

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

IRATÃ CHARLES RIBEIRO ALMEIDA

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DE MATERIAIS PARTICULADOS NA
PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS**

**SÃO LUÍS
2013**

IRATÃ CHARLES RIBEIRO ALMEIDA

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DE MATERIAIS PARTICULADOS NA
PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS**

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós - graduação em Química Analítica, da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Marlus Pinheiro Rolemberg

SÃO LUIS

2013

IRATÃ CHARLES RIBEIRO ALMEIDA

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DE MATERIAIS PARTICULADOS NA
PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS**

Aprovada em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marlus Pinheiro Rolemberg (Orientador)
ICT – UNIFAL

Prof. Dr. Marcos Rogério Mafra
DEQUI – UFPR

Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka
DETQUI – UFMA

DEDICO...

Aos meus filhos, Alex Jury Vieira Almeida, Isanna Thiscia Vieira Almeida e à minha esposa e sempre incentivadora, Maria da Conceição Lira Vieira, que juntos enfrentamos os obstáculos em busca de novos caminhos e realizações.

AGRADECIMENTOS

A todos os amigos e participantes diretos e indiretos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho:

Petrobrás, ANP (Agência Nacional de Petróleo), **UFMA** (Universidade Federal do Maranhão), **LPSC** (Laboratório de Petróleo e Sistemas Complexos), pelos convênios estabelecidos.

Ao meu orientador, pela oportunidade, confiança e apoio estabelecidos.

Prof. Dr. Marlus Pinheiro Rolemberg (UFMA)

Aos **Prof.(s). Dr.(s). Marcos Rogério Mafra e Auro Atsushi Tanaka** pelas relevantes contribuições de melhorias no trabalho.

Ao companheiro de debates e discussões

Msc. Davi Caetano Santos

Ao amigo, incentivador e colaborador

Msc. Wanderson Oliveira da Silva

Aos meus filhos e esposa pela compreensão, apoio e incentivo

Álex Iury V. Almeida, Ilanna Clíscia V. Almeida e Maria da Conceição Lira Vieira.

“QUEREM QUE VÓS ENSINE O MODO DE CHEGAR À CIÊNCIA VERDADEIRA? AQUILO QUE SE SABE, SABER QUE SE SABE; AQUILO QUE NÃO SE SABE, SABER QUE NÃO SE SABE; NA VERDADE É ESTE O SABER.”

CONFÚCIO

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	9
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS	12
RESUMO	13
ABSTRACT	14
Capítulo 1.....	15
1 - INTRODUÇÃO.....	16
Capítulo 2.....	18
2 - OBJETIVOS.....	19
2.1 Geral	19
2.2 Específicos	19
CAPÍTULO 3	20
3 - REVISÕES DA LITERATURA	21
3.1. Petróleo	21
3.2. Hidrocarbonetos.....	22
3.3. Substâncias constituintes do petróleo.....	23
3.4. Parâmetros de solubilidade e compatibilidade entre petróleos	32
3.5. Influência da temperatura na precipitação de asfaltenos	34
3.6. Influência de materiais particulados na precipitação de asfaltenos	35
3.7 - Infravermelho (infrared)	37
CAPÍTULO 4	42
4 – PARTE EXPERIMENTAL	43
4.1. Extração de asfaltenos	43
4.2. Preparo de soluções modelos	43
4.3. Amostras utilizadas.....	44

4.4. Técnicas e materiais experimentais.....	45
CAPÍTULO 5	49
5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
5.1. Determinação do início de precipitação dos asfaltenos a diferentes temperaturas com uso do Near Infrared com Transformada de Fourier (FT – NIR)	50
5.2. Determinações do início de precipitação dos asfaltenos diante da adição de partículas (calcário, arenito, argila) em soluções modelos de asfaltenos com uso do FT – NIR	53
5.3. Determinações dos IPs dos asfaltenos em diferentes tempos de repouso da solução por Microscopia Óptica.....	58
CAPÍTULO 6	62
6 – CONCLUSÕES.....	63
CAPÍTULO 7	64
7 - REFERÊNCIAS	65

LISTA DE ABREVIATURAS

A - absorbância

ASTM - American Society for Testing and Materials

b - caminho óptico

BR – Petrobrás

C – concentração

C₅ – pentano

C₇ – heptano

C₈ – octano

cm⁻¹ – centímetro a menos um

dec - densidade da energia coesiva

FIR - Infravermelho Distante

FT – IR - Infravermelho com Transformada de Fourier

g – grama

h – horas

IP – Início de precipitação

IV – Infravermelho

L – litro

M. O – Microscopia Óptica

m_{asf} – massa de asfaleno

min – minutos

MIR - Infravermelho Médio

ml – mililitro

mmHg – milímetro de mercúrio

m_{tol} – massa de tolueno

MPa^{1/2} – megapascal,

n – normal

NIR - Near Infrared

nm – nanômetros

°C – graus Celsius

P – Pendant

PCA - Análise de Componentes Principais

PLS - Mínimos Quadrados Parciais

PNAs - aromáticos polinucleares

R – constante universal dos gases

SARA - Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos

T - temperatura

TIAC - Temperatura de Início do Aparecimento de Cristais

T_m % - percentagem em massa

UFMA – Universidade Federal do Maranhão

μL – microlitro

V – volume molar

X – fração molar

ΔE_v - energia latente de vaporização

δ_F - parâmetro de floculação

ΔH_v – variação da entalpia de vaporização

δ_m - parâmetro de solubilidade da mistura

δ_P – parâmetro de solubilidade do petróleo

δ_H – parâmetro de solubilidade do heptano

ε - absortividade molar

μm – micrômetro

φ_P – fração volumétrica do petróleo

φ_H – fração volumétrica do heptano

λ - comprimento de onda

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Depósitos de petróleo em terra (off shore) e no mar (on shore)	21
Figura 2 - Percentagem básica de hidrocarbonetos no petróleo	23
Figura 3 - Estado dos asfaltenos no petróleo	28
Figura 4 - Modelo de Wiehe para representação dos componentes do petróleo	29
Figura 5 - Esquema das reações de decomposição térmica	30
Figura 6 - Infravermelho no espectro eletromagnético	38
Figura 7 - Amostras de partículas (calcário, arenito e argila)	45
Figura 8 - Equipamentos e materiais de infravermelho	46
Figura 9 - Representação da absorbância em função do tempo de diluição	47
Figura 10 - Equipamentos e materiais de microscopia óptica	48
Figura 11 -Variação percentual das partículas utilizadas em relação às temperaturas e ao IP dos asfaltenos	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 01- Percentagem de elementos constituintes do petróleo	22
Tabela 02 - Valores dos IPs (médias) e desvio padrão em função das diferentes temperaturas (NIR).....	50
Tabela 03 - Valores dos IPs (médias) em função de diferentes temperaturas (NIR) repouso variado da solução.	53
Tabela 04 - Valores dos IPs para diferentes amostras de asfaltenos (NIR)	54
Tabela 05 - Valores dos IPs na ausência e presença de partículas (NIR)	57
Tabela 06 - Valores dos IPs por microscopia óptica em função do tempo de repouso da solução	59
Tabela 07 - Valores dos IPs por microscopia óptica em função do tempo de repouso da solução para amostras de asfaltenos A e B.	60
Tabela 08 - Valores dos IPs em microscopia óptica com diferentes partículas em solução.....	61
Tabela 09 - Valores dos IPs em microscopia óptica com diferentes incrementos de solvente e partículas em solução.	62

RESUMO

O estudo do comportamento do petróleo, principalmente das frações pesadas, que incluem asfaltenos e resinas, tem se tornado extremamente importante, visto que as relações entre esses constituintes durante as operações de misturas de petróleos e de petróleos e seus derivados, podem trazer inúmeros problemas com a precipitação dos asfaltenos.

Indesejável, a precipitação pode ocasionar obstruções de tubulações durante a extração do petróleo, diminuindo a produtividade e aumentando os custos, o que motivou a realização deste trabalho que objetiva determinar a influência da temperatura e da adição de materiais particulados, no início de precipitação (IP) dos asfaltenos em soluções modelos, no intuito de melhor caracterizar o processo de precipitação, uma vez que muitos dos modelos empregados para determinar a estabilidade e a compatibilidade entre petróleos, por exemplo, baseiam-se nos dados do início de precipitação.

A técnica de Infravermelho Próximo (NIR) foi utilizada para determinar o início de precipitação (IP) dos asfaltenos na faixa de temperatura de 10 a 30°C e com diferentes materiais particulados (calcário, arenito e argila) e a técnica de microscopia óptica na determinação do IP servindo como base para os valores obtidos com uso da técnica NIR. Os resultados indicaram variações de temperatura, pouco influentes na precipitação, em acordo com a literatura. As adições de particulados (calcário e argila) mostraram-se significativas, alterando relevantemente o início de precipitação dos asfaltenos, no entanto, o mesmo não foi observado para os particulados de arenito.

Palavras-chave: Soluções modelos, asfaleno, início de precipitação.

ABSTRACT

The oil's behavior's study, mainly the hard fractions, including asphaltenes and resins, have become extremely important, since the relations between these constituents during the oil mixing operations and its derivatives may bring several problems with the asphaltenes precipitation. Undesirable, the precipitation may cause pipe's obstruction during the oil's extraction, slowing down the production and rising up the expenses. These facts have motivated this work, that seek determine the influence of temperature and adding particulate materials, in the beginning of asphaltenes' precipitation (IP) in model solutions, intending in better characterize the precipitation process, once many of the models applied to determinate the stability and compatibility between these oils, for example, are based on data from the beginning of the precipitation (IP). The technique spectroscopy near Infrared was used to determine the precipitation of asphaltenes in the temperature range from 10 to 30 °C and with different particle materials (calcareous, sandstone, clay) and a optical microscopy technique determining IP with no temperature variations, contributing as basis for the obtained value, using the NIR technique. The results will designate the temperature variation, with little influences on precipitation, according to the literature. Particle adding (calcareous and clay) have proved to be significant, modifying significantly the asphaltenes precipitation onset, however, the same thing hasn't been noticed with the sandstone particles.

Key-words: Model solutions, asphaltene, precipitation onset.



CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO



1 – INTRODUÇÃO

O petróleo é uma fonte de energia não renovável e de origem fóssil, sendo seus derivados extensamente utilizados em diversos processos químicos e industriais (SATYA et. al. 2007) . Diferentes amostras de petróleos comprovam que estes podem apresentar distintas características, no entanto, pode ser considerado como um sistema polidisperso que envolve como constituintes básicos, as parafinas (compostos saturados), os aromáticos, as resinas e os asfaltenos.

As resinas e os asfaltenos constituem as chamadas frações não voláteis, sendo, portanto, denominados resíduos pesados do petróleo. A preocupação com a fração pesada do petróleo, produzido e refinado, tem aumentado sensivelmente (Strausz, 1999).

Particularmente no Brasil, esta questão merece destaque, visto que o petróleo brasileiro mostra características pesadas, apresentando crescentes investimentos para o desenvolvimento de tecnologias voltadas para o processamento e aproveitamento eficiente de seus resíduos (Leite, 2000). Dentro dessa perspectiva às misturas de petróleo ou de petróleos e seus derivados, constitui uma operação importante para garantir o escoamento, a produção e o processamento do petróleo no Brasil. No entanto, em função da grande diversidade de petróleos com diferentes características, essas operações podem promover a incompatibilidade desses petróleos resultando na precipitação dos asfaltenos e acarretando prejuízos às operações subsequentes.

Um controle adequado do comportamento das misturas entre petróleos fez-se necessário e motivou o desenvolvimento do projeto de pesquisa “Avaliação do Comportamento de Misturas de Petróleos Brasileiros”, entre a PETROBRÁS S. A. e uma equipe da Universidade Federal do Maranhão (UFMA). Na oportunidade foram avaliados métodos para determinação experimental da precipitação dos asfaltenos.

Os dados obtidos foram realizados inicialmente pela técnica de microscopia óptica, onde foram determinados Inícios de Precipitações dos Asfaltenos em Petróleos Brasileiros e suas Implicações na Estabilidade de Misturas de Petróleos (GARRETO, 2006). O uso da técnica estendeu-se na Avaliação de Modelos Utilizados para Determinar a Predição de Estabilidade de Petróleos Puros e da Compatibilidade de Petróleos e suas Frações (MOURA, 2007), para em seguida

juntamente com a técnica de infravermelho próximo, serem utilizadas para determinar os parâmetros de solubilidade de hildebrand dos petróleos e da mistura petróleo-heptano no limiar da precipitação dos asfaltenos (CASTRO, 2009). A seguir aplicou-se a técnica de infravermelho próximo (NIR), na Aplicação do estudo do Comportamento de frações Pesadas do petróleo (SILVA, 2010) e para Avaliação da Metodologia Experimental de Determinação do Início de Precipitação em Petróleos (SANTOS, 2011), caracterizando esta técnica, portanto, mais precisa.

Observou-se, no entanto, a necessidade de uma ampliação experimental da técnica de Infravermelho Próximo, na tentativa de relacionar o ponto de início de precipitação em função da diminuição da absorbância em um comprimento de onda específico com as possíveis interferências da temperatura (visto que esta é um dos fatores que instabilizam os asfaltenos ocasionando a sua precipitação) e diferentes particulados, comuns como impurezas no petróleo (calcário, arenito e argila) que geralmente atuam como agentes nucleantes afetando o início de precipitação dos asfaltenos.



CAPÍTULO 2

OBJETIVOS



2 - OBJETIVOS

2.1 Geral

- Ampliar a metodologia experimental utilizada na determinação do ponto de início de precipitação (IP) dos asfaltenos em sistemas modelos, frente à influência de diferentes temperaturas e da adição de materiais particulados (calcário, arenito e argila).

2.2 Específicos

- Avaliar os dados experimentais do ponto de início de precipitação dos asfaltenos através da técnica do FT – NIR verificando o espectro obtido na análise durante a variação da absorbância em um comprimento de onda específico;
- Analisar a precipitação dos asfaltenos com as técnicas de Infravermelho Próximo (NIR) e Microscopia Óptica para melhor caracterizar o fenômeno de precipitação em soluções modelos;
- Verificar a influência da variação de temperaturas, na determinação do ponto de precipitação das partículas asfálticas;
- Analisar a presença de materiais particulados diversos (calcário, arenito, dentre outros), na determinação do ponto de precipitação dos asfaltenos.

CAPÍTULO 3
REVISÕES DA LITERATURA

3 - REVISÕES DA LITERATURA

3.1. Petróleo

3.1.1. Definições

O termo “petróleo” significa óleo de pedra, do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), em virtude de ser encontrado normalmente, impregnado em determinadas rochas porosas denominadas arenito, localizadas em camadas geológicas sedimentares, situadas na maior parte das vezes abaixo do fundo do mar. No estado líquido é uma substância oleosa, inflamável e menos densa que a água (THOMAS, 2001).

De acordo com a ASTM *American Society for Testing and Materials*: O petróleo é uma mistura de ocorrência natural, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e/ou oxigenados, o qual é, ou pode ser removido da terra no estado líquido. Embora objeto de muitas discussões no passado, hoje se tem como certa a sua origem orgânica, sendo uma combinação química de moléculas de carbono e hidrogênio. Ao contrário do que se pensa o petróleo não permanece na rocha que foi gerado – a rocha matriz – mas desloca-se até encontrar um terreno apropriado para se concentrar, este denominado bacias sedimentares, é formado por camadas ou lençóis porosos de areia, arenito ou calcário, mantendo o petróleo alojado e constituindo as chamadas **jazidas petrolíferas**. Ali é encontrado o gás natural, na parte mais alta, petróleo e água, nas mais baixas.

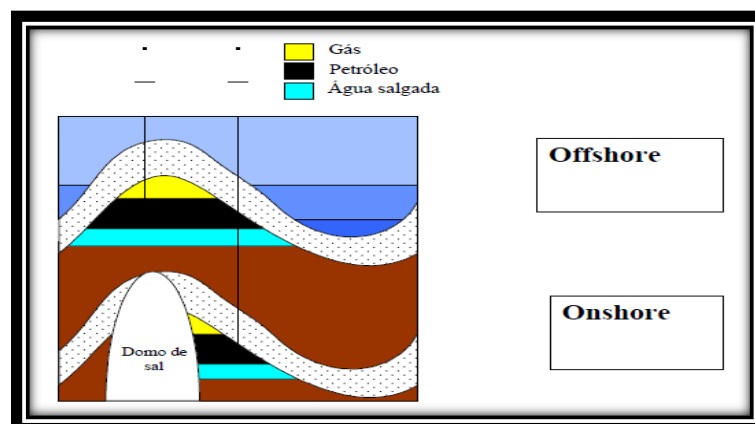


Figura 1 – Depósitos de petróleo em terra (off shore) e no mar (on shore).

3.1.2. Elementos constituintes do petróleo

Os óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características diferentes. Sua composição varia em função da localização geográfica e das condições físicas, químicas e biológicas que o originaram (Crapez et. al. 2002, Van Hamme et. al. 2003). Entretanto, todos eles possuem análises elementares semelhantes às dadas na tabela (THOMAS et. al. 2001).

Tabela 1 – percentagem de elementos constituintes do petróleo (Thomas 2001).

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

A alta percentagem de carbonos e hidrogênios, existentes nos petróleos mostram que seus principais constituintes são os hidrocarbonetos.

3.2. Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos, compostos constituídos exclusivamente de carbonos e hidrogênios, possuem massa molecular bastante variável, desde baixos valores (leves) até massas moleculares significativamente altas (pesados), também designados pelo termo óleos e representam a fração apolar do petróleo (McCain Jr., 1990). Suas moléculas permanecem unidas por forças fracas de Van der Waals (dipolo induzido). Possuem pontos de fusão e ebulição baixos quando comparados aos compostos polares, mas que aumentam com o aumento da massa molecular. Suas moléculas apolares tendem a ficarem mais distantes entre si o que implica em menos moléculas por unidade de volume (FONSECA, 2010).

Os hidrocarbonetos podem ser de cadeia carbônica aberta (normal ou ramificada), os quais recebem o nome genérico de parafinas; de cadeia cíclica

saturada, que recebem o nome genérico de naftas, ou de cadeia cíclica aromática, que recebem o nome genérico de aromáticos. Os diferentes teores entre estas subclasses de hidrocarbonetos (figura 2) caracterizam o tipo de petróleo em: parafínico, naftênico ou aromático (BODUSZYNSKI, 1987, 1988; SPEIGTH, 2006).

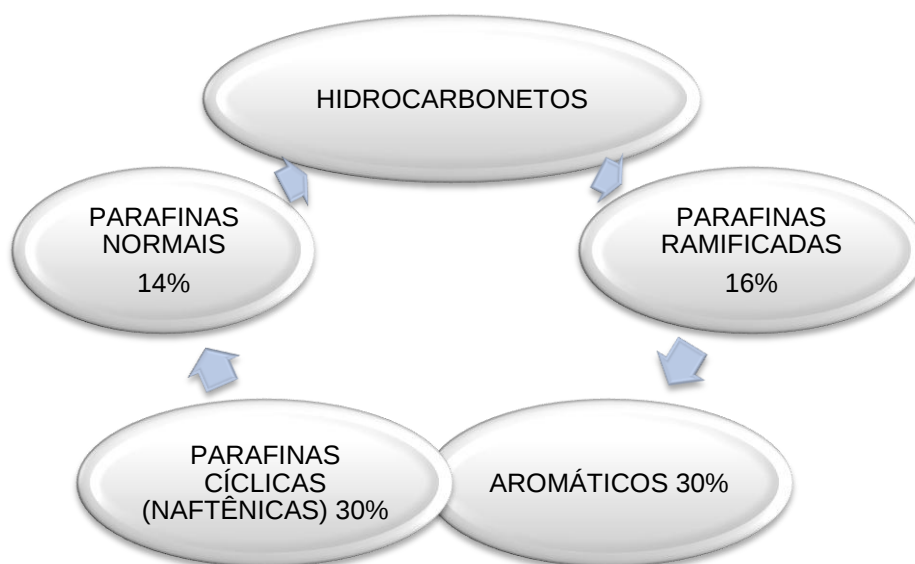


Figura 2 – Percentagem básica de hidrocarbonetos no petróleo (Thomas 2001).

Quando o petróleo bruto é retirado do subsolo, contém impurezas como areia, argila, pedaços de rochas e água salgada. Para livrá-lo desses materiais, é submetido a dois processos mecânicos de purificação: decantação e filtração. O primeiro consiste em separar o petróleo da água salgada e o segundo de separá-lo das impurezas sólidas, como areia e argila (FONSECA, 2010). As frações voláteis do petróleo são obtidas através do processo físico de destilação à pressão atmosférica, que ocorre em torres de fracionamento ou torres de destilação.

Os resíduos dessa primeira destilação são reaquecidos a 400°C e conduzidos para uma segunda torre de destilação a vácuo (destilação a pressão reduzida entre 60mmHg a 160mmHg), para evitar sua decomposição térmica (COVRE, 2000), daí saem vários óleos lubrificantes e o resíduo final, que é o asfalto.

3.3. Substâncias constituintes do petróleo

Mesmo sendo considerado um sistema complexo, o petróleo apresenta como composição básica: parafinas, aromáticos, resinas e asfaltenos.

3.3.1. Parafinas.

As parafinas (do latim *parum* = pouca e *affinis* = afinidade) são hidrocarbonetos de cadeias saturadas, alifáticas, normais ou ramificadas. Muito pouco reativos.

Na indústria de petróleo o termo é utilizado de forma mais genérica, representando o depósito formado por parafinas, asfaltenos, resinas, água, areia, sais e sulfetos. Segundo Córdoba e Schall (2001), os componentes de alto peso molecular, com cadeias de 20 ou mais carbonos, podem precipitar como ceras parafínicas quando o óleo é resfriado das temperaturas de reservatório para as temperaturas das tubulações, sendo responsáveis por muitos problemas enfrentados durante a produção, o transporte e o processamento do óleo. O teor dessa fração pesada numa mistura de petróleo é conhecido na indústria como teor de parafina (Córdoba e Schall, 2001).

A solubilidade das parafinas é uma função decrescente da temperatura, e por isso, ao atingir certa temperatura, começa a haver formação de cristais e depósitos ou gel dentro do sistema. Esta temperatura é chamada de Temperatura de Início do Aparecimento de Cristais (TIAC) e é característica de cada petróleo. A cristalização é o processo pelo qual uma mistura sólida ordenada é produzida a partir de uma fase desordenada, tal como o óleo cru (Misra et. al., 1994).

3.3.2. Aromáticos

Os aromáticos são compostos, líquidos, incolores, voláteis, inflamáveis e muito tóxicos. São polares com massa molecular variada, podendo atingir massa equivalente às frações de resinas e asfaltenos (ASKE, 2002 e ZÍLIO et. al. 2002).

O petróleo contém poucos compostos aromáticos, pois consiste principalmente de alcanos. Durante o refinamento do petróleo, as moléculas aromáticas são formadas quando os alcanos passam através de um catalisador à temperatura de 500 °C a alta pressão.

3.3.3. Resinas

São compostos orgânicos derivados do petróleo, que passam de seu estado líquido para o estado sólido, através de reações de polimerização em

solução (DEMAJOROVIC, 1992). São semilíquidas (às vezes quase sólidas) de coloração variando do marrom escuro ao preto, com massa específica em torno de 1 e massa molecular entre 500 e 2.000 . As resinas são definidas como uma fração do petróleo constituída por agregados de anéis aromáticos fundidos entre si, insolúveis em propano líquido, porém solúvel em n – pentano e n – heptano. Segundo Speight (1992) esse critério de solubilidade é que permite considerar as estruturas das resinas similares as dos asfaltenos, porém com massa molecular menor (SPEIGHT e ANDERSEN, 1999).

Quando um solvente é adicionado ao petróleo, as resinas são dissolvidas neste líquido, deixando áreas ativas nas partículas dos asfaltenos, o que permitiria à agregação dos mesmos e consequentemente a precipitação (SPEIGHT e ANDERSEN, 1999). As resinas são moléculas de comportamento semelhante aos asfaltenos, porém alguns autores as tem atribuído uma menor massa molar e menor aromaticidade (ALI e ALQAM, 2000), porém são ricas em heteroátomos, principalmente de compostos oxigenados (FARIA, 2003).

3.3.4 Asfaltenos

Diversos trabalhos dirigidos à elucidação da estrutura molecular dos asfaltenos tem resultado em macromoléculas formadas predominantemente por anéis aromáticos poli condensados e cadeias laterais alifáticas (CALLEMA et. al. 1998, GONZALEZ e MIDDEA, 1991). Verifica-se também na estrutura dos asfaltenos, a ocorrência de alguns metais como vanádio e níquel (CALLEMA et al., 1995) e grupos funcionais de caráter ácido e básico. Como nos asfaltenos admite-se a presença de espécies de características bastante diferentes, uma definição mais precisa seria que representam o componente macromolecular, heteroatomérico do petróleo, capaz de auto associação, mesmo em baixas concentrações (STRAUSZ et. al, 1999). Já em termos de sua solubilidade, são definidos como solúvel em hidrocarbonetos aromáticos como tolueno e benzeno e insolúvel em hidrocarbonetos alifáticos, como pentano, hexano e heptano, nas quais as resinas são solúveis (MULLINS et. al., 2003; KILPATRICK et. al., 2003; LÉON et. al., 2000; YARRANTON et. al., 2000; SPEIGHT e ANDERSEN, 1999; MURGICH, et. al., 1999).

Os asfaltenos também são solúveis em outros líquidos de alto parâmetro de solubilidade como a piridina, dissulfeto de carbono e tetracloreto de carbono

(YEN, 1998). As adições de solventes alifáticos como pentano e heptano promovem a precipitação dos asfaltenos no petróleo (HIRSCHBERG, et al., 1984).

A deposição de asfaltenos pode gerar problemas (WIEHE, 2008; SPEIGHT, 1999; LEON, 2001; MURGICH et. al., 1996) causados geralmente por variações, tais como: pressão, temperatura e composição química (SILVA, 2003). Mesmo em baixas concentrações, apresentam tendência a se agregar e precipitar, gerando problemas nas fases de produção e refino do petróleo.

Pequenas quantidades de asfaltenos podem aderir aos grãos de formação em bombas, tubulações e válvulas de segurança, sem perturbar o fluxo, mas uma grossa camada de depósitos pode parar a produção (Amin et. al., 2005).

Na produção, os problemas ocorrem com a obstrução dos poros da rocha geradora e dos dutos de transporte (WERNER et. al., 1998) e no refino, os problemas são devidos à formação e deposição de coque, oriundo da degradação térmica das moléculas de asfaltenos, como também, as grandes quantidades de borras e sedimentos que podem ser formados devido à floculação dos asfaltenos. Em outros casos, os problemas de precipitação ocorrem durante etapas de recuperação, nas quais são injetadas correntes gasosas ou líquidas (tratamento químico) nos poços para aumentar a quantidade de óleo extraído (CARVALHO et. al., 2003).

Asfaltenos e resinas são estruturalmente semelhantes, mas distinguem-se dos demais componentes do petróleo, por apresentarem tendência à auto - associação (ESPINAT et. al., 2004; EVDOKIMOV et. al., 2006; RAMOS, 2001; SPIECKER et. al., 2003) o que pode trazer inúmeros problemas para a indústria petrolífera como baixa produtividade e aumento dos custos (WONG e YEN, 2000), provenientes da precipitação dos asfaltenos.

Dentre outras situações geradas pela precipitação de partículas asfálticas destacam-se a **estabilidade de emulsões** do tipo água – óleo, uma vez que asfaltenos, resinas, parafinas e compostos oxigenados presentes no petróleo atuam como agentes emulsificantes (LEE, 1999) e **alterações na molhabilidade original da rocha reservatório** (ALI e ALQAM, 2000), visto que a precipitação de asfaltenos pode causar bloqueios dos poros da rocha e alterar uma propriedade importante dessas rochas que é a tendência de um fluido de se espalhar ou aderir a uma superfície sólida na presença de outros fluidos não miscíveis e assim prejudicar

a migração do óleo, problema muito sério que pode até acarretar a perda do poço (FARIA, 2003; MENEQUINI, 2006).

As grandes dificuldades relacionadas à resolução dos problemas que envolvem os asfaltenos referem - se a não compreensão exata de como estes se encontram no petróleo, como moléculas, se solvatados por resinas, como micelas estabilizadas por outras macromoléculas, se como partículas em suspensão ou se todas essas formas coexistem (EVDOKIMOV et. al., 2003; OSTLUND et. al., 2004b). Em virtude dessas dificuldades as análises referentes à agregação dos asfaltenos concentram – se em estudos que envolvem:

- **Caráter remediativo** – que consiste na utilização de substâncias aditivas que possuam a capacidade de inibir a precipitação dos asfaltenos (OSTLUND et. al., 2004b; SHEDID, 2004).
- **Caráter preventivo** – está relacionado a aspectos experimentais e teóricos, envolvendo modelos termodinâmicos e coloidais que possibilitem a identificação do início de precipitação e as condições em que ocorrem.

Alguns modelos como o Termodinâmico Contínuo (SEDGUI and GOUAL, 2010; ASHTARI et. al., 2011) e o modelo Estérico Coloidal (NAZAR and RAHIMI, 2008; MORGADO et. al., 2009) tentam explicar o comportamento dos asfaltenos no petróleo.

- **Modelo termodinâmico contínuo** – assume que as moléculas de asfaltenos encontram-se dissolvidas no petróleo na forma de um polímero polidisperso e heterogêneo, ou seja, em um estado verdadeiramente líquido dissolvido no petróleo.
- **Modelo estérico coloidal** – está fundamentado no princípio de que os asfaltenos estão suspensos no óleo sob a forma de partículas sólidas. Esta suspensão existe devido à presença das resinas que se adsorvem na superfície das partículas asfálticas, mantendo estas em suspensão (figura 3). Veja modelo a seguir, proposto por Pfeiffer e Saal (1940).

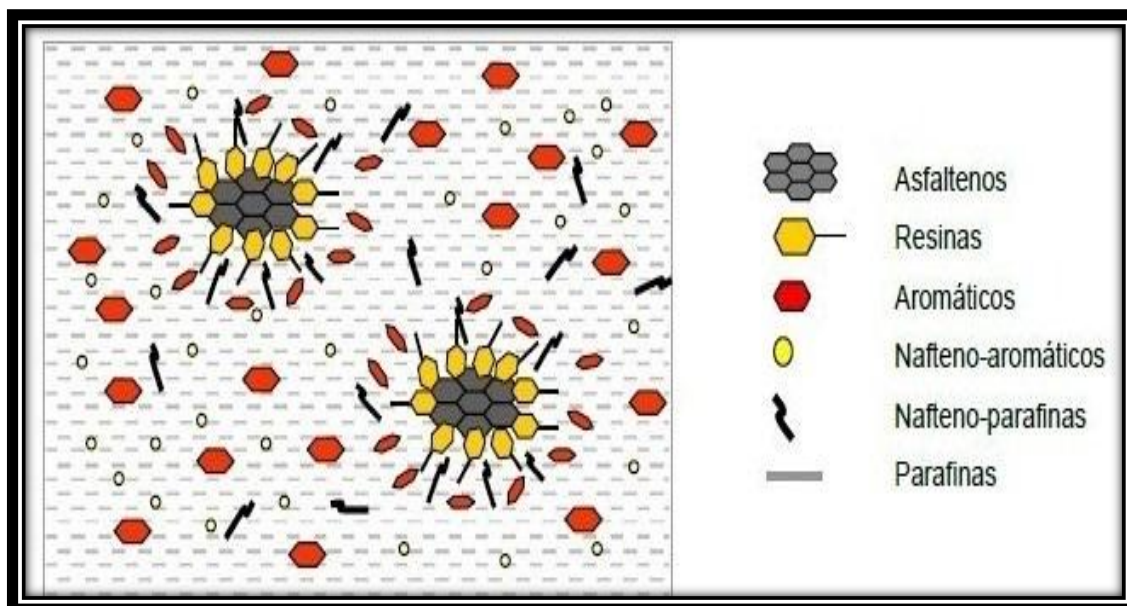


Figura 3 – Estado dos Asfaltenos no petróleo Pfeiffer e Saal (1940).

Neste modelo proposto inicialmente por Pfeiffer e Saal (1940), para representar o asfalto, os asfaltenos seriam discos poliaromáticos, contendo heteroátomos, mas com baixo conteúdo de hidrogênio, considerados como o centro dos colóides, rodeados e mantidos em solução pelas resinas e material aromático. Ray et. al. (1957) provaram que esse sistema era igualmente válido para o petróleo.

Em 1967, Dickie e Yen propuseram que apesar das resinas não serem substâncias com tendência para formar agregados, não serem pesadas e tão polarizadas quanto os asfaltenos, mas teriam a capacidade de peptizar essas partículas asfálticas, mantendo-os em suspensão no óleo.

Do ponto de vista coloidal, os asfaltenos, as resinas e os alcanos formam um sistema estável. Os alcanos atuam como solvente, os asfaltenos como micelas, dado o seu estado de agregação e as resinas como estabilizadoras. Esse sistema pode ser alterado ou simplesmente desestabilizado por mudanças de temperatura, pressão ou composição do óleo, originando a precipitação dos asfaltenos (Zewen, 2000).

Devido à complexidade molecular dos asfaltenos não é possível conhecer com exatidão sua estrutura. Segundo o modelo proposto por Yen e colaboradores (Alayon, 2004), os asfaltenos formam lâminas de sistemas aromáticos condensados, interconectados por grupos sulfurosos, éter e cadeias alifáticas. Segundo esse modelo as ligações de hidrogênio e as interações dipolo – dipolo causam a

agregação dos asfaltenos em micelas quando a concentração destes no óleo é suficientemente alta.

Outras considerações sobre esses comportamentos, asfaltenos - petróleo, foram feitas e um dos mais recentes é o modelo proposto por Wiehe (2008), que é uma derivação do seu modelo Pendant – Core (1994). Neste caso, a fração de saturados é composta por uma maior quantidade de estruturas alifáticas (Pendants) do que de aromáticas (Cores) e, na medida em que se incrementa a complexidade da molécula formando resinas e asfaltenos, se incrementa as quantidades de estruturas aromáticas. Entretanto, ocorre uma diminuição da quantidade de estruturas alifáticas e naftênicas (figura 04).

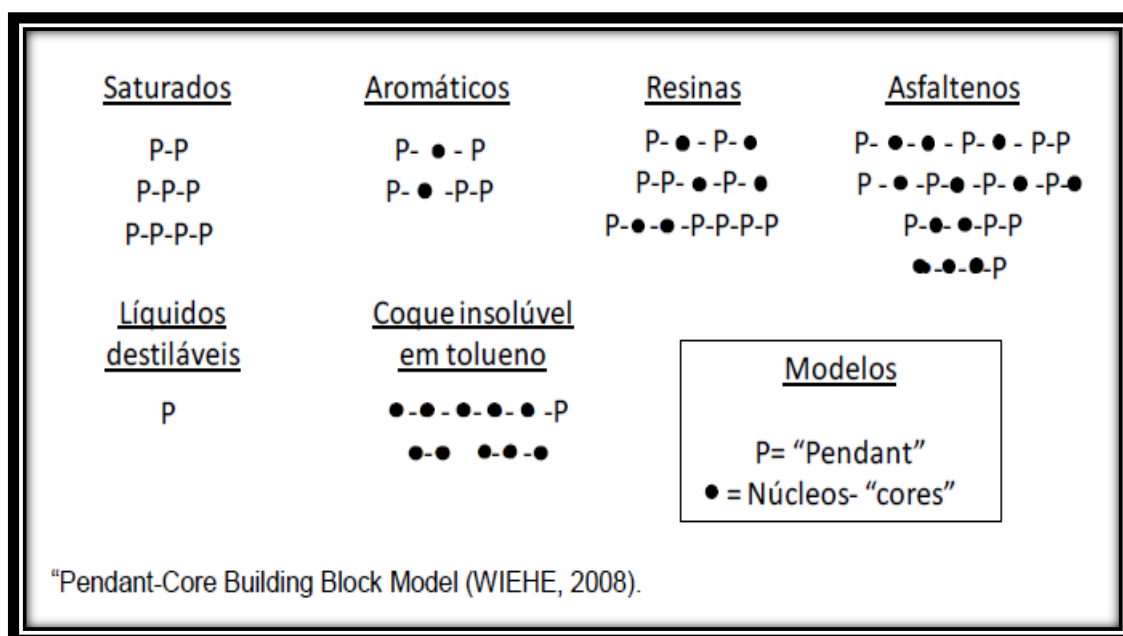


Figura 4 - Modelo de Wiehe para representação dos componentes do petróleo

O modelo de aproximação das macromoléculas de Wiehe para o petróleo permitiu justificar o fato de que parte da macromolécula destilasse formando líquidos, e a outra parte da macromolécula estivesse formando coque quando fosse craqueada termicamente (Figura 5).

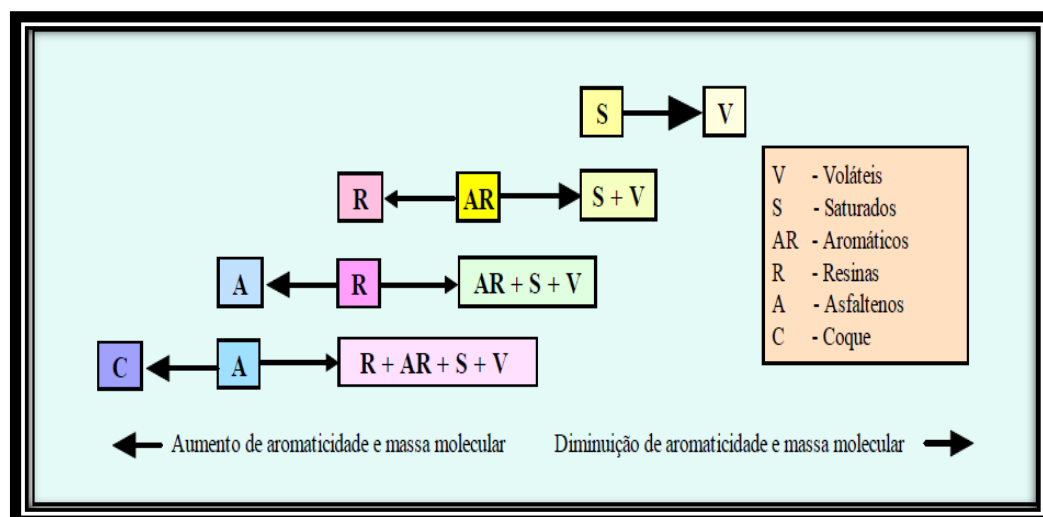


Figura 5 – esquema das reações de decomposição térmica (Wiehe, 1992).

O processo de formação de coque ocorre com substâncias orgânicas de alta massa molecular quando submetidas a condições enérgicas muito severas. Os resíduos de petróleo começam a sofrer decomposição já a partir de 340°C (Schabron et. al., 2001b). Quando uma amostra de resíduo pesado de petróleo é submetida a altas temperaturas, como um todo, se decompõe gerando frações leves, mais voláteis que o produto original e algumas frações mais pesadas que, ao final, assumem o aspecto do coque. Uma série de experimentos foram realizados por Wiehe (1992), com resíduos pesados de petróleo separados em seus componentes básicos de acordo com a norma ASTM - 4124: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA) e mostram a sequência de decomposição térmica, de onde se observa que apenas a classe asfaleno dá origem ao coque.

Algumas considerações sobre o modelo proposto de Wiehe:

- Cada macromolécula do petróleo é definida por uma combinação entre a massa molecular e o conteúdo de hidrogênio;
- A maior atração intermolecular entre as macromoléculas do petróleo é apresentada entre os aromáticos polinucleares (PNAs);
- Os aromáticos são termicamente estáveis, portanto os (PNAs) de cinco ou mais anéis aromáticos fundidos não volatilizariam em condições típicas de conversão (permanecendo no resíduo quando os óleos pesados fossem craqueados termicamente gerando o coque).

3.3.5 Resinas / asfaltenos (considerações)

- Ambos representam às frações polares do petróleo
- Constituem - se de moléculas grandes com alta relação carbono/hidrogênio
- Constituídos de 3 a 10 ou mais anéis, geralmente aromáticos
- A presença de heteroátomos como enxofre, oxigênio e nitrogênio são frequentes
- Apresentam estruturas básicas similares
- As resinas se dissolvem rapidamente no petróleo enquanto que os asfaltenos não se dissolvem
- Os asfaltenos puros são sólidos, não voláteis, enquanto que as resinas são líquidas e são tão voláteis quantos os hidrocarbonetos de mesma massa molecular
- Quando o petróleo é fracionado por destilação, as resinas se distribuem em todas as frações de acordo com a volatilidade conferindo cor à fração, enquanto que os asfaltenos permanecem no produto de fundo
- Os teores de resinas e asfaltenos conferem a cor característica de cada petróleo (McCain Jr., 1990).

A preocupação com a fração pesada do petróleo, produzido e refinado, tem aumentado sensivelmente (Strausz, 1999). Particularmente no Brasil, esta questão merece destaque, visto que seu petróleo mostra características pesadas, apresentando crescentes investimentos para o desenvolvimento de tecnologias voltadas para seu processamento e aproveitamento eficiente de seus resíduos (Leite, 2000).

Segundo Merdrignac e Espinat, 2007, características de óleos pesados como viscosidade alta e teor significativo de heteroátomos, estão relacionadas diretamente com a maior presença de resinas e asfaltenos, portanto, um melhor conhecimento sobre as estruturas asfálticas, torna - se necessário e a determinação do início de precipitação, um importante caminho para caracterizar, por exemplo, a compatibilidade entre petróleos, que por sua vez está relacionada com um importante fator termodinâmico, o parâmetro de solubilidade dos asfaltenos no petróleo.

3.4. Parâmetros de solubilidade e compatibilidade entre petróleos

Em uma mistura de petróleos com diferentes características, quando não ocorre precipitação nessa mistura, os petróleos são classificados como compatíveis. Quando a precipitação ocorre, a mistura é denominada como incompatível (HOLMES e BULLIN, 1983; SCHERMER et. al., 2004; ZILIO et. al., 2003). Este estudo chamado de modelo de compatibilidade de petróleos utiliza o parâmetro de solubilidade de Hildebrand, que é calculado a partir de dados experimentais do início de precipitação dos asfaltenos no petróleo.

Tal estudo é baseado na hipótese de que os asfaltenos, independentemente de sua natureza, precipitam no mesmo parâmetro de solubilidade, que é chamado de parâmetro de floculação (Wiehe, 2000; Zílio, et. al., 2003). No entanto, limitações existem devido às características específicas de cada petróleo que provocam desvios nas determinações do início de precipitação e consequentemente nos cálculos dos parâmetros de solubilidade. Portanto o parâmetro de floculação dos asfaltenos é um valor aplicado como constante e pode ser usado como referência para a obtenção do parâmetro de solubilidade de um determinado petróleo, por meio da expressão:

$$\delta F = (\delta_H \cdot \phi_H + \delta_P \cdot \phi_P) \quad \text{como:} \quad \phi = v x \quad \text{temos:}$$

$$\delta F = (\delta_H \cdot v_H \cdot x_H) + (\delta_P \cdot v_P \cdot x_P) \quad \text{onde:}$$

δF - parâmetro de floculação dos asfaltenos

δ_H - parâmetro de solubilidade do heptano (usado como floculante)

ϕ_H - fração volumétrica do heptano

δ_P - parâmetro de solubilidade do petróleo (onde se determina o IP)

ϕ_P - fração volumétrica do petróleo

v - volume molar

x - fração molar

Para uma mistura de petróleos, teremos:

$$\delta_m = \frac{ (\delta_1 \cdot \phi_1 + \delta_2 \cdot \phi_2) }{ (\phi_1 + \phi_2 + \dots) } + \dots$$

Ou:

$$\delta_m = \frac{(\delta_1 \cdot v_1 \cdot x_1) + (\delta_2 \cdot v_2 \cdot x_2)}{(v_1 \cdot x_1) + (v_2 \cdot x_2)} + \dots$$

A capacidade de solubilização de um determinado solvente - parâmetro de solubilidade (δ) é definido pela expressão:

$$\delta = \sqrt{\text{dec}}$$

A densidade da energia coesiva (dec), definida como sendo a energia necessária para remover uma molécula de suas vizinhanças é dada por:

$$\text{dec} = \sqrt{\frac{\Delta E_v}{V}}$$

Sendo:

ΔE_v = energia latente de vaporização

V – volume do líquido

A variação da energia latente de vaporização (ΔE_v) será:

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

Onde:

ΔH_v – variação da entalpia de vaporização

R – constante universal dos gases

T – temperatura

Substituindo os devidos termos, temos:

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

Trabalhos recentes (SOUSA, et. al., 2004), utilizando o FT – NIR, foi mostrado que o parâmetro de solubilidade de floculação está em torno de 16,6 (MPa)^{1/2} a 16,7 (MPa)^{1/2}. Já o parâmetro de solubilidade do petróleo está situado em uma faixa entre 15,95 (MPa)^{1/2} e 18,20 (MPa)^{1/2}. (WIEHE e KENNEDY, 2000).

Todas essas expressões, são fundamentadas no fato de que a energia de vaporização ΔE_v e como consequência o parâmetro de solubilidade (δ), não podem ser medidos para os asfaltenos, pois os mesmos não são voláteis, ou seja, não pode ser determinado diretamente como ocorre para os líquidos a 25°C, cujas energias de vaporização e volume molar são mensuráveis. Em virtude da indefinição da estrutura e do estado físico dos asfaltenos no petróleo uma das formas possíveis de estudá-lo é através da determinação do seu início de precipitação frente à adição no petróleo, de um agente flocculante (ver mais detalhes no capítulo IV).

3.5. Influência da temperatura na precipitação de asfaltenos

Ao longo dos últimos anos, houve um aumento significativo em estudos de asfaltenos devido à crescente produção de petróleos mais pesados e diminuição das reservas de petróleos leves (CALEMA et. al. 1995; YARRANTON et. al. 2000a e 2002). A presença de asfaltenos causa um acréscimo acentuado na viscosidade do petróleo, tornando mais difícil o seu transporte e o seu processamento (WERNER, et. al. 1998). Estes são também conhecidos pelos problemas associados à sua deposição (WIEHE, 2008; SPEIGHT, 1999; LEON, 2001; MURGICH, et. al. 1996), causados geralmente por variações, tais como: pressão, temperatura e composição química (SILVA, 2003).

Em relação ao efeito da temperatura, alguns resultados mostram que uma maior temperatura pode gerar mais precipitação de asfaltenos (MACKETTA, 1992), enquanto alguns outros resultados indicam um efeito oposto da temperatura (FUHR et. al., 1991; ALI e AL-GHANNAM, 1981).

Diferentes experimentos realizados durante um processo de extração de asfaltenos, SPEIGHT, 2006; WIEHE, 1992; HIRSCHBERG et. al. 1984, mostram que a quantidade de precipitado é maior com o aumento de temperatura. Este comportamento é explicado levando em conta que o calor de vaporização e a tensão superficial, fatores dos quais depende o parâmetro de solubilidade, diminui com o aumento na temperatura.

ANDERSEN (1990), estudando o efeito da temperatura sobre a precipitação dos asfaltenos de um resíduo de Kuwait, usando diferentes solventes parafínicos de $n - C_5$ a $n - C_8$, a temperatura desde 4°C até a temperatura de refluxo

do agente precipitante, encontrou que para todos os solventes usados, a quantidade máxima precipitada de asfaltenos foi obtida a aproximadamente 25°C. Quando a temperatura sobe de 4°C para 25°C a viscosidade diminui, logo que conduz a associação de moléculas de asfaltenos. Aumentando a temperatura (acima dos 25°C) começam a romper os enlaces que mantém unidos os agregados de asfaltenos e a solubilidade aumenta. LHIORÉAU et. al. 1967, trabalhando com n – pentano, n – hexano e n – heptano encontraram que com o aumento da temperatura a quantidade de asfaltenos precipitado aumentava para os casos do n – hexano e n – pentano e tanto que usando o n – heptano havia uma diminuição na percentagem de asfaltenos precipitado.

Em soluções asfálticas, a tensão superficial nos informa a concentração de asfaleno na interface ar - líquido, e está intimamente ligada à orientação das moléculas nesta região (ROGEL et. al., 2000). A viscosidade dos líquidos vem do atrito interno, isto é, das forças de coesão entre moléculas relativamente juntas. Desta maneira, enquanto que a viscosidade dos gases cresce com o aumento da temperatura, nos líquidos ocorre o oposto. Com o aumento da temperatura, aumenta a energia cinética média das moléculas, diminui (em média) o intervalo de tempo que as moléculas passam umas junto das outras, menos efetivas se tornam as forças intermoleculares e menor a viscosidade.

3.6 – Influências de materiais particulados (calcário, arenito e argila) na precipitação dos asfaltenos.

O poder de adsorção de determinadas partículas, apresenta relações com a variação de temperatura. É importante citar que quando ocorre adsorção de partículas em um sistema, normalmente com a elevação da temperatura há uma redução na adsorção, o que se deve em parte, ao fato das moléculas adsorvidas terem maiores energias vibracionais, podendo consequentemente, ser dessorvidas da superfície. Contudo, segundo Cooney (1999), deve se considerar também que alguns sistemas pode ter esta capacidade de adsorção elevada (COONEY, 1999).

As partículas de calcário, arenito e argila possuem características físicas e químicas diferenciadas: granulometria, textura, cor, consistência, densidades, composições e presenças de impurezas variadas. As argilas caracterizam-se por

possuírem dimensões inferiores a 2 microns e apresentar uma propriedade importante, possibilitar a troca de íons fixados na superfície exterior dos seus cristais, nos espaços intercamadas estruturais ou localizados em outros espaços interiores mais acessíveis por outros íons existentes em soluções aquosas envolventes (MEIRA, 2001).

As argilas possuem uma estrutura formada por lamelas cristalinas nanométricas quase bidimensionais empilhadas, como um baralho de cartas. As lamelas têm pouco menos que um nm de espessura e poucas centenas de nanômetros de diâmetro médio. Cada lamela é formada pelo arranjo de dois tipos de folhas cristalinas, com estrutura octaédrica ou tetraédrica. Os diferentes grupos de argilas são definidos de acordo com a maneira com que as folhas tetraédricas e octaédricas se arranjam, formando as lamelas (VELDE, 1992; YARIV e CROSS, 2002; MEUNIER, 2005).

As ligações químicas entre os átomos dentro de cada folha que formam as lamelas são fortes, do tipo covalente. Em contraste, as ligações entre as lamelas adjacentes são relativamente fracas, permitindo a separação das lamelas quando colocadas em excesso de água ou sob tensão mecânica. Geralmente as argilas possuem deficiência de cargas positivas em sua estrutura cristalina, causada por substituições isomórficas, resultando em um excesso de cargas negativas distribuídas pela superfície das lamelas. Estas substituições podem ser do Si^{4+} pelo Al^{3+} nos sítios tetraédricos, do Al^{3+} pelo Mg^{2+} ou do Mg^{2+} pelo Li^{+} nos sítios octaédricos. O excesso de cargas negativas resultante é contrabalanceado por cátions interlamelares hidratados alcalinos, Na^{+} , K^{+} , ou alcalinos terrosos Ca^{2+} e Mg^{2+} (VALENZUELA, 2001).

Essa capacidade de troca iônica que um material argiloso ou argila pode adsorver e trocar resultante do desequilíbrio de suas cargas elétricas devido a substituições isomórficas influenciam fortemente determinadas propriedades físico – químicas, fazendo com que as argilas possam ser utilizadas como adsorventes para retirar metais pesados do meio (BHATTACHARYYA e GUPTA, 2006). Em relação ao calcário, uma das impurezas mais comuns nas rochas carbonatadas em todo o mundo é a argila, quando em quantidade apreciável, convertem o calcário (rocha carbonatada) de alto teor em cálcio em marga (rocha argilosa). (SAMPAIO, 2008; DA COSTA, 1998).

Em termos granulométricos, as partículas de areia se situam entre 2 mm e 0,0625mm (Escala Udden-Wentworth modificado de NICHOLS, 2009 e BOGGS, 2009), compactadas formam o arenito, apresentando áreas superficiais específicas diferentes da argila. A área superficial é uma tendência primária devida ao fato das pequenas partículas apresentarem elevadas áreas superficiais específicas, o que favorece a adsorção e ocasional fixação do que se encontra disponível. Quando o processo visa à adsorção de uma molécula maior, grande parte desta área superficial interna torna-se inacessível.

O arenito é uma rocha sedimentar que resulta da compactação de um material granular da dimensão das areias. É composto normalmente por quartzo (65%), mas pode ter quantidades apreciáveis de feldspatos (10-15%), micas e/ou impurezas (Argilo-minerais e micas finas 25-35%), (BOGGS, 2009).

Normalmente, a superfície do quartzo contém grupos hidroxilas, que apresentarão maior afinidade com moléculas polares (como a água), através de ligações de hidrogênio (BARCLAY, 2000).

3.7 - Infravermelho (*Infrared*)

3.7.1 Fundamentos

O infravermelho é um método espectroscópico baseado no fenômeno de absorção – emissão de radiação eletromagnética e está fundamentada na absorção dessa radiação por moléculas orgânicas, tendo por base os movimentos relativos dos átomos na molécula, isto é, as suas vibrações (ALCÁCER, 2007).

Portanto, quando uma amostra é irradiada, a luz IV é absorvida seletivamente de acordo com a frequência específica de vibração das moléculas presentes e dá origem a um espectro.

Podemos discriminar três regiões dentro do infravermelho, o NIR (Infravermelho Próximo) de 0,8µm a 2,5µm ($12500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), MIR (Infravermelho Médio) de 2,5µm a 50µm ($4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$) e finalmente o FIR (Infravermelho Distante) de 50µm a 1000µm ($200 - 10 \text{ cm}^{-1}$) (MENDHAM et. al., 2002). (Figura 6):

influenciam no espectro NIR. Outras ligações C – C; C – O; C – N e P – O; podem contribuir para o espectro NIR, embora o seu sinal seja fraco (suas contribuições são pequenas, não são significativas) quando comparadas com as ligações com átomos de hidrogênio (BAKEEV, 2005). Portanto, a região do infravermelho próximo consiste na faixa espectral onde as ligações C-H, O-H e N-H possuem comprimentos de ondas de absorção característicos (SKOOG et. al., 2002).

No NIR transições entre níveis de energia diferentes são permitidas, originando os harmônicos (absorções vibracionais que podem estar tão próximas que os picos se acumulam uns sobre os outros) ou sobretons (vibrações com frequências maiores que sua frequência fundamental), e as interações são possíveis, resultando em bandas de combinação. As frequências dos sobretons são múltiplas das frequências fundamentais e as de combinação correspondem à soma das frequências de seus componentes (KATHRYN & BUNDING, 1993). Como estas absorções não são muito fortes, muitas vezes são sobrepostas, havendo assim a necessidade da aplicação de métodos de calibração multivariável para as determinações quantitativas. Dentre esses métodos, os mais utilizados são a Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês "*Principal Component Analysis*") e o método dos Mínimos Quadrados Parciais (PLS, do inglês "*Partial Least Squares*") (HARRIS, 2005). No espectro NIR, portanto podem surgir frequências associadas às vibrações normais, sobreposições e combinações (SCOTTER, 2005).

3.7.4. Aplicações do NIR

O infravermelho próximo como técnica analítica, tem suas primeiras aplicações relatadas na agroindústria, na qual foi utilizado para a quantificação de substâncias como: água, óleos, gorduras e proteínas em produtos agrícolas (WATSON, 1977). Em seguida a técnica se estendeu a química orgânica, indústrias de polímeros e farmacêuticas, além de aplicações crescentes na área de petróleo (CRANDALL, 1993; KIM et. al., 2000), na verificação de propriedades moleculares (MARTINS et. al., 2002), tamanho das partículas (SANTOS et. al., 1998; 1999; 2000), caracterização de produtos farmacêuticos (SCAFI, 2000), dentre outros. Com isso à miniaturização das partes essenciais do equipamento, possibilitaram a construção de equipamentos portáteis para análise de campo (ARAÚJO, 2007).

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

Como os compostos orgânicos absorvem bem a radiação infravermelha, com o petróleo não é diferente, este absorve significativamente na região NIR, tornando a técnica bastante útil para caracterizar os constituintes desse tipo de amostra. O comprimento de onda (λ), adequado para determinações dos IP(s) nas análises realizadas é de 1600nm (Aske, Kallevik e Sjoblom, 2002; Araújo 2007 e Kyeongseok, 2004).

A relação desse comprimento de onda e o maior valor da absorbância podem ser justificados pelos trabalhos desenvolvidos pelos pesquisadores Aske, Kallevik e Sjoblom, (2002), que avaliaram a estabilidade de emulsões em petróleos. Com o objetivo de estimar o tamanho dos agregados de asfaltenos via NIR, Aske e seus colaboradores afirmaram que a densidade óptica (absorbância) a 1600nm (6250 cm^{-1}) está relacionada ao espalhamento provocado por partículas de asfaltenos. Outros estudiosos, como no caso da pesquisa desenvolvida por Araújo (2007) e Kyeongseok, 2004 (este selecionou a faixa de 1200nm a 2200nm de comprimento de onda para avaliar o comportamento da absorbância frente à adição de heptano numa mistura de petróleo e tolueno), asseguraram o aumento da densidade óptica em 1600nm em soluções contendo concentrações conhecidas de asfaltenos. Portanto, a absorbância pode ser usada nesta técnica para detectar a presença de asfaltenos em suspensão em amostras de petróleo e de soluções modelos.

3.7.5. Medidas da amostra: absorbância (Lei de Beer).

Os espectros de infravermelho próximo fornecem dados da absorbância em função do comprimento de onda e do tempo em que a análise se processa. Portanto quando a luz é absorvida pela amostra, à medida que esta é diluída, obedece à lei de Lambert – Beer ou somente lei de Beer. Quando os espectros de infravermelho são registrados a determinação da absorbância se torna muito

importante, pois segundo a lei de Beer ela é diretamente proporcional à concentração da espécie que absorve luz (cromóforo), (HARRIS, 2005).

Lei de Beer: $A = (\varepsilon \cdot b \cdot c)$

A - absorbância (adimensional);

ε - absortividade molar $\text{Mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (característica da substância que indica a quantidade de luz absorvida em certo comprimento de onda);

b - caminho óptico (cm);

c - concentração da amostra (mol / L ou $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

A lei de Lambert – Beer é mais aplicável a substâncias quando a radiação é monocromática (possui um único comprimento de onda ou uma só cor) ou as soluções são suficientemente diluídas. Mas se a espécie que absorve luz participa do equilíbrio químico em solução concentrada (onde as moléculas do soluto ficam muito próximas umas das outras) as suas propriedades mudam e a absortividade molar sofre ligeiras modificações, tornando a Lei de Beer inválida, pois esta considera a absorbância constante dentro de uma faixa de comprimento de onda determinada.



CAPÍTULO 4

PARTE EXPERIMENTAL



4 – PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Extração de asfaltenos

O conteúdo de asfaltenos extraído e quantificado em amostras de resíduo atmosférico baseia-se no método IP-143, padrão para extração e quantificação desta fração pesada de petróleos. O método consiste em agitar, por exemplo, 10g de cada resíduo, em 400 mL de n-heptano com bastão magnético por 2 horas. A mistura é deixada em repouso por 60 horas. Em seguida o material é filtrado em papel de filtro quantitativo de 20 cm de diâmetro. O material retido no filtro é lavado com n-heptano até que o solvente filtrado apresente sua cor original. O papel é então fechado como se fosse um cartucho de extração e colocado em um extrator Soxhlet. No extrator é adicionado n-heptano para extração a quente, de tal forma que se garanta a retirada do material solúvel nesse solvente. Quando o solvente não mais apresenta cor, é trocado pelo tolueno. A extração é tida como finalizada quando esse último solvente não mais apresenta cor no extrator. O balão contendo tolueno e os asfaltenos dissolvidos são submetidos à evaporação em rota-vapor a pressão reduzida e temperatura de no máximo 50°C. O asfalteno sem tolueno é lavado e a massa extraída denominada de asfaltenos.

Os asfaltenos obtidos para este trabalho foram resultantes de resíduos de uma destilação atmosférica com cor escura característica. Os grãos dos mesmos foram reduzidos por trituração usando cadinhos de porcelana e pistilo, para posteriormente serem preparadas as soluções.

4.2. Preparo de soluções modelos

Com os asfaltenos obtidos foram preparadas soluções modelos dos mesmos à concentração de 1 % em massa, usando como solvente o tolueno, (grau de pureza de 99,5% e máximo de impureza água 0,03%). As soluções preparadas foram então usadas para análises em Microscopia Óptica para definições preliminares do IP e no Infravermelho Próximo (NIR) visando obter o comportamento do início de precipitação após adição do flocculante n-heptano (marca Synth com pureza 99,0 %), diante de diferentes temperaturas e da adição de materiais

particulados (calcário, arenito, argila). No preparo da solução a 1% utilizou-se o seguinte procedimento prático:

Pesagem do asfaleno em uma balança analítica: (aproximadamente 0,1g); adição de tolueno complementando a massa até (aproximadamente 10g). O percentual de asfaleno na solução foi determinado de acordo com a equação:

$$T_m \% = \frac{\text{massa de asfaleno}}{\text{massa de asfaleno} + \text{massa tolueno.}} = \frac{0,1g}{10g} = 1\% \quad (1)$$

$T_m \%$ - percentagem em massa de asfaleno em solução (adimensional);

As soluções modelos de asfalenos foram preparadas e armazenadas em frascos reagentes, deixadas por 2 horas em banho ultrassônico (para melhor homogeneização) a temperatura ambiente e posteriormente 24 horas para completo repouso do sistema, para em seguida serem analisadas.

4.3. Amostras utilizadas

Os asfalenos adquiridos para as análises foram enviados pela Empresa Petrobrás S. A obtidos de materiais remanescentes do fundo da coluna de destilação atmosférica (resíduos de destilações atmosféricas) e extraídos de acordo com as normas do método da ASTM IP-143 padrão para esse tipo de amostra, enquanto que as amostras de calcário, arenito e argila, foram adquiridas da extensa área do norte do estado maranhense e parte do estado do Piauí, denominada de formação Codó - área fisiográfica Itapecuru Agro – Industrial (FILHO, 1998).

Analisando o aspecto físico das amostras, no caso dos asfalenos estes se apresentaram na forma sólida com coloração escura característica e grãos relativamente grandes que foram reduzidos para serem preparadas as soluções modelos na concentração 1% em massa. Para as representações de calcário, arenito e argila, estes se diferenciam visualmente e fisicamente na coloração, tamanhos dos grãos e consistência (figura 7).

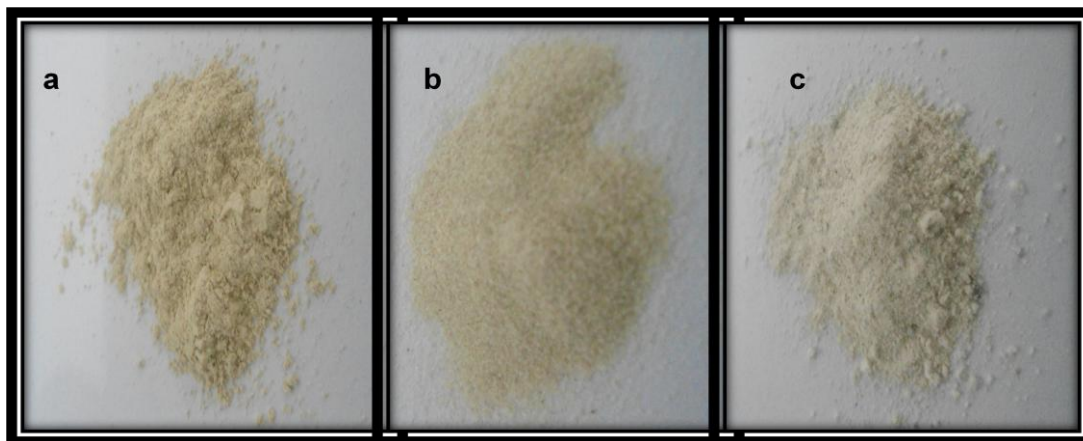


Figura 7 – Amostras de materiais particulados (a) calcário, (b) arenito e (c) argila.

4.4. Técnicas e materiais experimentais

4.4.1. Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier (FT – NIR).

Equipamento NIR (modelo *MATRIX - F* do fabricante *Bruker Optics* com sonda de fibra óptica 5 mm) foi utilizado com o auxílio de uma bureta automática, modelo TITRONIC® universal, Figura 8a (acoplado a um agitador magnético), uma célula para amostra, Figura 8b, vidraria encamisada com permanente circulação de água para controle da temperatura, uma unidade eletrônica, Figura 8d e banho termostático JULABO modelo F12 ED, Figura 8e.

As análises foram realizadas na vazão 0,1ml a cada 30 min; massa de solução de aproximadamente 7g, tempo de delay de 150s; resolução do equipamento 16 cm^{-1} ; tempo de *scan* (varredura) da amostra 0,5 min; tempo de *scan do background* 0,5 min.

4.4.2 - Procedimento experimental – NIR

- Pesagem da amostra (aproximadamente 7g) e vedação da célula (filme plástico);
- Preparo da bureta automática - indicando o volume total de solvente que será adicionado, o tempo de adição (tempo de *delay*) e o volume adicionado a cada tempo (volume do incremento);
- Preparo do banho termostático (manutenção da temperatura usada);
- Injeção da sonda de infravermelho na amostra, juntamente com a pipeta proveniente da bureta automática;
- Acionamento dos equipamentos NIR, banho termostático e bureta automática.

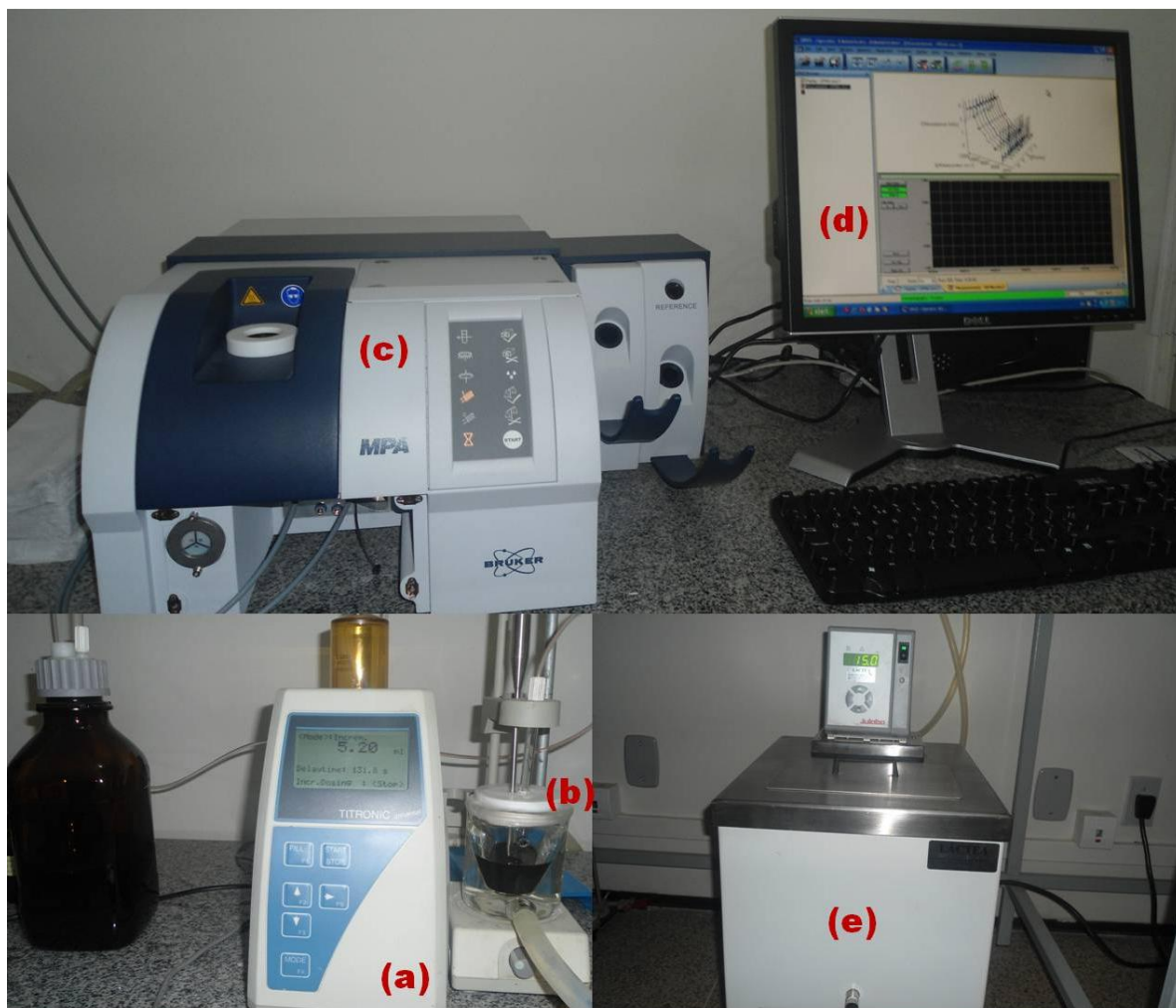


Figura 8 – (a) Bureta automática com agitador magnético acoplado; (b) Célula para amostra (vidraria encamisada com permanente circulação de água sob a temperatura constante); (c) Equipamento NIR (com sonda de fibra óptica 5 mm), (d) Unidade eletrônica e (e) Banho termostático.

À medida que a análise é realizada, a bureta injeta o volume adequado de n-heptano (solvente) na amostra. O gráfico obtido do FT - NIR (figura 9) fornece dados da absorbância em função do comprimento de onda programado 1600nm (6250cm^{-1}) e do tempo em que a análise se processa. À medida que a análise é processada, o valor da absorbância no meio diminui devido à diluição da amostra. Inicialmente a amostra praticamente pura, absorve a luz infravermelha (alta absorbância), mas com a diluição a absorbância diminui, até atingir um valor mínimo. A partir deste valor mínimo torna a subir, caracterizando que algo está provocando o seu aumento. A esse fato associa-se a presença de partículas asfálticas no meio. A quantidade de n-heptano adicionado até o ponto de mínimo de absorbância é característica, sendo este ponto considerado o início de precipitação.

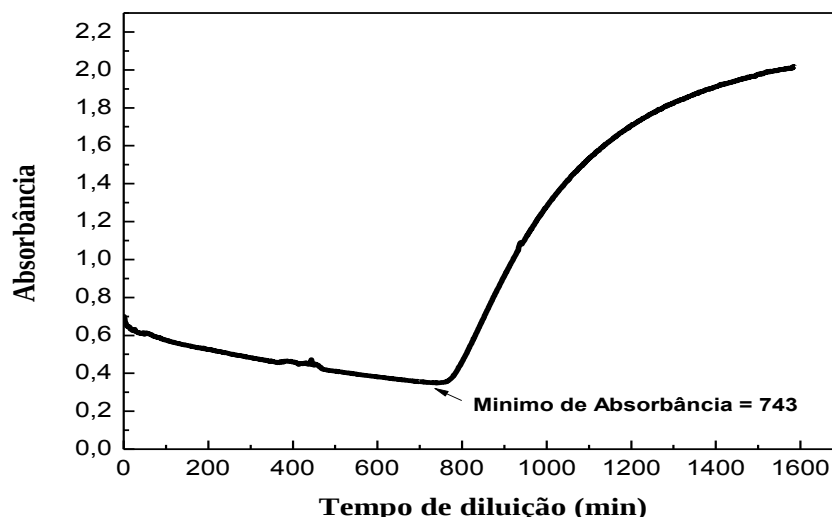


Figura 9 - Representação da absorbância em função do tempo de diluição (caracterizando o ponto de mínimo de absorbância atingido quando se formam agregados asfálticos).

A determinação do IP dos asfaltenos, pela técnica de infravermelho próximo é calculada em função do volume de heptano adicionado de acordo com a expressão:

$$IP = \frac{\text{volume de heptano (mL)}}{\text{massa da solução modelo (g)}} \quad (2)$$

4.4.3 Microscopia óptica

A microscopia óptica é um método bastante útil que pode ser usado para avaliar soluções modelos sendo, portanto, uma importante ferramenta na determinação do início de precipitação de partículas asfálticas, uma vez que a técnica possibilita a observação do crescimento de agregados asfálticos em solução (RAMOS, 2001), quando os mesmos precipitam pela adição de um flocculante. O êxito da técnica está relacionada à capacidade de observação do analista em detectar o momento da precipitação.

A Microscopia Óptica foi realizada com uso do microscópio óptico motic modelo BA 400 com lentes de capacidade de ampliação 10x40 e com materiais característicos da técnica: agitador magnético, lâminas, lamínulas e micropipetas (figura 10). Nas análises foram utilizadas massas de soluções modelos de

aproximadamente 1g e as adições de heptano (floculante), realizadas a cada 5 minutos com micropipetas de 100 e 200 μL (0,1 e 0,2mL, respectivamente).



. **Figura 10** – Microscópio óptico, agitador magnético, micropipetas, lâminas e lamínulas usadas nas análises.

4.4.4 - Procedimento experimental

- Inicialmente pesa-se a amostra em um béquer;
- A amostra é submetida à agitação constante e procede-se a adição intermitente de floculante com o auxílio de uma micropipeta (200 μL);
- a cada intervalo de tempo é retirado com um bastão de vidro uma pequena porção da amostra e observada ao microscópio.
- Nos momentos próximos ao ponto de precipitação dos asfaltenos, fazem-se então adições com a micropipeta de 100 μL até notar-se a formação de agregados asfáltênicos.

O final do ensaio é identificado com a diluição correspondente ao total de heptano adicionado no ponto anterior à ocorrência de precipitação. A determinação do início de precipitação ocorre de acordo com a equação 2.



CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES



5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Determinação do início de precipitação dos asfaltenos a diferentes temperaturas com uso do Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier (FT – NIR)

As soluções modelos de asfaltenos foram levadas para análises no FT - NIR para determinação do início de precipitação (IP) nas temperaturas de 10, 20, 25 e 30°C, usando como floculante o n-heptano. Para cada temperatura foram realizadas no mínimo três análises nas mesmas condições de repouso (24 horas). Em relação aos valores do IP, determinou-se a média aritmética e o desvio médio quadrático (desvio padrão) dos mesmos para cada temperatura.

Os valores das médias dos IP(s) obtidas e os desvios padrões estão indicados na tabela 02.

Tabela 2 - valores dos IPs (médias) e os desvios padrões em função das diferentes temperaturas (repouso 24h).

Temperatura (°C)	Início de Precipitação (mL/g)	Desvio Padrão (%)
10	1,00	0,04
20	1,01	0,09
25	1,05	0,05
30	1,05	0,04

Se levarmos em conta o comportamento coloidal dos asfaltenos no petróleo, ou seja, os asfaltenos como coloide estérico (aquele em que os asfaltenos se encontram em solução no petróleo adsorvidos por resinas em suas superfícies), se afetarmos essa camada de proteção, o que pode ocorrer com o uso de precipitantes, as estruturas de asfaltenos se agregam, pois aumentam as forças de Van Der Waals que as unem, ocasionando a precipitação (PRIYANTO, et. al. 2001).

Segundo SJOBLÖM, et. al. 2003 e COUTINHO, 2005, o comportamento coloidal dos asfaltenos em solução pode ser bastante influenciado por alterações de temperatura e pressão, podendo levar a agregação destes ou ao crescimento dos agregados existentes. O aumento de temperatura de um modo geral afeta os

agregados de asfaltenos diminuindo a força de solvatação das resinas, com essa diminuição os asfaltenos normalmente começam a precipitar (ASKE, 2002 e AUFLEM, 2002). Em 1995, Storm et al. publicaram um trabalho sobre o comportamento reológico de um resíduo de vácuo na faixa de temperaturas de 25 - 400 °C. Eles sugerem que a espessura da camada protetora em torno das partículas de asfaltenos seja dependente da temperatura, e, portanto, no resfriamento, a partir de 65°C, tenha início uma transição da fase dispersa de líquido para sólido devido à sobreposição destas camadas.

É sabido que a estabilidade dos asfaltenos depende da relação entre composição, temperatura e pressão do meio onde se encontra (JAMIALAHMADI, 2009; SPEIGHT, 1984). No caso do estudo realizado com soluções modelos é descartada a variação da pressão e a influência de outros constituintes presentes no petróleo, permanecendo apenas asfaltenos e tolueno. Assim, apenas a solubilidade dos asfaltenos em tolueno, a ação do precipitante n-heptano e a temperatura, seriam os fatores mais importantes envolvidos na precipitação.

Segundo (ANDERSEN, 1990), (HONG e WATKINSON, 2004), a solubilidade dos asfaltenos aumenta com a elevação da temperatura, no entanto, alguns autores (HU e GUO, 2001; STLUND, 2002), indicam que pode ocorrer uma variação na quantidade de asfaltenos precipitados e não tanto no deslocamento do início de precipitação dos asfaltenos.

Era de se esperar que em baixas temperaturas como as forças de coesão entre as moléculas são elevadas e as fortes interações moleculares geradas entre as moléculas asfálticas garantissem uma maior proximidade entre as partículas, que isto facilitaria o processo de precipitação (diminuindo o IP), visto que os asfaltenos são compostos de elevadas massas moleculares, ou que poderia ocorrer um aumento no IP em temperaturas mais elevadas, devido uma maior solubilidade dos asfaltenos em solução. Além disso, as variações de temperatura poderiam facilitar a evaporação dos solventes (tolueno e heptano), afetando a composição do sistema e conseqüentemente a estabilidade das partículas asfálticas, o que acarretaria numa variação do início de precipitação.

Victorov e Firoozabadi (1996) ressaltaram a importância de uma boa aquisição experimental de dados relacionados a estes sistemas, sobretudo, baseados no fato de que, em geral, os dados experimentais são muito imprecisos devido à complexidade natural desses sistemas. Erros significativos são gerados

quando os resultados dos modelos são aplicados nas condições reais de produção do óleo (FOSSEN, et al., 2006). De certa forma, imprecisões nos resultados obtidos com as perdas de solventes evidenciadas durante as análises, devido o aumento de temperatura, restringiu em nosso trabalho uso da mesma até 30°C.

Como este trabalho consiste na análise da capacidade de precipitação dos asfaltenos a diferentes temperaturas, as análises NIR mostraram que na faixa de 10 a 30°C, de acordo com os resultados apresentados, não ocorreram mudanças significativas no início de precipitação (IP), o que está de certa forma em acordo com a literatura, de que dentre os fatores que provocam a precipitação, a temperatura seja a menos influente, apesar de alguns autores considerarem que o seu aumento geralmente afeta a agregação de asfaltenos pelo decréscimo de solvência do óleo (NIELSEN, et al.1994).

5.1.1. Determinação do início de precipitação dos asfaltenos a diferentes temperaturas e tempos de repouso da solução com uso do Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier (FT – NIR)

O objetivo do repouso variado é para verificação do grau de interferência na concentração da solução, por quanto tempo a mesma pode ficar armazenada sem alterar muito suas propriedades (evitando assim o preparo diário das soluções, o que de certa forma diminui as chances de erros determinados) e consequentemente se altera ou não o ponto de início de precipitação dos asfaltenos.

Preparar diariamente soluções e esperar o devido tempo de repouso, prolonga os intervalos de tempo entre as análises, o que seria neste caso otimizado com o armazenamento da solução.

Os resultados obtidos evidenciam dados comparativos dos valores de início de precipitação a variadas temperaturas (10°C a 30°C), e em diferentes tempos de armazenamento das soluções modelos. Os valores dos IPs em função do tempo de armazenagem das soluções modelos estão indicados na tabela 3.

Tabela 3 - valores dos IPs (médias) em função de diferentes temperaturas (repouso 24h e repouso variado da solução).

Temperatura (°C)	Tempo de repouso (dias)	Início de precipitação (ml/g)
10	1	0,99
10	5	1,06
20	1	1,03
20	3	1,07
25	1	1,06
25	12	1,00
30	1	1,06
30	21	1,00

Como podemos notar um repouso de apenas 24 horas (um dia) ou até mesmo semanas (21 dias), não alterou de modo significativo o início de precipitação dos asfaltenos, pois os valores de IP determinados para essas soluções tiveram valores bem próximos, caracterizando a estabilidade dos asfaltenos em solução por certo período de tempo. Mais uma vez o fator temperatura, dentro do intervalo proposto não se mostrou eficaz na mudança dos IP(s) dos asfaltenos.

5.2. Determinações do início de precipitação dos asfaltenos diante da adição de materiais particulados (calcário, arenito, argila) em soluções modelos de asfaltenos com uso do Infravermelho Próximo com transformada de Fourier (FT – NIR).

No petróleo, no que se refere à presença de sólidos suspensos, alguns autores sugerem que estes podem atuar como agentes nucleantes favorecendo cineticamente a precipitação dos asfaltenos (ANISIMOV, et. al. 1995).

As rochas reservatórios, que permitem a produção de petróleo devido à sua porosidade e permeabilidade, são constituídas geralmente de arenito e calcário. Impurezas presentes no petróleo, conhecidas como impurezas oleofóbicas: águas, sais (brometos, iodetos, sulfetos, cloretos, etc.), argilas, areias e sedimentos como sólidos provenientes de corrosão de equipamentos, oriundas principalmente de fontes de gotículas de fluidos aquosos, salinos, conhecidos como “água de

formação”, que acompanham o óleo cru nas suas jazidas (SZKLO, 2005), justificam a utilização das amostras de calcário, arenito e argila empregadas neste trabalho.

Com as mesmas fez - se testes de solubilidade em tolueno e n-heptano. Houve dispersão e em seguida precipitação. Não se apresentaram, contudo, solúveis nesses solventes.

Portanto, neste trabalho as soluções modelos foram adicionados diferentes materiais particulados, calcário, arenito e argila (individualmente) as temperaturas de 25°C e 30°C, para verificação da influência dessa faixa de temperatura e das amostras citadas, no início de precipitação.

As análises foram realizadas com massas de soluções modelos de asfaltenos de 7g e adicionadas às mesmas 0,05g de cada amostra separadamente, pois, quantidades maiores, 0,50 e 1,0g tiveram influências consideráveis no comportamento do gráfico da absorbância, não permitindo a contento o cálculo do ponto de início de precipitação Os valores obtidos estão indicados na tabela 4.

Tabela 4 – Valores dos IPs (médias) na ausência e presença de materiais particulados (25 e 30°C).

Materiais Particulados	Início de Precipitação (mL/g) (25°C)	Início de Precipitação (mL/g) (30°C)
Ausência	1,05	1,02
Calcário	0,76	0,82
Arenito	1,07	1,00
Argila	0,83	0,84

Os resultados mostram como observado na tabela acima variações do início de precipitação dos asfaltenos à medida que se usa principalmente amostras de calcário e argila, mas que em relação somente à variação de temperatura, novamente o IP, não sofre mudanças, dada à proximidade dos IP(s) determinados, confirmando de certa forma os resultados obtidos nas primeiras análises envolvendo somente mudanças de temperatura.

Segundo a literatura, calcário, arenito e argila possuem características físicas e químicas diferenciadas: granulometria, textura, cor, consistência, densidades, composições e presenças de impurezas variadas.

Geralmente as argilas possuem deficiência de cargas positivas em sua estrutura cristalina, causadas por substituições isomórficas, resultando em um excesso de cargas negativas distribuídas pela sua superfície. Isto possibilita possíveis trocas iônicas, influenciando fortemente determinadas propriedades físico – químicas, fazendo com que as argilas possam ser utilizadas como adsorventes para retirar metais pesados de um meio (BHATTACHARYYA e GUPTA, 2006). Essa propriedade pode possibilitar uma possível interação química com os asfaltenos, pois segundo são difundidos na literatura, podem conter alguns metais em suas estruturas (ZHAO, et. al., 2001; FOSSEN, et. al., 2004; MURGICH, 2002) acarretando uma possível troca iônica com a argila, alterando de certa forma a composição da solução e causando modificações no ponto de precipitação dos asfaltenos.

Em relação ao calcário presente na formação Codó, predominam os de textura fina, maciços ou estratificados, de coloração cinza clara a creme, às vezes cinza escuro, duro e argiloso (FILHO, 1998). Uma das impurezas mais comuns nas rochas carbonatadas em todo o mundo é a argila, portanto, a característica argilosa da amostra de calcário, associada à sua capacidade de decomposição com o calor, poderiam também alterar de certa forma a composição da solução causando modificações no meio e consequentemente no ponto de início de precipitação dos asfaltenos.

As diminuições de IP observadas nas análises ficaram mais caracterizadas para o calcário e para a argila. No entanto, o arenito apresentou ponto de início de precipitação mais elevado, mas mesmo assim muito próximo dos valores de IP sem adição de partículas. Tendência esta que pode ser atribuída fisicamente ao fato do arenito (no caso muito fino e solto), se dispersar melhor na solução.

Outro fato importante a considerar em relação ao arenito é sua área superficial. A área superficial é uma tendência primária devida ao fato de pequenas partículas apresentarem elevadas áreas superficiais específicas, o que favorece a adsorção e ocasional fixação do que se encontra disponível. Sendo assim, quando o processo visa à adsorção de uma molécula maior, o que ocorre no caso com o arenito, grande parte desta área superficial interna torna-se inacessível, o que acaba por não favorecer o processo de adsorção.

O arenito é uma rocha sedimentar, composta geralmente por quartzo (65%), mas como normalmente, a superfície do quartzo contém grupos hidroxilas, apresentarão maior afinidade com moléculas polares (como a água), através de ligações de hidrogênio (BARCLAY, 2000). Como as soluções modelos de asfaltenos contém moléculas de hidrocarbonetos que são em geral apolares, tenderiam a pouca afinidade com a superfície do quartzo, fato que também pode estar associado a pouca variação do IP com uso das partículas de arenito. Um comportamento bastante semelhante foi evidenciado levando em consideração adição de materiais particulados a temperatura de 30°C.

O uso da técnica de Infravermelho Próximo para análises do início de precipitação apresenta também um ponto importante: com a adição do n-heptano, os asfaltenos tendem a precipitar, a presença de calcário, arenito ou argila, aumenta a presença de componentes no meio. A presença de uma variação maior de particulados presentes juntamente com a precipitação dos asfaltenos tende a propiciar uma maior perturbação no sistema (o que influencia a capacidade do meio em absorver a radiação infravermelha), principalmente se as amostras atuarem como agentes nucleantes favorecendo a precipitação o que poderia retardar (no caso calcário e argila) ou prolongar (no caso do arenito) o momento de mínimo de absorbância utilizado para determinar o início de precipitação dos asfaltenos (alterando o IP), diante dos diferentes materiais particulados utilizados.

A figura 11 mostra a variação percentual das amostras de calcário, arenito e argila, utilizadas em relação às temperaturas de 25 e 30°C e ao IP dos asfaltenos.

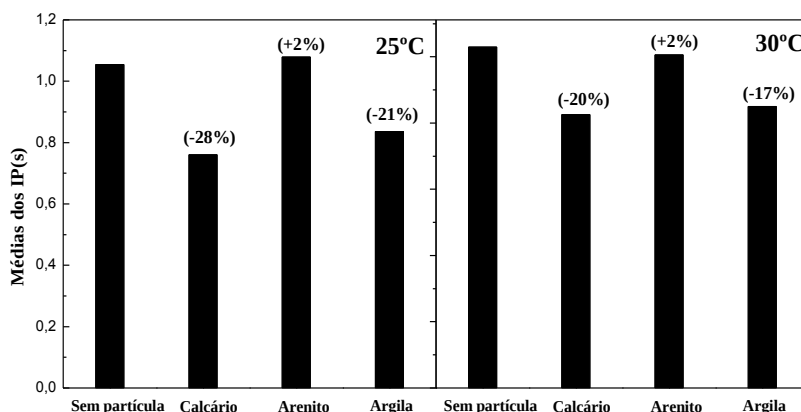


Figura 11 – Médias dos IP(s) a 25 e 30°C em relação às diferentes amostras utilizadas. A porcentagem acima indica a diminuição (para calcário e argila) e aumento (para arenito) do início de precipitação em relação ao IP sem esses materiais.

As variações observadas no início de precipitação com os materiais particulados (calcário e argila) usados, através da técnica do FT – NIR mostraram diferenças significativas nos resultados. As porcentagens de diminuição e aumento dos IPs nas temperaturas propostas, nos leva a concluir que a presença, principalmente do calcário e argila, adicionados individualmente à solução modelo, deslocaram o IP dos asfaltenos em sistemas modelos tipo asfaleno/tolueno de forma considerável.

5.3. Determinações dos IPs dos asfaltenos em diferentes tempos de repouso da solução por Microscopia Óptica

As soluções modelos foram usadas para medições na técnica de Microscopia Óptica em condições climáticas do laboratório 20°C (± 2) para determinações preliminares do início de precipitação dos asfaltenos. Os tempos de repouso das amostras também foram bastante variados, justamente para avaliar a estabilidade das soluções asfálticas em relação ao tempo de armazenagem e possíveis influências no início de precipitação. Os resultados estão expressos na tabela 5.

Tabela 5 - Valores dos IPs (médias) por microscopia óptica em função do tempo de repouso da solução a 20°C (± 2).

Tempo de repouso (dias)	Início de precipitação (mL/g)	Desvio Padrão (%)
1	1,03	0,07
3	0,99	0,07
10	1,05	0,12
21	0,97	0,15
37	1,09	0,13
76	0,83	0,12

De acordo com o evidenciado o tempo de repouso da solução (concentração de 1% em massa) não alterou de modo considerável os valores do início de precipitação dos asfaltenos, em pequenos períodos de armazenamento das soluções. Experimentalmente, medições das massas dessas soluções em repouso,

mostraram perdas de massa de solvente (tolueno), mas somente para períodos muito longos (2 meses, 3 meses, 4 meses), como mostram os dados a seguir:

Massa do frasco = 102,9480g

Massa do conjunto: solução de asfaleno + (frasco) = 112,9480g

Massa do conjunto (após 1 mês de repouso) = 111,8400g

Massa do conjunto (após 3 meses) = 110,4100g

Massa do conjunto (após 4 meses) = 109,8163g

Início de precipitação (IP) = 1,1042 ml/g.

Estas perdas podem ter aumentado à concentração da solução, mas não o suficiente para provocar mudanças significativas no início de precipitação (dado o valor do IP da amostra monitorada), mostrando a elevada capacidade de solubilidade dos asfalenos em tolueno, embora os tempos de repouso tenham sido bem variados. Os resultados mostram uma maior segurança para armazenamento da solução e posterior utilização de 24 à 72h (menores desvios padrões correspondentes).

5.3.1. Determinações dos IPs dos asfalenos diante da adição de calcário, arenito e argila por Microscopia Óptica.

O comportamento das soluções modelos de asfalenos também foi avaliado utilizando a técnica de Microscopia Óptica para verificação dos IPs quanto à adição das amostras (calcário arenito e argila). Para cada 10g de solução a 1% em massa preparada (com 2h no banho ultrassônico e 24h em repouso), retirou-se primeiramente 1g para determinação do IP sem esses materiais particulados. Posteriormente foi feita a retirada de 7g dessa solução e adicionado 0,05g de calcário. Retirou-se novamente 1g e fez-se a determinação do IP. À solução restante adicionou-se novamente 0,05g da mesma amostra (totalizando 0,1g) e calculou-se novamente o IP no intuito de verificar o aumento de massa de calcário no início de precipitação. Para as demais, arenito e argila, realizou-se os mesmos procedimentos. Os dados obtidos estão expressos na tabela 6.

Tabela 6 - Valores dos IPs (médias) em microscopia óptica com calcário, arenito e argila em solução a 20°C (± 2).

Material Particulado	Início de precipitação (mL/g)
Ausência	0,65
Calcário (0,05g)	0,65
Calcário (0,1g)	0,70
Arenito (0,05g)	0,70
Arenito (0,1g)	0,70
Argila (0,05g)	0,65
Argila (0,1g)	0,65

Com relação aos dados (tabela 6) verifica-se que os resultados apresentados para o início de precipitação com ou sem material particulado (incremento de 0,2 e 0,1ml de precipitante), não apresentam diferenças significantes, dadas as proximidades dos valores obtidos, que podem ter como possíveis causas, atribuídas à imprecisão inerente à própria técnica e a presença das amostras usadas o que gera grande dificuldade de determinar o momento exato de início de precipitação. A presença de uma quantidade maior de material particulado no sistema tende a aumentar a quantidade dos aglomerados dificultando em maior grau a observação exata do momento de precipitação.

É discutido amplamente na literatura que os asfaltenos apresentam sítios ativos e que pode ocorrer no caso interações com os materiais presentes, o que pode causar variações no IP, mas tais variações não foram significativas, através da técnica de Microscopia óptica. No entanto, evidenciou-se que a amostra (calcário, arenito ou argila), como se encontra no meio em questão ficando no caminho dos asfaltenos quando estes precipitam, as partículas tendem a se tornar maiores pelo acúmulo de aglomerados ali presentes, o que acaba por aumentar o grau de dificuldade em determinar o momento exato da precipitação.

O aumento de aglomerados foi característico pela técnica em uso, enquanto as mudanças no IP tiveram variações bem menores (caracterizando pouca influência nos resultados). Quantidades maiores de particulados, 0,5 ou 1,0g, tendem a impossibilitar via microscopia óptica, uma melhor observação do ponto de início de precipitação dos asfaltenos.

5.3.2. Determinações dos IPs dos asfaltenos por Microscopia Óptica diante de diferentes incrementos de floculante com uso de materiais particulados em soluções.

Análises do início de precipitação com calcário, arenito e argila, também foram realizadas com incrementos de floculante de 0,2ml e 0,05ml, na tentativa de correlações dos IPs. Nesta situação tanto solução modelo quanto partículas foram juntas para o banho ultrasônico por 2h para em seguida ficarem 24h em completo repouso. Duas vazões diferentes foram utilizadas em relação às amostras de calcário, com o objetivo de relacionar para uma mesma partícula diferentes incrementos de um mesmo floculante e suas implicações no IP. A tabela 7 indica os resultados obtidos.

Tabela 7 - Valores dos IPs (médias) em microscopia óptica com diferentes incrementos de solvente e partículas em solução a 20°C (± 2).

Partículas	Início de precipitação (mL/g) em função de diferentes adições de precipitante
Calcário (0,1g)	$0,2\text{ml (3x)} + 0,05\text{ml /1g} = 0,65$
Calcário (0,1g)	$0,2\text{ml (2x)} + 0,05 \text{ (3x)} / 1\text{g} = 0,55$
Arenito (0,1g)	$0,2\text{ml (2x)} + 0,05\text{ml (4x)} / 1\text{g} = 0,60$
Argila (0,1g)	$0,2\text{ml (2x)} + 0,05 \text{ (3x)} / 1\text{g} = 0,55$

Observa-se que diminuindo o volume de heptano adicionado (vazões de 0,2 e 0,1ml para vazões de 0,2 e 0,05ml a cada cinco minutos), notam-se mais precisamente as diminuições dos IPs, tanto em consideração a uma mesma amostra, quanto para amostras diferentes o que está de acordo com a literatura de asfaltenos, de que tanto o tempo de contato como a taxa de floculante utilizada, assim como a presença de partículas que podem atuar como agentes nucleantes afetam e alteram a precipitação (ANDERSEN E SPEIGHT, 1999; CENTENO, et al., 2004; ANISIMOV, et. al. 1995).

A precipitação de asfaltenos em sistemas modelos com tolueno através da técnica de Microscopia Óptica se mostrou eficaz com a adição do floculante (heptano), substância que diminui a capacidade de solubilidade dos asfaltenos em solução permitindo uma boa visualização dos asfaltenos precipitados e que a

presença de partículas no sistema como aumenta a quantidade de aglomerados, gera maior dificuldade de observação exata da precipitação por meio dessa técnica.



CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES



6 – CONCLUSÃO

Os resultados das análises realizadas neste trabalho com soluções modelos através da técnica de Infravermelho próximo visando os tempos de repouso não tiveram uma influência muito significativa nas mudanças dos pontos de início de precipitação das partículas asfálticas, apesar de certa perda de massa da solução em períodos muitos longos, caracterizando que os asfaltenos dissolvem bem em tolueno mesmo com certa perda desse solvente e consequente aumento da concentração. Os asfaltenos parecem apresentar um mesmo comportamento de início de precipitação considerando os efeitos de baixas e altas temperaturas, ou seja, não há uma diminuição ou um aumento significativo do IP variando a temperatura 10 a 30 °C.

A presença de materiais particulados, calcário e argila evidenciaram variações relevantes no ponto de início de precipitação dos asfaltenos. O mesmo não se evidenciou para a amostra de arenito.

Análises pela técnica de Microscopia Óptica, com a presença de calcário, arenito e argila, sem variar a temperatura não evidenciaram variações significativas no comportamento do início de precipitação dos asfaltenos em solução, mas que o aumento de massa dessas amostras dificulta a determinação exata do início de precipitação. Mais uma vez a técnica de Microscopia Óptica se mostra eficaz como uma técnica, que pode fornecer bons resultados (técnica suporte), para obtenções do início de precipitação por meio de outras técnicas, cuja exigência por parte do analista seja menos efetiva.



CAPÍTULO 7
REFERÊNCIAS



7 - REFERÊNCIAS

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

ALAYÓN, M. Cuaderno FIRP S369-PP. Modulo de enseñanza en fenomenos interfaciales. Plan piloto en especialidades químicas. Asfaltenos: ocurrencia y floculación. Universidad de lós Andes. Facultad de Ingenieria. Escuela de Ingenieria Quimica. Laboratorio Formulacion, Interfaces, Reología y Procesos. Mérida - Venezuela, p. 3-17, 2004.

ALI, L. H.; GHANNAM, K. A. Investigations into asphaltene in heavy crude oils. I. Effect of temperature on precipitation by alkane solvents, *fuel*, v. 60, nº 11, p. 1043-1046, 1981.

ALI, M. F; ALQAM, M. H; The role of asphaltene, resins, and other solids in the stabilization of water in oils emulsions and its effects on oil production in Saudi oil fields. *Fuel*, v. 79, p. 1309 – 1316, 2000.

ALCÁCER, L; Textos de apoio a Química – Física. Determinação da Estrutura Molecular. Métodos Espectroscópicos. AEIST. 2007.

AMIN, A; RIDING, M; SHEPLER, R; SMEDSTAD; RATULOWISK, J; Subsea Development from Pore to Process, *Oilfield Review*, 17, nº 1. p. 4 – 17, 2005.

ANDERSEN, S. I., SPEIGHT, J. G. Thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 22, p. 53-66, 1999.

ANDERSEN, S.I. and BIRDI, K. S.: "Influence of Temperature and Solvent on the Precipitation of Asphaltenes," *Fuel Sci. and Tech. Int'l.* (1990) **8**, No. 6, 593-615.

ANISIMOV, M. A; YUDIN, I. K; NIKITIN, V; NIKOLAENKO, G; CHERNOUTSAN, A; TOULHOAT, H; FROT, D; BRIOLANT. Y; Asphaltene aggregation in

hydrocarbon solutions studied by photon correlation spectroscopy. The journal of Physical Chemistry, v. 99, p. 9576 – 9580; 1995.

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. Water-in-crude oil emulsion stability studied by critical electric field measurements. Correlation to physic chemical parameters and near-infrared spectroscopy. Journal of Petroleum Science and Engineering, 36: p. 1-17, 2002a.

AUFLEM, I. H.; Influence of Asphaltene and Aggregation and Pressure on Crude Oil Emulsion Stability, Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and technology Trondheim – 2002.

ARAÚJO, A. M. Monitoramento de processos em tempo real via espectrofotometria no infravermelho próximo (Dissertação de Mestrado), Universidade Tiradentes, 89p, Brasil, 2007.

ASKE, N. Characterization of crude oil components, asphaltene aggregation and emulsion stability by means of near infrared spectroscopy and multivariate analysis. Thesis (Doctor Ingenier). Norwegian University of Science and Technology. Department of Chemical Engineering. Trondheim, p 49, 2002.

BARCLAY, R. H. Effect of reservoir wettability on quartz cementation in oil fields S. A. Worden School of Geosciences, Queen's University of Belfast, Northern Ireland Spec. Publs. Int. Ass. Sediment. v. 29, 103-117. 2000.

BAKEEV, K; Process Analytical Technology. Blackwell Publishing Ltd. 2005

BHATTACHARYYA, K., GUPTA, S. S. "Kaolinite, montmorillonite, and their Modified Derivatives as Adsorbents for Removal of Cu (II) from Aqueous Solution", Separation and Modification Technology, v.50, pp.388-397. 2006

BOGGS, S. Petrology of Sedimentary Rocks. Cambridge University Press 2 ed., 600 p. 2009

BODUSZINSKI, M. M; Composition of heavy petroleum. 1. Molecular weight deficiency, and heteroatom concentration as a function of atmospheric equivalent boiling point up to 1400°F (760°C). Energy & Fuels **1**: 2–11 (1987).

CALLEMA, V.; RAUSA, R.; D'ANTONA, P.; MONTANARI, L.; Characterization of Asphaltene Molecular Structure, Energy & Fuel, 12 (2), p. 422-428; 1998.

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

CARVALHO, N. C. F.; MOURA, L. G. M; SANTOS, M. F. P; ZÍLIO, E. L; ROLEMBERG, M. P.; RAMOS, A.C. Desenvolvimento de Índices para Estabilidade de Petróleos; Sociedade Brasileira de Química; 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008.

CENTENO, G. ANCHEYTA, J; TREJO, F.; Precipitation, fractionation and characterization of asphaltene from heavy and light crude oils. Fuel, 83, 2169-2175. México, 2004.

COONEY, D. O. Adsorption design for wastewater treatment. USA: Lewis Publisher, 1999.

COUTINHO, R. C. C; Estudo da Estabilidade de Emulsões de Água em Petróleos. Dissertação de Mestrado, COPPE/ UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2005.

CORDOBA, A. J. and SCHALL, C. A.; Solvent Migration in a Paraffin Deposit. Fuel. 80: 1279 – 1284, 2001.

CRAPEZ, M. A. C. Bactérias Marinhas. In: Biologia Marinha (Pereira, R. C. e Soares Gomes, A. Editores) Editora Interciência, Rio de Janeiro, p. 81-101, 2002.

CRANDALL, J. A; How to Specify, Design And Maintain Online Process Analyzers, Chemical Engineering, p. 94-98, April, 1993.

COVRE, G. J. Química total, volume único. São Paulo. FTD. 2001.

DA COSTA, J. Estudo e classificação das rochas por exame macroscópico, 9ª Edição; Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, pág.129-131. 1998.

DELGADO, J.G. Cuaderno FIRP S369-A. Asfaltenos: composición, agregación, precipitación. Laboratorio de formulación, interfases reología y procesos. Universidad de lós Andes. Facultad de Ingenieria. Escuela de Ingenieria Química. Mérida-Venezuela, 2006.

DEMAJOROVIC, 1992 (Resinas). Apud PIRES DE LIMA NETO, Ernesto. Avaliação Técnica e Econômica do Segmento de Solventes Industriais. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2005.

DICKIE, J. P., YEN, T. F. Macrostructures of asphaltic fractions by various instrumental methods. Anal. Chem, v. 39, n. 14, p. 1847-1852, 1967.

ESPINAT, D.; FENISTEIN, D.; BARRÉ, L.; FROT, D.; BRIOLANT, Y. Effects of temperature and pressure on asphaltenes agglomeration in toluene. A light, X – Ray, and Neutron scattering investigation. Energy & fuels, v. 18, p. 1243 – 1249, 2004.

EVDOKIMOV, I.N., ELISEEV N.Y., AKHMETOV, B.R. Initial stages of asphaltene aggregation in dilute crude oil solutions: studies of viscosity and NMR relaxation, Fuel, v. 82, n. 7, p. 817-823, 2003.

EVDOKIMOV, I. N., ELISEEV, N. YU, AKHMETOV, B. R. Asphaltene dispersions in dilute oil solutions. *Fuel*, v. 85, p. 1465 - 1472, 2006.

FONSECA, M. R. M. Química: meio ambiente, cidadania, tecnologia. 1ª Ed. São Paulo. FTD. v. 3, 2010.

FILHO, N. E. M, Caracterização Químico – Mineralógica de Sedimentos Associados e Hidrogeoquímica de águas subterrâneas ocorrentes na formação Codó – Ma. Tese apresentada a Universidade Federal do Pará. P. 14. 1998.

FOSEN, M; KALLEVIK, H., KNUDSEN, K. D, SJOBLUM, J. Asphaltenes Precipitated by a Two-Step Precipitation Procedure. 1. Interfacial Tension and Solvent Properties. *Energy & Fuels*, v. 21, p. 1030-1037, 2007.

FOSEN, H; HESTHAMMER, J; Geometric analysis and scaling relations of deformation bands in porous sandstone: *Journal of Structural Geology*, 19, 1479-1493.1997.

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.

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.

GENDREAU, R. M. Spectroscopy in the Biomedical Sciences, Boca Raton: CRC Press, 1986.

GRIFFITHS, P. R; and HASETH, J. A. Fourier Transform Infrared Spectrometry. 1986a.

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

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

HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa* 6ª ed. LTC, 2005.

HISCHBERG, A., DE JONG, L. N. J., SCHIPPER, B. A., MEIJER, J. G. Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation, *SPEJ*, p. 283-293, 1984.

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

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

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

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

JAMIALAHMADI, M., SOLTANI, B., MÜLLER-STEINHAGEN, H., RASHTCHIAN, D. Measurement and prediction of the rate of deposition of flocculated asphaltene particles from oil, *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 52, 4624. 2009.

KATHRYN, A.; BUNDING, L. "Comparison of Mid - IR with NIR in Polymer Analysis", *Applied Spectroscopy Reviews*, v.28, 3, p. 231-284, 1993.

KIM, MINJIN; LEE, YOUNG-HAK; HAN, CHONGHUN Real-time Classification of Petroleum Products Using Near-Infrared Spectra. *Computers and Chemical Engineering*, 24: p.513-517, 2000.

KYEONGSEOK, O.; RING, T. A.; DEO, M. D. J. Asphaltene aggregation in organic solvents. *J. Colloid Interfaces Sci*, 271, 212. 2004.

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

KILPATRICK, Peter K. Aggregation and solubility behavior of Asphaltenes and their subfractions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 267, p. 178-193, 2003;

LEITE, L. F., *TN Petróleo*, v 14, p 60, 2000.

LEE, R. F. Agents which promote and stabilize water-in-oil emulsions, *Spill Science & Technology Bulletin*, v. 5, n. 2, p. 117-126 ,1999.

LEÓN, O.; ROGEL, E.; TORRES, G & ESPIDEL, Aggregation of asphaltenes in organic solvents using surface tension measurements. *J. Fuel*, p. 1389 – 1394, 2000;

LEÓN, V. Visión Molecular de la Tensión Superficial. Solubilidad y Estabilidad en un Crudo Pesado. *Visión Tecnológica*, v 8, No. 2, p 103-110, 2001.

LHIOREAU, C.: BRIANT, J: TINDY, R. Influence de la Pression sur la Flocculation de Asphaltenes. *Rev. Inst. Fr. Pet.* 22, 797- 808. 1967.

MARTINS-FRANCHETTI, S. M.; MUNIZ, D. K. Interação Entre Filmes de PVC e Chorume Enriquecido com Meio Mineral. *Arq. Inst. Biol.*, 69(3): p.103-107, 2002.

MACKETTA, John J. (ed.), “Petroleum processing handbook”, ed. Marcel Dekker, New York (1992).

MERDRIGNAC, I; ESPINAT, D; Physicochemical Characterization of Petroleum fractions: the State of the Art. Oil & gas Science and Technology – Rev. IFP, v. 62, No 1, pp. 7-32. 2007

MENEQUINI P. O; (2006). Extração, separação e caracterização de frações pesadas de petróleo. Tese de Mestrado, Escola de Química (UFRJ).

MEIRA, J. M. L.; Argilas: o que são suas propriedades e classificações. Comunicações Técnicas. Visa Consultores. 2001.

MEUNIER, A.; Clays, Springer: Berlin, 472pp. 2005.

MENDHAM, J; DENNEY, R. C; BARNES, J. D; THOMAS, M. J. K; Vogel, Análise Química Quantitativa. Introdução a Quimiometria, 6ª ed. Rio de Janeiro. LTC, 2002. Cap. 4

MISRA, S; BARUAH, S; SINGH, K; Paraffin Problems in Crude oil Production and transportation: a Review. Paper SPE 28181, 1994.

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. 75

MURGICH, J.; ABANERO, J. A. Molecular Recognition in Aggregates Formed by Asphaltene and Resin Molecules from the Athabasca Oil Sand. Energy & Fuels, v. 13, p. 278-286, 1999.

MURGICH, J; “Intermolecular Forces in Aggregates of Asphaltenes and Resins”. Petroleum Science and Technology, v.20, 1029 -1043. 2002.

MURGICH, J.; RODRIGUES, J.; ARAY, M., Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins. Energy & Fuels, v. 10, No. 1, p 68-76, 1996.

MULLINS, O. C.; GROENZIN, H.; BUCH, L.; GONZALEZ, E. B.; ANDERSEN, S. I.; GALEANA, molecular size of asphaltene fractions obtained from residuum hydro treatment Fuel, 82, 1075 – 1084, 2003.

MCCAIN Jr., W. D; the Properties of Petroleum Fluids, 2^a ed., Penn Well Books, Tulsa, 1990.

NAZAR, A. R.; RAHIMI, H.; (2008). “Dynamic Determination of Asphaltene Aggregate Size Distribution in Shear Induced Organic Solvents”. Energy & Fuels. Nichols, G. Sedimentology and Stratigraphy. Wiley-Blackwell, 2 ed., 419 p. 2009.

NAES, TORMOD, ISAKSSON, TOMAS, FEARN, TOM and DAVIES, TONY; A User Friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification, NIR Publications; 2002.

NICHOLS, G. Sedimentology and Stratigraphy. Wiley-Blackwell, 2 ed., 419 p. 2009.

ÖSTLUND, J., WATTANA, P., NYDÉN, M., FOGLER, H. Characterization of fractionated asphaltenes by UV–VIS and NMR self-diffusion spectroscopy. Journal of Colloid and Interface Science. v. 271, N° 2, p 372-380, 2004.

OSTLUND, J; OFROTH, HOLMBERG, K. NYDENM; Flocculation behavior of asphaltenes in solvent/no solvent systems. J. Colloid and Interface Sci, 253, 150. 2002.

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

PRIYANTO, S; MANSOORI, G; ALI; SUWONO, A; Measurement of property relationships of nano – structure micelles and coacervates of asphaltene in a pure solvent. Chemical Engineering science, v. 56, p. 6933 – 6939, 2001.

RAY, R.; WITHERSPOON, P.; GRIM, R; A Study of the Colloidal Characteristics of Petroleum using the Ultracentrifuge. J. Phys. Chem, v. 61, n. 10, p. 1296 – 1302, 1957.

RAMOS, A. C. S. Asfaltenos em petróleos brasileiros: agregação em solventes aromáticos, desenvolvimento de aditivos e estabilização de emulsões. Tese (Doutorado) – Instituto de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas (UNICAMP). 2001.

RAVEY, J. C., DUCOURET, G., ESPINAT, D. Asphaltene macrostructure by small angle neutron scattering, Fuel, v. 67, p. 1560-1567, 1989.

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

ROGEL, E., OVALLES, C., MOIR, M. Asphaltene Stability in Crude Oils and Petroleum Materials by Solubility Profile Analysis, Energy Fuels, v. 24, n. 8, p. 4369–4374, 2010.

RITTER, U., and GROVER, A; Adsorption of petroleum compounds in vitrinite; implications for petroleum expulsion from coal: International Journal of Coal Geology, v. 62/3, p. 183-191. 2005.

SAMPAIO, A. J; DE ALMEIDA, S. L. M. Rochas e Minerais industriais, 2ª Edição, CETEM, Rio de Janeiro, pág. 364, 369, 374 - 390. 2008.

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

SANTOS, A. F; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Determinação em linha de tamanho de partículas na polimerização em suspensão. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 9, 4, p.39 - 45 1999.

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

SATYA, S; ROEHNER, R. M; DEO, M; HANSON F. V; Estimation of Properties of Crude Oil Residual Fractions Using Chemo metrics, Energy & Fuels, 21, 998 – 105. 2007.

SCHABRON, J. F., PAULI, A. T., ROVANI Jr., J. F., Non-Pyrolytic Heat Induced Deposition from Heavy Oils, 80, 919-928, 2001b.

SCOTTER, C. N. G. Near-Infrared, Infrared Spectroscopy. pp. 415 - 426. Elsevier. 2005

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

SCAFI, S. H. F; Espectroscopia no Infravermelho Próximo para Identificação de Medicamentos Falsificados. Dissertação. Universidade Estadual de campinas – INICAMP, Campinas, São Paulo, 2000.

SCHERMER, W. E. M.; MELEIN, P. M. J; VAN DEN BERG, F. G. A. Simple techniques for evaluation of crude oil compatibility. Petroleum Science and Technology, v. 22, n. 7-8, p. 1045-1054, 2004.

SHEDID, A. S. An ultrasonic irradiation technique for treatment of asphaltene deposition. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 42, p. 57- 70, 2004.

SIESLER, H.W. Near-Infrared Spectroscopy of Polymers, Macromol. Chem., Macromol. Symp. 52, p. 113 - 129, 1991.

SJOBLOM, J.; ASKE, N.; AUFLEM, I. H.; BRANDAL; HAVRE, T.E.; SAETHER; WESTVIK, A.; JOHNSEN, E. E.; KALLEVIK, H.; “Our Current Understanding of Water-in-Crude Oil Emulsions. Recent Characterization Techniques and High

Pressure Performance”. *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 100-102, 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. p. 363-382. 2002.

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

SPEIGHT, J. G.; Long, R. B.; Trowbridge, T. O. “Factors Influencing the Separation of Asphaltenes from Heavy Oil Petroleum Feedstock’s”. *Fuels*, v. 63, 616-621. 1984.

SPEIGHT, J.; *Petroleum Chemistry and Refining*. Washington: Taylor & Francis, p 27-30, 1998.

SPEIGHT, J. The Chemical and Physical Structure Of Petroleum: Effects on Recovery Operations. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, v 22, p 3-15, 1999.

SPEIGHT, J.G. *the Chemistry and Technology of Petroleum*, 4th ed., CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, Florida. 2006.

SPEIGHT, J. G; *Molecular models for Petroleum Asphaltene and Implications for Processing*. Kentucky University e U. S. DOE EAST, Oil Shale Symposium Proceedings, 177. 1992.

SPIECKER, P. Matthew; GAWRYS, Keith L.; KILPATRICK, Peter K. Aggregation and solubility behavior of Asphaltenes and their subfractions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 267, p. 178-193, 2003.

STORM, D. A; BARRESI, R. J; SHEU, E. Y; Rheological study of Ratawi Vacuum residue in the 298–673 K temperature range. *Energy Fuel* 1995; 9:168–76. 1995.

STRAUSZ, O. MURGICH J. ABANERO, J. Molecular Recognition in Aggregates Formed by Asphaltene and Resin Molecules from Athabasca Oil Sand. *Energy & Fuels*, v 13, N° 2, p 278-286, 1999.

SZKLO, A. S.; (2005). “Fundamentos do Refino do Petróleo”. Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRAS v. 22, p. 53-66, 1999. v. 9, p. 225-230, 1995.

SILVA, S. M. C. Estudo experimental do tamanho de asfaltenos dispersos em meios solventes e petróleos. Tese de Doutorado, Escola de Química Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.

SOUSA, M. A; OLIVEIRA, G. E; LUCAS E. F; GONZÁLEZ, G; The onset of precipitation of asphaltenes insolvents of different solubility parameters. *Colloid Polym Sci*, v. 128, p. 283-287, 2004.

THOMAS, J. E. (Colaborador) Processamento Primário de Fluidos. Fundamentos de Engenharia de Petróleo, 1ª Ed. Rio de Janeiro, RJ. Editora Interciência, 2001.

VAFAIE-SEFTI, M.; MOUSAVI-DEHGHANI, S. A. Application of association theory to the prediction of asphaltene deposition: deposition due to natural depletion and miscible gas injection processes in petroleum reservoirs. *Fluid Phase Equilibria*, v. 247, p. 182-189, 2006.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; Souza Santos, P.; Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays. *Quim. Nova*, v. 24, nº.3, p 345 - 353. 2001.

VAN HAMME, J. D; SINGH, A. & WARD, O. P; Recent advances in petroleum microbiology. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 67 (4): 503-549, 2003.

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

VELDE, B.; *Introduction to Clay Minerals*, Chapman & Hall: New York, 1992;

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

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

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

WIEHE, I. A. The Pendant-Core Building Block Model of Petroleum Residua. *Energy & Fuels*, v 8, No. 3, p 536-544, 1994.

WIEHE, Irwin A.; LIANG, K. S. Asphaltene, resins, and other petroleum macromolecules. *Fluid Phase Equilibria*, v. 117, p. 201-210, 1996.

WIEHE, I. A. *Process Chemistry of Petroleum Macromolecules*; CRC Press: Boca Raton, FL, 2008.

WIEHE, I. A. "A Solvent-Resid Phase Diagram for Tracking Resid Conversion". *Ind. Eng. Chem. Res.* 31, 530 - 536. 1992.

WONG, Gary K.; YEN, the Fu. An electron spin resonance probe method for the understanding of petroleum asphaltene macrostructure. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, v.28, p.55-64, 2000.

WATSON, C. A., Near-infrared reflectance spectrophotometric analysis of agricultural products, *Anal. Chem.*, 49, 835A-840A, 1977.

YARRANTON, H. W.; ALBOUDWAREJ, H.; JAKHER, R. Investigation of Asphaltene Association with Vapor Pressure Osmometry and Interfacial Tension Measurements. *Ind. Eng. Chem. Res*, v 39, N°8, p 2916-2924, 2000.

YARIV, S.; Cross, H., eds.; *Organo-Clay Complexes and Interactions*, Marcel-Dekker: New York, 2002;

YARRANTON, H. W; HUSSEIN, H; MASLYAH, J. H; Water in Hydrocarbon Stabilized by Asphaltene at low Concentrations. *Journal of colloid and Interface science*, 228, 52 – 63, (2000b).

YEN, T. F; Mullins O. C. Sheu, E. Y; *Structures and Dynamics of Asphaltenes*, (Editors) Plenum Press. New York. p. 6, 1998.

ZHAO, S.Q., KOTLYAR, L.S., SPARKS, B.D., WOODS, J.R., GAO, J., CHUNG, K.H. Solid contents, properties and molecular structures of asphaltenes from different oilsands, *Fuel*, v. 80, p. 1907–1914, 2001.

ZEWEN, L; ANSONG, G; Asphaltenes in oil reservoir recovery. *Chinese Sci. Bull.* 45, pp. 682–687, 2000

ZILIO, Evaldo López; SANTOS, Maria de Fátima Pereira; CAMACHO, Cristina Fourquet Bandeira. Estudo do modelo de compatibilidade em petróleos brasileiros. *Bol. Téc. Petrobras*, v.46, n.3 - 4, p.247- 255, jul./dez. 2003.

ZÍLIO, E. L. & PINTO, U. B. Identificação e distribuição dos principais grupos de compostos presentes nos petróleos brasileiros. *Boletim Técnico PETROBRAS*, Rio de Janeiro, 45 (1): 21-25, jan./mar. 2002.

ANEXOS

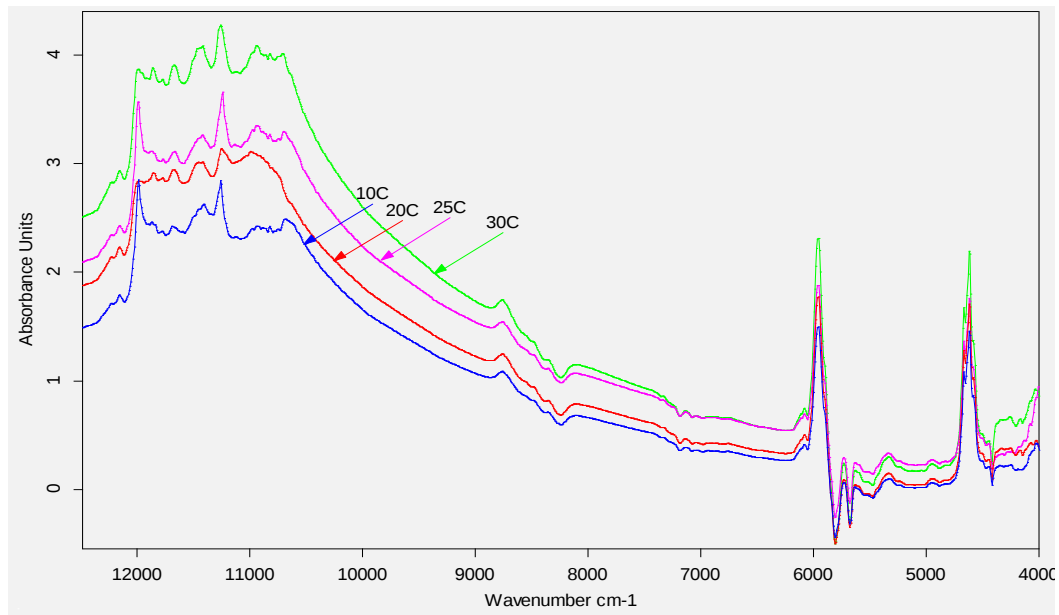
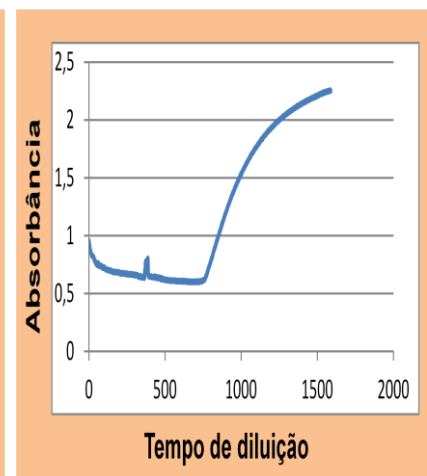
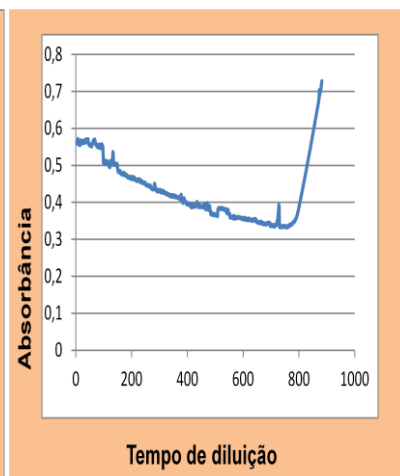
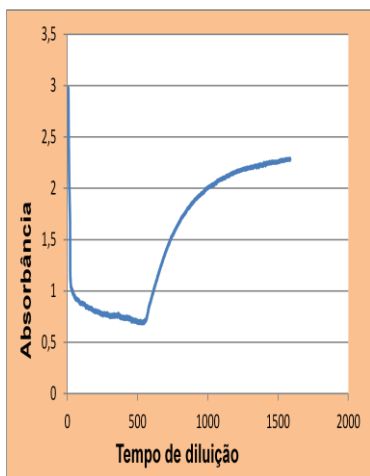
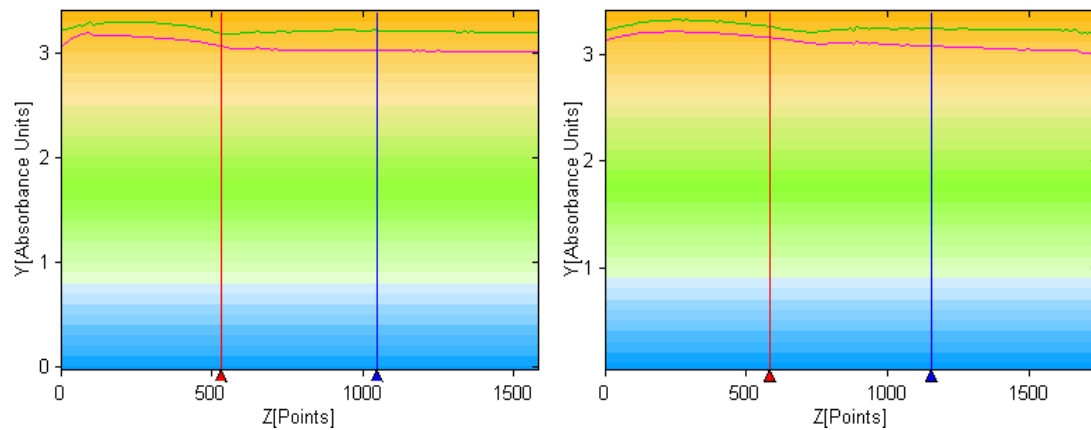


Gráfico 08 - Comportamento dos espectros NIR (absorbância x comprimento de onda) para diferentes temperaturas (10°C a 30°C).



Gráficos 09, 10 e 11 - diminuições da absorbância em função do tempo de diluição a 25°C para o calcário, arenito e argila, mostrando o tempo de mínimo de absorbância usado para cálculo do IP.



Gráficos 12 e 13 - comportamento da absorbância em função do tempo de diluição a 25°C (calcário 0,50g e 1,0g respectivamente).

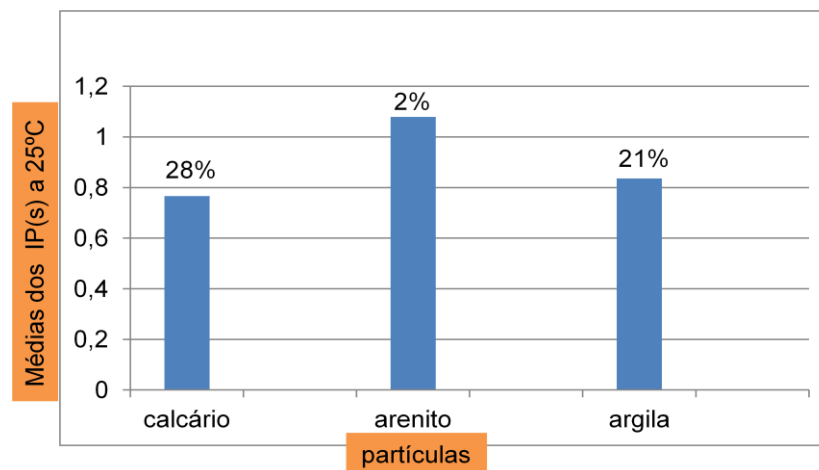


Gráfico 14 – Médias dos IP(s) a 25°C em relação às diferentes partículas. A porcentagem acima indica a diminuição (para calcário e argila) e aumento (para arenito) do início de precipitação em relação ao IP sem partículas.

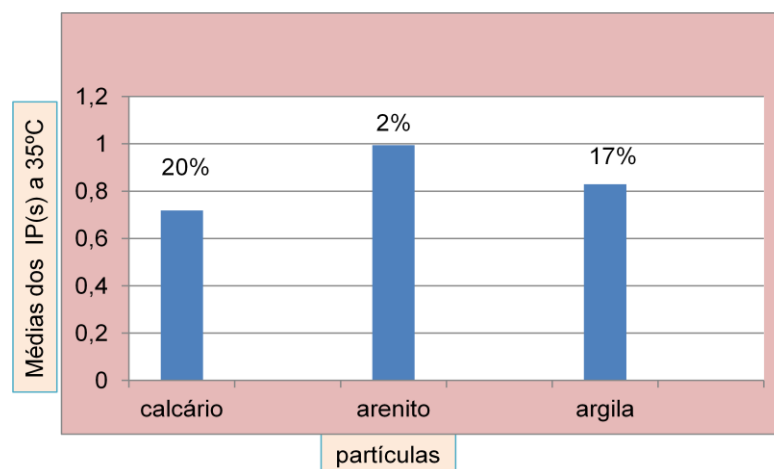


Gráfico 15 – Médias dos IP(s) a 30°C em relação às diferentes partículas. A porcentagem acima indica a diminuição (para calcário, arenito e argila) do início de precipitação em relação ao IP sem partículas.

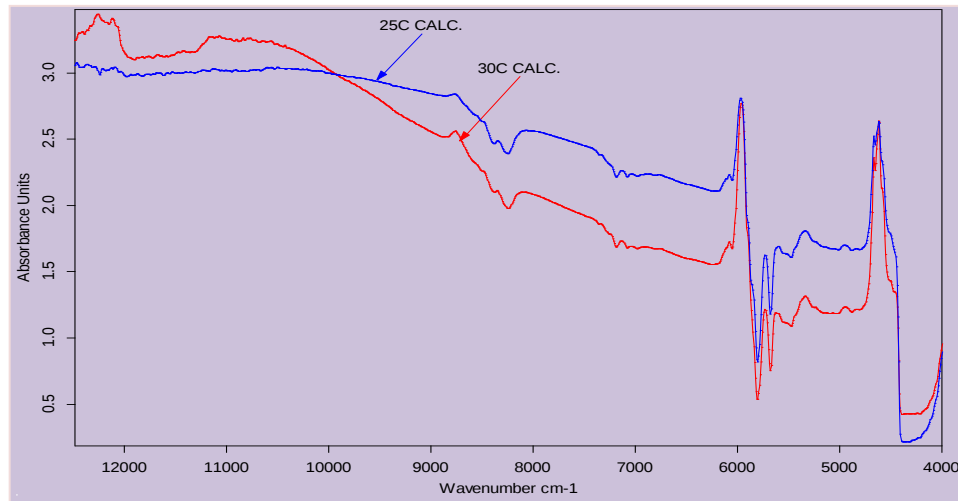
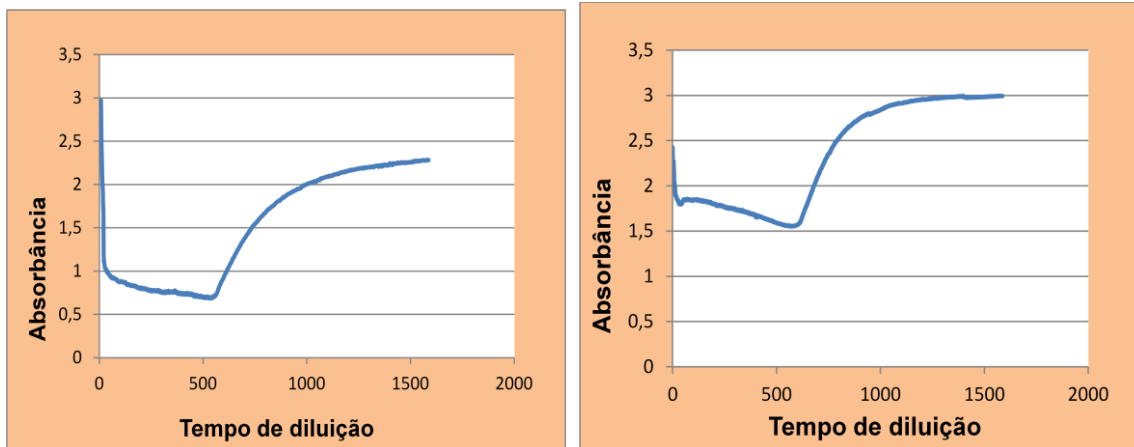


Gráfico 16 - Comportamento dos espectros NIR (absorbância x comprimento de onda) para as temperaturas (25°C, 30°C) com uso de partículas de calcário.



Gráficos 17, 18 - comportamento dos mínimos de absorbância em função do tempo de diluição para partículas de calcário a 25°C, 30°C respectivamente.

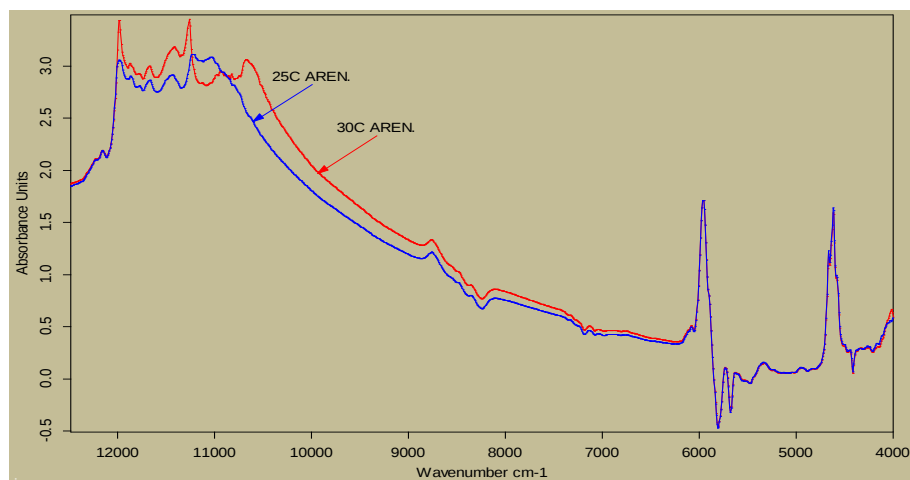
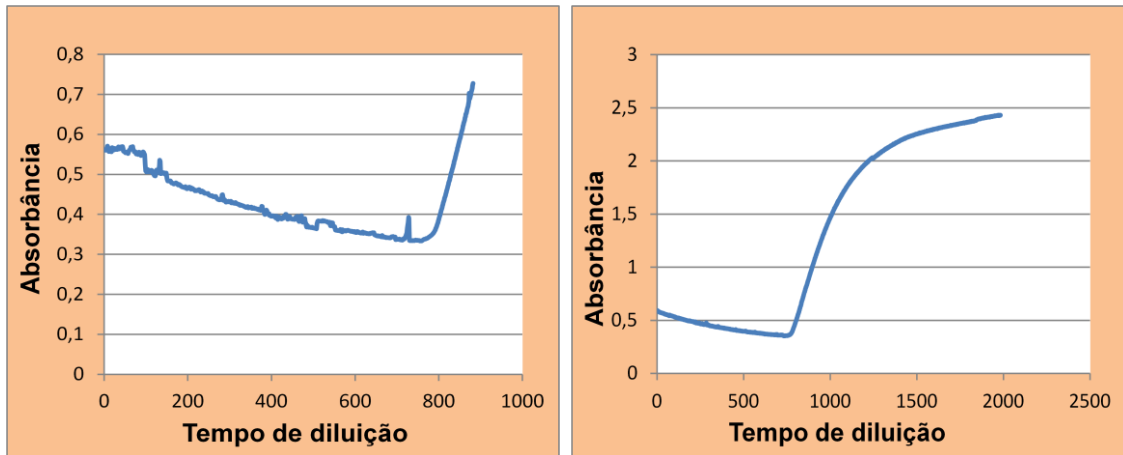


Gráfico 21 - Comportamento dos espectros NIR (absorbância x comprimento de onda) para diferentes temperaturas (25°C, 30 °C) com uso de partículas de arenito.



Gráficos 21, 22 – comportamento dos mínimos de absorvância em função do tempo de diluição para partículas de arenito a 25°C, 30°C respectivamente.

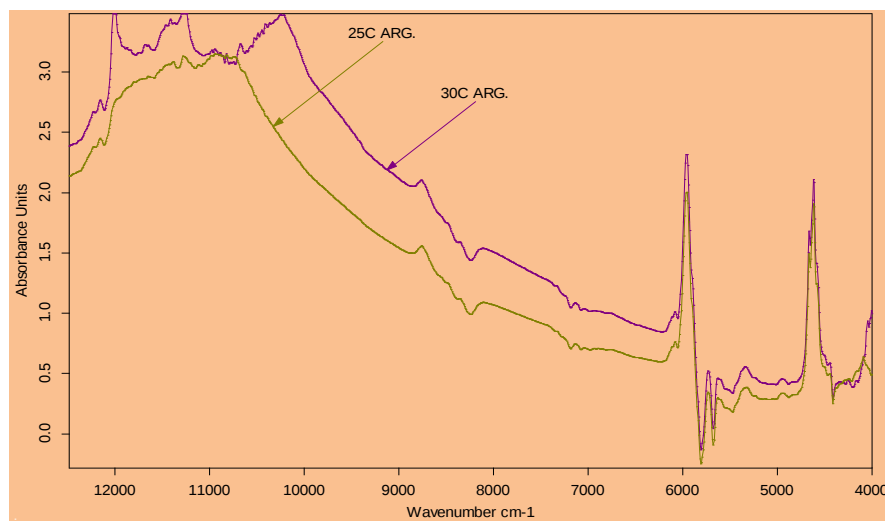
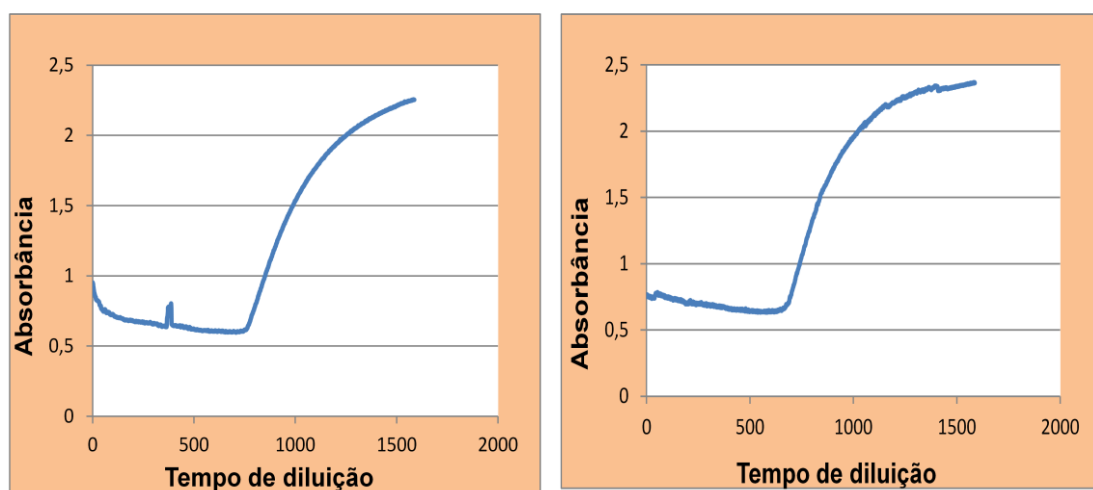


Gráfico 25 - Comportamento dos espectros NIR (absorvância x comprimento de onda) para as temperaturas (25°C, 30 °C) com uso de partículas de argila.



Gráficos 26, 27– comportamento dos mínimos de absorvância em função do tempo de diluição para partículas de argila a 25°C, 30°C respectivamente.

Análise do tempo de repouso da solução (perdas).

Solução A.

Massa do frasco = 102,9480g

Massa do conjunto: solução de asfalto + (frasco) = 112,9480g

Massa do conjunto (após 1 mês de repouso) = 111,8400g

Massa do conjunto (após 3 meses) = 110,4100g

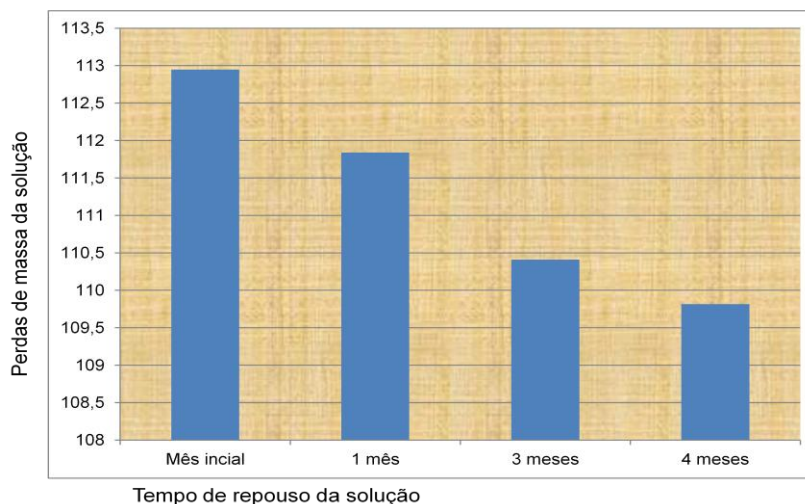
Massa do conjunto (após 4 meses) = 109,8163g

Início de precipitação (IP) = 1,1042 ml/g.

Tabela 9 – Perdas de massa da solução asfáltica em função do tempo de repouso da solução “A”.

Tempo de repouso	Massa da solução (g)
Repouso inicial	112,9480g
1 mês	111,8400g
3 meses	110,4100g
4 meses	109,8163g

Gráfico 3 - representação das perdas de massa sofridas pela solução em função do tempo de repouso.



Solução B:

Massa do frasco = 57,0767g

Massa do conjunto: solução de asfalteno + (frasco) = 67,0767g

Massa do conjunto (após 5 meses de repouso) = 63,4525g

Massa do conjunto (após 6 meses) = 62,7815g

Massa do conjunto (após 8 meses) = 61,3625g

Massa do conjunto (após 9 meses) = 60,7302g

Gráfico 4 - representação das perdas de massa sofridas pela solução em função do tempo de repouso.

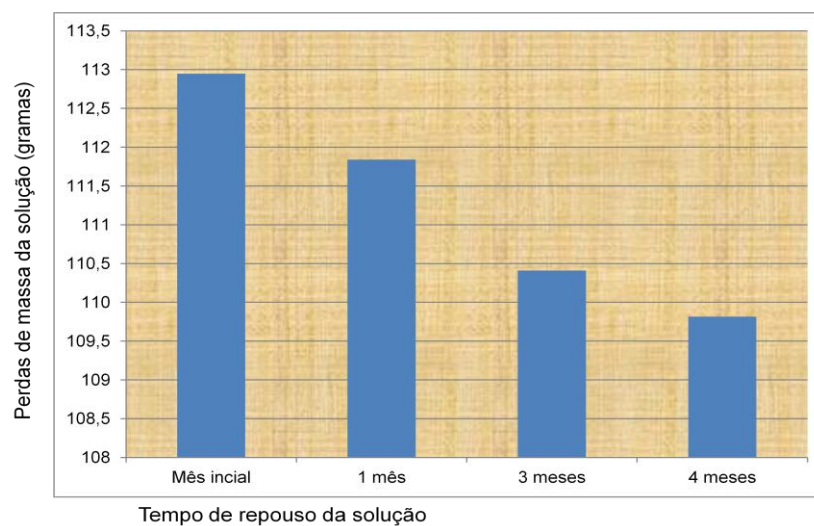
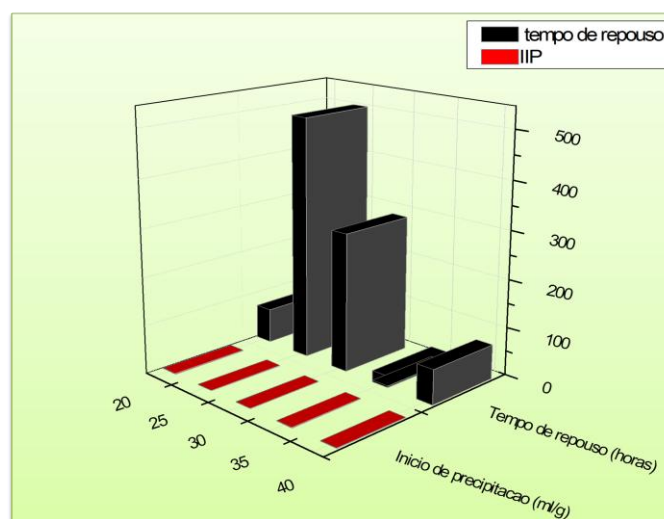


Gráfico 5 – IP em função do tempo de repouso da solução (em horas).



Imagens das partículas utilizadas neste trabalho: calcário, arenito e argila.

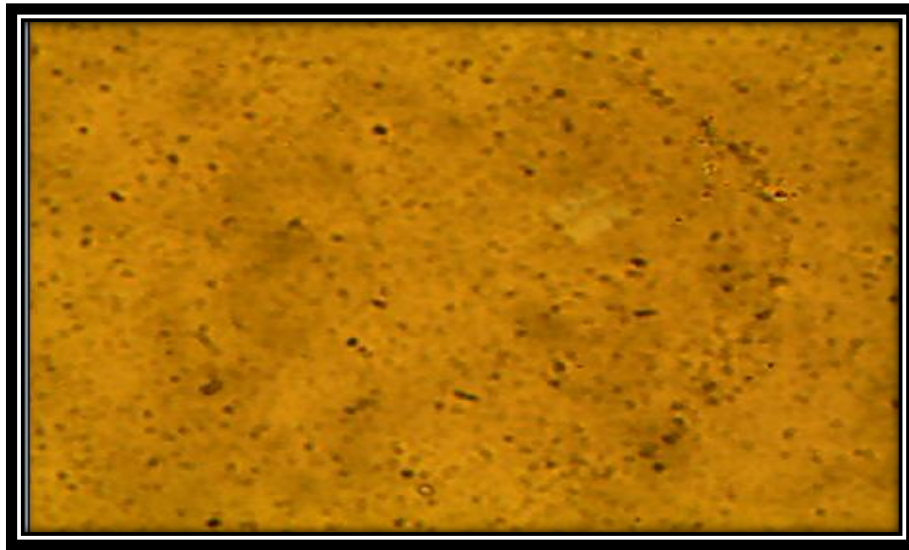


Figura 28 – Imagem ao microscópio óptico de asfaltenos em solução não precipitado.

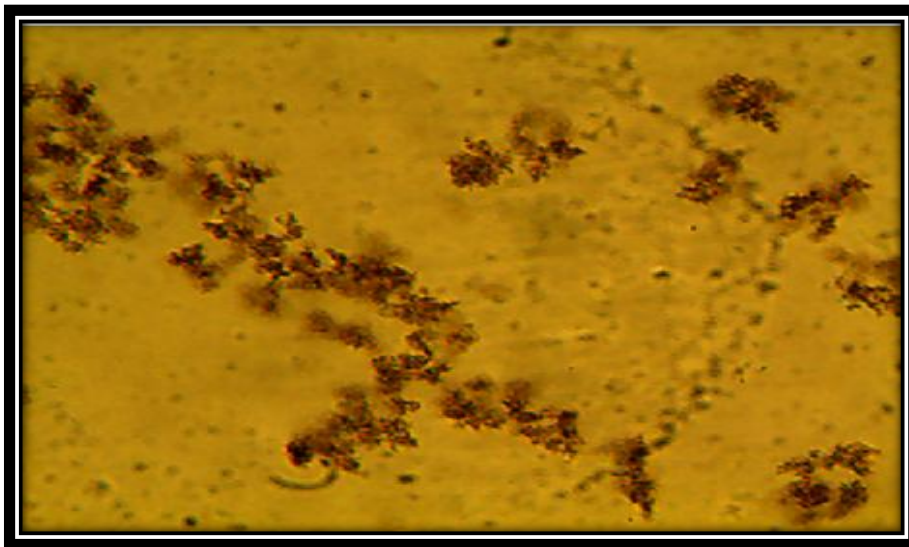


Figura 29 – Imagem ao microscópio óptico de asfaltenos em solução (precipitado).

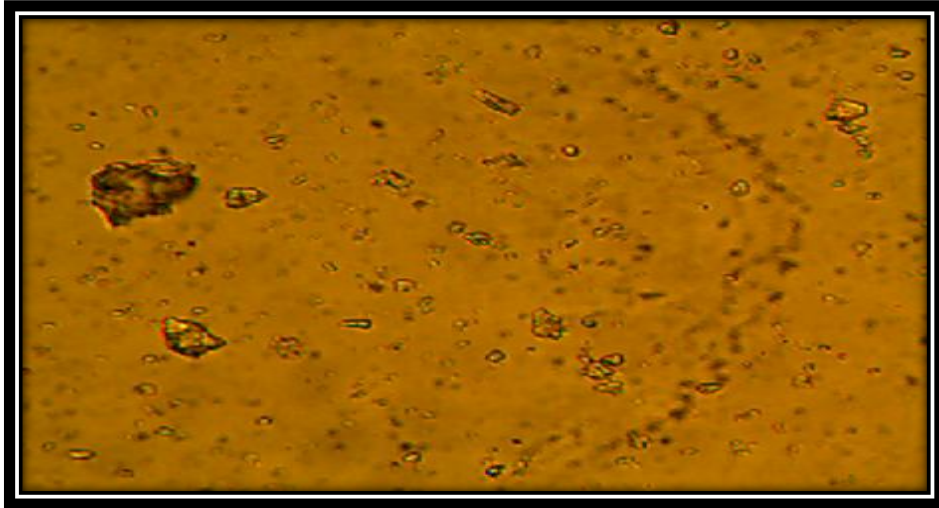


Figura 30 – Imagem ao microscópio óptico de asfaltenos em solução (não precipitado) com partículas de calcário

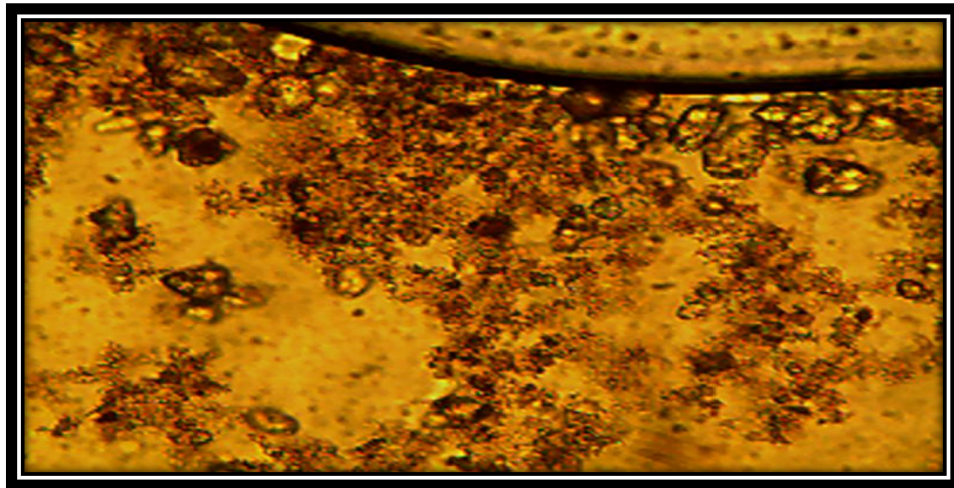


Figura 31 – Imagem ao microscópio óptico de asfaltenos em solução (precipitado) com partículas de calcário.

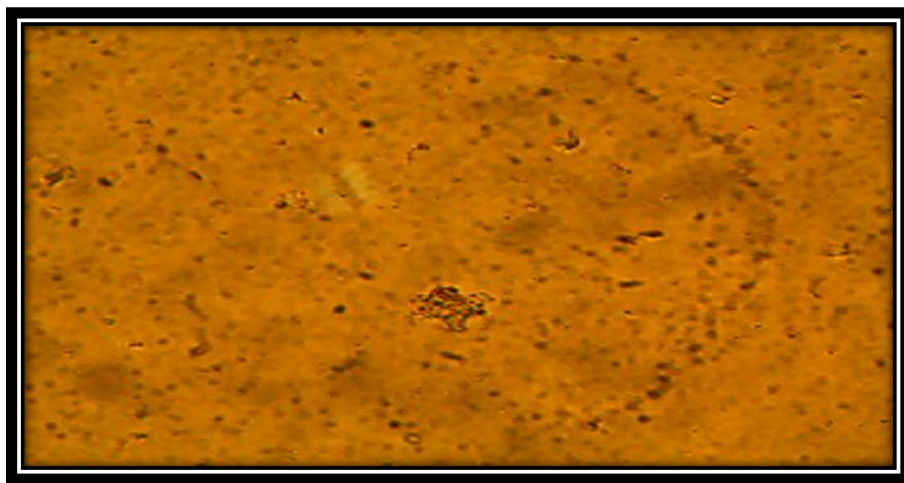


Figura 32 – Imagem ao microscópio óptico de asfaltenos em solução (não precipitado) com arenito

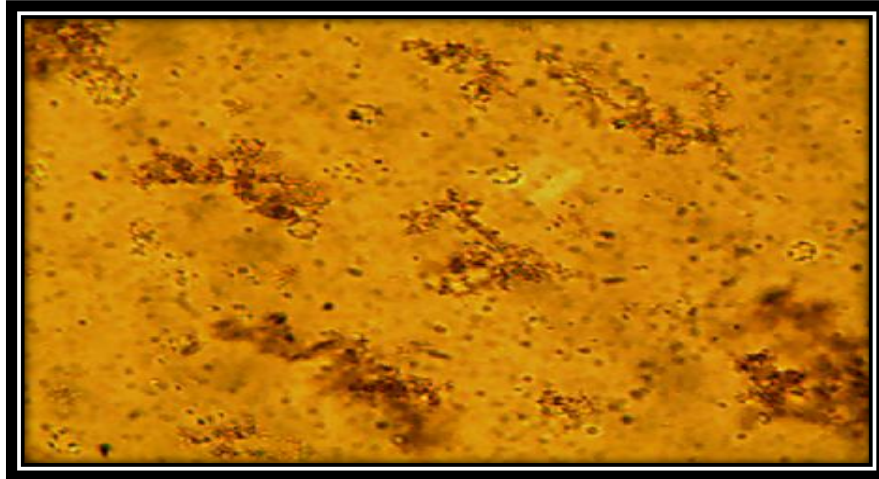


Figura 31 – Imagem ao microscópio óptico de asfaltenos em solução (precipitado) com arenito

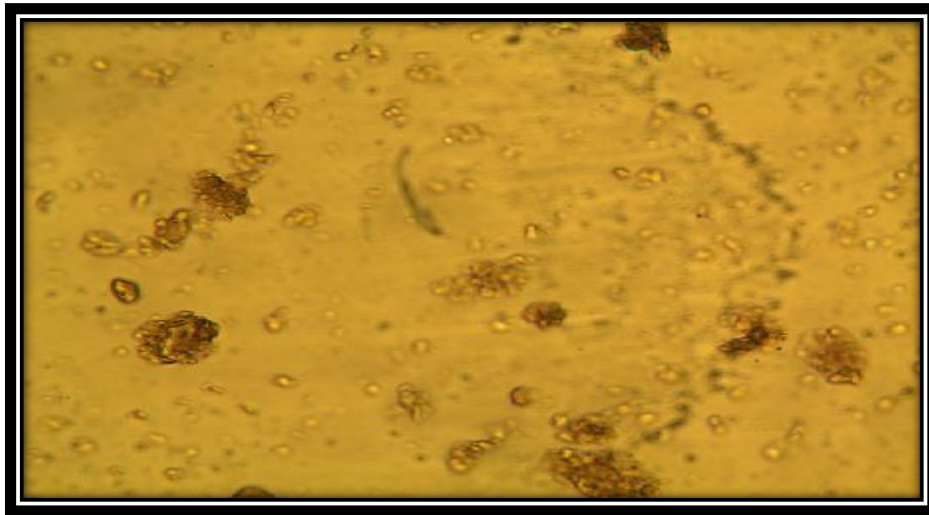


Figura 32 – Imagem ao microscópio óptico de asfaltenos em solução (não precipitado) com argila

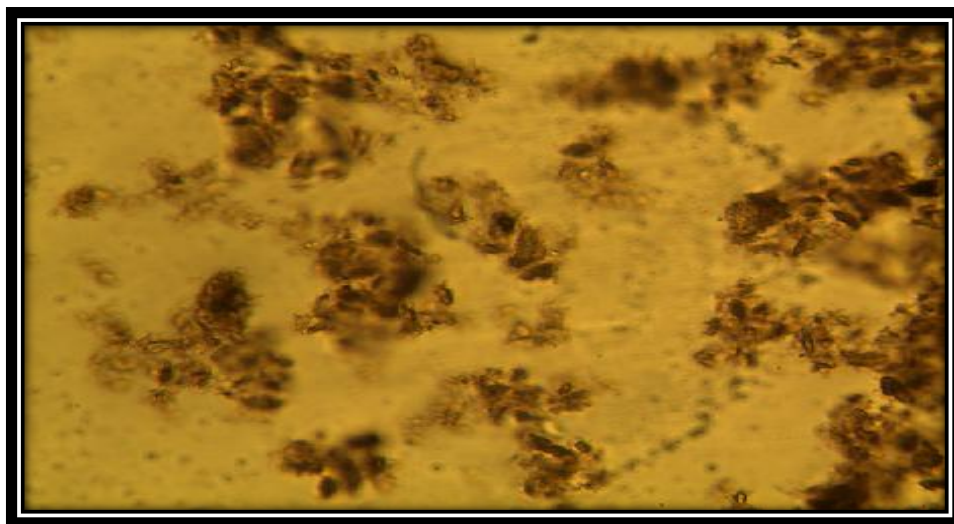
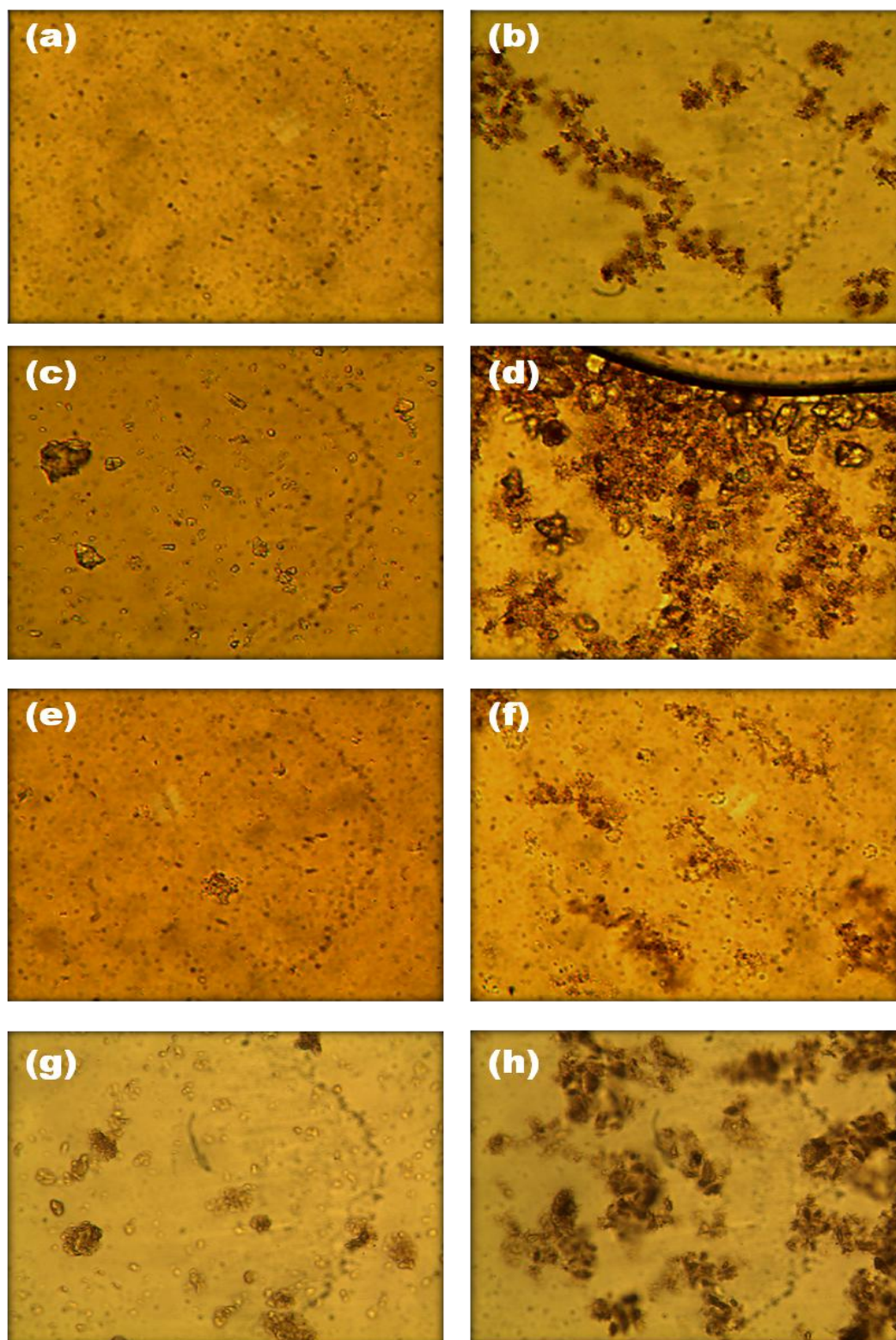


Figura 33 – Imagem ao microscópio óptico de asfaltenos em solução (precipitado) com argila



Figuras 7 – Asfaltenos em solução: **(a)** e **(b)** não precipitado e precipitado (sem partículas); **(c)** e **(d)** - não precipitado e precipitado com partículas de calcário; **(e)** e **(f)** não precipitado e precipitado com partículas de arenito; **(g)** e **(h)** - não precipitado e precipitado com partículas de argila.