia ótica.

Nos gráficos seguintes (Figuras 30 a 35) observam-se os resultados da precipitação dos asfaltenos nas diversas misturas binárias. Adotaram-se três critérios para avaliação desta precipitação com relação à estabilidade dos asfaltenos na fase óleo:

- *Estável*: quando não se observa a ocorrência de precipitados asfaltênicos;
- *Instável*: quando se observam os sólidos asfaltênicos;

- *Indefinido*: quando ainda não se tem uma certeza absoluta da ocorrência dos precipitados, porém, observa-se um aumento na quantidade das partículas pré-existentes.

Após as misturas dos petróleos e observação em microscópio, contudo, foi feita a adição de n-heptano na mistura de petróleos para provocar o crescimento dos precipitados, caso existissem, auxiliando na constatação da precipitação dos asfaltenos.

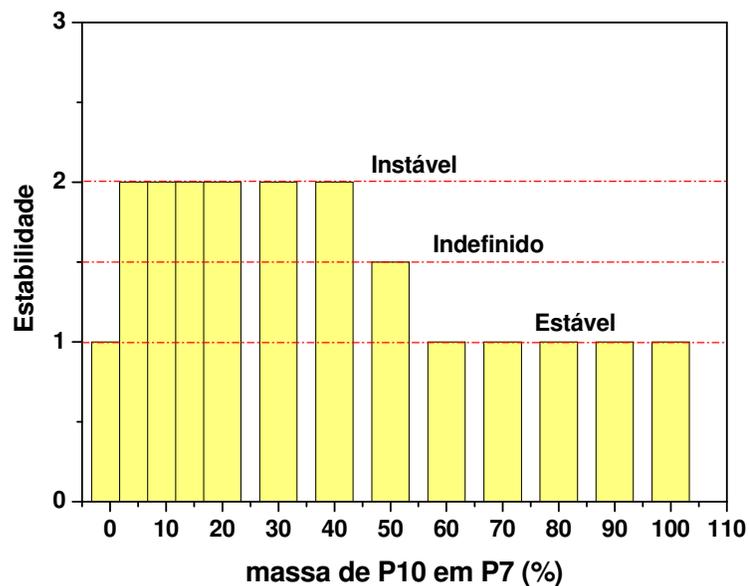


Figura 30 - Estabilidade da Mistura P10 + P7 em Diferentes Proporções

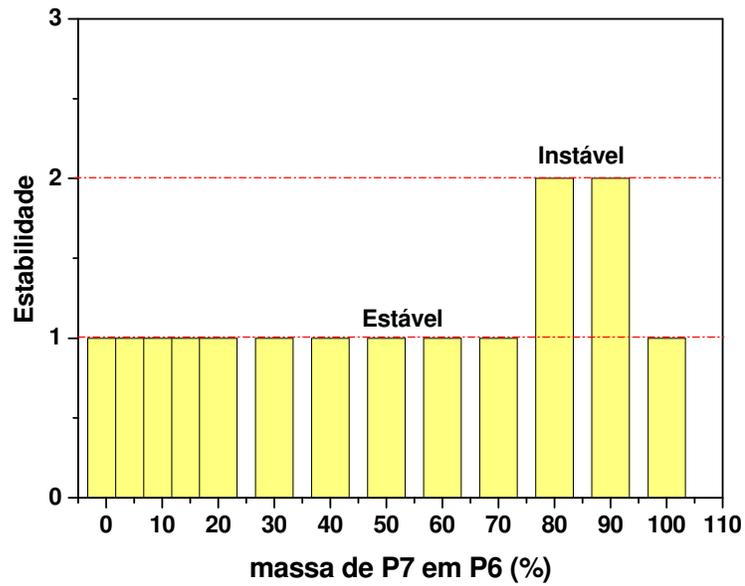


Figura 31 - Estabilidade da Mistura P7 + P6 em Diferentes Proporções

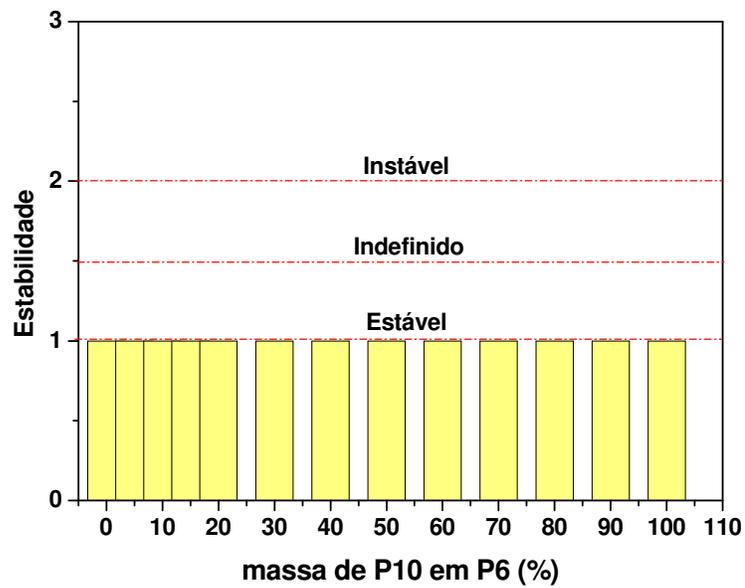


Figura 32 - Estabilidade da Mistura P10 + P6 em Diferentes Proporções.

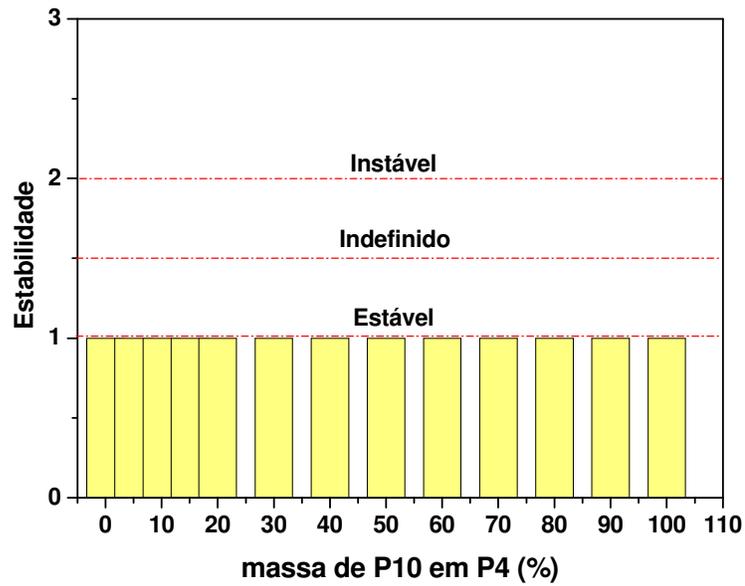


Figura 33 - Estabilidade da Mistura P10 + P4 em Diferentes Proporções

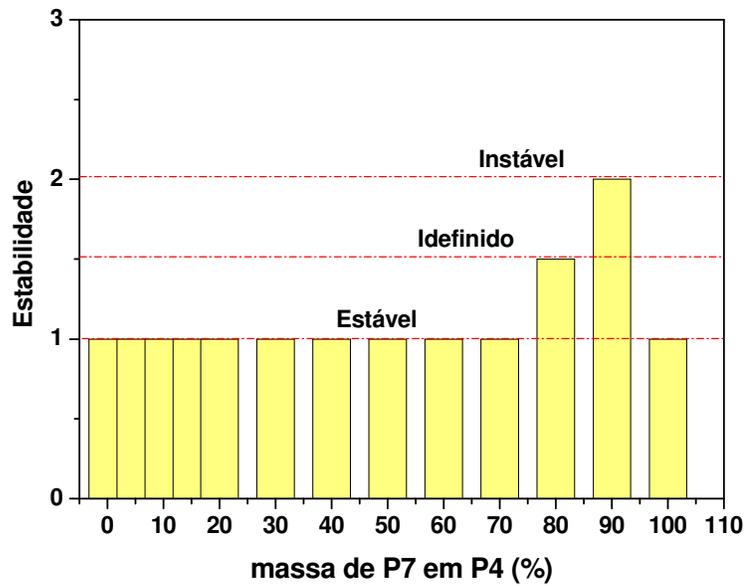
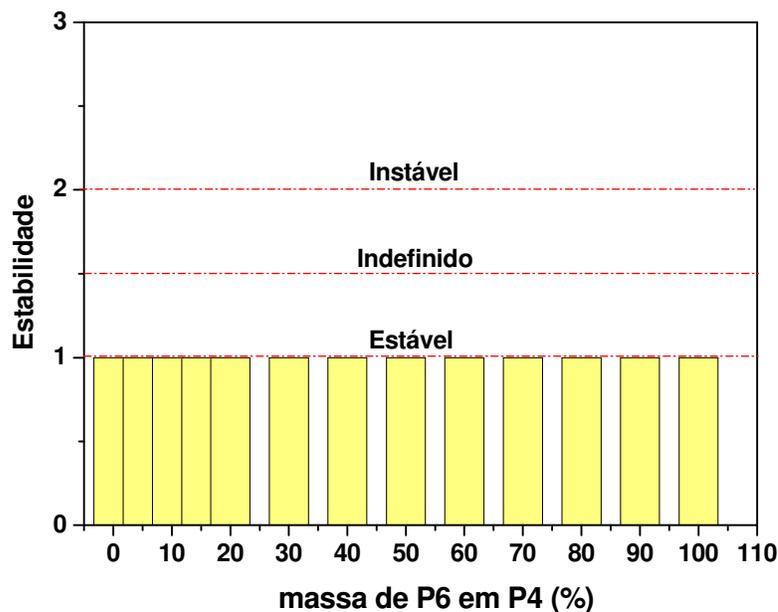


Figura 34 - Estabilidade da Mistura P7 + P4 em Diferentes Proporções



**Figura 35 - Estabilidade da Mistura P6 + P4 em Diferentes Proporções**

Analisando as Figuras 30 a 35, verificou-se que apenas as misturas contendo o petróleo P7 apresentaram região de instabilidade. Esse resultado mostra que o petróleo P7 atua semelhantemente a um agente floculante de asfaltenos. Este resultado concorda com análise da seção 3.3.1. A maior região de instabilidade foi verificada para a mistura P10 com P7, sempre com uma maior proporção de P7. Esses resultados exibem apenas um mapeamento qualitativo para essas amostras nas proporções avaliadas, isto significa, por exemplo, que a mistura entre P10 e P4 pode não ser totalmente estável, uma vez que não se avaliou em condições maiores de 90% do P10.

Se o início de precipitação é um parâmetro que expressa a estabilidade dos asfaltenos em petróleos, seria esperado que a mistura do petróleo P10, baixo início de precipitação ( $IP=2,5$  mL/g, Tabela 7), com os demais petróleos deveria apresentar regiões de instabilidades, entretanto, nas misturas do P10 com os petróleos P4 e P6 não foi observado nenhum indício de precipitação dos asfaltenos. Enquanto que,

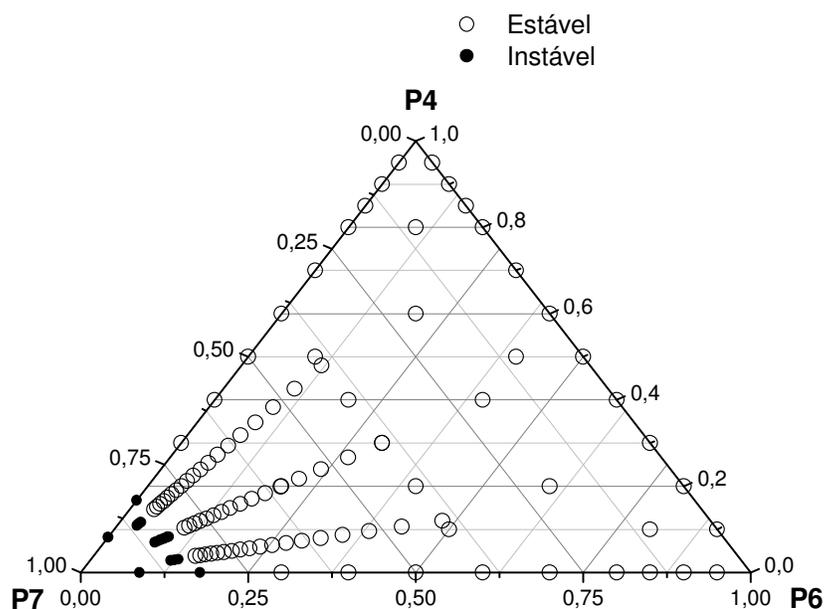
petróleos com alto início de precipitação, no caso do P7 com  $IP = 8,6 \text{ mL/g}$ , que podem ser considerados estáveis apresentaram regiões de instabilidade quando misturados a petróleos com alto e baixo teor de asfaltenos. Esse resultado confirma que a estabilidade dos asfaltenos não depende exclusivamente do início de precipitação dos asfaltenos em cada um dos petróleos mas, depende do início de precipitação da mistura.

### 3.9.2 Determinação da Estabilidade dos Asfaltenos em Misturas Ternárias

Após a análise dos resultados obtidos com as misturas binárias em que se verificou que o petróleo P7 é o principal responsável pela precipitação nas misturas, optou-se por gerar diagramas ternários de tal maneira que tornasse possível a verificação da mudança de comportamento das misturas binárias nas quais ocorreram instabilidades, com a adição de um terceiro petróleo, sabidamente estável com os demais constituintes da mistura binária, de modo a oferecer uma melhor compreensão acerca do fenômeno de estabilização/solubilização dos asfaltenos nestas misturas.

Na primeira fase desta etapa foram selecionados treze pontos experimentais distribuídos em regiões específicas do diagrama ternário, buscando cobrir as regiões próximas aos vértices do diagrama, o centro e zonas adjacentes ao centro. A metodologia experimental empregada para a determinação das regiões de instabilidade foi semelhante à adotada na elaboração dos sistemas binários, ou seja, preparou-se a mistura na composição desejada e observou-se através de microscopia ótica a formação ou não da fase asfáltica. Após a determinação dos pontos onde ocorreu instabilidade, mais experimentos foram realizados para definir com maior precisão esta

região. Neste caso, a técnica experimental foi um pouco mais elaborada. Inicialmente preparou-se uma mistura binária estável de composição específica em uma região próxima a um ponto onde existia a estabilidade entre os petróleos. A seguir, variou-se a composição em direção a um ponto onde existia a instabilidade entre os petróleos, através da adição do terceiro petróleo (P7), e observou-se em cada novo ponto se ocorreu a formação da fase asfáltica. As Figuras 36 a 38 mostram os resultados obtidos com a titulação de uma mistura binária com o petróleo P7.



**Figura 36 - Estabilidade da Mistura (P7) + (P4) + (P6) em Diferentes Proporções**

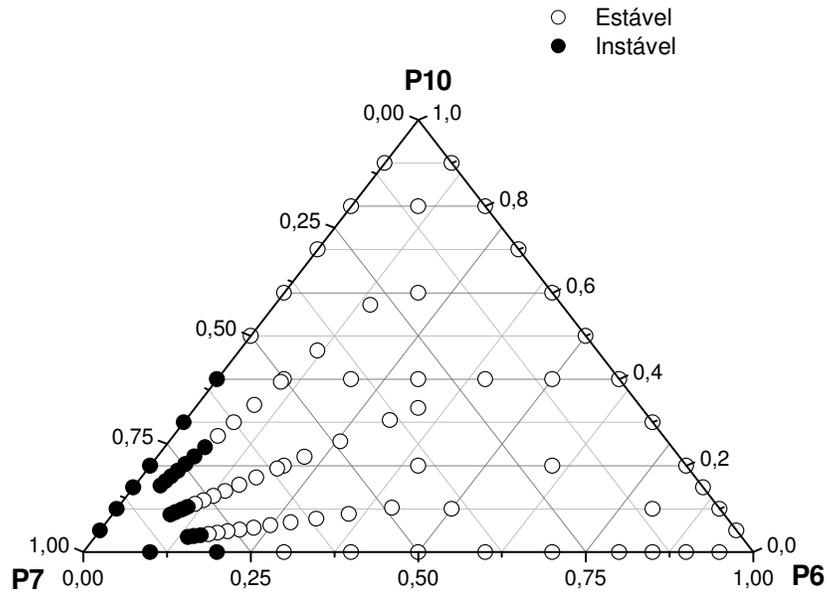


Figura 37 - Estabilidade da Mistura (P7) + (P6) + (P10) em Diferentes Proporções

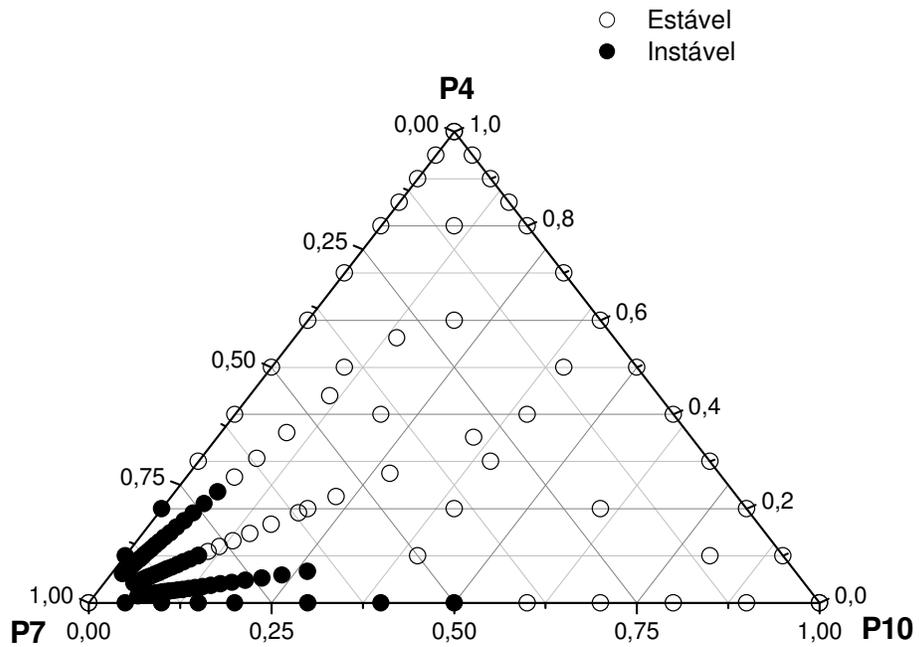


Figura 38 – Estabilidade da Mistura (P7) + (P4) + (P10) em Diferentes Proporções

As Figuras 36 e 38, formadas pelos sistemas P4+P6+P7 e P6+P7+P10 indicam que a região de instabilidade segue a mesma tendência observada nos sistemas binários, em que o P7 está presente, isto é, a região de instabilidade está delimitada aproximadamente por valores intermediários entre os que limitam a região de instabilidade nos sistemas binários. Não existe um crescimento ou diminuição acentuada da região do ternário em relação aos binários. Este fato pode ser interpretado imaginando que cada um dos sistemas binários, que formam uma das regiões laterais de instabilidade, não sofra uma influência marcante do terceiro componente, que é o petróleo presente na outra mistura binária. A influência deste terceiro petróleo sobre a mistura binária seria correspondente a uma diluição do sistema que modificaria apenas a proporção dos componentes na mistura sem alterar efetivamente o fenômeno que gera a instabilidade. Sob este enfoque pode-se deduzir que, de uma maneira geral, a adição de um novo composto ao sistema binário não produz um desvio significativo na região de instabilidade do sistema. Por exemplo, na Figura 36, um ponto de instabilidade pode ser obtido adicionando-se P4 ao binário P6+P7. Ao se atingir a região limite de instabilidade, o estado final do sistema pode ser interpretado como um comportamento médio obtido a partir dos sistemas P6+P7 e P4+P7, cuja condição limite final pode ser obtida através de uma regra de mistura que leve em consideração apenas a concentração limite dos 'sistemas binários' presentes nessa mistura ternária. Aparentemente o petróleo P4 e P6 não interagem entre si de maneira a provocar uma alteração significativa na região de instabilidade deles com o P7. Ao se observar o terceiro sistema (Figura 38), entretanto, é notório o aumento na região de instabilidade em relação aos sistemas binários, principalmente se compararmos o diagrama ternário com o binário P4+P7, o que vai de encontro à

hipótese levantada anteriormente. Neste sistema fica evidente a existência de algum tipo de interação entre os asfaltenos dos petróleos P4, P7 e P10, que promove um aumento significativo na região de instabilidade. Tais informações podem fornecer indícios dos caminhos a serem seguidos na reformulação ou desenvolvimento de modelos para a predição da estabilidade entre petróleos.

Os experimentos com sistemas ternários mostram o grau de complexidade que se pode obter na avaliação do fenômeno de precipitação dos asfaltenos e também fornecem informações importantes que poderão ser utilizadas numa possível avaliação dos modelos, delimitando regiões importantes de estabilidade.

## 4 CONCLUSÕES

As técnicas de microscopia ótica, viscosimetria e espectrometria de impedância mostraram-se eficientes na determinação do início de precipitação dos asfaltenos.

A técnica de viscosimetria parece ser mais sensível que a microscopia pelo fato de conseguir evidenciar a mudança no comportamento das partículas em solução, que, possivelmente, seja o início de precipitação/floculação, em todas as amostras.

A proximidade dos resultados revela que, o início de floculação e precipitação representa o mesmo fenômeno.

Todos os parâmetros avaliados (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) indicam que estabilidade dos asfaltenos nos petróleos é um fenômeno que depende de uma relação entre estes parâmetros e não pode ser associado a um deles exclusivamente.

As análises em misturas de petróleo revelaram que o início de precipitação pela adição de n-heptano não pode ser exclusivamente um parâmetro empregado como indicativo da estabilidade dos asfaltenos, ou ainda, que o início de precipitação não seria um parâmetro que segue uma simples regra de mistura.

A microscopia ótica pode ser utilizada para avaliar o comportamento das misturas de petróleos dispensando outras técnicas experimentais de maior custo e de mais elaboradas.

O estudo da relação entre os teores de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos apontou que os parâmetros Aromáticos/Saturados\*Asfaltenos e

Resinas\*Aromáticos/Saturados podem ser avaliados nos estudos da estabilidade dos asfaltenos nos petróleos.

**REFERÊNCIAS**

ACEVEDO, S., ESCOBAR, G., RANAUDO, M.A., ESCOBAR, G., GUTIÉRREZ, L., ORTEGA, P. Adsorption of asphaltenes and resins on organic and inorganic substrates and their correlation with precipitation problems in production well tubing. **Fuel**, v. 74, n. 4, p. 595-598, 1995.

ALI, M. A.; ALQAM, M.H. The role de asphaltene, resins and others solids in the stabilization of water in oil emusions and its effects on oil production in Saudi oil fields. **Fuel**, v. 79, p. 1309-1316, 2000.

ALI, M. A.; ISLAM, M. R. The effect of asphaltene precipitation on carbonate-rock permeability: An Experimental and Numerical Approach. **SPE Production & Facilities**, p.178-183, 1998.

ANDERSEN I. S. AND BIRDI K. S. Aggregation of asphaltenes as determined by calorimetry **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 142, ls. 2 , p. 497-502 1991

ANDERSEN, S. I.; SPEIGHT, J. G. Observations on the critical micelle concentration of alphaltenes, **Fuel**, v. 72, n. 9, p. 1343-1344, 1993.

ANGLE W. C., LONG Y., HAMZA H., LUE L. Precipitation of asphaltenes from solvent-diluted heavy oil and thermodynamic properties of solvent-diluted heavy oil solutions, **Fuel** 85 492–506, 2006

ANISIMOV, M. A., YUDIN, I. K., NIKITIN, V., NIKOLAENKO, G., CHERNOUTSAN, A. TOULHOAT, H., FROT D., BRIOLANT Y. Asphaltene aggregation in hydrocarbon solutions studied by photon correlation spectroscopy, **The Journal of Physical Chemistry**, V. 99, p 9576 - 9580; 1995

BRANDT H. C. A., HENDRIKS E. M., MICHELS M. A. J., VISSER F. Thermodynamic Modeling of Asphaltene Stacking. **J. Phys. Chem.**, v. 99, 10430-10432, 1995

BUCKLEY, J. S., LIU, Y., MONSTERLEET, S. Mechanisms of wetting alteration by crude oils. **SPE Journal**, p. 54-60, 1998.

BUCKLEY, J. S.; LIU, Y. Evolution of wetting alteration by adsorption from crude oil. **SPE Formation Evaluation**, p. 5-11, 1997.

BUCKLEY, J. S.; LIU, Y.; XIE, X.; MORROW, N. R. Asphaltenes and crude oil wetting - the effect of oil composition. **Proceedings - SPE Symposium on Improved Oil Recovery, Society of Petroleum Engineers (SPE)**, 1996. Richardson, TX, USA. v. 1, p. 205-220.

CALEMMA, V., RAUSA, R., D'ANTONA, P., MONTANARI, L., Characterization of asphaltenes molecular structure. **Energy & Fuels**, v. 12, p. 422-428, 1998

CALEMMA, V.; IWANSKY, P.; NALI, M.; SCOTTI, R.; MONTANARI, L. Structural characterization of asphaltenes of different origins. **Energy & Fuels**, v. 9, p. 225-230, 1995.

CASTILLO, J.; HUNG, J.; FERNÁNDEZ, A.; MUJICA, V. Nonlinear optical evidences of aggregation in asphaltene-toluene solutions. **Fuel**, v. 80, n. 9, p. 1239-1243, 2001.

DEO, M.D. AND HANSON, F.V., Asphaltene precipitation: need for a broader view, In Proc. SPE Internat. Symp., **Society of Petroleum Engineers** SPE Paper No. 25193. 1993

DWIGGINS C. W. J. A Small angle x-ray scattering study of the colloidal nature of petroleum. **The Journal of Physical Chemistry**, V. 69, p 3500 – 3506, 1966

EINSTEIN, A. Investigations on the theory of the Brownian movement. New York: Dover, 1956.

ESCOBEBO J.; MANSOORI A. G. Viscosimetric determination of the onset of asphaltene flocculation: a novel method. **SPE Production and Facilities**, p. 115-118, 1995b.

ESCOBEBO, J.; MANSOORI, G. Asphaltene and other heavy-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.

FENISTEIN D., BARRE´L. C, BROSETA, D., ESPINAT, D., LIVET, A., ROUX, J. SCARSELLA M., Viscosimetric and neutron scattering study of asphaltene aggregates in mixed toluene/heptane solvents. **Langmuir**, v. 14, p. 1013-1020, 1998

FENISTEIN D.; BARRÉ L. Experimental measurement of the mass distribution of petroleum asphaltene aggregates using ultracentrifugation and small-angle X-ray scattering. **Fuel**, v. 80, n. 2, p. 283-287, 2001.

FOTLAND, P. ANFINDSEN H. FADNES F. H., Detection of asphaltene precipitation and amounts precipitated by measurement of electrical conductivity. **Fluid Phase Equilibria** V. 82, P. 149-156, 1993

GARRETO, M. E. G., ROLEMBERG, M. P., RAMOS, A. C. S., Avaliação do comportamento de misturas de petróleos brasileiros. 2005. Relatório I. Universidade Federal do Maranhão.

GONCALVES, J. S.; CASTILLO, J.; FERNÁNDEZ, A.; HUNG, J. Absorbance and fluorescence spectroscopy on the aggregation behavior of asphaltene-toluene solutions. **Fuel**, v. 83, n. 13, p. 1823-1828, 2004.

---

GONZALEZ, G., MIDDEA A. **Peptization of Asphaltene by Various Oil Soluble Amphiphiles**. *Colloids and surfaces*, v.52, p.207-217, 1991.

GROENZIN, H. AND MULLINS O. C., Molecular size and structure of asphaltenes from various sources **Energy & Fuels**, v. 14, p. 677-684, 2000

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

HOLDER G. D. ENICLD, R. M., MOHAMED R. S. Solids formation in hydrocarbon systems. **Fluid Phase Equilibria**, V. 17, p.126-137, 1996

HONG, E.; WATKINSON, P. A study of asphaltene solubility and precipitation. **Fuel**, v. 83, n. 14-15, p. 1881-1887, 2004.

HU Y-F, GUO T-M,. Effect of temperature and molecular weight of *n*-alkane precipitants on asphaltene precipitation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 192, p. 13-25, 2001.

HU, Y. F.; CHEN, G. J; YANG, J. T.; GUOT, M. A study on the application of scaling equation for asphaltene precipitation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 171, n. 1-2, 28, p. 181-195, 2000.

IGOR N., EVDOKIMOV, NIKOLAY YU. ELISEEV AND BULAT R. AKHMETOV Initial stages of asphaltene aggregation in dilute crude oil solutions: studies of viscosity and NMR relaxation. **Fuel**, Vol. 82, Issue 7, 817-823,2003

IP 143/84 STANDARD METHODS FOR ANALYSIS AND TESTING OF PETROLEUM AND RELATED PRODUCTS, 1989.

KHRISTOV K., TAYLOR, S.D., CZARNECKI, J., MASLIYAH, J. Thin liquid film technique — application to water–oil–water bitumen emulsion films. **Colloids and Surfaces**. v. 174 p. 183–196, 2000

KIM, S. T.; BOUDH-HIR, M-E.; MANSOORI, G. A. The role of asphaltene in wettability reversal. **SPE**, v. 20700, p. 799-809, 1990.

KING, S. R. Natural solvents of paraffin and asphaltene problems. **JPT**, p. 723 -724, 1996

KOK, M.V, KARACAN, C.O. Behavior and effect of of SARA fractions of oil during combustion. **SPE Reservoir Evaluation & Engineering**. v. 3, n. 5, p. 380-385, 2000

KYEONGSEOK, O., K.; OBLAD, S.C.; HANSON, F.V.; DEO, M.D. Examination of Asphaltenes Precipitation and Self-Aggregation. **Energy Fuels**, v. 17, p. 508-509, 2003

KYEONGSEOK, O., RING, T.A.; DEO, M.D. Asphaltene Aggregation in Organic Solvents” **J. Colloid Interface Sci.**,v. 271,p. 212-219, 2004

LEONTARITIS, K. J. Asphaltene deposition: A compressive description of problem manifestations and modeling approaches. **SPE**, v. 18892, p. 599-613, 1989.

LEONTARITIS, K. J. Offshore and wax deposition: problems/solutions. **World Oil**, v. 217, n. 5, p. 57-63, 1996.

LI, S., LIU, C., QUE, G., LIANG, W., YAJIE, Z., Colloidal structures of three Chinese petroleum vacuum residues. **Fuel**, v. 75 n. 8, p. 1025-1029, 1996

LOH, W., MOHAMED, R. S., RAMOS, A. C. S. “Aggregation of asphaltenes obtained from a Brazilian crude oil in aromatic solvents”. **Petroleum Science Technology**, v.17, p.147-163, 1999.

---

MINSSIEUX, L.; NABZAR, L.; CHAUVETEAU, G.; LONGERON, D. Permeability Damage due to Asphaltene Deposition: Experimental and Modeling Aspects. **Revue de L'Institut Français du Pétrole**, v. 53, n. 3, p. 313-327, 1998.

MISRA, S.; BARUAH, S.; SINGH, K. Paraffin Problems in Crude Oil Production and Transportation: A Review, **SPE - Production & Facilities**, p. 50-54, 1995.

MOHAMED R. S., RAMOS, A. C. S., LOH W. Aggregation behavior of two asphaltenic fractions in aromatic solvents **Energy & Fuels**, v. 13, p. 323-327, 1999

MOHAMED, R. S., LOH, W., RAMOS, A. C. S., DELGADO, C., ALMEIDA, V. R., Reversibility and inhibition of asphaltene precipitation in Brazilian crude oils. **Petroleum Science Technology**, v.17, p. 877-896, 1999

MOHAMED, R. S.; LOH, W.; RAMOS, A. C. S. Aggregation behavior of two of asphaltenic fractions in aromatic solvents. **Energy & Fuels**, v. 13, n. 2, p. 323-327, 1999a.

MOHAMED, R. S.; LOH, W.; RAMOS, A. C., DELGADO, C. C., ALMEIDA, V. R. Reversibility and Inhibition of Asphaltene Precipitation in Brazilian Crude Oils. **Petroleum Science and Technology**, v. 17, n. 7-8, p. 877-896, 1999b.

MOREIRA, J. C. **Deposição de Asfaltenos: Medidas Experimentais e Modelagem Termodinâmica**. 1993. 220p. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

MOUSAVI-DEHGHANIA, S. A.; RIAZIB, M. R.; VAFAIE-SEFTIC, M.; MANSOORI, G. A. An analysis of methods for determination of onsets of asphaltene phase separations. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 42, p. 145-156, 2004.

MURGICH, J.; RODRIGUEZ, J.M.; ARAY, Y. Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltenes and resins. **Energy & Fuels**, v.10, p.68-76, 1996.

PARK, S. J.; MANSOORI, G. A. Aggregation and deposition of heavy organic in petroleum crudes. **Energy Source**, v. 10, p. 109-125, 1988.

PERAMANU, S.; *et al.* Investigation on the reversibility of asphaltene precipitation. **Energy & Fuels**, v. 15, p. 910-917, 2001.

PFEIFFER, J. P.; SAAL, R. N. J. **J. Phys. Chem.**, v. 44, p. 139-145.

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

RAHOMA S. MOHAMED, RAMOS A. C. S. LOH W. Aggregation behavior of two asphaltenic fractions in aromatic solvents. **Energy & Fuels**, v.13, p. 323-327, 1999

RAMOS, A. C. S. **Asfaltenos em Petróleos Brasileiros**: agregação em solventes aromáticos, desenvolvimento de aditivos e estabilização de emulsões. 2001. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

RAVEY, J. C. DUCOURET G. ESPINAT D., Asphaltene macrostructure by small angle neutron scattering. **Fuel**, v 67, n. 11, p. 1560-1567, 1988

ROGEL, E. Theoretical Estimation of the Solubility Parameter Distributions of Asphaltenes, Resins, and Oils from Crude Oils and Related Materials. **Energy & Fuels**, v. 11, p. 920-925, 1997.

SCHORLING P. C., KESSEL D.G., RAHIMIAN I, Influence of the crude oil resin/asphaltene ratio on the stability of oil/water emulsions. **Colloids and Surfaces** v. 152, p. 95–102, 1999

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.

SIROTA, ERIC B. Physical structure of asphaltenes. **Energy & Fuels**, v. 19, p. 1290-1296, 2005.

SOUSA, M. A, OLIVEIRA, G. E. LUCAS, E. F., GONZÁLEZ, G. **The onset of precipitation of asphaltenes in solvents of different solubility parameters** Progr Colloid Polym Sci,128: 283-287, 2004.

SPEIGHT, J. G. The Molecular Nature of Petroleum Asphaltenes. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 19, p. 335-353, 1994.

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

STLUND J.A.O, J.-E. L'OFROTH, HOLMBERG, K. NYDEN M Flocculation Behavior of asphaltenes in solvent/nonsolvent systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 253, p. 150–158, 2002

STORM D. A., SHEU E. Y. MAUREEN M., Macrostructure of asphaltenes in vacuum residue by small-angle X-ray scattering. **Fuel**, v. 72, n. 7 , p. 977-981, 1993

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

---

SZYMULA, M. JANUSZ, W., JABLONSKI, J. Electrochemical properties of asphaltene particles in aqueous solutions. **Journal of Dispersion Science and Technology**. v. 21, p. 785–802, 2000

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

VICTOROV, A. I.; FIROOZABADI, A; Thermodynamic micellization model of asphaltene precipitation from petroleum fluids. **AIChE J.**, p. 1753-1764,1996

WERNER, A.; BEHAR, F.; HEMPTINNE, J. C.; BEHAR. Viscosity and phase behaviour of petroleum fluids with high asphaltene contents. **Fluid Phase Equilibria**, v. 147, n. 1-2, p. 343-356, jun. 1998.

WIEHE, A.; LIANG, K. S. Asphaltenes, resins, and other petroleum macromolecules. **Fluid Phase Equilibria**, v. 117, n. 1-2, 31, p. 201-210, 1996.

WIEHE, I.A., KENNEDY, R. J. The oil compatibility model and crude oil incompatibility. **Energy & Fuels**, V. 14, P. 56-59, 2000.

YUDIN, I. K.; *et al.* Mechanisms of asphaltene aggregation in toluene–heptane mixtures. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 20, n. 3-4, p. 297-301, 1998.

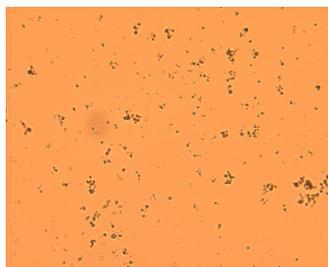
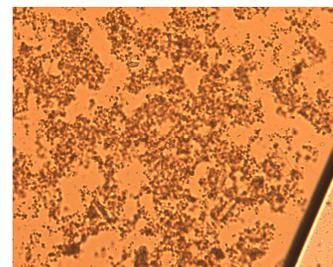
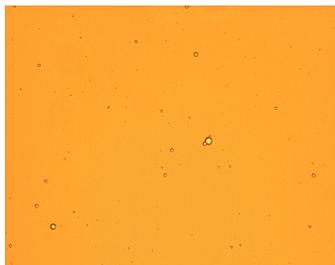
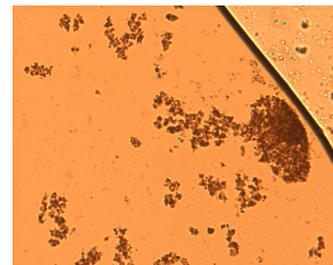
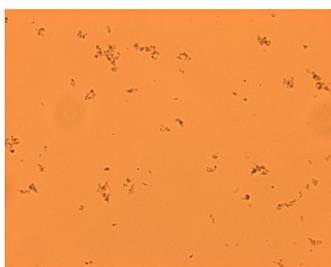
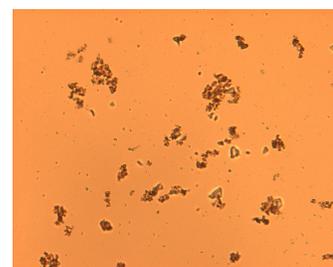
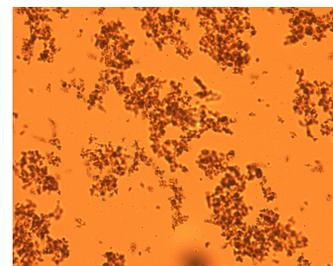
ZAKI, N., SCHORLING, P. C., RAHIMIAN, I.; Effect of asphaltenes and resins on the stability of water-in-wax oil emulsions. **Petroleum Science and Technology**, v. 18, n. 3-4, p. 945-963, 2000

---

## **ANEXOS**

**Anexo I**

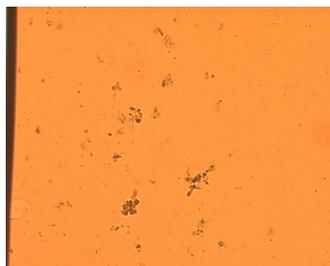
Fotos dos petróleos P1-P10 antes do ponto, no ponto e depois do ponto de início de precipitação.

**Petróleo 1****puro****7,0 mL/g****8,5 mL/g****Petróleo 2****Puro****4,0 mL/g****7,2 mL/g****Petróleo 3****Puro****2,8 mL/g****3,7 mL/g****Petróleo 4****Puro****3,2 mL/g****3,7 mL/g**

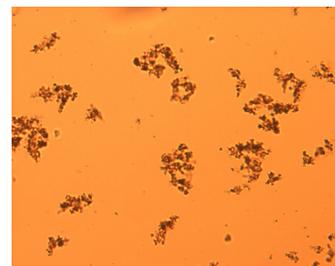
## Petróleo 5



Puro

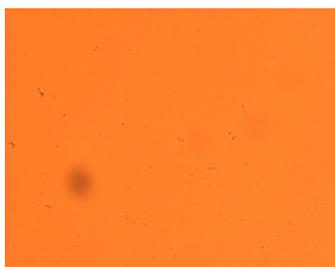


3,2 mL/g



4,0 mL/g

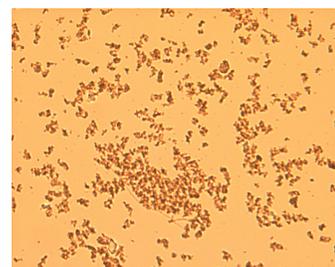
## Petróleo 6



Puro



2,8 mL/g

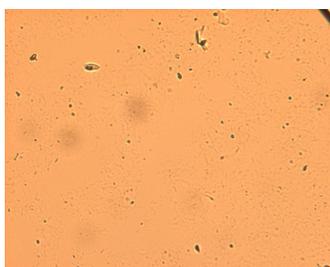


4,3 mL/g

## Petróleo 7 (não foi possível a observação dos precipitados de asfaltenos)



Puro

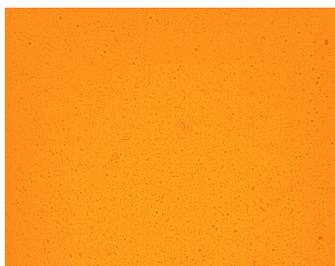


13,0 mL/g

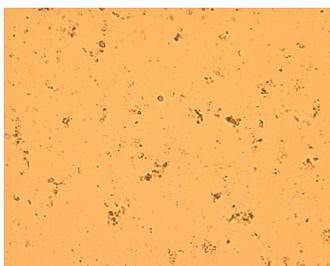


26,0 mL/g

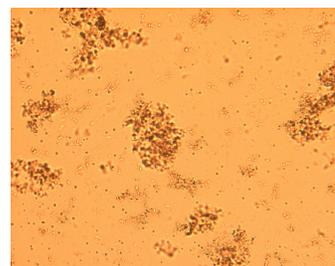
## Petróleo 8



Puro



6,7 mL/g



8,4 mL/g

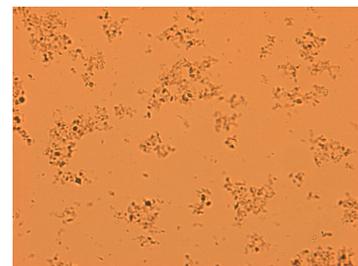
## Petróleo 9



Puro



4,6 mL/g



6,9 mL/g

## Petróleo 10



Puro



1,2 mL/g

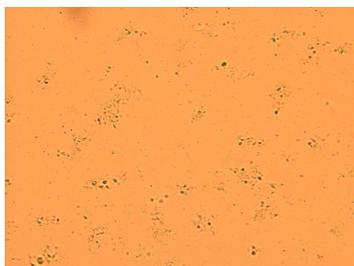


5,0 mL/g

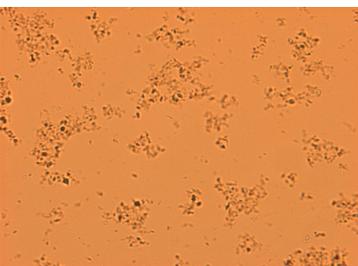
## Petróleo A



Puro



3,1 mL/g



4,6 mL/g

## Petróleo B



Puro



3,3 mL/g



5,5 mL/g

## Anexo II

### RELAÇÃO ENTRE INÍCIO DE PRECIPITAÇÃO E ESTABILIDADE DOS ASFALTENOS NOS PETRÓLEOS PUROS

Tabela com Valores percentuais da relação entre os Parâmetros Físico-Químicos nos petróleo puros calculados a partir dos parâmetros Resinas (R), Asfaltenos (A), Saturados (S), Aromáticos (Ar) e Parafinas (Pf).

PET	R/A (%m/m)	S/Ar (%m/m)	S/A (%m/m)	Ar/A (%m/m)	Ar/S*A (%m/m)	(R/A)/(S/Ar) (%m/m)	RAr/S (%m/m)	IP (mL/g)
26,67	80,33	58,67	1,37	0,44	19,47	11,68	2827,7 3	7,0
9,39	19,48	13,61	1,43	1,61	6,56	15,09	609,67	4,0
9,17	30,72	14,67	2,09	0,86	4,38	7,88	811,07	2,8
4,44	4,89	3,37	1,45	5,03	3,06	22,33	120,30	3,2
7,90	14,24	11,34	1,26	2,31	6,29	18,24	468,54	3,2
4,10	18,22	8,57	2,13	1,48	1,93	6,05	490,03	2,8
9,40	168,60	22,00	7,66	0,07	1,23	0,61	1854,6 0	-
50,50	144,50	54,00	2,68	0,15	18,87	7,55	3121,2 0	6,6
8,89	47,01	12,57	3,74	0,38	2,38	3,42	850,95	4,6
6,24	34,41	17,18	2,00	0,85	3,11	5,29	1004,8 2	1,2

Os parâmetros considerados para este estudo foram teor de asfaltenos (A), resinas (R), saturados (S), aromáticos (Ar), parafinas (Pf) resinas/asfaltenos(R/A), saturados/aromáticos (S/Ar), saturados/asfaltenos (S/A), aromáticos/asfaltenos (Ar/A), aromáticos/saturados\*sfaltenos (Ar/S\*A), resinas/asfaltenos por saturados/aromáticos [(R/A)/(S/Ar)] e resinas\*saturados/aromáticos (RAr/S). Nas Figuras a seguir (1 a 9) verificam-se os gráficos dos diversos parâmetros em função do início de precipitação dos asfaltenos.

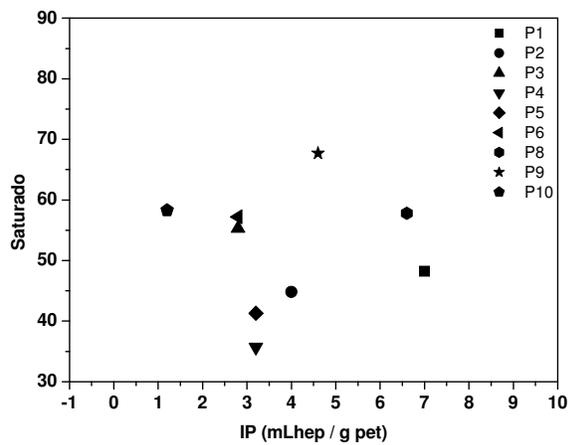


Figura 1 – Teor de Saturados nos Petróleos em Função do Início de Precipitação

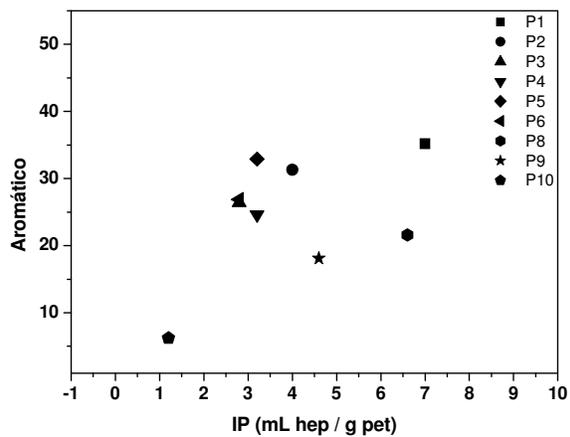


Figura 2 – Teor de Aromático nos Petróleos em Função do Início de Precipitação

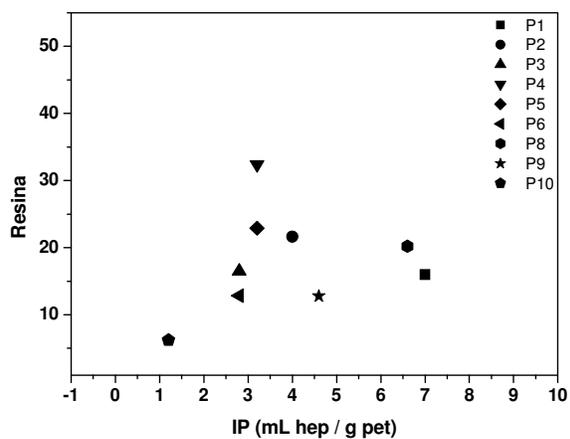


Figura 3 – Teor de Resinas nos Petróleos em Função do Início de Precipitação

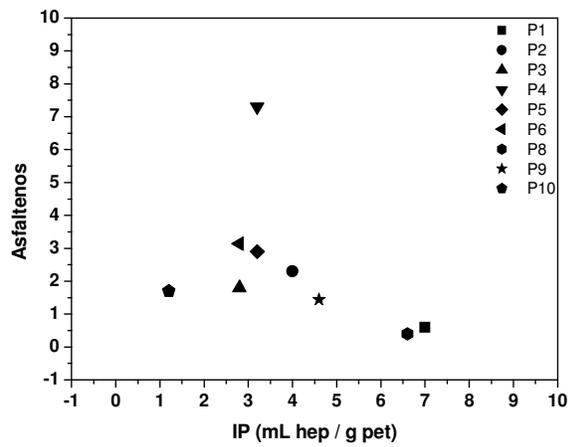


Figura 4 – Teor de Asfaltenos nos Petróleos em Função do Início de Precipitação

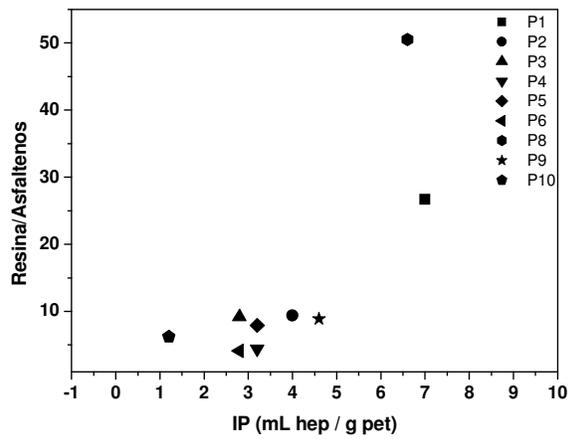


Figura 5 – Teor de Resina/Asfaltenos nos Petróleos em Função do Início de Precipitação

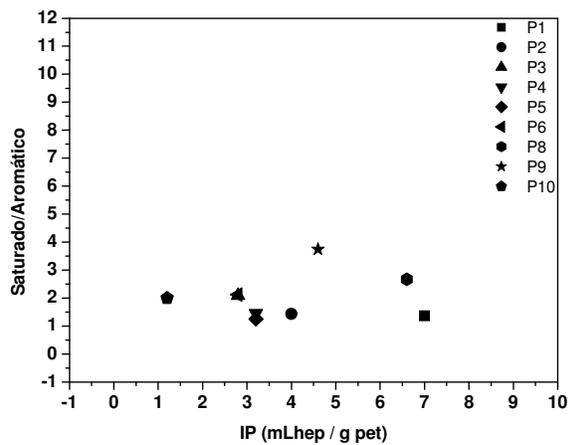


Figura 6 – Teor de Saturados/Aromáticos nos Petróleos em Função do Início de Precipitação

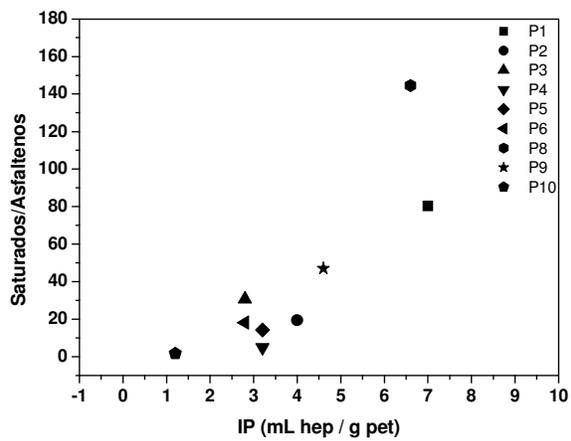


Figura 7 – Teor de Saturado/Asfaltenos nos Petróleos em Função do Início de Precipitação

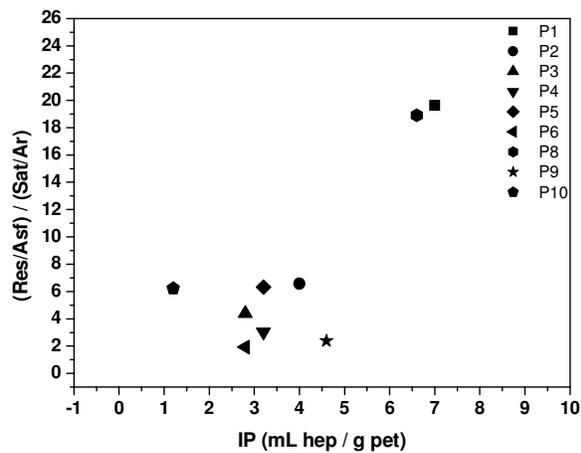
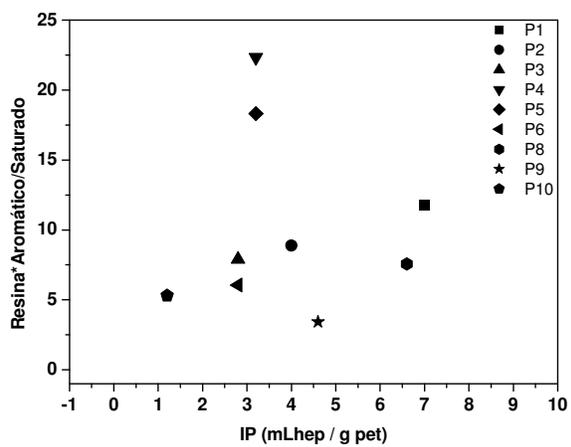


Figura 8 – Teor de Resina/Asfaltenos por Saturado/Aromático nos Petróleos em Função do Início de Precipitação



**Figura 9 – Teor de Resina\* Aromático/Saturado nos Petróleos em Função do Início de Precipitação**