

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

DAVID CAETANO SANTOS

**AVALIAÇÃO DA METODOLOGIA DE DETERMINAÇÃO DO INÍCIO DA
PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS EM PETRÓLEOS UTILIZANDO FT-NIR**

SÃO LUÍS

2011

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

**AVALIAÇÃO DA METODOLOGIA DE DETERMINAÇÃO DO INÍCIO DA
PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS EM PETRÓLEOS UTILIZANDO FT-NIR**

David Caetano Santos

Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos da Silva Ramos

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Química.

SÃO LUÍS

2011

DAVID CAETANO SANTOS

**AVALIAÇÃO DA METODOLOGIA DE DETERMINAÇÃO DO INICIO DA
PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS EM PETRÓLEOS UTILIZANDO FT-NIR**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Química.

Prof. Dr. Antônio Carlos da Silva Ramos (orientador) – UFPel

Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka – UFMA

Prof. Dra . Claudia Regina Elias Mansur – UFRJ

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho em primeiro lugar a Deus que verdadeiramente guiou meus passos em mais esta etapa da minha vida.

Dedico a minha esposa Lucivania por sempre me incentivar e apoiar e principalmente por compreender a necessidade de tamanha dedicação para a conclusão deste trabalho que por muitas vezes coloquei acima de tudo.

Dedico aos meus pais Adabel Caetano dos Santos e Maria Vilma Magalhães dos Santos, pois sem o apoio integral que sempre obtive não teria a possibilidade de me qualificar e passar por mais esta etapa.

Dedico também ao meu filho Davi Alexandre, que é a minha principal fonte de inspiração.

AGRADECIMENTOS

Aproveito este espaço para lembrar e agradecer a todos que participaram e viabilizaram toda a trajetória e os acontecimentos que convergiram para este ponto, a defesa da dissertação de mestrado.

Agradeço ao professor Antônio Carlos da Silva Ramos por me aceitar como seu aluno de mestrado e me orientar de forma a propiciar o verdadeiro despertar para o mundo da pesquisa. Neste mesmo contexto agradeço ao professor Marlus Pinheiro Rolemberg e principalmente por toda confiança depositada em meu trabalho.

Agradeço também aos valiosos conselhos e discussões com as amigas e contemporâneas de mestrado Arianas Komura, Lyzette Moura e Leydy Daiana, pois muitas idéias surgiram destas conversas.

A todos os alunos de iniciação científica do LPSC que acompanharam e auxiliaram na realização das análises.

Aos químicos da Petrobras Filipe Fleming e Sofia Filipakis ao apoio oferecido.

A Petrobras S.A. como financiadora do projeto que foi o precursor deste trabalho, além de todo apoio material para a pesquisa

E ao CNPq pelo financiamento de bolsas de estudo.

Obrigado a todos!

*“...Aquele, porém, que se glória,
glorie-se no Senhor. Por que não
é aprovado quem a si mesmo se
louva, e sim aquele a quem o
Senhor louva.”*

II Co (10, 17:18)

RESUMO

O ponto de início de precipitação dos asfaltenos, IP, é definido como a quantidade mínima do precipitante, em geral n-heptano, adicionado ao petróleo para que ocorra a precipitação dos asfaltenos. É observado que este fenômeno está associado a fatores cinéticos inerentes ao sistema, fato até então não mensurado adequadamente nas modelagens de comportamento dos asfaltenos. Neste contexto, a abundantemente usada técnica de determinação de início de precipitação dos asfaltenos utilizando espectroscopia de NIR (*near infrared*) é investigada. São demonstradas quantidades significativas de informações adicionais acerca da utilização desta técnica, como por exemplo, o efeito da taxa de adição de n-heptano ao petróleo. Neste trabalho são utilizadas duas amostras de petróleo denominadas P1 e P2, com distintas características físico-químicas, onde se determina que os valores de IP variaram entre 2,59 – 3,25 e 0,56 – 1,2 ml de heptano/g de petróleo, respectivamente, a depender da vazão utilizada. A partir dos dados obtidos, foi possível estabelecer um procedimento padrão que minimiza significativamente a variação das medidas em função da taxa de diluição. Esta análise, portanto, estabelece a condição de equilíbrio necessária para a correta medida do início de precipitação dos asfaltenos, fornecendo indícios para uma melhor compreensão dos frequentes desacordos experimentais relatados na literatura. Ainda com o objetivo de melhor caracterização deste fenômeno, é realizada uma comparação entre duas técnicas bastante difundidas na literatura, a saber, microscopia óptica e espectroscopia de NIR. É observado que ambas as técnicas se equivalem no que diz respeito à determinação do ponto do início de precipitação dos asfaltenos indicando que, por vezes, os desacordos experimentais podem estar associados apenas à escolha dos parâmetros experimentais. Além do mais, em geral, são dadas algumas recomendações acerca deste tipo de experimento.

Palavras-chaves: Asfaltenos, espectroscopia de NIR, microscopia óptica.

ABSTRACT

The starting point of precipitation of asphaltenes, IP, is defined as the minimum amount of precipitant, in general n-heptane added to oil to the occurrence of precipitation of asphaltenes. It is observed that this phenomenon is related to kinetic factors inherent in the system, fact not previously measured in models of behavior of asphaltenes. In this context, the abundantly used technique for determining the onset of precipitation of asphaltenes using NIR spectroscopy is investigated. Are demonstrated significant amounts of additional information about using this technique, for example, the effect of the rate of addition of n-heptane to oil. This work used two samples of oil named P1 and P2, with different physical and chemical characteristics, which provides that the IP values ranged from 2.59 to 3.25 and 0.56 to 1.2 ml of heptane / g of oil, respectively, depending on the flow used. From the data obtained, it was possible to establish a standard procedure that minimizes significantly the measurement variation due to the dilution rate. This analysis therefore provides the equilibrium condition required for the correct measure of the onset of asphaltene precipitation, providing clues to a better understanding of the frequent disagreements reported in the literature. Aiming to better characterize this phenomenon, it is a comparison between two techniques well diffused in the literature, namely, optical microscopy and NIR spectroscopy. It is observed that both techniques are equivalent with respect to determining the point of beginning of precipitation of asphaltenes indicating that sometimes disagreements trial may be associated with only the choice of experimental parameters. Moreover, in general, are given some recommendations on this type of experiment.

Keywords: Asphaltenes, NIR spectroscopy, optical microscopy

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Produção de petróleo por localização (terra e mar).....	17
Figura 2. Produção de Petróleo no Brasil em m ³ separado por classificação do petróleo no ano de 2007.....	18
Figura 3. Mecanismo de estabilização da emulsão por moléculas de asfaltenos.....	27
Figura 4. Representação do espectro eletromagnético.....	28
Figura 5. Curvas de energia potencial de modelos harmônico e anarmônico.....	30
Figura 6. Densidade óptica <i>versus</i> comprimento de onda entre 1200 –2200 nm onde varias quantidades de heptano são adicionadas para uma mistura de asfalteno e tolueno, em uma concentração de 10 g/l.....	34
Figura 7. Representação esquemática do sistema utilizado para medições do IP dos asfaltenos empregando uma bomba peristáltica para a injeção de n-heptano à amostra de petróleo.....	45
Figura 8. Fotos dos petróleos puros P5 e P10.....	48
Figura 9. Imagens digitalizadas do instante de inicio de precipitação de asfaltenos para as amostras de petróleo P5 e P10.....	49
Figura 10. Plotagem tridimensional dos espectros referentes à medição do IP dos asfaltenos para a amostra de petróleo P5.....	50
Figura 11. Plotagem tridimensional dos espectros referentes à medição do IP dos asfaltenos para a amostra de petróleo P10.....	51
Figura 12. Medição do IP para a amostra de petróleo P5 com vazão de n-heptano de 0,5 mL / min e 2 mL / min.....	52
Figura 13. Determinação do IP dos asfaltenos no petróleo P10 variando-se a razão n-heptano / óleo em 0,07mL / g por hora.....	53
Figura 14. Determinação do IP dos asfaltenos no petróleo P10 variando-se a razão n-heptano / óleo em 0,1mL / g por dia.....	54
Figura 15. . (A) Adição de n-heptano utilizando uma bomba peristáltica. (B) e (C) Adição de n-heptano utilizando uma bureta automática.....	55

Figura 16. Variação do ponto do IP dos asfaltenos para a amostra de petróleo P5 em função da vazão de n-heptano.....	56
Figura 17. Variação do ponto do IP dos asfaltenos para a amostra de petróleo P10 em função da vazão de n-heptano.....	56
Figura 18. Medições do IP dos asfaltenos para a amostra de petróleo P10. (A) IP = 0,56. 14 adições de 0,05 mL de n-heptano a cada 128,6 segundos. (B) IP = 0,57. 0,7 mL de n-heptano adicionados em uma única adição horária de n-heptano.....	58
Figura 19. Imagens referentes a instantes alternados da medição do IP dos asfaltenos para o petróleo P5 em função da variação da razão n-heptano / óleo. (a) 2,0; (b) 2,2; (c) 2,4; (d) IP: 2,6; (e) 2,8; (f) 3,0.....	60
Figura 20. Espectros correspondentes às imagens digitalizadas mostradas na figura 19. (d): espectro referente ao ponto de mínimo em absorbância (IP) no comprimento de onda de 1600 nm (6250 cm^{-1}).....	61
Figura 21. Imagens referentes a instantes alternados da medição do IP dos asfaltenos para o petróleo P10 em função da variação da razão n-heptano / óleo. (a) 0,2; (b) 0,4; (c) 0,6; (d) IP: 0,7; (e) 0,8; (f) 1,0.....	62
Figura 22. Espectros correspondentes às imagens digitalizadas mostradas na figura 21. (d): espectro referente ao ponto de mínimo em absorbância (IP) no comprimento de onda de 1600 nm (6250 cm^{-1}).....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação do petróleo de acordo como °API.....	18
Tabela 2. Regiões espectrais do infravermelho.....	28
Tabela 3. Composição SARA e massas específicas das amostras de petróleo P5 e P10.....	43
Tabela 4. Valores do IP para as amostras de petróleo P5 e P10 obtidos por meio de microscopia óptica.....	49
Tabela 5. Valores de IP em função da vazão e forma de adição de n-heptano.....	55
Tabela 6. Variação do IP em função da vazão de n-heptano para as amostras de petróleo P5 e P10 obtidos por espectroscopia de NIR.....	57
Tabela 7. Comparação dos valores de IP para as amostras de petróleo P5 e P10 empregando microscopia óptica e espectroscopia de NIR.....	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Absorbância
API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
BTX	Benzeno-Tolueno-Xileno
c	Concentração
CLAE	Cromatografia Líquida de alta eficiência
FAR	Far Infrared
FBRMs	Focused-Beam Laser Reflectance
FR	Fracion Ratio
GLP	Gás liquefeito de petróleo
I	Intensidade
IIC	Índice de Instabilidade Coloidal
IP	Início de precipitação
MID	Middle infrared
NIR	Near infrared
nm	Nanômetros
PCA	Principal Component Analysis
PVR	Pressão de vapor Reid
QAV	Querosene de avião
T	Transmitância
TE	Tolueno Equivalência
SANS	Small Angle Neutron Scattering
SAXS	Small Angle X-ray Scattering
WTI	West Texas Intermediate
ϵ	Absorvitividade molar
δ	Parâmetro de Solubilidade

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO

1.1. Petróleo: aspectos gerais.....	16
1.2. Objetivos.....	21
1.3. Estrutura da dissertação.....	21

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Asfaltenos.....	23
2.2. Espectroscopia no infravermelho próximo.....	27
2.2.1. Origem da absorção no infravermelho próximo.....	29
2.2.2. Vantagens e desvantagens da espectroscopia de NIR.....	31
2.3. Espectroscopia de NIR, petróleo e asfaltenos.....	33
2.4. Estabilidade dos asfaltenos: um caso de negligencia.....	34

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais.....	43
3.2. Metodologias utilizadas.....	43
3.2.1. Determinação do IP dos asfaltenos medido por microscopia óptica.....	44
3.2.2. Determinação do IP dos asfaltenos medido por espectroscopia de NIR.....	44
3.2.2.1. Adição do precipitante por meio de uma bomba peristáltica.....	45
3.2.2.2. Adição do precipitante por meio de uma bureta automática.....	45

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Amostras de petróleo.....	48
4.2. Determinação do IP dos asfaltenos por microscopia óptica.....	48
4.3. Determinação do IP dos asfaltenos por espectroscopia de NIR.....	50
4.4. Determinação do IP dos asfaltenos empregando espectroscopia de NIR: um enfoque termodinâmico.....	52
4.5. Efeito cinético no limiar da precipitação dos asfaltenos.....	56
4.6. Espectroscopia de NIR <i>versus</i> microscopia óptica na determinação do IP dos asfaltenos.....	59
4.6.1. Espectroscopia de NIR <i>versus</i> microscopia óptica para a amostra P5.....	60

4.6.2. Espectroscopia de NIR <i>versus</i> microscopia óptica para a amostra P10.....	62
---	----

5 CONCLUSÃO

5. Conclusão.....	66
-------------------	----

5.1. Sugestões de novos estudos.....	67
--------------------------------------	----

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6. Referencias bibliográficas.....	69
------------------------------------	----

CAPÍTULO I
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1 INTRODUÇÃO

1.1 – PETRÓLEO: ASPECTOS GERAIS

De forma simplificada podemos definir o petróleo como uma substância oleosa, inflamável, geralmente menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho-claro. É uma mistura complexa de compostos formados em sua maioria por átomos de carbono e hidrogênio e outros átomos como oxigênio, enxofre, nitrogênio e metais como vanádio, níquel, ferro e cobre. Os hidrocarbonetos vão desde moléculas bem simples, com poucos átomos, até moléculas complexas de alto peso molecular (SZKLO, 2005).

O refino do petróleo constitui a separação de seus insumos via processos físico-químicos, em frações de derivados, que são processados em unidades de separação e conversão até os produtos finais.

Os produtos finais dividem-se em três categorias:

- Combustíveis: gasolina, diesel, óleo combustível, GLP, QAV, querosene, coque de petróleo, óleos residuais. Cerca de 90% dos produtos refinados de petróleo pertencem a esta categoria.
- Produtos acabados não combustíveis: solventes, lubrificantes, graxas, asfalto e coque.
- Intermediários da indústria química: nafta, etano, propano, butano, etileno, propileno, butileno, butadieno, BTX.

O petróleo é a principal matriz energética do mundo, pois apesar do desenvolvimento de novas tecnologias mais sustentáveis, no que diz respeito ao custo ecológico, a organização empírica da sociedade exige matrizes energéticas que forneçam sustentabilidade ao seu atual padrão, em que, por exemplo, a demanda por meios de transporte rápidos e que suportam grandes cargas possuem papel fundamental.

No Brasil, onde a produção de petróleo é predominantemente no mar, ou seja, *offshore* (Fig. 1), o processo de caracterização do petróleo é mais complexo, e demanda maior tempo para a sua caracterização.

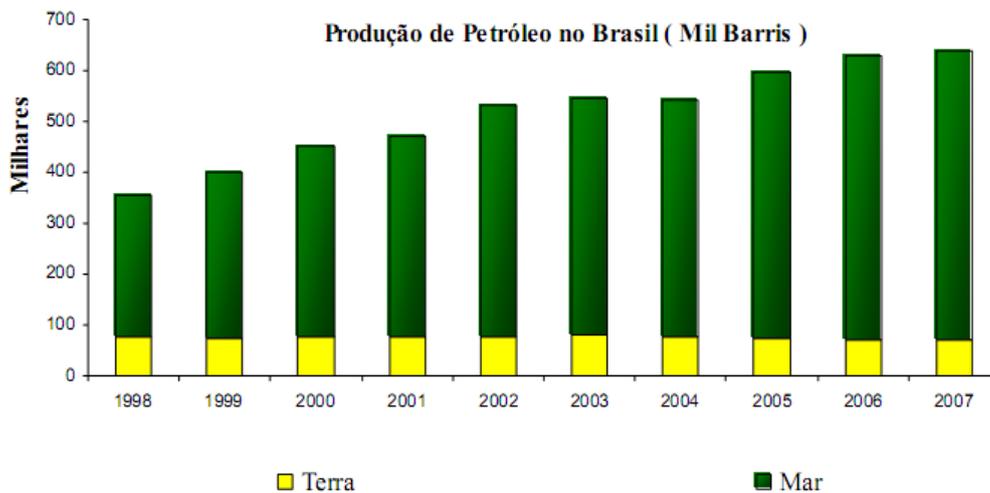


Figura 1. Produção de petróleo por localização (terra e mar) (Fonte: ANP, 2008).

De acordo com a sua estrutura o petróleo pode ser classificado como sendo constituído por apenas quatro pseudo componentes: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, conhecida como fração SARA. Dentre os hidrocarbonetos saturados, também denominados de alcanos ou parafínicos, incluem-se os constituídos de cadeias lineares (parafínicos normais), ramificadas (iso-parafínicos) ou cíclicos (naftênicos). No petróleo cru, praticamente não há ocorrência de hidrocarbonetos insaturados (SZKLO, 2005). Os hidrocarbonetos aromáticos, também chamados de arenos, apresentam um anel de benzeno em sua estrutura. As resinas e os asfaltenos são moléculas grandes, com alta relação carbono / hidrogênio e presença de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais. Cada partícula é constituída de três ou mais anéis aromáticos com cadeias laterais alifáticas, que possuem características auto-associativas, podendo formar agregados micelares (MOURA *et al.*, 2010; ZAHABI *et al.*, 2010). As estruturas básicas das resinas e asfaltenos são semelhantes, no entanto, existem diferenças importantes. Os asfaltenos puros são sólidos escuros e não voláteis, insolúveis em alcanos e solúveis em solventes aromáticos. Por outro lado, as resinas puras são líquidos pesados ou sólidos pastosos e são menos polares que os asfaltenos (SJÖBLOM *et al.*, 2003). O petróleo contém apreciável quantidade de constituintes que são separados como não hidrocarbonetos. Estes constituintes, considerados como impurezas, assim como asfaltenos e resinas, possuem elementos como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais que podem aparecer em toda faixa de destilação do petróleo, mas tendem a se concentrar nas frações mais pesadas (MORALES, 2009; FOSSEN *et al.*, 2007).

Uma das análises mais importantes de caracterização do petróleo é a densidade °API (*do inglês, American Petroleum Institute*), Tabela 1. A escala API, medida em graus, varia inversamente à densidade relativa, isto é, quanto maior a densidade relativa, menor o °API.

°API	Classificação
> 40	extra-leve
30 a 40	leve
22 a 29	médio
21 a 11	pesado
10 a 20	extra-pesado
< 10	asfáltico

Segundo os dados da ANP, 2008, os petróleos nacionais classificados como médio (16%), pesado (62%) e extra-pesado (12%) somaram cerca de 90% da produção no Brasil em 2007 (Fig. 2). Esses petróleos são mais viscosos e tem baixa mobilidade nos reservatórios, fato que dificulta sua extração, bem como seu processamento, elevando ainda mais os custos de produção, transporte e refino (SZKLO, 2005).



Figura 2. Produção de Petróleo no Brasil em m³ separado por classificação do petróleo no ano de 2007 (Fonte: ANP, 2008).

Em geral, o teor de asfaltenos presente nos petróleos esta intimamente relacionado com esta classificação. Os asfaltenos chamam particularmente a atenção devido aos inúmeros prejuízos causados em todo segmento de produção, transporte, armazenamento e refino do petróleo (MOURA *et al.*, 2010; PASO *et al.*, 2009). Estes possuem características auto-associativas que decorrem da alteração da pressão, temperatura e/ou composição do meio.

Ao se investigar a estabilidade de um determinado petróleo, intrinsecamente esta se avaliando a tendência de precipitação da fração asfáltica. Em laboratório é comum avaliar a estabilidade desta fração em função do equilíbrio de fases entre seus constituintes.

A importância da correta medição do início de precipitação dos asfaltenos se deve a possibilidade de relacionar estes dados com diversos índices de verificação da estabilidade ou modelos de predição de compatibilidade entre petróleos, como por exemplo, o Parâmetro de Heithaus (P) (MOURA, *et al.*, 2010), Tolueno Equivalência (TE) (WIEHE and KENNEDY, 2000) e o Parâmetro de Solubilidade de Hildebrand (δ) (WIEHE, *et al.*, 2005), ambas largamente difundidas na literatura.

Embora a sedimentação de compostos orgânicos pesados, como os asfaltenos, seja um problema extensivamente estudado ao longo do tempo, o emaranhamento dos fatores que convergem para este fenômeno ainda não é muito bem explicado. Desenvolver modelos físicos e uma possível predição do comportamento dos asfaltenos é o alvo de pesquisas desenvolvidas em vários países durante as últimas décadas. Um dos grandes obstáculos à resolução de problemas relacionados aos asfaltenos esta na compreensão de sua verdadeira natureza física.

Basicamente, é aceito que asfaltenos existam sob forma de partículas fundamentais e devido a fatores externos, estas partículas se agregam aumentando em população e tamanho, culminando na precipitação. Desta maneira, a discussão é centrada na natureza da força dirigente de tal fenômeno.

A literatura explica a natureza deste comportamento a partir de dois modelos: o modelo termodinâmico contínuo (SEDGHI and GOUAL, 2009; ASHTARI *et al.*, 2010) e o modelo estérico coloidal (NAZAR and RAHIMI, 2008; MORGADO *et al.*, 2009). No modelo termodinâmico, assume-se que os asfaltenos se encontram em um estado verdadeiramente líquido dissolvidos no petróleo, enquanto que o modelo estérico coloidal está fundamentado no princípio de que as partículas asfálticas existentes no petróleo estão parcialmente dissolvidas na forma coloidal e/ou forma micelar ou ainda sejam partículas intrinsecamente sólidas, dependendo da polaridade do óleo e da presença de outros componentes (LEÓN *et al.*, 2001; ZAHABI *et al.*, 2010).

Devido ao incompleto mapeamento da real natureza das forças que dirigem o fenômeno de precipitação dos asfaltenos e, de certa forma, devido a superabundância nociva de informação especulativa, este trabalho não busca investigar as forças dirigentes do

fenômeno de agregação dos asfaltenos, nem tenta elucidar qual sua disposição fundamental no petróleo e sim tenta reconhecer o conjunto de condições físicas em que ocorre a precipitação dos asfaltenos, pois, rotineiramente em operações *upstream* esta informação é mais útil do que caracterizar as estruturas químicas do precipitado. Este se baseia também no princípio de que modelagem puramente termodinâmica, em que no seu âmbito admite somente propriedades de equilíbrio de fase, como solubilidade, não contemplando, desta forma, os fatores que dirigem o crescimento de partículas primárias, como dímeros e trímeros, não é capaz de mensurar por completo o real mecanismo de precipitação e estabilização de macromoléculas asfálticas.

Assim, devido à ocorrência de petróleos pesados na produção brasileira e pelo fato de que esses petróleos possuem significativos teores de frações pesadas em sua composição, tipicamente asfaltenos e resinas e, finalmente, ao fato dessas frações estarem relacionadas a diversos problemas na produção e processamento dos petróleos é de grande importância empreender estudos que auxiliem na investigação da agregação dos asfaltenos de forma a compreender melhor o seu fenômeno de precipitação. Nesse contexto, a espectroscopia na região do infravermelho próximo é apta a fornecer agilidade por apresentar possibilidade de análise sem preparação prévia da amostra, rapidez na obtenção dos espectros, proporcionar agilidade nos cálculos e apresentação dos resultados, ser um método não destrutivo, permitindo o uso posterior da amostra para outros ensaios ou para ser guardada como testemunha e finalmente a possibilidade do desenvolvimento de aplicações em linha através de analisadores de processo. Além disto, é considerada uma técnica limpa que não gera resíduos perigosos de difícil descarte ou tratamento (PASQUINI, 2003).

Sob os aspectos apresentados, o presente trabalho investiga a dependência cinética do ponto de início de precipitação dos asfaltenos em função da taxa de adição do precipitante, n-heptano, empregando espectroscopia de NIR. Deste modo foi possível se determinar a correta condição de equilíbrio para a obtenção de dados termodinâmicos. Ainda, são demonstrados dados que indicam de que o início da desestabilização dos asfaltenos ocorre bem antes do início da precipitação, fato que estabelece estreita relação com recentes trabalhos publicados na literatura.

1.2 – OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal compreender de forma mais sustentável o mecanismo de agregação dos asfaltenos em petróleo fornecendo, desta forma, subsídios para a inclusão de variantes cinéticas na previsão da estabilidade de asfaltenos frente à deposição.

Como objetivos secundários podem ser destacados:

1. Estabelecer a condição de equilíbrio necessária para a correta medida termodinâmica do início de precipitação dos asfaltenos.
2. Cruzar dados de início de precipitação dos asfaltenos obtidos por espectroscopia de infravermelho próximo e microscopia óptica, a fim de se caracterizar de forma adequada este tipo de medição.
3. Fornecer informações adicionais acerca da utilização desta técnica, principalmente no tocante das condições exigidas pelo sistema ao alcance de equilíbrio.

1.3 – ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A apresentação deste trabalho esta organizada em seis capítulos contando com esta introdução.

- Capítulo II: Revisão bibliográfica sobre os temas abordados nesse trabalho;
- Capítulo III: Parte experimental, onde é detalhada a descrição sobre os materiais, métodos e condições experimentais utilizadas;
- Capítulo IV: Exposição dos resultados obtidos através da espectroscopia na região do infravermelho próximo e da microscopia óptica, bem como discussão dos mesmos.
- Capítulo V: Conclusões e, além disso, são apresentadas algumas sugestões de pesquisa para trabalhos futuros.
- Capítulo VI: Referências bibliográficas.

CAPITULO 2
REVISÃO DA LITERATURA

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 – ASFALTENOS

Asfaltenos são moléculas do tipo anfifílicas, ou seja, sua estrutura molecular é constituída por uma parte polar e outra apolar, característica que lhe confere a habilidade de interagir com interfaces. Assim, podem atuar como estabilizantes de espumas e emulsões, principalmente do tipo água em óleo (DICHARRY *et al.*, 2006), podem causar alterações na molhabilidade original da rocha reservatório diminuindo seu rendimento (KHOSHANDAM e ALAMDARI, 2010), apresentam tendência à flocculação (KRIZ e ANDERSEN, 2005; SZEWCZYL e BEHAR, 1999) e, principalmente deposição, que consiste na precipitação e sedimentação destes compostos (ORTEGA-RODRIGUEZ *et al.*, 2006; RAMOS, 2001; SHEDID, 2004; WONG e YEN, 2000), alterando as características originais do petróleo e causando enormes custos adicionais a obtenção de insumos.

Devido à caracterização de sua estrutura molecular e a completa determinação de suas propriedades permanecerem indeterminadas a comunidade científica aceita sua definição com base na sua solubilidade em diferentes solventes. É a fração do petróleo insolúvel em alcanos de baixa massa molecular, como pentano ou heptano, e solúvel em solventes aromáticos, como por exemplo, benzeno ou tolueno (MOHAMED *et al.*, 1999). De acordo com o IP 143/84 (1989), instituto do petróleo, Londres, no *standard methods for analysis and testing of petroleum e related products* (1989), asfaltenos são sólidos amorfos, de coloração variando de marrom escuro ao preto, precipitados pela adição em excesso de n-heptano ao petróleo e solúveis em tolueno ou benzeno.

Os asfaltenos são reconhecidos como estruturas de elevada massa molecular, polaridade, além de possuir alguns grupos funcionais ácidos e básicos que contêm heteroátomos como oxigênio, enxofre e nitrogênio e metais como vanádio e níquel que podem estar presentes em pequenas quantidades, contêm sistemas de anéis aromáticos condensados, carregado com cadeias alquil periféricas (IDEM e IBRAHIM, 2002; VICENTE *et al.*, 2006), entretanto, é frequentemente relatado que os parâmetros estruturais dependem de vários fatores como, por exemplo, a massa molar, que varia dependendo do método, do solvente, do padrão e faixa de concentração empregada e da procedência da amostra. Sabe-se que tendem a formar agregados com polidispersidade que depende das condições de pressão, temperatura, concentração e natureza do agente precipitante utilizado (DICHRE *et al.*, 2006).

Na literatura podem ser encontrados valores de massa molar de asfaltenos bastante distintos, variando entre 1000 – 10000 g. mol⁻¹. Moura e Ramos, 2009, mediram a massa molar de dois diferentes tipos de asfaltenos, C5I (fração do petróleo insolúvel em pentano) e C7I (insolúvel em heptano). Para estes obtiveram-se valores de massa molar entre 3200 e 5200 g.mol⁻¹; e 4100 e 5400 g.mol⁻¹, para C5I e C7I, respectivamente. Vazquez e Mansoori, 2000, determinaram a massa molar para três tipos de asfaltenos empregando cromatografia de permeação em gel (GPC) e obtiveram valores que variaram entre 2665 – 9383 g. mol⁻¹, a depender do solvente utilizado.

O caráter macromolecular dos asfaltenos, com alto grau de planaridade e insaturação, que é devido a uma estrutura aromática fundida que admite grandes complexos de deslocamento de elétrons π (SIROTA, 2005; RAMOS, 2001b), é sem dúvida a característica que define basicamente a origem de suas propriedades. Devido a sua complexidade estrutural, as definições acerca de asfaltenos estão baseadas nas suas propriedades físico-químicas e não em sua estrutura química.

Um dos grandes obstáculos referentes à resolução de problemas relacionados a asfaltenos é a compreensão da disposição física fundamental dessas moléculas no petróleo. Existe grande discussão se estes estão presentes como moléculas em estado líquido ou solvatados por resinas formando micelas ou como partículas em suspensão, ou ainda um equilíbrio entre todas estas fases. As resinas possuem estrutura química semelhante a dos asfaltenos, porém, em geral, são menos polares, possuem menor tendência auto associativa e possuem massas molares inferiores que estes (DANIEL-DAVID *et al.*, 2005; RAMOS, 2001a). Resinas têm sido associadas com a estabilidade dos asfaltenos pela adsorção das mesmas na superfície das moléculas asfálticas (WANG *et al.*, 2009; BARCENAS *et al.*, 2008; SALAGER *et al.*, 1999). Segundo a teoria coloidal, isto permite uma suave transição na perda do caráter polar dos asfaltenos para o “corpo” do petróleo, com o qual previne a aglomeração, estabilizando os mesmos por dispersão de carga e efeitos estéricos (LEÓN, 2000; ZAHABI *et al.*, 2010). Neste modelo, a precipitação de asfaltenos pela adição de alcanos é interpretada como resultado da dessorção de resinas da superfície da molécula asfáltica descobrindo-a e expondo-a a influencias eletrostáticas externas de compostos incompatíveis presentes no “corpo” do petróleo, desta forma, os asfaltenos começam a se separar do sistema por meio da formação de grupos que se agregam e precipitam (JOSHI, 2001; NAZAR and RAHIMI, 2008; MORGADO *et al.*, 2009).

Os modelos termodinâmicos tentam explicar este fenômeno através de modelos de agregação molecular, onde o ponto principal é avaliar a mudança de energia livre associada com a agregação de uma molécula que simplesmente se encontra em um estado disperso em um solvente, nestes, em geral, se relaciona físico-química de superfície com modelagem termodinâmica. Rogel (2004) descreve um modelo de agregação dos asfaltenos em função dos efeitos das propriedades do solvente, característica molecular dos asfaltenos e efeitos interfaciais devido à formação de uma interface entre o solvente e o agregado asfáltico. A modelagem mostra o efeito do decréscimo da solubilidade do anel poliaromático mono disperso, em que o decréscimo na solubilidade induz a existência de algo similar a CMC demonstrado por surfactantes em soluções aquosas. Apesar de valores de CMC terem sido reportados na literatura para asfaltenos (LEON, 2000; MOHAMED, 1999. ROGEL, 2000), existe algo dúbio acerca de algo similar a CMC apresentado por surfactantes em soluções aquosas. De fato, evidências experimentais são contraditórias e indicam que alguns asfaltenos apresentam CMC (ROGEL, 2000; LEON, 2000; sheu, et al), enquanto outros não (ANDERSEN, 2000).

Outro modelo termodinâmico interpreta este fenômeno como sendo o resultado da redução do parâmetro de solubilidade do petróleo para um valor crítico em função da modificação da composição do meio. Neste instante ocorre a mudança de fase dos asfaltenos devido às forças de van der Waals existentes entre as moléculas asfálticas superarem o poder de solvatação do meio. Neste modelo admite-se que os asfaltenos sempre precipitam em uma estreita faixa de valores de parâmetro de solubilidade, que é chamado de parâmetro de floculação (WIEHE, 2000; ANGLE, *et al.*, 2006)

O paradoxo quanto à disposição fundamental dos asfaltenos no petróleo pode ser apontado como uma das causas dos constantes desacordos experimentais relatados na literatura ao longo dos anos. ALBOUDWAREJ *et al.* (2002) demonstrou que a definição química e estrutural dos asfaltenos é muito sensível ao método de separação empregado. Usando métodos convencionais de precipitação ele demonstrou que após a filtração e separação, a lavagem com diferentes solventes pode render asfaltenos com diferentes propriedades. Também há controvérsias no próprio modelo coloidal do petróleo, em que, as moléculas de resinas atuam como estabilizantes prevenindo a precipitação, a literatura explica este fenômeno de duas maneiras: estabilização estérica, por meio do ataque a sítios ativos localizadas nas periferias das moléculas asfálticas (LIU *et al.*, 2010; OH *et al.*, 2003) e a estabilização ocorreria por meio da adsorção das moléculas de resinas na superfície da

molécula asfáltica causando a formação de uma camada estabilizadora em relação ao “corpo do petróleo” (HASHMI and FROOZABADI, 2010), entretanto, a estabilização dos asfaltenos por resinas também é questionada. Estudos indicam que as resinas são incapazes de revestir os nano agregados asfálticos e não são hábeis para fornecer a estabilidade estérica por camadas que o modelo coloidal propõe, e que a precipitação ocorreria devido à interação de forças do tipo van der Waals (BUCKLEY *et al.*, 1998). A precipitação de asfaltenos também é avaliada em função da variação do número de carbonos do precipitante. É relatado que quando o número de carbonos do precipitante atinge valores entre 7 e 9 o IP dos asfaltenos aumenta proporcionalmente ao aumento do número de carbonos, entretanto, a adição de alcanos de longas cadeias como hexadecano aceleram este fenômeno (WIEHE *et al.*, 2005). Também é relatado que asfaltenos podem se associar por meio de ligações de hidrogênio (HO and BRIGGS, 1982) ou por mecanismos de transferência de carga (TANAKA *et al.*, 2003).

Recentes trabalhos publicados (ANGLE, 2006; MAQBOOL *et al.*, 2009; MAQBOOL *et al.*, 2010; MARUGÁN, 2009; KHOSHANDAN and ALAMDARI, 2010) tentam explicar a origem de frequentes desacordos experimentais relatados acerca da natureza do fenômeno de agregação dos asfaltenos. Por meio da análise minuciosa destes trabalhos pode-se perceber um questionamento em comum: qual o limite do equilíbrio termodinâmico alcançado na avaliação do processo de agregação dos asfaltenos nas pesquisas desenvolvidas ao longo das décadas. Nestes, uma das principais evidências de que outros fatores, que não termodinâmicos, possuem forte influencia neste fenômeno é a demonstração da forte contribuição cinética sob o ponto de início de precipitação dos asfaltenos. Nestes trabalhos, o termo “cinético” é relacionado principalmente em função da correlação entre vazão do precipitante *versus* início de precipitação de asfaltenos ou em função da correlação do tempo de precipitação *versus* concentração do precipitante. Entretanto, poucas informações são apresentadas de forma empírica para constatação deste fenômeno. Por meio destas constatações estes trabalhos põem em xeque o tratamento puramente termodinâmico que foi dado ao fenômeno de precipitação de asfaltenos ao longo das décadas, em que, a estabilidade dos asfaltenos geralmente é unicamente relacionada a uma concentração crítica do precipitante em que ocorre a mudança de fase.

Asfaltenos não são incômodos somente pelo potencial de deposição, mas também pela reconhecida atividade interfacial. A estabilidade de uma emulsão está relacionada com o grau de dificuldade de separar suas fases originais (SHAW, 1975). Algumas emulsões podem levar

semanas ou meses para se separarem sem tratamento químico, ou até mesmo nunca se separarem, como ocorre no caso de petróleos pesados, cuja combinação de alta viscosidade e densidade próxima a da água favorece a formação de emulsões estáveis (ASKE, 2002a). Além disso, quando a emulsão é submetida à intensa agitação e cisalhamento, forma gotas menores de água que aumentam a sua estabilidade (SHAW, 1975). Estudos mostraram que a estabilidade da emulsão é influenciada pela distribuição do tamanho das gotas de água, o estado e nível de dispersão e agregação das resinas e asfaltenos (Fig. 3) e elasticidade interfacial. Parâmetros como densidade, viscosidade, pressão, tensão superficial e teor de níquel também são propriedades que influenciaram no processo de separação das emulsões de petróleo do tipo água em óleo (KALLEVIK *et al.*, 2000; GAFONOVA & YARRANTON, 2001; ASKE, 2002a; SJÖBLOM *et al.*, 2003; HAVRE & SJÖBLOM, 2003; XIA *et al.*, 2004).

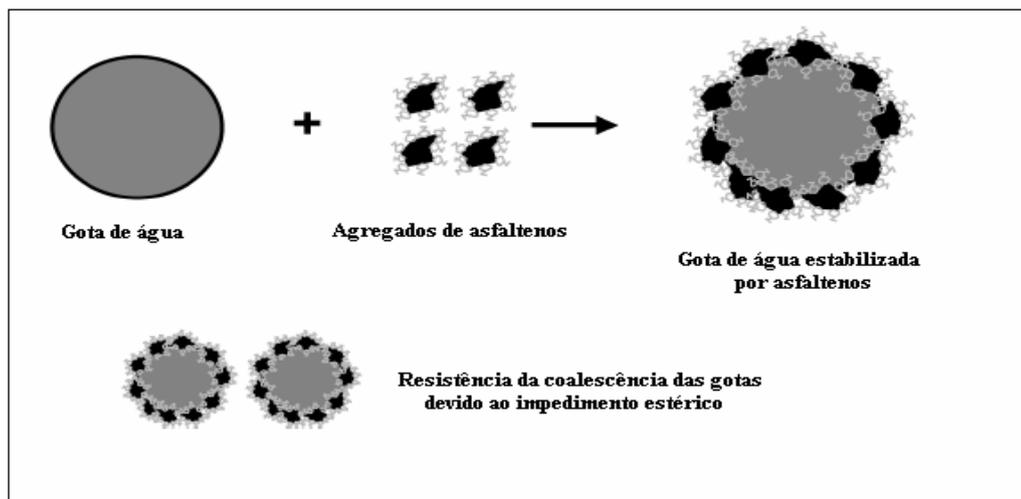


Figura 3. Mecanismo de estabilização da emulsão por moléculas de asfaltenos.

2.2 – ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

Basicamente, o termo espectroscopia tem sido utilizado para designar métodos analíticos em que se estuda a interação de radiações eletromagnéticas com moléculas ou partículas (PANTOJA, 2006).

A radiação infravermelha compreende a faixa em número de onda de 12800 a 10 cm^{-1} ou comprimento de onda de 780 a $1.0 \times 10^6\text{ nm}$. O espectro do infravermelho é dividido três faixas a depender da proximidade da região do visível: infravermelho próximo (NIR, do inglês, *Near Infrared*), infravermelho médio (MID, do inglês *Middle Infrared*) e

infravermelho distante (FAR, do inglês *Far Infrared*). A Tabela 2 abaixo apresenta os limites aproximados para cada região (SKOOG *et al.*, 2002).

Tabela 2 - Regiões espectrais do infravermelho

Região	Intervalos em número de ondas (cm^{-1})	Intervalo em comprimento de onda, λ (nm)
Próximo (NIR)	12800 - 4000	780 - 2500
Médio (MID)	4000 - 200	2500 - 50000
Distante (FAR)	200 - 10	50000 - 1000000

Conforme apresentado na Figura 4, também pode ser entendida como a região compreendida entre as regiões do visível e de microondas (SILVERSTEIN *et al.*, 1979).

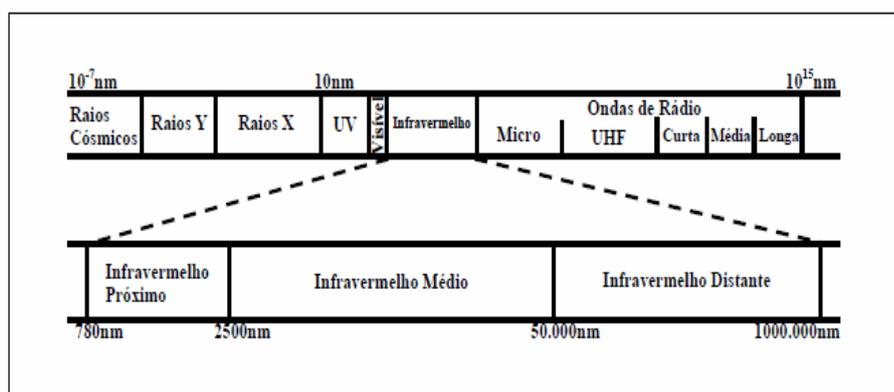


Figura 4. Representação do espectro eletromagnético.

A radiação infravermelha não possui energia suficiente para excitar os elétrons e provocar transições eletrônicas, mas ela faz com que os átomos ou grupos de átomos vibrem com maior rapidez e com maior amplitude em torno das ligações covalentes que os unem (SKOOG *et al.*, 2002). Infravermelho próximo é a radiação eletromagnética caracterizada pelo intervalo de número de onda de 12800 a 4000 cm^{-1} , ou comprimento de onda de 780 a 2500 nm (SKOOG *et al.*, 2002). Nessa região, observam-se transições anarmônicas (sobretons) e de combinações das transições fundamentais normalmente observadas na região do infravermelho médio (MID).

As ligações envolvidas nesses modos de vibração são normalmente associadas ao movimento de ligações covalentes que apresentem átomos de hidrogênio em sua constituição, como C-H, N-H, S-H e O-H. Ao contrário da espectrometria MID, a técnica NIR é mais útil para análises quantitativas de compostos orgânicos contendo as referidas ligações devido às

facilidades experimentais, como, por exemplo, a menor interferência da banda de OH da água associada à umidade do ar (McCLURE, 1994). O grande interesse que tem despertado a espectroscopia NIR nos setores industrial e acadêmico é consequência direta das vantagens que esta técnica oferece como ferramenta analítica para o controle de qualidade. Por um lado, a baixa absorvidade molar das bandas de absorção permite se trabalhar no modo de reflectância (BUENO, 2004), com a consequente vantagem de se poderem obter os espectros de amostras sólidas, sem necessidade de realizar qualquer tratamento nas mesmas. Por outro lado, a dependência do sinal com a natureza química e física da amostra permite tanto sua identificação como a quantificação de seus parâmetros químicos e físicos (LIKHATSKY and SYUNYAEV, 2010; INDO *et al.*, 2009; VRALSTAD *et al.*, 2009). No entanto, a complexidade do espectro NIR não contribui tanto para a elucidação estrutural como acontece com o infravermelho médio.

2.2.1 – Origem da absorção no infravermelho próximo

Para que uma molécula possa absorver a radiação eletromagnética é necessário que duas condições sejam satisfeitas: primeiro, a radiação deve conter a energia exata para satisfazer os requerimentos energéticos do material; segundo, deve haver o acoplamento entre a radiação e a matéria. A radiação na região do infravermelho tem energia necessária para promover apenas transições vibracionais nas moléculas, e a primeira condição para absorção será satisfeita se uma determinada frequência de radiação infravermelha corresponde exatamente a uma frequência fundamental de vibração de uma determinada molécula. Para satisfazer a segunda condição de absorção, deve ocorrer uma variação no momento dipolar da molécula.

Para uma molécula diatômica a frequência de vibração pode ser conhecida, aproximadamente, supondo o modelo do oscilador harmônico, em que um átomo se desloca de sua posição de equilíbrio com uma força proporcional ao deslocamento (lei de Hooke). Neste caso, a função de energia potencial seria uma parábola, centrada na distância de equilíbrio, com os níveis energéticos vibracionais igualmente espaçados (Fig. 5) e só seriam permitidas transições entre níveis adjacentes, $\Delta E = \pm 1$ (PASQUINI, 2003).

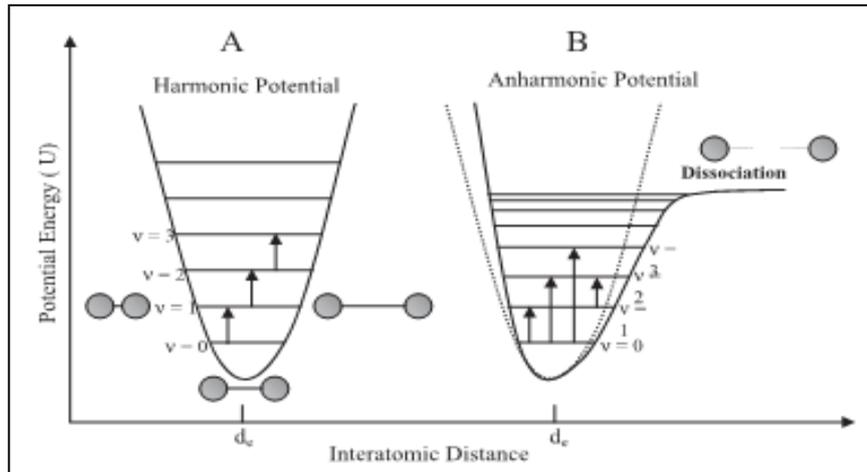


Figura 5. Curvas de energia potencial de modelos harmônico e anarmônico (PASQUINI, 2003).

De acordo com o modelo do oscilador anarmônico, verifica-se que ocorrem transições tanto da banda fundamental ($\Delta v = \pm 1$), como também de bandas correspondentes a outras transições ($\Delta v = \pm 2, \pm 3, \pm 4, \dots$), as quais são denominadas de sobretons (primeiro, segundo, terceiro sobreton, ..., respectivamente) e correspondem as bandas observadas no NIR. Outra consequência da anarmonicidade é que os níveis de energia não estão igualmente espaçados, com isso, os sobretons aparecem em frequências ligeiramente menores que as correspondentes a múltiplos das frequências fundamentais. As transições em que o número quântico vibracional (Δv) é maior que ± 1 são muito menos prováveis e, portanto, a intensidade dessas bandas é bem menor (BUENO, 2004).

Além das bandas de sobretons, na região do NIR também aparecem as bandas de combinação, as quais são provenientes da mudança simultânea na energia de dois ou mais modos vibracionais e que se observa em frequências dadas por $\nu = n_1\nu_1 + n_2\nu_2 + \dots$, onde n_i são números inteiros e ν_i são as frequências das transições que contribuem para a banda de combinação (PASQUINI, 2003).

As informações contidas num espectro NIR é um reflexo das contidas num espectro de infravermelho médio, no entanto, as bandas de absorção no NIR estão normalmente muito sobrepostas e são de baixa intensidade (ASKE *et al.*, 2001; VRALSTAD *et al.*, 2009). A intensidade das bandas de combinação e sobretons dependem do grau de anarmonicidade da ligação química. O átomo de hidrogênio, por ter uma massa menor, vibra com maior amplitude numa vibração de estiramento, fazendo com que este movimento se desvie apreciavelmente do modelo do oscilador harmônico. Como consequência, quase todas as

bandas de absorção observadas na região do NIR provêm de sobretons das vibrações de estiramento de grupos A-H_x, ou bandas de combinação destes grupos (SKOOG *et al.*, 2002).

2.2.2 – Vantagens e desvantagens da espectroscopia de NIR

Inúmeras aplicações de espectroscopia de NIR têm sido relatadas, visando tanto resultados qualitativos como quantitativos. Isso é possível devido ao desenvolvimento de equipamentos robustos e de alto desempenho, tanto espectrofotômetros como computadores, bem como métodos matemáticos que permitem calibrações multivariadas de elevada complexidade. Embora a complexidade do espectro de NIR não possa contribuir tanto para a elucidação estrutural como acontece com o infravermelho médio, a espectroscopia de NIR apresenta uma série de vantagens, altamente atraentes, das quais podem se destacar (BUENO, 2004; PASQUINI, 2003):

- A possibilidade de ensaio sem preparação de amostra (ou com mínima preparação de amostra);
 - A rapidez para a obtenção dos espectros, cálculos e apresentação dos resultados;
 - O fato de ser um método não destrutivo, permitindo o uso posterior da amostra para outros ensaios ou para ser guardada como testemunha;
 - O fato de ser uma técnica não invasiva, porém com alta penetração do feixe de radiação (cerca de 1 a 3 mm);
 - A quase universalidade das aplicações, contando que as moléculas possuam ligações do tipo C-H, N-H, S-H ou O-H;
 - A possibilidade do desenvolvimento de aplicações em linha (analisadores de processo);
 - A existência de uma grande comunidade de usuários da técnica;
 - A possibilidade do NIR se tornar um método oficial da ASTM;
 - A existência de um mercado altamente competitivo com muitos fornecedores.
-
- A possibilidade de análise remota, separando o analisador do ponto de amostragem através do uso de fibras óticas - especialmente importante quando se trata de análise de materiais tóxicos ou perigosos, como na indústria petroquímica;

- A capacidade de multiplexação, ou seja, um mesmo analisador pode monitorar produtos de diferentes correntes do processo, através de uma rede de fibras ópticas, diminuindo expressivamente o custo das aplicações;
- O uso de caminhos óticos de dimensões convenientes;
- A possibilidade de aplicações para líquidos, sólidos ou pastas;
- O fato de ser uma técnica sustentável, que não gera resíduos perigosos de difícil descarte ou tratamento, a não ser que seja da matriz;
- O desenvolvimento de analisadores robustos, que podem ser usados em ambientes hostis;
- A grande quantidade de dados de processo produzidos pelo analisador NIR, que permite o uso de técnicas estatísticas de controle de processo;
- A informação contida no espectro NIR, capaz de detectar alterações ou impurezas no produto, não percebidas por métodos analíticos convencionais;
- A baixa necessidade de manutenção de um analisador NIR – somente a lâmpada precisa ser substituída periodicamente – de forma que o tempo médio entre falhas é bem maior que outros analisadores.

Como toda técnica analítica, a espectroscopia NIR apresenta limitações nas suas aplicações para a indústria do petróleo. Tais como:

- A dificuldade para desenvolver calibrações aplicadas a frações pesadas (como resíduo de vácuo) (ASKE, 2001);
- O desempenho insatisfatório para a determinação da pressão de vapor *Reid* (PVR), quando a concentração de hidrocarbonetos leves não é constante (BUENO, 2004);
- A baixa sensibilidade, por exemplo, para baixos teores de benzeno ou enxofre (McCLURE, 1994);
- A alta dependência da qualidade do sistema de amostragem e incompatibilidade para fases múltiplas (PASQUINI, 2003).

2.3 - ESPECTROSCOPIA DE NIR, PETRÓLEO E ASFALTENOS

Para avaliar a estabilidade de asfaltenos em petróleo, diversos estudos investigam o ponto de início de precipitação induzido pela adição de um precipitante, geralmente um alcano de baixa massa molar (OH and DEO, 2002). A espectroscopia de NIR também vem sendo utilizada com esta finalidade (AMIN *et al.*, 2010; GHARFEH *et al.*, 2004; INDO *et al.*, 2009; PASO *et al.*, 2009; SAFIEVA, 2010; ZAHABI *et al.*, 2010). De maneira simples, podemos expressar a solubilidade dos asfaltenos no petróleo através da seguinte aproximação: se entendermos o petróleo como uma solução qualquer e o precipitante como um diluente, observamos que os espectros comportam-se aproximadamente de acordo com a lei de Lambert-Beer:

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

em que: A é a absorvância; ε , a absorvância molar; c , a concentração; l , o percurso óptico; T , a transmitância; I_0 , a intensidade do raio incidente e I a intensidade da luz que atravessa a amostra. Assim, a absorvância é diretamente proporcional a concentração dos constituintes. Entende-se que o início de precipitação é identificado onde se inicia desvio da lei de Beer, neste instante é considerado que o início da formação de partículas se sobrepõe ao efeito da diluição culminando no aumento da absorvância em função da diluição.

A literatura relata que basicamente toda a informação obtida sobre este fenômeno é somente extraída do comprimento de onda de 1600 nm ou 6250 cm^{-1} (ASKE, 2002b; FURH *et al.*, 1991; PASO *et al.*, 2009; CASTRO, 2009; SILVA, 2011). Entretanto, OH *et al.* (2003), avaliando a faixa do espectro de NIR entre 1200 – 2200 nm, reportou que diversas regiões do espectro são afetadas após o início de precipitação de partículas asfálticas, detectando comprimentos de onda dependentes e independentes ao crescimento da partícula asfáltica. Foi reportado que a faixa do espectro compreendida entre 1400 –1600 nm e 1800 –2100 nm são fortemente afetadas à medida que as partículas asfálticas crescem em função da adição do precipitante (Fig. 6).

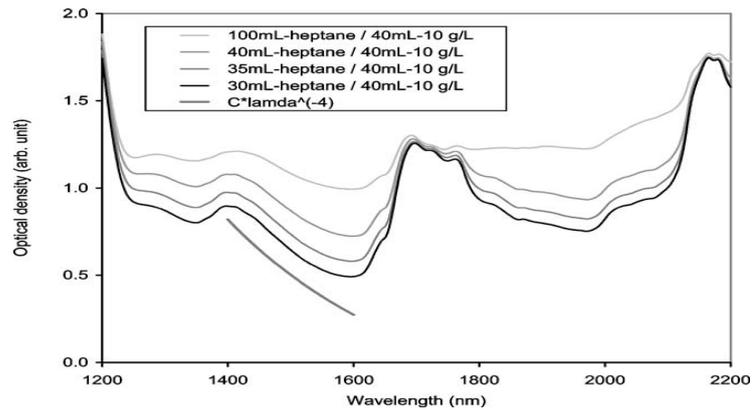


Figura 6. Densidade óptica *versus* comprimento de onda entre 1200 –2200 nm onde diferentes quantidades de heptano são adicionadas para uma mistura de asfalto e tolueno, em uma concentração de 10 g/l (OH, 2003).

Embora seu estudo tenha focado a determinação de comprimentos de ondas dependentes e independentes ao crescimento de partículas, não foi enfatizando se este impacto espectral também poderia ser observado antes da precipitação, o que ocasionaria a obtenção de informações mais amplas de etapas que antecedem o início de precipitação de asfaltenos. No entanto, Silva (2011) investigando o início de precipitação de asfaltenos demonstrou que a avaliação da dependência e independência de comprimentos de onda com o crescimento de partículas asfálticas também é válida em etapas que antecedem a precipitação. Em seu trabalho foi demonstrado ser possível calcular os parâmetros de solubilidade de Hildebrand para petróleos através de medidas de início de precipitação de asfaltenos por espectroscopia de NIR avaliando diversos comprimentos de onda.

Em geral, ao se relacionar o espectro com a concentração busca-se determinar um comprimento de onda em que a absorvância é diretamente proporcional a concentração de um determinado componente de interesse. Entretanto, isto é praticamente impossível em espectros de NIR, onde, a complexidade do sinal na quase totalidade das vezes obriga a aplicação de métodos quimiométricos para modelagem e quantificação dos dados de interesse (LIU *et al.*, 2009; OCANTO *et al.*, 2010; BALABIN and SYUNYAEV, 2008; KALLEVIK *et al.*, 2000). Nestes, vários comprimentos de ondas são utilizados para relacionar o espectro com a concentração de um específico componente. Este procedimento requer extrema precisão na etapa de calibração onde são requeridas grandes quantidades de amostras para assegurar a variabilidade na complexidade da matriz das amostras. Assim, sendo os asfaltenos classificados em função de uma propriedade físico-química e não por características

estruturais inerentes a uma determinada classe, torna-se difícil analisar uma amostra que apresente variações, químicas ou físicas, não contempladas na calibração.

ASKE *et al.* (2001) publicou um trabalho que teve como objetivo a caracterização de petróleos por meio da determinação dos teores de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (fração SARA). Dezoito amostras de petróleo de origens distintas foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e, também, seus espectros foram obtidos nos intervalos de 4000 a 400 cm^{-1} (região MID) e 1100 a 2200 nm (região NIR). Os resultados mostraram que a espectroscopia, tanto no infravermelho médio quanto no próximo, pode prever a composição SARA com a mesma precisão do método cromatográfico (ASKE, *et al.*, 2001), no entanto, os resultados para a modelagem dos asfaltenos foram inconclusivos, fato que foi atribuído principalmente ao inadequado jogo de amostras em relação a fração asfáltica utilizado na calibração do método.

O NIR aliado a técnicas de calibração multivariada também tem sido utilizado para previsão de propriedades de petróleo, tais como: pressão no início da agregação do asfalteno (ASKE *et al.*, 2002a); densidade $^{\circ}\text{API}$ e curvas de ponto de ebulição verdadeiro (PEV) (BUENO, 2004; PASQUINI and BUENO, 2007); curvas SIMDIS (destilação simulada) (FALLA *et al.*, 2006); estimativa do tamanho de agregados de asfaltenos (ASKE *et al.*, 2002b) e absorção de resinas em petróleo (BALABIN & SYUNYAEV, 2008)

Kallevik (2000) utilizou espectroscopia de NIR aliada a técnicas de regressão por variáveis latentes para quantificar separadamente asfaltenos e resinas em solução. Também avaliou a estabilidade de emulsões em amostras contendo asfaltenos e resinas desenvolvendo um modelo de predição de estabilidade. Seu estudo forneceu informações químicas e estruturais que podem ser utilizadas para prever a tendência de um fluido em formar emulsões estáveis.

Östlund *et al.* (2002) demonstrou a interação de asfaltenos de origens diferentes com dois tipos de ácidos naftênicos empregando PFG-SE RMN (do inglês, *pulsed field gradient-spin echo nuclear magnetic resonance*) e espectroscopia NIR em soluções de asfalteno e tolueno. Os resultados indicaram que as interações entre asfaltenos e ácidos naftênicos dependiam do tipo de asfalteno, além disso, em uma série de soluções com concentrações diferentes de um dos asfaltenos observou-se queda acentuada nos coeficientes de difusão com o aumento da concentração dos asfaltenos em solução. Isto indica que os asfaltenos estudados realmente eram propensos a auto-associação.

Mudanças na composição do meio de dispersão tem efeitos sobre a estrutura interna do sistemas dispersos como os coloidais, por exemplo (RANGEL, 2006). Com isto, as propriedades macroscópicas destes sistemas são funções de sua granulometria e, analogicamente, a agregação de partículas asfálticas contribui ativamente para isto nos petróleos (SAFIEVA *et al.*, 2010). Os métodos ópticos possuem sensibilidade suficiente para fornecerem informações acerca de processos evolutivos como os de agregação. Safieva *et al.* (2010) estimaram experimentalmente em soluções de tolueno e asfaltenos, por polarização de fluorescência, um conjunto de pressupostos relativos à geometria das moléculas, energias de interação entre elas e dados de início de precipitação de asfaltenos em função de valores críticos da fração de asfaleno precipitado medido por espectroscopia de NIR.

A agregação de asfaltenos por despressurização tanto no petróleo como em sistemas modelo foi investigado por Aske (2002b), em que uma célula de alta pressão acoplada a um sistema de monitoramento óptico baseado em espectroscopia de NIR foi utilizada a fim de avaliar o início da agregação dos asfaltenos e a cinética de redissolução. Os espectros foram analisados por meio de componentes principais (PCA) no intuito de se detectar a pressão de início da agregação de asfaltenos. Os efeitos da compressibilidade do fluido por meio de espectros de NIR também foram avaliados. O comportamento de agregação de asfaltenos em sistemas modelo mostrou-se próximo ao comportamento de agregação nos petróleos, no entanto, enquanto a agregação em petróleo é praticamente um processo totalmente reversível com a repressurização, ainda que a cinética de redissolução seja bem mais lenta que a precipitação, apenas redissolução parcial foi observado nos sistemas modelo.

2.4 – ESTABILIDADE DOS ASFALTENOS: UM CASO DE NEGLIGÊNCIA

Normalmente a estabilidade dos petróleos é avaliada em função da estabilidade dos asfaltenos no meio e está relacionada com a variação de diversos fatores, que incluem composição, pressão e temperatura (HAMMAMI *et al.*, 2000). A estabilidade dos asfaltenos varia de um petróleo para outro, mas nem todos são susceptíveis à deposição e aparentemente o percentual presente não apresenta, individualmente, fator determinante na precipitação (ASOMANING, 2003).

Desenvolver modelos físicos e uma possível predição da precipitação dos asfaltenos é o alvo de pesquisas desenvolvidas em vários países durante as últimas décadas em todo o mundo. Os fatores da estabilidade dos asfaltenos são estudados por diversas abordagens que

se baseiam principalmente em equilíbrio de fase em função da mistura de solventes e não solventes ao petróleo (CLOUD *et al.*, 2010; GHING *et al.*, 2010; GAO *et al.*, 2009; SYUNYAEV *et al.*, 2006; WANG e BUCKLEV, 2003), como por exemplo, o tolueno equivalente (TE), que representa o índice de solubilização necessário para manter os asfaltenos em solução no petróleo. A determinação experimental é normalmente realizada por adição de uma série de misturas de heptano e tolueno ao petróleo até que seja identificada aquela que não provoca a precipitação de asfaltenos e contenha a menor quantidade de tolueno. O TE é expresso como o percentual de tolueno em relação à mistura de heptano e tolueno no petróleo (WIEHE e KENNEDY, 1999; ZILIO *et al.*, 2006; MOURA *et al.*, 2010).

O TE ainda está intrinsecamente relacionado com outros parâmetros, como por exemplo, a razão de floculação (FR, do inglês *floculation ratio*), que é definida como o conteúdo mínimo de solvente aromático que uma mistura de hidrocarbonetos aromáticos e parafínicos deveria possuir para diluir um petróleo sem causar a precipitação dos asfaltenos (Eq. 2) (ANGLE *et al.*, 2006)

$$FR = \frac{V_s}{V_s + V_t} \quad (2)$$

em que, V_s é o volume do solvente e V_t é o volume do precipitante.

Outro parâmetro que mede a estabilidade dos petróleos baseado em equilíbrio de fases entre solventes e não solventes é o índice de instabilidade coloidal (IIC), no qual, o petróleo é considerado uma solução coloidal constituída pelos pseudo componentes: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (fração SARA). Este índice expressa a estabilidade dos asfaltenos em termos destas frações e é definido como a razão mássica entre a soma dos asfaltenos e seus precipitantes (saturados) e a soma de seus agentes dispersantes (resinas e aromáticos) presentes em um determinado petróleo.

$$IIC = (\%Asfaltenos + \%Saturados) / (\%Resinas + \%Aromáticos) \quad (3)$$

Este índice representa a razão entre os componentes desfavoráveis à estabilidade dos asfaltenos no petróleo e os componentes favoráveis (BAYAT *et al.*, 2008).

O parâmetro de solubilidade de Hildebrand (HILDEBRAND e SCOTT, 1964) também pode ser utilizado para caracterizar a solubilidade de asfaltenos no petróleo. Wiehe e Kennedy (2000) afirmaram que quanto mais próximos os valores dos parâmetros de solubilidade de cada componente de uma mistura, maior a probabilidade de eles serem solúveis entre si.

Este parâmetro primeiramente descrito por Hildebrand e Scott em 1950, descreve a interação entre moléculas em misturas condensadas, onde se estabelece uma relação entre a energia livre de mistura de dois componentes puros a partir da entropia de mistura (considerada ideal), definido pela equação 4:

$$\delta = \sqrt{\frac{-\Delta E}{V}} = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V}} \quad (4)$$

onde ΔE , é a energia interna de vaporização; ΔH é a variação da energia de vaporização do composto; R , a constante universal dos gases ideais; T , a temperatura e V , o volume molar (ACEVEDO *et al.*, 2010).

Wiehe e Kennedy (2000) propuseram um modelo de compatibilidade baseado no modelo físico apresentado por Pfeiffer e Saal (1940), no qual asfaltenos são sólidos dispersos no petróleo pipetizados pelas resinas e dissolvidos nos aromáticos, em oposição aos saturados que são não solventes. A proposta fundamenta-se na hipótese que asfaltenos precipitam sempre no mesmo parâmetro de solubilidade (ANGLE *et al.*, 2006; ACEVEDO *et al.*, 2010), que é chamado de parâmetro de floculação, onde, em misturas, para os petróleos são consideradas as seguintes aproximações: o petróleo é considerado como solvente; os asfaltenos são considerados soluto; ao sistema, é considerado possuir apenas dois componentes e a concentração dos asfaltenos deve ser considerada ínfima (\gg diluídos). A precipitação dos asfaltenos, segundo essa teoria descreve, ocorre quando a razão entre os volumes molares diminui, acarretando o aumento da diferença entre os parâmetros de solubilidade, reduzindo a solubilidade dos asfaltenos, o que resulta na sua precipitação, ou seja, existe um valor crítico do parâmetro de solubilidade onde asfaltenos começam a precipitar. Entretanto, o próprio Wiehe (2005) detectou desvios desta teoria, em outro trabalho em que avaliava o volume necessário para atingir o ponto de início de precipitação dos asfaltenos em função do aumento da cadeia carbônica do precipitante. Foi constatado que o início de precipitação não varia linearmente com o aumento do número de carbonos do precipitante. Considerando que o parâmetro de solubilidade aumenta com o aumento do número de carbonos em alcanos (HANSEN, 2007) e de acordo com a regra de mistura (ANGLE *et al.*, 2006),

$$\delta_m = \sum \delta_i x_i \quad (5)$$

em que, δ_m é o parâmetro de solubilidade da mistura; δ_i é o parâmetro de solubilidade individual dos componentes e x_i é a fração volumétrica individual dos componentes, que

postula que o parâmetro de solubilidade de uma mistura é igual ao somatório do produto dos parâmetros de solubilidade dos constituintes por suas respectivas frações mássicas ou volumétricas, esperava-se que o volume do precipitante necessário para o início de precipitação de asfaltenos fosse diretamente proporcional ao aumento do número de carbonos do mesmo.

Na tentativa de uma melhor caracterização do processo de agregação dos asfaltenos, diversos estudos avaliaram o início de precipitação em soluções modelo, no entanto, há frequentes discussões na literatura na tentativa de se estabelecer correlação nas características de agregação de asfaltenos em soluções modelo com sistemas reais como o petróleo (LIU *et al.*, 2010; HEADEN *et al.*, 2009; OCANTO *et al.*, 2009; DURAND *et al.*, 2010). OH *et al.* (2004) reportou que a agregação de asfaltenos em diferentes solventes orgânicos é afetada pela concentração inicial de asfaltenos e definiu que existe uma concentração crítica de asfalteno em solução onde há mudança no mecanismo de agregação. Yudin (1998) embasou este estudo quando determinou que em soluções de baixa concentração as partículas asfálticas consistem de agregados moleculares, como por exemplo, dímeros, e que a uma determinada concentração crítica estes agregados moleculares começam a interagir formando agregados micelares. Estudos de SANS e viscosimetria também apontam para uma mudança no mecanismo de agregação em função da concentração de asfaltenos em solução modelo, além de fornecer informações acerca da topografia e estrutura física do precipitado fractal de asfaltenos (TANAKA *et al.*, 2004; ROUX *et al.*, 2001). Entretanto, é frequentemente reportado na literatura que o teor de asfaltenos, individualmente, não é o fator determinante no ponto de início de precipitação em petróleos (MARUGÁN *et al.*, 2009).

Os resultados de diversas investigações que buscam desenvolver modelos físicos e meios de predição da precipitação de asfaltenos podem ser sumarizados em vários artigos (ASKE, 2002b; ASOMANING, 2003; BALABIN, 2008; BARCENAS, 2008; GROENZIN e MULLINS, 2000). Muitas técnicas também já foram aplicadas para determinação de agregação e início de precipitação tanto em petróleos, como em sistemas modelo, tais como a espectroscopia de foto correlação (PCS), espectroscopia de absorbância e fluorescência (GROENZIN e MULLINS, 2000), espalhamento de nêutrons de baixo ângulo (SANS) e empalhamento de raios-X de baixo ângulo (SAXS) (SIROTA, 2005), medidas de tensão superficial e osmometria de pressão de vapor (SPIECKER *et al.*, 2003), microscopia óptica (RAMOS, 2001) e espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) (BROWARZIK *et al.*; YANG *et al.*; ANDERSEN, 1999).

Para os estudos discutidos acima, e dentre muitos outros (BUCKLEY, 1999; KRAIWATTANAWONG, 2007; WATTANA *et al.*, 2003; MOUSAVI DEGHANIA *et al.*, 2004; WANG *et al.*, 2009; VARGAS *et al.*, 2010), as medições de início de precipitação são feitas imediatamente após a preparação da amostra ou após poucas horas e, em geral, admite-se que exista uma concentração crítica do precipitante em que ocorre a mudança de fase dos asfaltenos, contudo, apesar de se estudar extensivamente a precipitação ainda não é compreendida a verdadeira natureza das forças dirigentes deste fenômeno. Com isto, é notadamente perceptível que outros fatores devem ser investigados na busca da real compreensão de tal fenômeno.

Ao se fazer revisão na literatura acerca de asfaltenos percebe-se que grande parte dos pesquisadores admite que estes estejam sob forma de sistemas coloidais e, no que diz respeito à modelagem, admitem que estes apresentem condições de equilíbrio bem definidas, o que permite usar métodos teóricos do equilíbrio termodinâmico onde a partir deste pressuposto podem-se aplicar os princípios da termodinâmica clássica à físico-química das superfícies ou interfases, permitindo que se obtenham muitas informações a partir de informações aparentemente não relacionadas como, por exemplo, correlacionar tensão superficial e energia de superfície com a variação da pressão (ASKE *et al.*, 2002b). Entretanto, recentes trabalhos demonstraram experimentalmente que em uma mistura de petróleo e n-heptano a concentração de n-heptano determina o tempo requerido para o início de precipitação, a taxa de crescimento do agregado e a quantidade de asfalteno precipitado quando o equilíbrio é atingido, ou seja, variando a concentração do precipitante, tanto informações termodinâmicas quanto cinéticas pertinentes ao início de precipitação podem ser obtidas.

Angle *et al.* (2006) realizaram testes de precipitação de asfaltenos em petróleos com altos teores de asfaltenos diluídos em tolueno em diversas concentrações por meio da titulação com n-heptano. Neste trabalho foi demonstrado que o tempo necessário para o início de precipitação e a taxa de crescimento de partículas asfáltênicas é uma função da razão tolueno / petróleo.

Maqbool (2009) monitorou o crescimento de partículas asfáltênicas por meio de microscopia óptica durante longos períodos em misturas de petróleo e n-heptano, onde observou que o crescimento e o número de partículas em solução podem levar meses para que se torne constante. De acordo com seu trabalho foram definidas concentrações críticas de n-heptano ao petróleo em que se poderiam observar partículas asfáltênicas em função do tempo. Como por exemplo, foi determinado experimentalmente que a 46,5% de n-heptano ao

petróleo em questão, somente se poderia observar a presença de partículas asfálticas por meio de um microscópio óptico após as primeiras 24 horas. O estudo de Maqbool (2009) avaliou também a relação do uso de inibidores com o ponto de início de precipitação e foi constatado que estes atuam elevando a relação n-heptano / petróleo no ponto de início de precipitação. Entretanto, alcançado este ponto, a cinética e distribuição do tamanho de partículas não são afetados. Os resultados destas pesquisas indicam que o tratamento termodinâmico dado a este fenômeno deve ser cuidadosamente reavaliado com relação ao alcance do estado de equilíbrio. Indica também que o enigma do real mecanismo de agregação de asfaltenos não poderá ser elucidado definitivamente avaliando-se somente a solubilidade dos asfaltenos no meio.

Marugán *et al.* (2009), realizou recente pesquisa em que o estudo da cinética de agregação dos asfaltenos próximo ao início de precipitação é avaliado. Em seu estudo, quatro amostras de petróleos e uma amostra de resíduo de destilação foram investigados a fim de se obter a relação entre o início de precipitação dos asfaltenos com a cinética do crescimento de partícula. Utilizando *focused-beam laser reflectance* (FBRMs) foi possível determinar a evolução do número de partículas na faixa de 0-30 μm em função da titulação com n-heptano. Os resultados das contagens de partículas demonstraram que não existiu correlação empírica entre volume de n-heptano adicionado e o aparecimento de partículas. Assim, ficou demonstrado que aparentemente o teor de asfaltenos, individualmente, não é fator determinante no processo de agregação, mesmo em etapas que antecedem o início de precipitação, e que não há correlação entre cinética de agregação, estabilidade e teor de asfaltenos.

CAPITULO 3
PARTE EXPERIMENTAL

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 – MATERIAIS

Na determinação do início de precipitação dos asfaltenos, as amostras de petróleo foram tituladas com n-heptano marca Synth com pureza 99,0 %. Para medição por microscopia óptica foi utilizado um microscópio óptico Motic, modelo BA 400. As medições NIR são desenvolvidas com um espectrofotômetro com transformada de Fourier (FT-NIR), modelo MATRIX-F do fabricante *Bruker Optics*. O precipitante, n-heptano, é adicionado através de uma bureta automática *Tritonic universal*. Para o desenvolvimento deste trabalho duas amostras de petróleos com diferentes origens são avaliadas, as quais são denominadas P5 e P10, apresentando diferentes características. A tabela 3 apresenta os dados fornecidos pelo CENPES / PETROBRAS: a massa específica e análise SARA (porcentagem de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos). As amostras foram submetidas aos testes sob as mesmas condições de recebimento sem nenhum tipo de posteriores tratamentos.

Tabela 3. Composição SARA e massas específicas das amostras de petróleo P5 e P10.

	S	A	R	A	ρ (g/ml)
P5	41,3	32,9	22,9	2,9	0,9331
P10	58,5	29,2	10,6	1,7	0,8560

3.2 – METODOLOGIAS UTILIZADAS

Para a determinação do ponto de início de precipitação dos asfaltenos foram empregadas duas técnicas experimentais: microscopia óptica e espectroscopia de infravermelho próximo, ambas bastante difundidas na literatura. A primeira é baseada na observação visual do início de precipitação por meio da análise das amostras em um microscópio óptico. A segunda é baseada em medições de espectros de infravermelho próximo, onde o início de precipitação é determinado por meio da detecção do valor mínimo da absorvância no comprimento de onda de 1600 nm. Ambas as medidas são realizadas em função da adição de n-heptano.

3.2.1 – Determinação do início de precipitação dos asfaltenos por microscopia óptica

Para a realização dos experimentos as amostras de petróleo foram homogeneizadas no frasco de estocagem e submetidas a análises de reconhecimento de características específicas tais como, presença de emulsões ou espuma, partículas em suspensão, parafinas ou asfaltenos precipitados. Para isto, 1 g de uma amostra de petróleo é pesada e submetida à agitação constante por meio de um agitador magnético. O volume de 0,1 mL de n-heptano é adicionado lenta e periodicamente a cada cinco minutos para garantir a completa homogeneização do meio através de uma micropipeta. A cada adição, após homogeneização, uma alíquota foi retirada e analisada em um microscópio óptico até a observação do início de precipitação de sólidos com aspecto fractal (asfaltenos). Todas as medições foram conduzidas em, no mínimo, triplicata. Todos os experimentos foram realizados a temperatura de 25 ± 1 °C.

3.2.2 – Determinação do início de precipitação dos asfaltenos por espectroscopia de NIR

Os espectros de NIR foram registrados usando um espectrofotômetro FT-NIR equipado com uma sonda de fibra óptica. O caminho óptico foi de 5 mm. A combinação de fluido com relativamente baixa viscosidade e caminho óptico de 5 mm proporcionou adequado escoamento do óleo através da sonda durante as medições. Todas as medições são registradas em toda faixa de espectro de NIR ($12500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$). A resolução espectral utilizada foi de 16 cm^{-1} . Noventa scans são registrados por espectro. Durante a medição a sonda foi imersa no óleo em contínua agitação, o qual estava acomodado em vidraria encamisada com permanente circulação de água sob a temperatura constante de 25°C. Foram pesadas aproximadamente 7,0 g de petróleo em todas as medições. O início de precipitação dos asfaltenos foi determinado no instante correspondente ao ponto de mínimo em uma curva de volume de n-heptano / g de óleo *versus* absorbância no comprimento de onda de 1600 nm.

Na realização das medições foram utilizados dois métodos distintos de adição do precipitante (n-heptano) ao petróleo, como é descrito a seguir.

3.2.2.1 – Adição do precipitante por meio de uma bomba peristáltica

A adição de n-heptano é controlada por uma bomba peristáltica. A vazão é contínua e ocorre a taxa de 0,6 mL / min. Uma representação esquemática é apresentada na Figura 7.

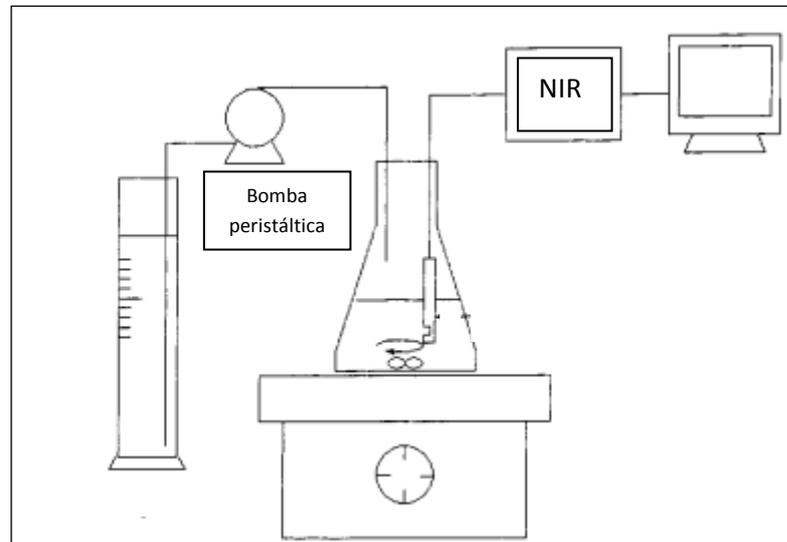


Figura 7. Representação esquemática do sistema utilizado para as medições do IP dos asfaltenos utilizando-se de uma bomba peristáltica para a injeção de n-heptano à amostra de petróleo.

O volume necessário de n-heptano que promove a precipitação dos asfaltenos é calculado por meio da correlação entre tempo necessário para que se alcance o valor mínimo de absorvância no comprimento de onda de 1600 nm (6250 cm^{-1}) e a vazão do precipitante.

3.2.2.2 – Adição do precipitante por meio de uma bureta automática

A vazão de n-heptano é controlada diretamente por meio de uma bureta automática, esta é programada para adicionar periodicamente volumes preestabelecidos de n-heptano à amostra de petróleo, desta forma a vazão ocorre de maneira descontínua proporcionando a utilização de vazões menores às medições. A programação da bureta automática é baseada em três parâmetros:

- *Incremento*: volume de n-heptano a ser adicionado periodicamente;
- *Delay*: intervalo no qual n-heptano é adicionado;
- *Volume máximo*: volume máximo de n-heptano a ser adicionado na medição.

Em todas as medições o incremento é fixado em 0,05 mL. O *delay* é programado em função da vazão desejada, quanto maior o *delay* maior o espaçamento entre os incrementos e conseqüentemente, menor a vazão. O volume máximo a ser adicionado é programado de acordo com o IP do petróleo. O cálculo do volume de n-heptano necessário para que ocorra o início de precipitação ocorre correlacionando-se o tempo necessário para que se atinja o valor mínimo da absorbância no comprimento de onda de 1600 nm (6250 cm^{-1}) e a periodicidade da adição do precipitante (*delay*).

CAPÍTULO IV
RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – AMOSTRAS DE PETRÓLEO

Após suave homogeneização as amostras de petróleo foram analisadas empregando microscopia óptica para constatar a presença ou não de peculiaridades inerentes a cada amostra, tais como, presença de partículas em suspensão, presença de emulsões e/ou espumas, parafinas ou asfaltenos precipitados. Na Figura 8 são mostradas imagens digitalizadas das amostras puras dos petróleos P5 e P10.

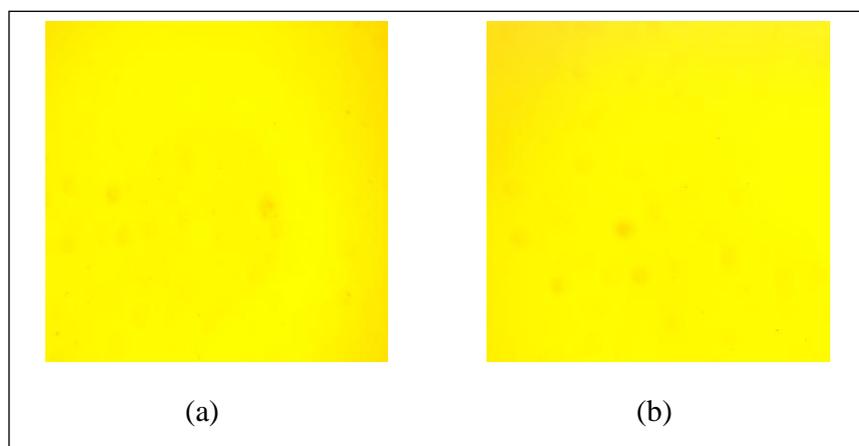


Figura 8. Fotos dos petróleos puros (a): P5 e (b): P10

Foi identificado a presença de pequena quantidade de partículas em suspensão em ambas as amostras de petróleo. Entretanto, as amostras são isentas de qualquer outra característica interferente à determinação do ponto de início de precipitação dos asfaltenos.

4.2 – DETERMINAÇÃO DO IP DOS ASFALTENOS POR MICROSCOPIA ÓPTICA

Na determinação do início de precipitação dos asfaltenos em ambas as amostras de petróleo foi utilizada a metodologia descrita na seção 3.2.1. Os instantes do início de precipitação são mostrados na figura 9.

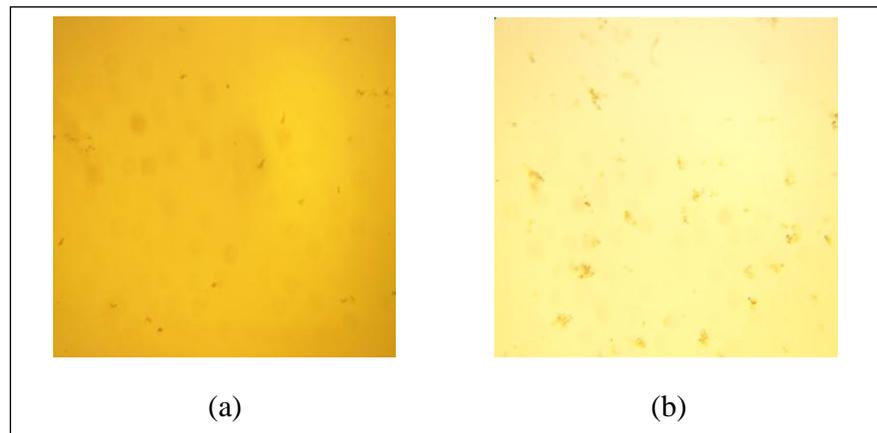


Figura 9. Imagens digitalizadas dos instantes de início de precipitação dos asfaltenos para as amostras de petróleo P5 (a) e P10 (b).

As partículas asfálticas são identificadas por seu aspecto fractal característico. Os valores de IP para ambas as amostras foram determinados no ponto onde se observa a presença de partículas asfálticas correspondente ao menor volume de n-heptano adicionado ao petróleo. A Tabela 4 mostra os resultados obtidos.

Tabela 4. Valores de IP para as amostras de petróleo P5 e P10 obtidos por meio de microscopia óptica.

Amostra de petróleo	P 5	P 10
ml de heptano/g de óleo	$2,75 \pm 0,05$	$0,85 \pm 0,05$

Algumas considerações podem ser feitas com relação às características do ponto de início de precipitação para ambas as amostras. Para a amostra de petróleo P5 além do valor do IP ser consideravelmente maior que para a amostra de petróleo P10, este não é tão bem definido, o IP é caracterizado pelo aparecimento de uma “nevoa” que dificulta a precisão do verdadeiro instante da precipitação (Figura 9 a). Somando-se isto ao fato de haver presença de partículas em suspensão, houve alguma dificuldade em se determinar o ponto exato de início de precipitação requerendo-se, desta forma, maior quantidade de replicatas para esta amostra. Para o petróleo P10 o ponto de início de precipitação é nítido e bem definido.

Angle *et al.* (2006), relatou a formação desta “nevoa” em medições de IP dos asfaltenos em petróleo diluído em tolueno. Esta característica foi atribuída à formação de partículas com diâmetros entre 1 – 2 μm que de alguma forma não interagem entre si. Devido ao grande número de relatos na literatura sobre a estabilização de asfaltenos por resinas e solventes aromáticos, pode-se relacionar as diferentes características de precipitação entre

ambas as amostras com a análise SARA. O petróleo P5 possui considerável quantidade de agentes estabilizantes (aromáticos e resinas) que podem atuar como agentes dispersantes ou neutralizantes de sítios ativos das moléculas asfálticas retardando possíveis efeitos que atuem na formação de agregados maiores.

Schorling *et al.*, 1999, ressalta o papel estabilizante das resinas demonstrando que a razão resina / asfalto pode ser utilizada como parâmetro de predição da tendência de precipitação dos asfaltenos, no entanto, esta correlação não é plausível aqui. Pois, estes valores não são significativamente diferentes: 7,9 e 6,2, respectivamente às amostras P5 e P10. Uma explicação mais adequada é a relação entre a fração desestabilizadora e asfaltenos (saturados / asfaltenos), sendo 14,25 para o petróleo P5 e 32,4 para a amostra de petróleo P10. No entanto, a tentativa de uma explicação empírica para este fenômeno não é possível em função do pequeno número de amostras e da reconhecida complexidade de tal processo que pode ser influenciado por inúmeros fatores.

4.3 – DETERMINAÇÃO DO IP DOS ASFALTENOS POR ESPECTROSCOPIA DE NIR

A Figura 10 mostra o resultado de uma medição de início de precipitação de asfaltenos para a amostra de petróleo P5. Os espectros de absorvância (x,y) são dispostos em função do tempo (eixo z).

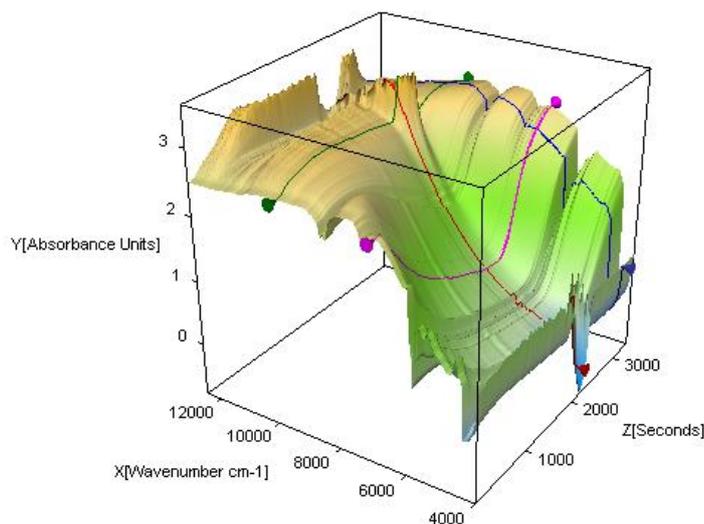


Figura 10. Plotagem tridimensional dos espectros referentes à medição do IP dos asfaltenos para a amostra de petróleo P5.

Para se determinar a variação da absorbância em um único comprimento de onda é necessário dispor os espectros em um sistema cartesiano tridimensional (x,y,z) , em que x = número ou comprimento de onda; y = absorbância; z = tempo. Desta maneira, pode-se definir que as curvas de absorbância obtidas nas medições de NIR derivam do gradiente de variação da absorbância com o tempo (Eq. 6)

$$\left[\frac{dA}{dt} \right]_{\lambda} \quad (6)$$

Mantendo-se o valor do número de onda constante (x) e integrando a Equação (6), obtém-se uma reta perpendicular ao eixo x no número de onda desejado. Desta maneira é possível se determinar a variação da absorbância com o tempo no comprimento de onda de 6250 cm^{-1} (1600 nm) e precisar exatamente o instante em que ocorre o valor mínimo da absorbância (linha rosa, Fig. 10 e 11), instante onde ocorre o início da precipitação dos asfaltenos.

A Figura 11 mostra o resultado análogo para a amostra de petróleo P10.

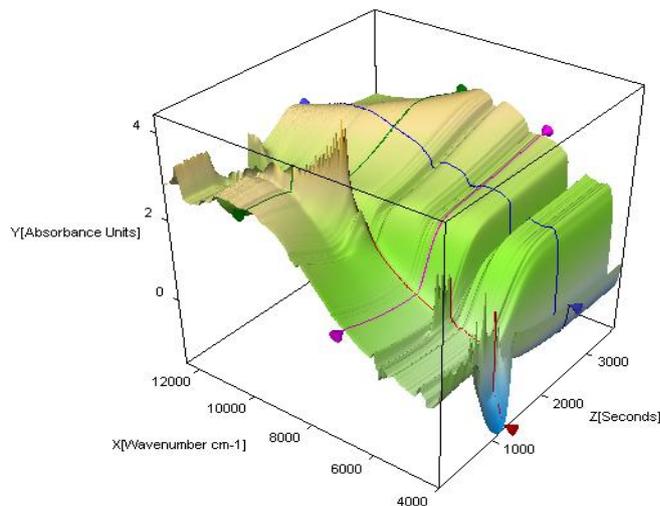


Figura 11. Plotagem tridimensional dos espectros referentes à medição do IP dos asfaltenos para a amostra de petróleo P10.

4.4 – DETERMINAÇÃO DO IP DOS ASFALTENOS EMPREGANDO NIR: UM ENFOQUE TERMODINÂMICO

A observação da luz transmitida através de um petróleo como uma função da adição de hidrocarbonetos parafínicos leves é um dos mais comuns métodos para a determinação do início de precipitação dos asfaltenos. Este método permite a determinação em tempo real com alta precisão quando comparado com outras técnicas. Entretanto, esta medida pode ser afetada por parâmetros experimentais, como por exemplo, taxa de adição de n-heptano. A Figura 12 mostra duas medições de determinação do IP para a amostra de petróleo P5 em que o precipitante, n-heptano, foi adicionado em fluxo contínuo por meio de uma bomba peristáltica. Primeiramente com vazão de 0,5 mL / min e depois 2 mL / min.

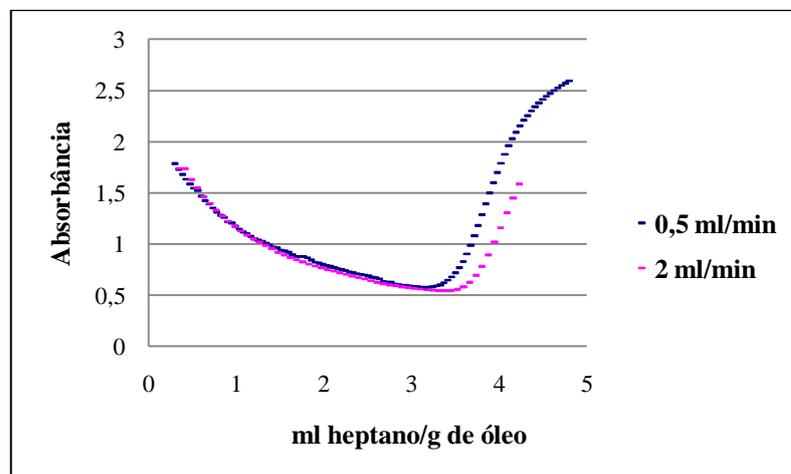


Figura 12. Medição do IP para a amostra P5 com vazão de n-heptano de 0,5 mL / min e 2 mL / min.

Os resultados demonstram forte dependência entre o ponto de início de precipitação e a vazão utilizada. Quando a vazão de n-heptano utilizada é de 0,5 mL / min o valor do IP foi de 3,1. Aumentando-se a vazão para 2 mL / min o valor de IP foi de 3,4. De acordo com os resultados obtidos. As condições experimentais utilizadas neste experimento é uma reprodução de um fato que é amplamente negligenciado na literatura, a saber: o limite da estabilidade alcançada neste tipo de medição. Por meio deste rápido e simples teste é possível ser demonstrado a inadequação do aproveitamento dos resultados para obtenção de dados termodinâmicos inerentes ao equilíbrio. Este fato aponta para a necessidade de uma investigação mais acurada acerca do alcance da estabilidade e a cinética de início de precipitação dos asfaltenos.

Com isto, estudos preliminares foram realizados com a finalidade de se obter a condição de equilíbrio em que asfaltenos precipitam empregando espectroscopia de NIR. Foram adicionados pequenos volumes de n-heptano ao petróleo a fim de se determinar o tempo necessário para se obter resposta constante de sinal do detector, o que indicaria que o sistema teria restabelecido o estado de equilíbrio. Desta maneira, foi possível observar que os resultados obtidos contrariam boa parte da literatura acerca da utilização da desta técnica para a medição de IP dos asfaltenos, onde se postula que as informações em relação à estabilidade dos asfaltenos no meio somente são mensuráveis no instante em que se inicia o desvio da lei de Beer e que, de fato, asfaltenos precipitam.

A Figura 13 mostra o resultado obtido na medição do IP para o petróleo P2 onde são adicionados subsequentemente, a cada hora, 0,5 ml de n-heptano. Este volume causa a variação de aproximadamente 0,07 na razão n-heptano/óleo por hora.

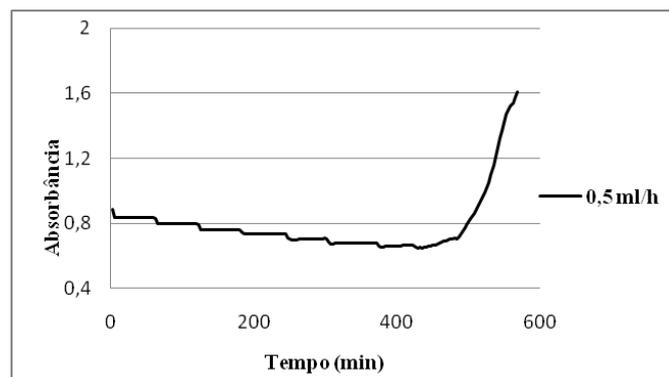


Figura 13. Determinação do IP dos asfaltenos no petróleo P10 variando-se a razão n-heptano/óleo em 0,07 por hora.

No instante $t = 0$ ocorre a primeira adição de n-heptano. A cada declive seguinte da curva está associada a uma nova adição horária de n-heptano. O ponto de IP é determinado no instante onde ocorre mudança na característica de inclinação da curva (oitava adição).

A Figura 14 mostra o resultado da medição do IP para a amostra P10 onde são adicionados 0,7 ml de n-heptano uma única vez em um intervalo de 24 horas, ou seja, variou-se a razão n-heptano / óleo em 0,1 por dia.

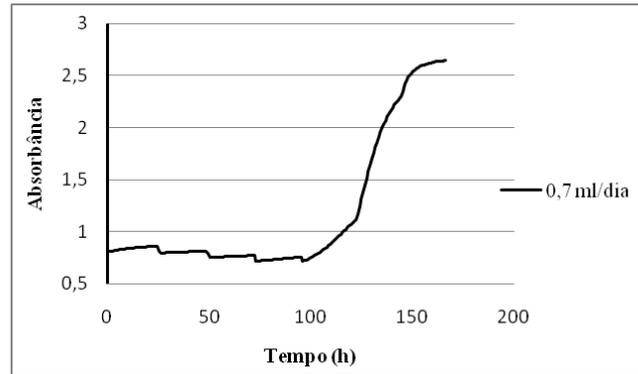


Figura 14. Determinação do IP dos asfaltenos no petróleo P10 variando-se a razão n-heptano/óleo em 0,1 a cada 24 horas.

Na Figura 14, o instante $t = 0$ corresponde a primeira adição de n-heptano e cada declive sucessivo no gráfico representa uma adição diária a mais de n-heptano. O ponto de IP também é determinado no instante em que ocorre mudança na característica de inclinação da curva (4º dia).

Analisando-se a Figura 13, pode-se facilmente concluir que a variação do sinal não é significante e que após uma hora o sistema encontra-se próximo ao equilíbrio. No entanto, a Figura 14 mostra que mesmo após 24 horas não se obtém resposta de sinal constante, indicando que o sistema não restabeleceu o equilíbrio em função da adição de n-heptano.

Análise semelhante acerca da estabilidade dos asfaltenos foi desenvolvida por Marugán (2009). Seu estudo concluiu que é necessário um intervalo de dez minutos entre cada adição de n-heptano para que o completo efeito desta perturbação fosse superado. No entanto, no presente trabalho, por meio dos resultados apresentados nas figuras 2 e 3, é mostrado que para a exata definição deste parâmetro o monitoramento de curtos intervalos de tempo entre adições de n-heptano ao petróleo pode conduzir a conclusões inexatas, sendo necessário maior tempo de espera intercalando cada adição para que todo efeito desta perturbação seja superado, resultado que esta em pleno acordo com o estudo desenvolvido por Maqbool (2009).

Por analogia às diversas constatações experimentais pode-se estimar que as mudanças na composição do petróleo tenham rápido efeito sobre a estrutura interna dos sistemas dispersos, como os asfaltenos, e que este fenômeno é o responsável pelo aumento da absorbância registrado por NIR desde os primeiros instantes das medições.

A forte necessidade de se conhecer mais precisamente a influencia de parâmetros experimentais na determinação do início de precipitação dos asfaltenos pode ser demonstrado

através da Figura 15, em que é mostrada a comparação entre as medições do IP dos asfaltenos obtidos nas figuras 13 e 14 com a tradicional medição onde o precipitante é adicionado sob regime contínuo através de uma bomba peristáltica.

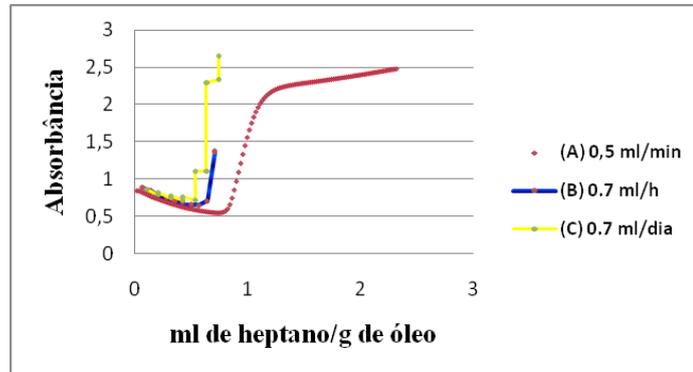


Figura 15. (A) Adição de n-heptano utilizando-se uma bomba peristáltica. (B) e (C) Adição de n-heptano utilizando-se uma bureta automática.

É claramente demonstrado que o comumente empregado método adição do precipitante (curva A) não é hábil em representar a verdadeira condição de equilíbrio para se obter dados termodinâmicos.

Ao se comparar as curvas (B) e (C) observa-se que o valor do IP não sofre variação significativa quando as medições são realizadas variando-se a razão n-heptano / óleo a uma taxa aproximadamente de 0,1/hora ou 0,1/dia, Tabela 5, isto leva a crer que apesar da larga diferença entre as vazões, os efeitos referentes à solubilidade dos asfaltenos em tais experimentos praticamente se equivalem e que a vazão que corresponde a variação periódica de 0,1 / hora na razão n-heptano/óleo em função da adição de n-heptano esta devidamente aproximada ao estado de equilíbrio, conseqüentemente pode-se estimar que esta seja a condição para realização de medições em um estado apropriadamente próximo ao equilíbrio.

Tabela 5. Valores de IP em função da vazão e forma de adição de n-heptano.

	Bomba peristáltica	Bureta automática	
Vazão	0,5 ml/min	0,5 ml/h	0,7 ml/dia
IP	0,75	0,57	0,50

Esta previa triagem é realizada somente com a amostra de petróleo P10. Isto se deve principalmente ao fato do valor da razão n-heptano / óleo em que ocorre o IP dos asfaltenos para esta amostra ser consideravelmente menor que para a amostra P1, assim,

puderam-se conduzir medições com vazões extremamente baixas possibilitando a melhor caracterização deste fenômeno. Logo após, as definições foram aplicadas a ambas as amostras.

4.5 – EFEITO CINÉTICO NO LIMIAR DA PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS

O preliminar estudo descrito acima foi principalmente desenvolvido para direcionar o procedimento experimental com relação à determinação do tempo ótimo de adição de n-heptano para a correta medida de IP no limiar da condição de equilíbrio. Assim, buscou-se estabelecer qual o tempo mínimo necessário para que ocorra a variação de 0,1 na razão n-heptano/óleo na qual o resultado não sofra variação significativa em comparação aos resultados obtidos quando esta ocorre periodicamente a cada hora.

As Figuras 16 e 17 apresentam os resultados das medições de IP dos asfaltenos em função da variação vazão de n-heptano para as amostras P5 e P10, respectivamente.

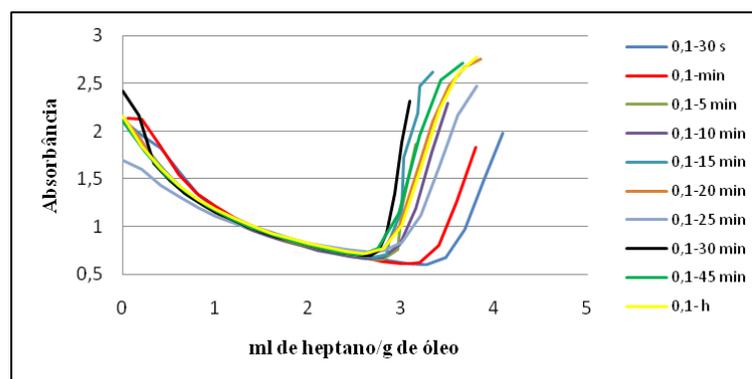


Figura 16. Variação do IP dos asfaltenos para a amostra de petróleo P5 em função da vazão de n-heptano.

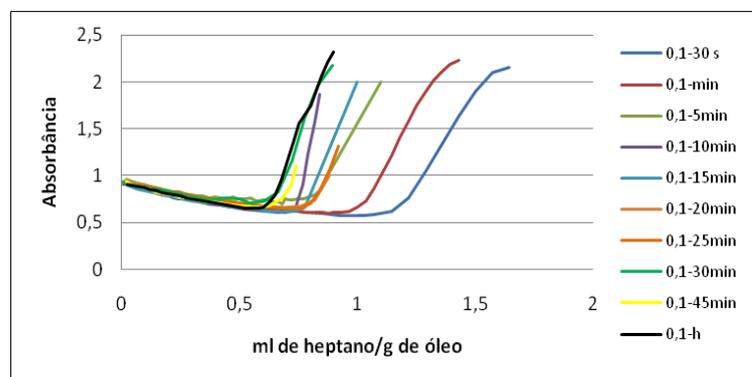


Figura 17. Variação do IP dos asfaltenos para a amostra de petróleo P10 em função da vazão de n-heptano.

Em geral, é observado que os valores de IP são diretamente proporcionais a vazão utilizada. Tabela 6.

Tabela 6. Variação do IP em função da vazão de n-heptano para as amostras de petróleo P5 e P10.

Vazão*	IP	
	P5	P10
0,5	3,25	1,2
1	3,1	0,88
5	2,76	0,68
10	2,66	0,69
15	2,69	0,68
20	2,6	0,66
25	2,64	0,72
30	2,59	0,54
45	2,57	0,56
60	2,59	0,56

* Tempo necessário para que a razão n-heptano/óleo varie no valor de 0,1 em função da adição de n-heptano.

A amostra de petróleo P5 possui vazão de equilíbrio equivalente àquela que promove a variação de 0,1 na razão n-heptano/óleo periodicamente a cada vinte minutos em função da adição de n-heptano. Para a amostra de petróleo P10 é necessário que esta variação ocorra a cada trinta minutos para que, a partir daí, não ocorra variação significativa dos valores de IP, ou seja, estas são as vazões com as quais os sistemas conseguem superar a restrição aplicada ao alcance da condição de equilíbrio em função da mudança da composição do meio.

Os resultados obtidos para ambas as amostras renderam boa correlação, ainda que a amostra P5 sofre menor variação nos valores do IP ao se aproximar a vazão de equilíbrio. Este fato pode ser devido às diferentes características físico-químicas entre estas amostras, fato discutido anteriormente.

Analisando os resultados apresentados e admitindo que processo de precipitação dos asfaltenos ocorra em etapas, fato largamente proposto na literatura, pode-se estimar que a cada uma destas etapas existam condições físicas do sistema que favoreçam um ou outro estado. Analisando os gráficos, pode-se observar que em uma ampla faixa da diluição que a taxa de adição de n-heptano não influencia na característica do sinal de absorvância registrado, demonstrando que nas primeiras etapas deste processo o efeito da taxa de diluição não exerce grande impacto. Por sua vez, este efeito é crucialmente determinante no limiar da precipitação dos asfaltenos para ambas as amostras. Independentemente da compreensão

acerca das partículas fundamentais asfálticas, quer moléculas dissolvidas num estado líquido, quer estruturas micelares estabilizadas por resinas ou estruturas intrinsecamente sólidas ou ainda uma concepção em que todas estas fases existam em equilíbrio, é admitido intrinsecamente que o caminho que conduz a precipitação é marcado por sucessiva nucleação e crescimento de partículas, sendo assim, nossos estudos admitem que a diminuição da vazão pode fornecer condições que favoreçam a estabilização de algumas etapas do processo de agregação especialmente às que se encontram no limiar da precipitação favorecendo o processo de nucleação e crescimento de partículas asfálticas.

Outro dado interessante acerca deste tipo de medição é a comparação extraída dos resultados mostrados nas figuras 13, 14, 15, em que a bureta automática é programada para adicionar de uma única vez o volume exato de n-heptano necessário para que ocorra a variação de 0,1 na razão n-heptano / óleo periodicamente de acordo com a vazão escolhida, aos resultados mostrados nas figuras 16 e 17, onde são adicionadas pequenas alíquotas de 0,05 ml de n-heptano periodicamente de forma que as vazões se equivalham. Por exemplo, na figura 13, 0,7 ml de n-heptano são adicionados em únicas adições periódicas a cada hora. Na figura 6 a curva medida correspondente a esta mesma vazão é obtida adicionando-se exatamente 0,05 ml de n-heptano espaçadamente a cada 128,6 segundos, o que ocasiona 14 adições em uma hora, igualando a vazão. A figura 18 indica que a forma de adição do precipitante não altera a cinética de agregação quando as vazões do precipitante são equivalentes, não dependendo, desta maneira, a forma de adição e sim da vazão absoluta utilizada.

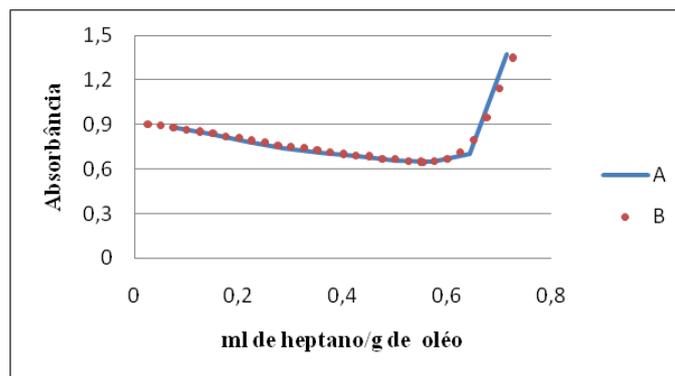


Figura 18. Medições do IP dos asfaltenos para a amostra de petróleo P10. (A) IP = 0,56. 14 adições de 0,05 ml de n-heptano a cada 128,6 segundos e (B) IP = 0,57. 0,7 ml de n-heptano adicionados em única adição horária de n-heptano.

4.6 – ESPECTROSCOPIA DE NIR *versus* MICROSCOPIA ÓPTICA NA DETERMINAÇÃO DO IP DOS ASFALTENOS

Ao se utilizar microscopia óptica na determinação do início de precipitação dos asfaltenos existem muitas controvérsias no que diz respeito ao momento exato em que ocorre a precipitação, uma vez que esta técnica depende intimamente da perícia do analista que utiliza este recurso. Na determinação do início da precipitação dos asfaltenos empregando espectroscopia de NIR a detecção do início de precipitação é automatizada. É medida por meio da mudança dos valores da absorbância fornecidos por sensores ópticos, desta maneira, acredita-se que há maior exatidão na determinação do ponto exato em que ocorre a precipitação. No entanto, ao se realizar medições de determinação de IP por ambas as técnicas foram observadas grandes flutuações nos valores da razão n-heptano/óleo (IP) em que ocorre a precipitação, tanto em função dos parâmetros adotados na medição por espectroscopia de NIR (principalmente a variação da vazão de n-heptano), bem como em comparação aos resultados obtidos por meio de microscopia óptica, como mostra a Tabela 7.

Tabela 7. Comparação dos valores de IP para as amostras de petróleo P5 e P10, empregando microscopia óptica e espectroscopia de NIR.

	M. O.* (mL/g)	NIR** (ml/g)
P5	2,75 ± 0,05	3,25 - 2,59
P10	0,85 ± 0,05	0,56 - 1.2

* Valores mostrados na Tabela 4.

** Valores mostrados na Tabela 6.

Devido à sensibilidade das técnicas com sensores ópticos, como o NIR, supunha-se que o valor de mínimo em absorbância no comprimento de onda de 1600 nm pudesse ser referido a algum fenômeno que antecederesse o momento no qual se é possível a visualização de partículas asfálticas por meio de um microscópio óptico. Entretanto, os valores de IP medido por espectroscopia de NIR variavam em torno de valores tanto maiores quanto menores aos valores obtidos empregando microscopia óptica, este resultado refutaria a idéia de maior sensibilidade da espectroscopia de NIR para esta medição, como também não explicaria o motivo da discordância experimental. Assim, para avaliar este paradoxo, nas medições de início de precipitação de asfaltenos por espectroscopia de NIR foram retiradas pequenas alíquotas das amostras da mistura n-heptano/óleo periodicamente ao longo da

titulação a fim de observar em um microscópio óptico o instante em seria possível a visualização da presença de precipitados asfálticos.

Com isto, é demonstrada a correlação entre as técnicas de espectroscopia de NIR e microscopia óptica com relação à determinação do ponto de início de precipitação dos asfaltenos, ou seja, é avaliado se o mínimo valor na absorbância no comprimento de onda de 1600 nm (6250 cm^{-1}), de fato, corresponde ao instante em que se é possível obter o início da visualização de partículas por meio de um microscópio óptico.

4.6.1 – Espectroscopia de NIR *versus* microscopia óptica para a amostra P5

A Figura 19 mostra imagens digitalizadas de seis instantes alternados da medição de início da precipitação dos asfaltenos em função do aumento da razão n-heptano/óleo para a amostra de petróleo P5.

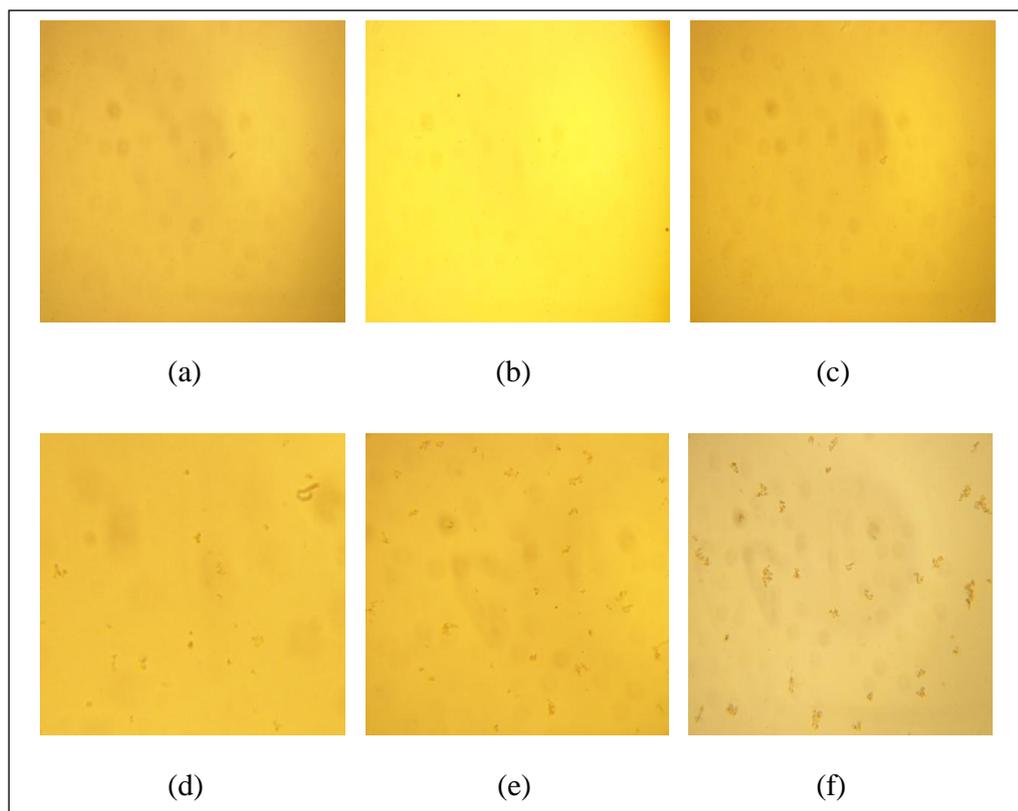


Figura 19. Imagens referentes a instantes alternados da medição do IP dos asfaltenos para o petróleo P5 em função da variação da razão n-heptano/óleo. (a) 2,0; (b) 2,2; (c) 2,4; (d) IP: 2,6; (e) 2,8; (f) 3,0.

A figura 20 mostra os espectros correspondentes às imagens digitalizadas apresentadas na figura 19.

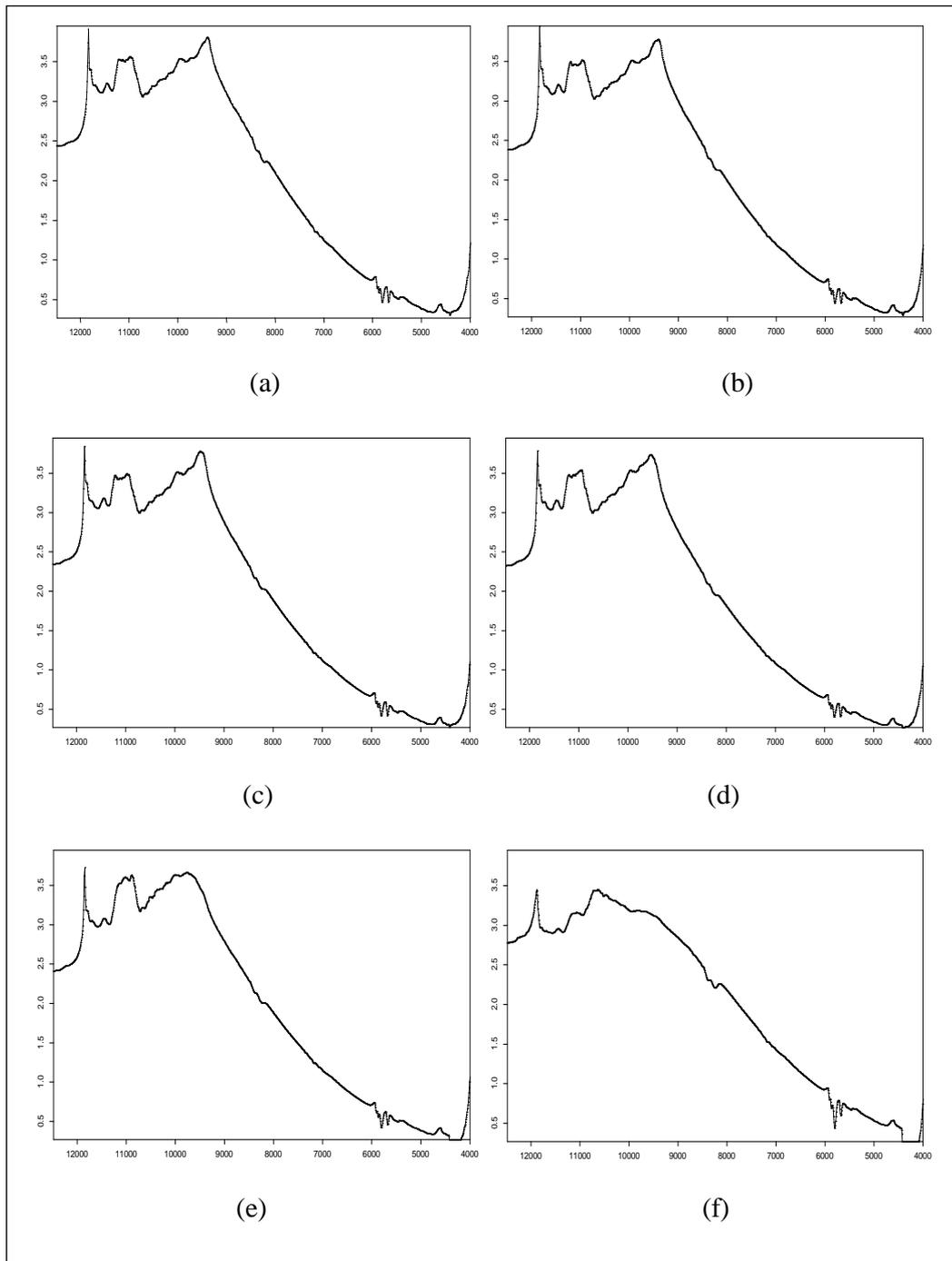


Figura 20. Espectros correspondentes às imagens digitalizadas mostradas na Figura 19. (d): espectro correspondente ao instante de mínimo em absorvância (IP) no comprimento de onda de 1600 nm (6250 cm^{-1}).

Por meio desta medição foi possível reunir duas informações distintas referentes ao mesmo instante: espectros de NIR e imagens capturadas por meio de microscopia óptica no

instante de início de precipitação. O cruzamento entre os espectros e as imagens digitalizadas revela que as duas técnicas se equivalem na determinação do IP dos asfaltenos para a amostra de petróleo P5, ou seja, o ponto de mínimo de absorbância empregando espectroscopia de NIR, de fato, corresponde ao ponto onde se é possível visualizar partículas asfálticas por meio de um microscópio óptico.

4.6.2 – Espectroscopia de NIR *versus* microscopia óptica para a amostra P10

A figura 21 mostra imagens digitalizadas de seis instantes alternados da medição de início de precipitação de asfaltenos em função do aumento da razão n-heptano/óleo para a amostra de petróleo P10.

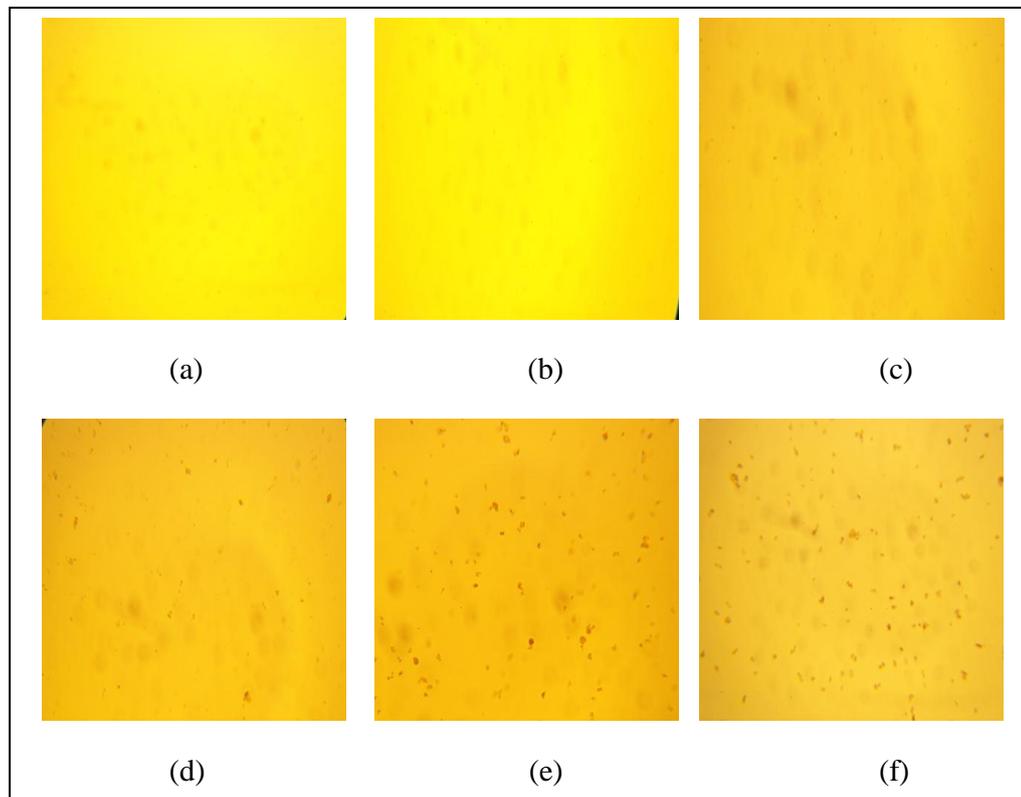


Figura 21. Imagens referentes a instantes alternados da medição de IP dos asfaltenos para o petróleo P10 em função da variação da razão n-heptano/óleo. (a) 0,2; (b) 0,4 (c) 0,6; (d) IP: 0,7; (e) 0,8; (f) 1,0.

A Figura 22 mostra os espectros correspondentes às imagens digitalizadas apresentadas na Figura 21.

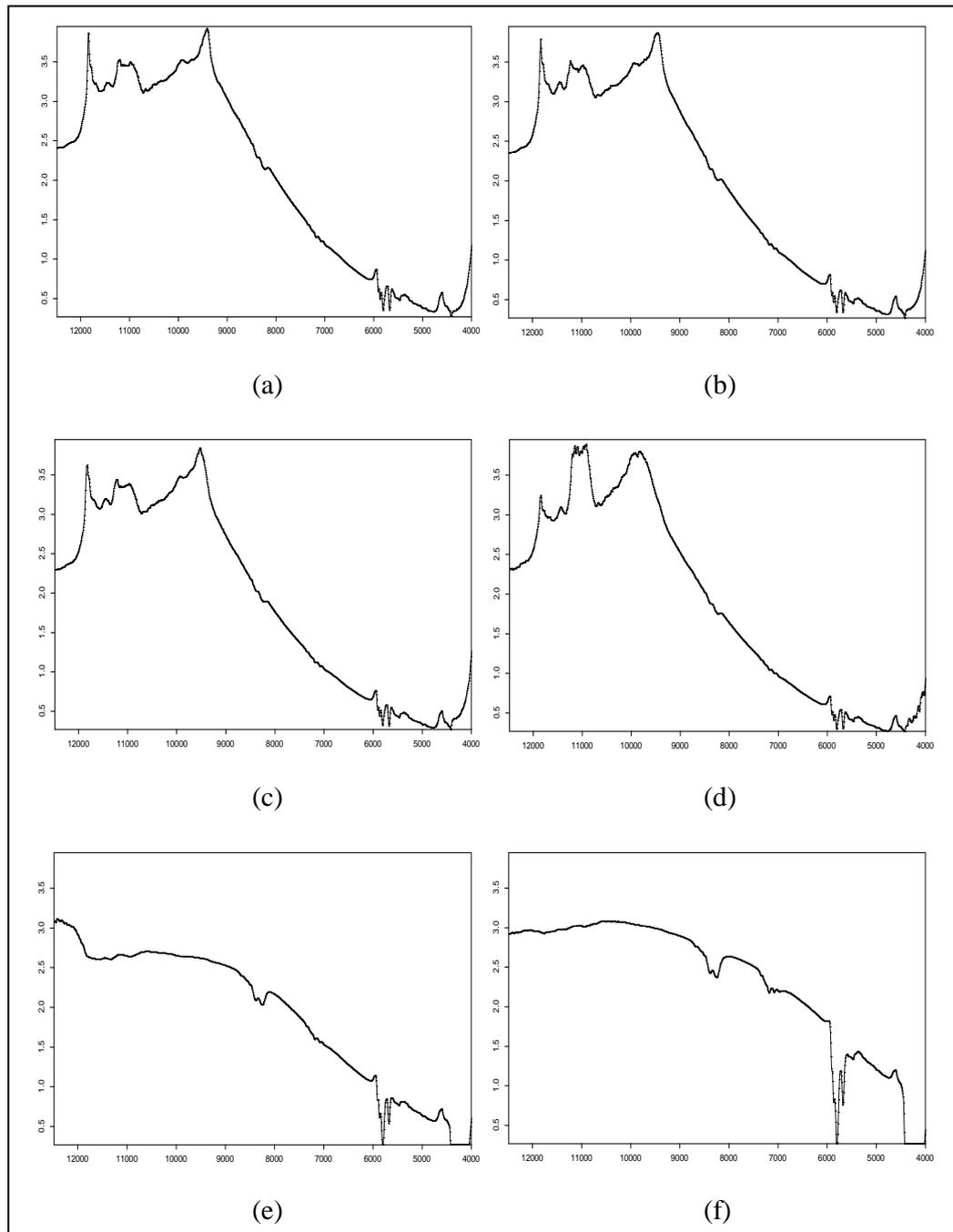


Figura 22. Espectros correspondentes às imagens digitalizadas mostradas na Figura 21. (d): espectro referente ao ponto de mínimo em absorvância (IP) no comprimento de onda de 1600 nm (6250 cm^{-1}).

Ao se correlacionar as imagens com os seus respectivos espectros é novamente observado que as duas técnicas se equivalem, ou seja, o ponto de mínimo de absorvância em medições de precipitação de asfaltenos empregando espectroscopia de NIR corresponde ao ponto onde se inicia a visualização de partículas asfálticas por meio de um microscópio óptico para a amostra de petróleo P10.

Devido à reduzida variedade de amostras de petróleos nesta pesquisa e devido à reconhecida complexidade do fenômeno de precipitação de asfaltenos, deve-se ter cautela ao se afirmar que, de um modo geral, as duas técnicas são equivalentes, no entanto, devido às diferenças consideráveis de composição e comportamento de precipitação dos asfaltenos entre as amostras, este se torna um bom indicativo de que ambas as técnicas, de fato, se equivalem e que a não concordância de resultados em determinadas medições podem ser atribuídas a fatores experimentais e não a natureza intrínseca de tal fenômeno.

CAPITULO V

CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

Muitos estudos em termodinâmica acerca da estabilidade dos asfaltenos têm negligenciado os efeitos cinéticos associados à precipitação. A duração experimental destes estudos geralmente varia entre poucos minutos e algumas horas, em que é implicitamente assumido que o sistema alcança o equilíbrio neste curto intervalo. O curto tempo destes experimentos pode fornecer resultados inexatos o que pode sugerir que desacordos experimentais podem estar associados aos parâmetros experimentais escolhidos. Nossos estudos evidenciaram que o processo de precipitação dos asfaltenos está associado a fatores cinéticos inerentes ao sistema, em que para a verdadeira compreensão de sua estabilidade no meio este efeito deve ser considerado.

Neste trabalho são utilizadas duas amostras de petróleo denominadas P5 e P10, com distintas características físico-químicas, em que foi determinado que os valores de IP variam entre 2,59 – 3,25 e 0,56 – 1,2, respectivamente, a depender da vazão utilizada. Com estes dados é demonstrado que a quase universalmente referida concentração crítica do precipitante na qual asfaltenos mudam de fase, sozinha, não é o parâmetro fundamental determinante deste fenômeno. Desta maneira, pode-se concluir que a aplicação de modelos termodinâmicos que utilizam dados experimentais obtidos em medições de curto intervalo de tempo devem ser reexaminados para a obtenção dos corretos valores termodinâmicos, assim como os modelos estritamente preditivos devem incluir variantes cinéticas.

Por meio de dados de início de precipitação obtidos empregando-se espectroscopia de NIR, foi determinada uma vazão ótima de n-heptano que minimiza significativamente a variação das medidas, estabelecendo, desta forma, a condição de equilíbrio necessária para correta medida de IP. Para a amostra de petróleo P5 foi demonstrado que a vazão ótima é aquela que promove a variação na razão n-heptano/óleo em 0,1 periodicamente a cada 20 minutos. Para a amostra de petróleo P10 este valor foi mais elevado, sendo necessários 30 minutos para que se varie esta mesma razão periodicamente em função da adição de n-heptano até que se alcance a vazão onde o ponto de início de precipitação permaneça constante.

Nosso estudo demonstrou que a espectroscopia de NIR é uma técnica sensível para avaliar que o comportamento cinético associado a este fenômeno e que este é grandemente denotado no limiar da precipitação, no entanto, é limitada quanto a caracterizar tais efeitos. Determinou ainda que as técnicas de microscopia óptica e espectroscopia de NIR são

equivalentes no que diz respeito a determinação de IP dos petróleos, reforçando ainda mais que desacordos experimentais relatados na literatura podem estar associados aos parâmetros experimentais adotados para obtenção dos dados.

5.1 – SUGESTÕES DE NOVOS ESTUDOS

Sob a óptica deste trabalho, pode-se concluir que os esforços de investigação devem concentrar-se em:

(1) Na transição de partículas fundamentais, como dímeros ou trímeros, em partículas maiores incluindo uma descrição generalizada da cinética envolvida e o desenvolvimento de novos aditivos químicos que inibam o início da agregação de asfaltenos.

(2) A correlação entre as propriedades dos asfaltenos com relação à matriz (petróleo) deve ser compreendida. Além disso, a compreensão da cinética de crescimento da partícula nos primeiros momentos de instabilidade pode lançar alguma luz sobre o processo de desestabilização.

(3) Avaliar o efeito cinético no limiar da precipitação dos asfaltenos em petróleo com um número maior de amostras para a construção de modelos que contemplem tal efeito.

CAPÍTULO VI
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACEVEDO, S. et al. Investigation of Physical Chemistry Properties of Asphaltenes Using Solubility Parameters of Asphaltenes and Their Fractions A1 and A2. **Energy & Fuels**, v. 24, p. 5921-5933, 2010.

ALBOUDWAREJ, H. et al. Sensitivity of Asphaltene Properties to Separation Techniques. **Energy & Fuels**, v. 16, p. 462, 2002.

AMIN, J. S. et al. Prediction of Asphaltene Precipitation: Learning from Data at Different Conditions. **Energy & Fuels**, v. 24, p. 4046-4053, 2010.

ANDERSEN, S. I.; CHRISTENSEN, S D. The Critical Micelle Concentration of Asphaltenes As Measured by Calorimetry. **Energy & Fuels**, v. 14, p. 38 – 42, 2000.

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

ANGLE, C. W.; LONG, Y.; HAMZA, H.; LUE, L. Precipitation of Asphaltenes from Solvent-Diluted Heavy Oil and Thermodynamic Properties of Solvent-Diluted Heavy Oil Solutions. **Fuel**, v. 85, p 492-506, 2006.

ANP, 2008 - Anuário estatístico - Disponível em: <http://www.anp.gov.br/conheca/anuario_2008.asp>. Acesso em 25/11/2010.

ASHTARI, M.; BAYAT, M.; SATTARIN, M. Investigation on Asphaltene and Heavy Metal Removal from Crude Oil Using a Thermal Effect. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 5, p. 300-306, 2011.

ASKE, N.; KALLEVIK, H.; SJÖBLOM, J. Determination of Saturate, Aromatic, Resin and Asphaltenic (SARA) Components in Crude Oils by Means of Infrared and Near-Infrared Spectroscopy. **Energy & Fuels**, v. 15, p.1304-1312, 2001.

ASKE, N.; KALLEVIK, H.; SJÖBLOM, J. Water-In-Crude Oil Emulsion Stability Studied by Critical Electric Field Measurements. Correlation to Physico-Chemical Parameters and Near-Infrared Spectroscopy. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 36: p. 1-17, 2002a.

ASKE, N.; KALLEVIK, H.; JOHNSEN, E. E.; SJÖBLOM, J. Asphaltene Aggregation From Crude Oils And Model Systems Studied By High-Pressure NIR Spectroscopy, **Energy & Fuels**, v.16, n° 5, p.1287-1295, 2002b.

ASOMANING, Samuel. Test Method for Determining Asphaltene Stability in Crude Oil. **Petroleum Science & Technology**, v.21, n. 3-4, p. 581-590, 2003.

BALABIN, R. M.; SYUNYAEV, R. Z. Petroleum Resins Adsorption onto Quartz Sand: Near Infrared (NIR) Spectroscopy Study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 318, p. 167-174, 2008.

BARCENAS, M.; OREA, P.; GONZÁLES, E.; RIVERA, L.; DUDA, Y. Study of Medium Effect on Asphaltene Agglomeration Inhibitor Efficiency. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 1917-1922, 2008.

BAYAT, M.; SATTAARIN, M.; TEYMOURI, M. Prediction of Asphaltene Self-Precipitation in Dead Crude Oil. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 583-586, 2008.

BROWARZIK, D.; LAUX, H.; RAHIMIAN, I. Asphaltene flocculation in crude oil Systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 154, p. 285-300, 1999.

BUCKLEY, J. S. Predicting the Onset of Asphaltene Precipitation from Refractive Index Measurements. **Energy & Fuels**, v.13, p. 328-332, 1999.

BUCKLEY, J. S. et al. Asphaltenes Precipitation and Solvent Properties of Crude Oils. **Pet. Sci. Technol**, v. 16, p. 251, 1998.

BUENO, A. F. **Caracterização de Petróleo por Espectroscopia no Infravermelho Próximo**. 2004. 112p. Dissertação de Mestrado, UNICAMP – Instituto de Química, São Paulo, SP, Brasil, 2004.

CASTRO, A. K. **Parâmetros de solubilidade de Hildebrand dos petróleos e da mistura petróleo – heptano no limiar da precipitação dos asfaltenos empregando microscopia ótica e espectroscopia de infravermelho próximo (NIR)**, 2009. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Maranhão.

CLOUD, R. W. et al. Further Investigations into the Nature of Salt Spheres and Inorganic Structures at the Crude Oil-Water Interface. **Energy & Fuels**, v.24, p. 2376-2382, 2010.

CHING, M. J. T. M. et al. On the Nanofiltration of Asphaltene Solutions, Crude Oils, and Emulsions. **Energy & Fuels**, v.24, p. 5028-5037, 2010.

COLEMAN, K. S.; CHAKRABORTY, A. K.; BAILEY, S. R.; Jeremy SLOAN, J.; ALEXANDER, M. Iodination of Single-Walled Carbon Nanotubes. **Chem. Mater**, v. 19, p. 1076-1081, 2007.

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

DICHARRY, Christophe; ARLA, David; SINQUIN, Anne; GRACIAA, Alain; BOURIAT, Patrick. Stability of water/crude oil emulsions based on interfacial dilatational rheology. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 241, p. 257-267, 2006.

DURAND, E. et al. Effect of Chemical Composition on Asphaltenes Aggregation. **Energy & Fuels**, v. 24, p. 1051-1062, 2010.

FALLA, F. S.; LARINI, C.; LE ROUX, G. A. C., QUINA, F. H. Characterization of Crude Petroleum by NIR. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 51, p. 127-137, 2006.

FODOR, G.; KOHL, K.; MASON, R. Analysis of gasoline by FT-IR spectroscopy. **Analytical Chemistry**, Washington, D.C. v. 68, n.1, p.23-30, Jan. 1996.

FOSSSEN, M. et al. Asphaltenes Precipitated by a Two-Step Precipitation Procedure. 1. Interfacial Tension and Solvent Properties. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 1030-1037, 2007.

FUHR, B. J.; CATHREA, C.; COATES, L.; KALRA, H.; MAJEED, A. I. Properties of asphaltenes from a waxy crude. **Fuel**, v. 70, p. 1293-1297, 1991.

GAFONOVA, O. V.; YARRANTON, H. W. The Stabilization of Water-in-Hydrocarbon Emulsions by Asphaltenes and Resins. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 241, p. 469-478, 2001.

GAO, S. Role of Bitumen Components in Stabilizing Water-in-Diluted Oil Emulsions. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 2606-2612, 2009.

GARRETO, Maria Socorro Evangelista. **Determinação do início de precipitação dos asfaltenos em petróleos brasileiros e implicações na estabilidade de misturas de petróleos**. 2005. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Maranhão, São Luís.

GEDDES, S.; NICHOLS, B.; FLEMER, S.; EISENHAUER, J.; ZAHARDIS, J.; PETRUCCI, G. A. Near-Infrared Laser Desorption/Ionization Aerosol Mass Spectrometry for Investigating Primary and Secondary Organic Aerosols under Low Loading Conditions. **Analytical Chemistry**, v. 82, p. 7915-7923, 2010.

GHARFEH, S.; YEN, A.; BLUMER, D. Asphaltene flocculation onset determinations for heavy crude oil and its implications. **Petroleum Science and Technology**, v. 22, p. 1055-1072, 2004.

GROENZIN, H. and MULLINS, O. C. Molecular Size and Structure of Asphaltenes of Various Source. **Energy & Fuels**, v. 14, p. 677-684, 2000.

GUCHARDI, R.; FILHO, P.; POPPI, R. et al. Determination of ethanol and MTBE in gasoline by NIR-AOTF-based spectroscopy and multiple linear regression with variables selected by genetic algorithm. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, Inglaterra, v. 6, n. 1, p. 333-339, 1998.

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.

HANSEN, C. M. **Hasen Solubility Parameters: A user's Handbook**, New York, NY.: Ed. CRC Press, 2007, p. 55.

HAVRE, T. E.; SJÖBLOM, J., Emulsion Stabilization by Means of Combined Surfactant Multilayer (D-phase) and Asphaltene Particles **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 228, p. 131-142, 2003.

HASHMI, S. M.; FIROOZABADI, A. Effect of Dispersant on Asphaltene Suspension Dynamics: Aggregation and Sedimentation. **Phys. Chem. B**, v. 114, p. 15780-15788, 2010.

HEADEN, T. F.; Boek, E. S.; SKIPPER, N. T. Evidence for Asphaltene Nanoaggregation in Toluene and Heptane from Molecular Dynamics Simulations. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 1220-1229, 2009.

HILDEBRAND, J. H.; SCOTT, R. L. **The Solubility of Nonelectrolytes**; Dover: New York, 1964.

HO, B.; BRIGGS, D. E. Small angle X-ray Scattering from Coal-Derived Liquids. **Colloids Surfaces**, v. 4, p. 271, 1982.

IDEM, Raphael O.; IBRAHIM, H. Kinetics of CO₂-induced asphaltene precipitation from various Saskatchewan crude oils during CO₂ miscible flooding. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 35, p. 233-246, 2002.

INDO, K. et al. Asphaltene Nanoaggregates Measured in a Live Crude Oil by Centrifugation. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 4460-4469, 2009.

IP 143/84. **Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products**, 1989.

JOSHI, N. B.;MULLINS, O.C.; JAMALUDDIN, A.; CREEK, J.; FADDEN, J. Asphaltene Precipitation from Live Crude Oil. **Energy & Fuels**, v. 27, p. 976-986, 2001.

KRIZ, P.; ANDERSEN, Simon I. Effects of asphaltene on crude oil wax crystallization. **Energy & Fuels**, v. 19, p. 948-953, 2005.

KALLEVIK, H.; KVALHEIM, O. M.; SJÖBLOM, J. Quantitative Determination of Asphaltenes and Resins in Solution by Means of Near-Infrared Spectroscopy. Correlations to Emulsion Stability. **Journal of Colloid and Interface Science**, 225, p. 494-504, 2000.

KHOSHANDAM, A. and ALAMDARI, A. Kinetics of Asphaltene Precipitation in a Heptane-Toluene Mixture. **Energy & Fuels**, v. 24, p. 1917-1924, 2010.

KRAIWATTANAWONG, K. Thermodynamic Solubility Models to Predict Asphaltene Instability in Live Crude Oils. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 1248-1255, 2007.

LEÓN, O.; ROGEL, E.; ESPIDEL, J.; TORRES, G. Asphaltenes: Structural Characterization, Self-Association, and Stability Behavior. **Energy & Fuels**, v.14, p. 6-10, 2000.

LEÓN, O. et al. The Influence of the Adsorption of Amphiphiles and Resins in Controlling Asphaltene Flocculation. **Energy & Fuels**, v.15, p. 1028-1032, 2001.

LIKHATSKY, V. V.; SYUNYAEV, R. Z. New Colloidal Stability Index for Crude Oils Based on Polarity of Crude Oil Components. **Energy & Fuels**, v.24, p. 6483-6488, 2010.

LIU, D. et al. Study on the Aggregation of Residue-Derived Asphaltene Molecules. **Energy & Fuels**, v.24, p. 3624-3627, 2010.

MAQBOOL, T.; BALGOA, A. T.; FOGLER, H. S. Revising Asphaltene Precipitation from crude oils: A Case of Neglected Kinetic Effects. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 3681-3686, 2009.

MAQBOOL, T.; SRIKIRATIWONG, P.; FOGLER, H. S. Effect of Temperature on the Precipitation Kinetics of Asphaltenes. **Energy & Fuels**, DOI: 10.1021/ef101112r, 2010.

MARUGÁN, J.; CALLES, J. A.; DUFOUR, J.; AGUIRRE, R. G.; PEÑA, J. L.; GARCÍA, D. M. Characterization of the Asphaltene Onset Region by Focused-Beam Laser Reflectance: A Tool for Additives Screening. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 1155-1161, 2009.

McCLURE, W. F. Near-Infrared Spectroscopy: The Gaint is Running Strong. **Analytical Chemistry**, v. 66, No. 7, p. 43 A, 1994.

MOHAMED, R. S.; LOH, Watson; RAMOS, A. C. S. Aggregation behavior of two of asphaltenic fraction in aromatic solvents. **Energy & Fuel**, v.13, p. 323-327, 1999.

MORALES, Y. R.; MULLINS, O. C. Measured and Simulated Electronic Absorption and Emission Spectra of Asphaltenes. **Energy & Fuel**, v.23, p. 1169-1177, 2009.

MORGADO, J. et al. Thermodynamics of Interactions at Infinite Dilution between Asphaltenes and a Surfactant or Crude Oil Resins. **Energy & Fuel**, v.23, p. 2581-2591, 2009.

MOURA, L. G. M. Evaluation of indices and of models applied to the prediction of the stability of crude oils. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 74, p. 77-87, 2010.

MOURA, L. G. M.; RAMOS, A. C. S. Obtenção da Massa Molecular de asfaltenos através de Osmometria de Pressão de Vapor. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 19, n° 3, p. 231 – 240, 2009.

MURGICH, J. Intermolecular forces in aggregates of asphaltenes and resins. **Petroleum Science and Technology**. v.20, N° 9, p.983-997, 2002.

MOUSAVI-DEHGHANIA, S. A.; RIAZI, M. R.; VAFAIE-SEFTIC, M.; MANSOORI, G. A. An analysis of asphaltene phase separation. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 42, p. 145-156, 2004.

NAZAR, A. R. S.; RAHIMI, H. Investigation on Agglomeration-Fragmentation Processes in Colloidal Asphaltene Suspensions. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 967-974, 2009.

OCANTO, O. et al. Influence of Experimental Parameters on the Determination of Asphaltene Flocculation Onset by the Titration Method. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 3039-3044, 2009.

OH, K. and DEO, M. D. Effect of Organic Additives on the Onset of Asphaltene Precipitation. **Energy & Fuels**, v. 16, p. 694-699, 2002.

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

OH, K.; RING, T. A.; DEO, M.D. Asphaltene aggregation in organic solvents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 271, p. 212-219, 2004.

ORTEGA-RODRIGUEZ, A.; ALVARES-RAMIREZ, F.; CRUZ, S. A.; LIRA-GALEANA, C. A model to calculate the average interaction energy and adhesion force between petroleum asphaltene and some metallic surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2006.

ÖSTLUND, J.; NYDEN, M.; AUFLEM, I. H.; SJÖBLÖM, J. Interactions between Asphaltene and Naphthenic Acids. **Energy & Fuels**, v. 17, p. 113-119, 2003.

PANTOJA, P. A. **Aplicação da Espectroscopia de Infravermelho Próximo na Caracterização da Carga de Petróleo para o Processo de Destilação Atmosférica**. 2006, 88 p. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – Engenharia Química, São Paulo, SP, Brasil, 2006.

PASO, K.; KALLEVIK, H.; SJOBLUM, J. Measurement of Wax Appearance Temperature Using Near-Infrared (NIR) Scattering. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 4988-4894, 2009.

PASQUINI, C.; BUENO, A.F. Characterization of Petroleum using Near-Infrared Spectroscopy: Quantitative Modeling for the True Boiling Point Curve and Specific Gravity. **Fuel**, 86, p. 1927–1934, 2007.

PETROBRAS - **Relatório Anual Petrobras de 2007** – Disponível em: http://www2.petrobras.com.br/ri/port/ConhecaPetrobras/RelatorioAnual/pdf/RelatorioAnual_2007.pdf. Acesso em: 25/11/2010.

PFEIFFER, J. PH; SAAL, R. N. J. Asphaltic bitumem as colloid system. **J. Phys. Chem**, v.44, n.2, p. 139-148, 1940.

PAUL, A. B.; David C. A. SHARP, D. C. A.; WOODLEY, J. M. Near-IR Spectroscopic Monitoring of Analytes during Microbially Catalysed Baeyer-Villiger Bioconversions. **Organic Process Research & Development**, v. 6, p. 569-576, 2002.

PASQUINI, C. Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications. **J. Braz. Chem**, v. 14, Nº 2, p. 198-218, 2003.

RAMOS, A. C. S. **Asfaltenos em petróleos brasileiros: Agregação em solventes aromáticos, desenvolvimento de aditivos e estabilização de emulsões**. 2001a. Tese de doutorado – Instituto de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

RAMOS. A. C. S. *et al.* Interfacial and colloidal behavior of asphaltenes obtained from Brazilian crude oils. **Journal of Petroleum Science and engineering**, v. 31, p. 201-216, 2001.

RANGEL, R. N. **Colóides; um estudo introdutório**. São Paulo, SP. Ed. LCTE editora, 2006, p. 11-21.

ROGEL, E. Thermodynamic Modeling of Asphaltene Aggregation. **Langmuir**. v. 20, p. 1003 – 1012, 2004.

ROGEL, E. et al. Aggregation of asphaltenes in organic solvents using surface tension measurements. **Fuel**, v.79, p. 1389 – 1394, 2000.

ROUX, J. N.; BROSETA, D.; DEMÉ, B. SANS Study of Asphaltene Aggregation: Concentration and Solvent Quality Effects. **Langmuir**, v. 17, p. 5085-5092, 2001.

SAFIEVA, J. O.; LIKHATSHY, V.; FILATOV, V. M.; SYUNYAEV, R. Z. Composition of Asphaltene Solvate Shell at Precipitation Onset Conditions and Estimation of Average Aggregate Sizes in Model Oils. **Energy & Fuels**, v. 24, p. 2266-2274, 2010.

SCHORLING, P. C.; KESSEL, D. G.; RAHIAN, 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.

SALAGER, J. L.; ANTÓN, R.; DÁVILA, A. Properties of Resins Extracted from Boscan Crude Oil and Their Effect on the Stability of Asphaltenes in Boscan and Hamaca Crude Oils. **Energy & Fuels**, v. 13, p. 309-314, 1999.

SEDGHI, M.; GOUAL, L. Role of Resins on Asphaltene Stability. **Energy & Fuels**, v. 24, p. 2275-2280, 2010.

SHAW, D. J. **Introdução à Química dos Coloides e de Superfícies**. Trad. de Juergen Heinrich Maar. São Paulo, SP: Ed. Edgard Blücher Ltda, 1975. p. 1-6, 31-42 e 158-162.

SHEDID, A. S. An Ultrasonic Irradiation Technique for Treatment of Asphaltene Deposition. **Journal of Petroleum Science and engineering**, v. 42, p. 57-70, 2004.

SHENGQUN, W. et al. Interaction Forces between Asphaltene Surfaces in Organic Solvents. **Langmuir**, v. 26 (1), p. 183-190, 2010.

SHEU, E. Y. et al. Aggregation and kinetics of asphaltenes in organic solvents. **Fuel**, v. 71, p. 299 – 302, 1992.

SILVA, L. D. F. **Aplicação da Técnica FT-NIR no Estudo do Comportamento de Frações Pesadas de Petróleo**. 2011. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Maranhão.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSIER, G. C.; MORRIL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos** Trad. de Ricardo Bicca de Alencastro e Roberto de Barros Faria. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Dois S.A., 1979, p. 65-122.

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

SJOBLOM, J. et al. Our Current Understanding of Water-in-Crude Oil Emulsions. Recent characterization techniques and high pressure performance. **Advances in Colloid and Interface Science**, 100 –102, p. 399–473, 2003.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental** Trad. de Inez Caracelli, Paulo Celso Isolani, Regina Helena de Almeida Santos e Regina Helena Porto Francisco. Porto Alegre, RS. Ed. Guanabara Dois S.A., 2002, p. 363-382.

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.

SZEWCZYK, V.; BEHAR, E. Compositional Model for Predicting Asphaltenes Flocculation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 158-160, p. 459-469, 1999.

SZKLO, A. S. Fundamentos do Refino do Petróleo. Rio de Janeiro. RJ. Ed. Interciência, 2005, p 1-5.

TANAKA, R. et al. Aggregates Structure Analysis of Petroleum Asphaltenes with Small-Angle Neutron Scattering. **Energy Fuels**, v, 17, p. 127, 2003.

TANAKA, R.; SATO, E.; HUNT, J. E.; WINANS, R. E.; SATO, S.; TAKANOHASHI, T. Characterization of Asphaltene Aggregates Using X-ray Diffraction and Small-Angle X-ray Scattering. **Energy & Fuels**, v. 18, p. 1118-1125, 2004.

VAZQUEZ, D.; MANSOORI, G. A. Identification and Measurement of Petroleum Precipitates. **Journal of Petroleum Scienc & Engineering**. V. 26. P. 49 – 55, 2000.

VARGAS, F. M.; CREEK, J. L.; CHAPMAN, W. G. On the Development of an Asphaltene Deposition Simulator. **Energy & Fuels**, v. 24, p. 2294-2299, 2010.

VICENT, L.; SOTO, C.; PACHECO-SÁNCHEZ, H.; HERNANDEZ-TRUJILLO, J.; MARTINEZ-MAGADÁN, J. Application of Molecular Simulation to Calculate Miscibility of an Asphaltene Molecule. **Fluid Phase Equilibria**, v. 117, p. 201-210, 2006.

VRALSTAD, H. et al. Dielectric Properties of Crude Oil Components. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 5596-5602, 2009.

WANG, J. X.; BUCKLEY, J. S. A. Two-Component Solubility Model of the Onset of Asphaltene Flocculation in Crude Oils. **Energy & Fuels**, v. 15, p. 1004-1012, 2001.

WANG, J.; LI, C.; ZHAG, L.; QUE, G.; LI, Z. The Properties of Asphaltene and Their Interaction with Amphiphiles. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 3625-3631, 2009.

WATTANA, P.; WOJCIECHOWSKI, D. J.; BOLANÓS, G.; FOGLER, H. S. Study of Asphaltene Precipitation Using Refractive Index Measurement. **Petroleum Science and Technology**, v. 21, p. 591-613. 2003.

WIEHE, I. A.; LIANG, K.S. Asphaltene, Resins, and Other Petroleum Macromolecules. **Fluid Phase Equilibria**, v. 117, p. 201-210, 1996.

WIEHE, I. A.; YARRANTON, H. W.; AKBARZADEH, K.; RAHIMI, P. M.; TECLEMARIAM, A. The Paradox of Asphaltene Precipitation with Normal Paraffins, **Energy & Fuels**, v. 19, p. 1261-1267, 2005.

WIEHE, I. A.; KENNEDY, R. J. The Oil Compatibility Model and Crude Oil Incompatibility. **Energy & Fuels**, v. 14, p. 56-59, 2000.

WIEHE, I. A.; KENNEDY, R. J. Application of the Oil Compatibility Model to Refinery Streams. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 60-63, 1999.

WONG, Gary K.; YEN, The Fu. An Electron Spin Resonance Probe Method for the Understanding of Petroleum Asphaltene Macrostructures. **Journal of Petroleum Science & Engineering**, v. 28, p. 55-64, 2000.

XIA, L.; LU, S.; CAO, G., Stability and Demulsification of Emulsions Stabilized by Asphaltenes or Resins. **Journal of Colloid and Interface Science**, 271, p. 504–506, 2004.

YANG, Z.; MA, C. F.; LIN, X. S.; YANG, J. T.; GUO, T. M. Experimental and Modeling Studies on the Asphaltene Precipitation in Degassed and Gas Injected Reservoir Oils. **Fluid Phase Equilibria**, v. 157, p. 143-158, 1999.

YUDIN, I. K.; G.L. NIKOLAENKOG. L.; GORODETSKII, E. E.; MARKHASHOV, E. L.; AGAVAN, V. A.; ANISIMOV, M. A.; SENGERS, J. V. **Physica A** 251 (1998) 235.

ZAHABI, A. et al. Flocculation of Silica Particles from a Model Oil Solution: Effect of Adsorbed Asphaltenes. **Energy & Fuels**, v. 24, p. 3616-2623, 2010.