



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**PETERSON YAMAGUSHI GOMES DE MEDEIROS**

**ESTUDO DA PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS INDUZIDOS POR N-ALCANOS E  
DIÓXIDO DE CARBONO EM PETRÓLEOS BRASILEIROS POR INTERMÉDIO DE  
TITULAÇÃO EM ALTA PRESSÃO**

**FORTALEZA**

**2022**

PETERSON YAMAGUSHI GOMES DE MEDEIROS

ESTUDO DA PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS INDUZIDOS POR N-ALCANOS E  
DIÓXIDO DE CARBONO EM PETRÓLEOS BRASILEIROS POR INTERMÉDIO DE  
TITULAÇÃO EM ALTA PRESSÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana.

Coorientador: Prof. Dr. Filipe Xavier Feitosa.

FORTALEZA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- M44e Medeiros, Peterson Yamagushi Gomes de.  
Estudo da Precipitação de Asfaltenos Induzidos por n-alcanos e Dióxido de Carbono em Petróleos Brasileiros por Intermédio de Titulação em Alta Pressão / Peterson Yamagushi Gomes de Medeiros. – 2022.  
80 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2022.  
Orientação: Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana.  
Coorientação: Prof. Dr. Filipe Xavier Feitosa.
1. Titulação. 2. Asfaltenos. 3. Precipitação. 4. Estabilidade. I. Título.

CDD 660

---

PETERSON YAMAGUSHI GOMES DE MEDEIROS

ESTUDO DA PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS INDUZIDOS POR N-ALCANOS E  
DIÓXIDO DE CARBONO EM PETRÓLEOS BRASILEIROS POR INTERMÉDIO DE  
TITULAÇÃO EM ALTA PRESSÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 23/06/2022.

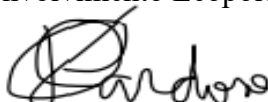
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Dr. Felipe Pereira Fleming  
Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo de Mello (CENPES)



Dr. Felipe Mauro Rena Cardoso  
Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo de Mello (CENPES)

Aos meus pais, Paulo e Solanieide.

Aos meus amigos de jornada.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primordialmente aos meus pais por terem me instruído com educação, olhar crítico, sabedoria e maturidade para encarar as situações de cabeça erguida. Sou eternamente grato a vocês, Paulo e Solanieide. Amo muito o senhor e a senhora de todo meu coração.

Ao Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana, pela excelente orientação, oportunidades, ensinamentos diários e momentos de alegria e descontração. Agradeço imensamente por todos os momentos que pude aprender não somente no âmbito acadêmico, mas no mundo profissional e por tomar a liberdade de me espelhar em você como um exemplo de pessoa a ser seguida. Guardarei para sempre sua figura de professor, mentor acadêmico e profissional. Muito obrigado, professor.

Ao Prof. Dr. Filipe Xavier Feitosa, pelos momentos de excelente orientação no laboratório, por sempre ensinar com paciência e dedicação e tirar todas as dúvidas (que são e foram muitas) que precisávamos enquanto alunos e membros do Grupo de Pesquisa em Termofluidodinâmica Aplicada (GPTA). Também guardarei a imagem de uma ótima pessoa e excelente professor que você é. Obrigado, chefe.

Um agradecimento bastante especial aos meus amigos de jornada neste período acadêmico de pós-graduação e de graduação, em especial ao meu grande amigo Hugo A. D. Medeiros, que sempre se fez presente na minha jornada acadêmica e pessoal desde 2012 quando entramos na faculdade. Muito obrigado, meu parceiro. Nunca irei esquecer dos momentos de alegria e de estudo em todos esses anos. Também gostaria de agradecer aos meus grandes amigos de jornada Maxwell R. L. da Silva, Alanderson A. A. Alves e Lucas H. G. de Medeiros, por serem esses grandes amigos na vida pessoal e parceiros de laboratório. Espero nunca perder esse laço de amizade e companheirismo que desenvolvemos nestes anos. Muito obrigado a todos vocês.

À minha amada Cíntia M. G. de Araújo por todos os momentos de paciência, compreensão, alegrias e companheirismo que foi muito importante para mim, sobretudo nos momentos difíceis. Sou imensamente grato a você por estar comigo me apoiando quando precisei e quando preciso. Por todos os momentos que quando passamos distantes um do outro, assim que era recebido de volta em casa, era sempre com um sorriso no rosto e um brilho no olhar. Muito obrigado mesmo, meu bem.

Ao GPTA, por me receberem tão bem quando comecei a trabalhar no laboratório em 2018. Fica aqui o meu eterno agradecimento. Aos professores já previamente comentados, aos então professores, alunos de iniciação científica e ex-alunos de pós-graduação que tive o prazer

de conhecer durante essa jornada desde que comecei a fazer parte do grupo, que para mim, foi uma segunda família. Muito agradecido a todos vocês que fizeram parte dessa etapa da minha vida.

Aos participantes da banca examinadora Felipe P. Fleming e Felipe M. R. Cardoso, pelo tempo, valiosas colaborações e sugestões.

“Uma das coisas maravilhosas em relação à ciência é que, quando cientistas não sabem alguma coisa, eles podem tentar todos os tipos de teorias e hipóteses, mas ao final têm de admitir sua ignorância.”

Yuval Noah Harari



## RESUMO

O comportamento de três diferentes óleos brasileiros foi investigado por meio de um procedimento de titulação em alta pressão para avaliar a estabilidade dos asfaltenos. Essas amostras de óleo foram denominadas de PET-1 (16,5 °API), PET-2 (26,0 °API) e PET-3 (28,0 °API) fornecidas pela Petróleo Brasileiro S.A. (Petrobras). As amostras foram estudadas em uma célula PVT equipada com um sistema detector de sólido (SDS) com espalhamento de luz na região espectral do infravermelho próximo. As amostras de óleo foram tituladas utilizando diferentes compostos (*n*-alcanos e CO<sub>2</sub>) como diluentes e foi analisada qualitativamente a evidência de precipitação de asfaltenos. A morfologia das partículas precipitadas e o ponto de início de precipitação (*onset*) do asfaleno foram detectados usando um microscópio de alta pressão acoplado à célula PVT. Os testes foram realizados em condições de pressão e temperatura típicas de reservatório de petróleo. Nenhuma evidência de asfaltenos foi encontrada durante as titulações com *n*-heptano, exceto para PET-1, que mostrou a presença de asfaltenos em concentração molar superior a 85% de titulante. Como os sistemas PET-2 + *n*-heptano e PET-3 + *n*-heptano não apresentaram partículas precipitadas na titulação, foram submetidos à etapa de depleção de pressão para verificar o efeito da pressão na precipitação do asfaleno. Durante este teste, o PET-2 não demonstrou traços de floculação, agregação ou precipitação de partículas, mesmo com composição molar de *n*-heptano acima de 85%, indicando maior estabilidade do asfaleno. No entanto, o PET-3 apresentou agregação e precipitação significativa de partículas durante a depleção do fluido nas maiores pressões avaliadas, confirmada pela diminuição do sinal SDS, indicando a presença de asfaltenos. A formação de sólidos não apresentou redissolução durante a repressurização, demonstrando que a precipitação de asfaltenos pode ser um processo irreversível nas condições experimentais testadas. Nos sistemas contendo outros titulantes, foi observado qualitativamente uma possível região de líquido-líquido em uma das pressões estudadas, para o caso do *n*-propano; a não precipitação de asfaltenos durante a titulação e depleção da pressão com o *n*-pentano; assim como uma maior quantidade de precipitado e agregado de asfaltenos quando o CO<sub>2</sub> é titulado com o óleo PET-3 a pressões elevadas, mantendo temperatura constante típica de reservatório.

**Palavras-chave:** Titulação. Asfaltenos. Precipitação. Estabilidade.

## ABSTRACT

The behavior of three different Brazilian crude oils was investigated by intermediate of a high-pressure titration procedure to evaluate asphaltenes stability. These oil samples were named PET-1 (16.5 °API), PET-2 (26.0 °API), and PET-3 (28.0 °API) provided by Petróleo Brasileiro S.A. (Petrobras). The samples were studied in a PVT cell equipped with a solid detector system with light scattering in the near-infrared spectral region. The oil samples were titrated using different compounds (*n*-alkanes and CO<sub>2</sub>) as diluent and it was analyzed qualitatively the evidence of asphaltene precipitation. Morphology of precipitated particles and asphaltene onset point was detected by using a high-pressure microscope coupled with the PVT cell. The tests were performed at pressures and temperature conditions typical of petroleum reservoir. No evidence of asphaltenes was found during *n*-heptane titrations, except for PET-1, which showed the presence of asphaltenes in a molar concentration greater than 85% of titrant. Since the PET-2 + *n*-heptane and PET-3 + *n*-heptane systems did not present precipitated particles in the titration, they were submitted to the pressure depletion stage to verify the effect of pressure on asphaltene precipitation. During this test, PET-2 demonstrated no traces of flocculation, aggregation, or precipitation of particles, even with *n*-heptane molar composition above 85%, indicating highest asphaltene stability. Nevertheless, PET-3 showed significant aggregation and precipitation of particles during fluid depletion in the highest pressures evaluated, confirmed by SDS signal decrease, indicating the presence of asphaltenes. Solids formation presented no-redissolution during repressurization, demonstrating that asphaltene precipitation could be an irreversible process under experimental condition tested. In the systems containing other titrants, a possible liquid-liquid region was qualitatively observed at one of the studied pressures, in the case of *n*-propane; non-precipitation of asphaltenes during titration and pressure depletion with *n*-pentane; as well as greater amount of precipitate and aggregate of asphaltenes when CO<sub>2</sub> is titrated with PET-3 oil at high pressures, maintaining constant typical reservoir temperature.

**Keywords:** Titration. Asphaltenes. Precipitation. Stability.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Arquiteturas moleculares típicas para os asfaltenos.....	19
Figura 2 – asfaltenos definidos em classes de solubilidade.....	20
Figura 3 – Primeiros modelos estruturais propostos para uma molécula de asfalteno.....	22
Figura 4 – Arquitetura hipotética de uma molécula de asfalteno representada pelo modelo arquipélago. A, B e C representam núcleos de HAPs. ....	23
Figura 5 – Modelo Yen-Mullins. ....	24
Figura 6 – Princípio da transmitância de luz. ....	30
Figura 7 – Potência de luz transmitida em função da pressão.....	31
Figura 8 – Efeito do número de carbonos de hidrocarbonetos parafínicos (titulantes) na morfologia e na quantidade de asfalteno precipitado. STO significa “Stock Tank Oil” (tanque de armazenamento de óleo). ....	33
Figura 9 – Efeito da injeção de N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> na deposição de asfalteno a 60 bar e 90 °C: (a) 5% mol de injeção de gás; (b) 15% mol de injeção de gás. ....	34
Figura 10 – Procedimento para determinação da precipitação de asfaltenos pelo método direto. ....	38
Figura 11 - Procedimento esquemático de obtenção do ASCI .....	40
Figura 12 – a) Aparato PVT completo; b) Visão do forno da célula. ....	41
Figura 13 – Diagrama esquemático do procedimento para a titulação .....	42
Figura 14 - Quantidade de asfalteno produzida para as amostras de óleo: a) PET-1, b) PET-2 e c) PET-3 com n-heptano a 25 °C e 0,1 MPa obtido pelo método direto. O erro experimental para o PET-1 é ± 0,2 wt% e ± 0,05 wt% para o PET-2 e PET-3.....	47
Figura 15 – Estabilidade do óleo PET-1: a) titulação a 5000 psi (34,50 MPa) e T = 70 °C; b) área total de partículas por área de imagem do HPM durante o estágio de re-pressurização (de 34,50 MPa até 96,53 MPa). ....	49
Figura 16 - Estabilidade do óleo PET-2: a) titulação a P = 34,50 MPa e b) sinal do nSDS durante a despressurização .....	50
Figura 17 – Titulação do óleo PET-3 em: a) 68,95 MPa; b) 34,50 MPa; c) 20,70 MPa; d) 13,80 MPa; e) 10,34 MPa; f) 2,10 MPa. ....	51
Figura 18 - nSDS no estágio de depleção da pressão do óleo PET-3 nas pressões de titulação: a) 68,95 MPa; b) 34,50 MPa; c) 20,70 MPa; d) 13,80 MPa; e) 10,34 MPa e f) 2,10 MPa. ....	53
Figura 19 – Teste de morfologia no HPM para o óleo PET-3 no estágio de depleção de pressão nas pressões de: a) 68,95 MPa; b) 34,50 MPa; c) 20,70 MPa; d) 13,80 MPa; e) 10,34 MPa e f)	

2,10 MPa.....	55
Figura 20 – Etapa de repressurização para o PET-3 nas pressões de: a) 68,95 MPa; b) 34,50 MPa; c) 20,70 MPa; d) 13,80 MPa; e) 10,34 MPa e f) 2,10 MPa. ....	57
Figura 21 - Predição da composição molar de n-C <sub>7</sub> para precipitação de asfaltenos para o PET-1 em P = 34,50 MPa. ....	59
Figura 22 - Titulação do n-C <sub>3</sub> no óleo PET-3 em: a) 34,50 MPa; b) 68,95 MPa.....	60
Figura 23 - Morfologia no HPM para o sistema PET-3 + n-C <sub>3</sub> .....	61
Figura 24 - Diagrama de fases para uma mistura de betume (Peace River) + propano a T = 76 °C .....	62
Figura 25 - Depleção isotérmica do sistema PET-3 + n-propano a) 34,50 MPa; b) 68,95 MPa. ....	63
Figura 26 - Titulação do n-C <sub>5</sub> no óleo PET-3 em: a) 34,50 MPa; b) 68,95 MPa.....	64
Figura 27 - Morfologia no HPM para o sistema PET-3 + n-C <sub>5</sub> . ....	65
Figura 28 - Depleção isotérmica do sistema PET-3 + n-pentano a) 34,50 MPa; b) 68,95 MPa .....	65
Figura 29 - Titulação do CO <sub>2</sub> no óleo PET-3 em: a) 34,50 MPa; b) 68,95 MPa.....	67
Figura 30 - Morfologia no HPM para o sistema PET-3 + CO <sub>2</sub> .....	68

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Aspectos gerais que envolvem os métodos experimentais para medir <i>onset</i> de precipitação de asfaltenos.....	28
Tabela 2 – Especificações dos reagentes utilizados para titulação.....	36
Tabela 3 – Caracterização das amostras de óleo.....	37
Tabela 4 – Condições operacionais ( $P > P_{atm}$ ) usadas nos testes para os óleos PET-1, PET-2 e PET-3 .....	43
Tabela 5 – Índices de classe de solubilidade (ASCI) para os óleos brasileiros estudados neste trabalho.....	47
Tabela 6 - Método ASIST revisitado para o início da precipitação de asfaltenos dos óleos brutos estudados neste trabalho e os resultados da titulação em alta pressão. ....	59

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

AOP	Início da precipitação dos asfaltenos
EOR	Recuperação avançada de óleo
HPM	Microscópio de alta pressão
LST	Técnica de espalhamento de luz
NIR	Infravermelho próximo
NIST	National Institute of Standards and Technology
PLT	Potência do laser transmitida
SDS	Sistema de detecção de sólidos
PV	Pressão-Volume

## LISTA DE SÍMBOLOS

- % Porcentagem
- ® Marca registrada

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>17</b>
<b>2.1 OBJETIVO GERAL</b> .....	<b>17</b>
<b>2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	<b>17</b>
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>18</b>
<b>3.1 Fluidos de reservatórios de petróleo</b> .....	<b>18</b>
<b>3.2 Asfaltenos</b> .....	<b>18</b>
<b>3.3 Modelos de estruturas moleculares dos asfaltenos</b> .....	<b>21</b>
<b>3.3.1 Modelo ilha</b> .....	<b>21</b>
<b>3.3.2 Modelo arquipélago</b> .....	<b>22</b>
<b>3.3.3 Modelo Yen-Mullins</b> .....	<b>23</b>
<b>3.4 Estabilidade dos asfaltenos</b> .....	<b>24</b>
<b>3.4.1 Testes para determinação de estabilidade de asfaltenos</b> .....	<b>25</b>
<b>3.4.2 Testes experimentais para determinação da precipitação de asfaltenos</b> .....	<b>27</b>
3.4.2.1 Técnica de espalhamento de luz .....	<b>30</b>
<b>3.4.3 Titulação</b> .....	<b>32</b>
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>36</b>
<b>4.1 Materiais</b> .....	<b>36</b>
<b>4.2 Caracterização das amostras de óleo</b> .....	<b>36</b>
<b>4.3 Determinação direta da curva de precipitação de asfalteno em condições atmosféricas (P = 0,1 MPa e T = 25 °C)</b> .....	<b>37</b>
<b>4.4 Determinação do Asphaltene Solubility Class Index (ASCI)</b> .....	<b>38</b>
<b>4.5 Aparato PVT</b> .....	<b>40</b>
<b>4.6 Preparo da amostra e teste de titulação na célula PVT</b> .....	<b>41</b>
<b>4.7 Análise de depleção isotérmica com HPM</b> .....	<b>43</b>
<b>4.8 Método ASSIST</b> .....	<b>44</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>46</b>
<b>5.1 Resultados para n-heptano em condição de pressão atmosférica (0,1 MPa)</b> .....	<b>46</b>
<b>5.2 Resultados para n-heptano em condições de alta pressão</b> .....	<b>49</b>
<b>5.3 Resultados para n-propano, n-pentano e CO<sub>2</sub> em alta pressão</b> .....	<b>60</b>
<b>6 CONCLUSÕES</b> .....	<b>69</b>
<b>7 REFERÊNCIAS</b> .....	<b>71</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A indústria do petróleo enfrenta muitos obstáculos durante as etapas de produção e comercialização, relacionados a problemas de garantia de escoamento. Variações na temperatura, pressão e composição podem levar a diferentes transições de fase dependendo da natureza do petróleo bruto, fração de compostos pesados (MULLINS et al., 2007) e composição da fase gasosa (YANES et al., 2019).

Os desafios na garantia de escoamento estão principalmente focados na prevenção e no controle de depósitos sólidos que podem bloquear o fluxo da produção de petróleo. Neste caso, os sólidos de maior interesse são geralmente hidratos, parafinas e asfaltenos (AHMED, 2007). Esses sólidos, principalmente os asfaltenos, contribuem para o aumento da viscosidade do petróleo bruto e podem entupir as linhas de produção, transporte e processamento do petróleo (ALIMOHAMMADI; ZENDEHBOUDI; JAMES, 2019).

Do ponto de vista estrutural, os asfaltenos são definidos como macromoléculas poli aromáticas com cadeias variáveis, como substituintes insolúveis em hidrocarbonetos parafínicos (*n*-pentano e *n*-heptano, por exemplo) e solúveis em aromáticos (tolueno e benzeno, por exemplo) (PEDERSEN; CHRISTENSEN; SHAIKH, 2015; SPEIGHT, 2004a). Também possuem cadeias alifáticas ligadas a heteroátomos como enxofre, nitrogênio, oxigênio e alguns metais.

Mesmo em baixas concentrações, os asfaltenos podem sofrer um processo de agregação, tendendo a se auto associar (WU; PRAUSNITZ, 1998) e precipitar, causando problemas em diversas etapas da indústria do petróleo. A precipitação e deposição dessa fração pesada também pode alterar a molhabilidade da rocha-reservatório e conseqüentemente resultando em baixa eficiência de recuperação de óleo (PAL, 2015). Além disso, os depósitos de asfaltenos formam um material rígido e viscoso difícil de remover das tubulações, conexões e válvulas de um poço produtor. Embora a deposição e a precipitação de asfaltenos possam ser entendidos como mecanismos semelhantes, esses fenômenos possuem características diferentes. A primeira é caracterizada como a separação das moléculas de asfalteno da fase óleo para formar uma nova fase. Enquanto que a segunda é entendida como uma fixação de partículas de asfalteno precipitados em uma superfície (DORYANI; MALAYERI; RIAZI, 2018).

A precipitação dos asfaltenos está intimamente ligada à estabilidade do petróleo bruto e existem na literatura, nos últimos anos, dois conceitos diferentes sobre a estabilidade do

asfalteno em óleos brutos que fornecem a descrição básica para a modelagem da estabilidade dessa fração: modelo coloidal e molecular (FORTE; TAYLOR, 2015). O primeiro considera que o comportamento de fase é controlado por sua natureza coloidal, na qual os asfaltenos são dispersos no óleo como agregados estabilizados por resinas de estruturas semelhantes, tendo afinidade um pouco maior com o óleo. Assim, a precipitação de asfaltenos seria resultado da perda nos efeitos estabilizadores das moléculas de resina (modelo de micela de asfalteno estabilizado por resina). Adicionalmente, neste modelo há formação de agregados micelares, além da atenção dada à associação asfalteno-asfalteno e asfalteno-resina a partir do empilhamento  $\pi$ - $\pi$  de unidades aromáticas. Já no conceito molecular, assume-se que a precipitação de asfaltenos é o resultado de um processo de separação de fases, que fornece o quadro geral baseado na solubilidade dos asfaltenos no óleo ao invés de estabilizados por resina. O foco deste modelo está em espelhar características moleculares importantes de um conjunto representativo de componentes contidos na mistura de óleo.

A estabilidade dos asfaltenos nos óleos pode ser estudada usando diferentes técnicas experimentais (PASSADE-BOUPAT et al., 2018; SOLEYMANZADEH et al., 2019). A capacidade de prever a estabilidade dos asfaltenos, ou seja, a propensão do óleo a precipitar asfaltenos, é importante, uma vez que dados confiáveis sobre a estabilidade dos asfaltenos serão capazes de avaliar muitas ameaças de problema de deposição (ASOMANING, 2003) e prevenir possíveis impactos de deposição/precipitação. Essa propensão do óleo a precipitar fração asfáltica ainda não é totalmente compreendida, principalmente nas condições típicas de reservatório, apesar de várias décadas de pesquisa. O conhecimento da estabilidade dos asfaltenos é muito importante para a indústria do petróleo, pois interfere diretamente nas medidas de prevenção/mitigação de sólidos depositados nas instalações de produção e em outras etapas produtivas (AHMED, 2007).

Diante disso, o objetivo principal deste trabalho foi avaliar o comportamento de alguns óleos brasileiros por intermédio de um procedimento de titulação em alta pressão, utilizando diferentes titulantes (*n*-alcanos e CO<sub>2</sub>), a fim de estudar a estabilidade dos asfaltenos sob diferentes condições de pressão à temperatura constante. Adicionalmente, foi avaliada a relação entre precipitação de asfaltenos em pressão ambiente e pressões acima da pressão ambiente (altas pressões). A presença de partículas de asfalteno em solução foi avaliada por um sistema de detecção de sólidos (SDS) em pressões no domínio de  $P = (2,10 \text{ a } 68,95) \text{ MPa}$ , isotermicamente a  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Além disso, a morfologia dos precipitados e o ponto de início de

precipitação foram acessados usando um microscópio de alta pressão (HPM) acoplado à uma célula PVT.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a precipitação de asfaltenos de três amostras de óleos brasileiros através da indução por precipitantes utilizando a titulação em alta pressão.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a precipitação de asfaltenos utilizando diferentes titulantes, mas com foco principal no *n*-heptano por ser o solvente mais utilizado na titulação
- Estudar os possíveis mecanismos de precipitação de asfaltenos
- Estudar a estabilidade dos asfaltenos em diferentes condições de pressão a uma determinada temperatura constante
- Estabelecer relações entre pressão ambiente e altas pressões na precipitação de asfaltenos

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

Nesta seção, serão abordados os aspectos teóricos encontrados na literatura que servirão como base para o entendimento das discussões pertinentes à esta dissertação.

#### 3.1 Fluidos de reservatórios de petróleo

Os fluidos de reservatórios de petróleo são misturas multicomponentes complexas de vários ou até milhares de componentes distintos (FORTE; TAYLOR, 2015), porém, a classe predominante dos componentes que compõem os fluidos de reservatórios são os hidrocarbonetos (PEDERSEN; CHRISTENSEN; SHAIKH, 2015). Além da vasta gama de hidrocarbonetos presentes (de cadeia aberta, de cadeia fechada, aromáticos, dentre outros), os fluidos petrolíferos podem conter componentes inorgânicos como água ( $H_2O$ ), sulfato de hidrogênio (ácido sulfídrico,  $H_2S$ ) e dióxido de carbono ( $CO_2$ ). De forma geral, componentes como o nitrogênio, enxofre e oxigênio contidos no óleo, são considerados impurezas.

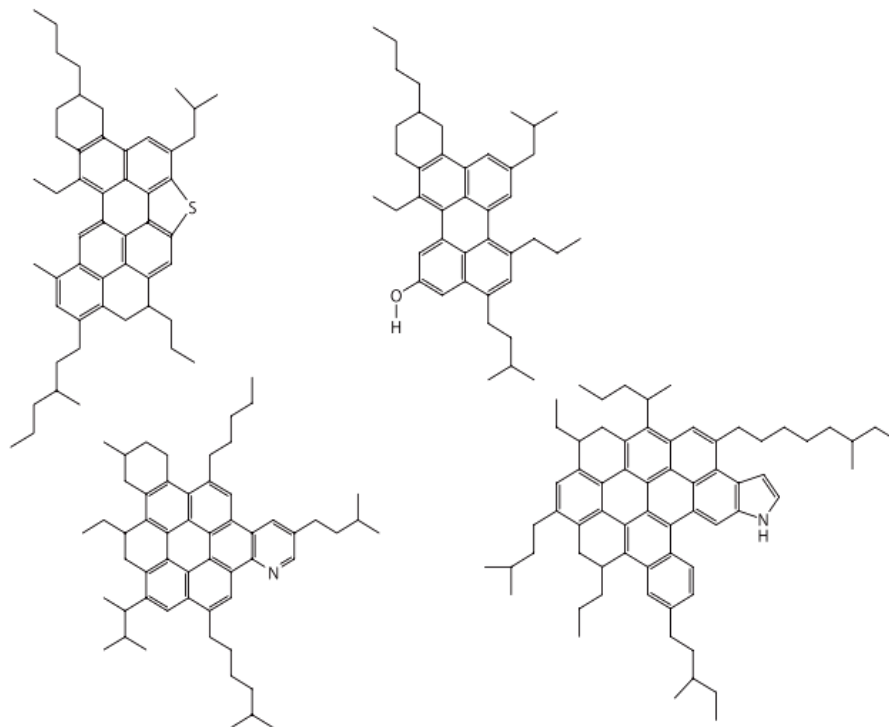
O petróleo é um líquido escuro em sua forma majoritária, mas pode existir também em outras fases, como em fase gasosa e sólida (TEWARI; DANDEKAR; ORTIZ, 2019). A forma líquida do petróleo é chamada de óleo cru; a forma gasosa é chamada de gás natural e a forma sólida é chamada de asfalto. Além dessas fases, existe uma fase semissólida que é chamada de betume. A determinação das possíveis fases contidas nessa mistura multicomponente é interdependente de três principais condições termodinâmicas, são elas: pressão, temperatura e composição. Com isso, dependendo das condições termodinâmicas e operacionais, os componentes dessa mistura podem se encontrar distribuídos em fases sólida, líquida e/ou gasosa.

#### 3.2 Asfaltenos

Os asfaltenos são os principais constituintes da fração polar e pesada do petróleo. Além disso, são os constituintes que apresentam a maior massa molar dentre os componentes que compõem os fluidos de reservatórios de petróleo (MULLINS; SHEU, 1998; SPEIGHT, 2004a). Em termos quantitativos, a massa molar dos asfaltenos continua sendo motivo de discussões na

literatura, além de ser uma tarefa de difícil obtenção (GROENZIN; MULLINS, 2000), uma vez que usando diferentes técnicas de medida para essa propriedade, os resultados se mostram bem diversos. Em relação às suas estruturas, os asfaltenos possuem domínios de anéis aromáticos polinucleares condensados e cadeias alifáticas ligadas a esses domínios, como também apresentam heteroátomos como nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S). Dentre os heteroátomos presentes nas possíveis estruturas dos asfaltenos, alguns metais como níquel (Ni), ferro (Fe) e vanádio (V) também podem ser encontrados. Apesar dos heteroátomos presentes mais comuns serem “N”, “O” e “S”, “N” e “O” são comumente encontrados em asfaltenos que derivem tanto da indústria do petróleo quanto da de carvão; já “S” é típico de asfaltenos do petróleo (ZUO; QU; SHEN, 2019). A Figura 1 abaixo mostra possíveis estruturas dos asfaltenos, uma vez que essas estruturas não são definitivas e com isso, inúmeras espécies distintas de asfaltenos podem estar presentes nos fluidos de reservatório (MULLINS, 2011).

Figura 1 – Arquiteturas moleculares típicas para os asfaltenos.

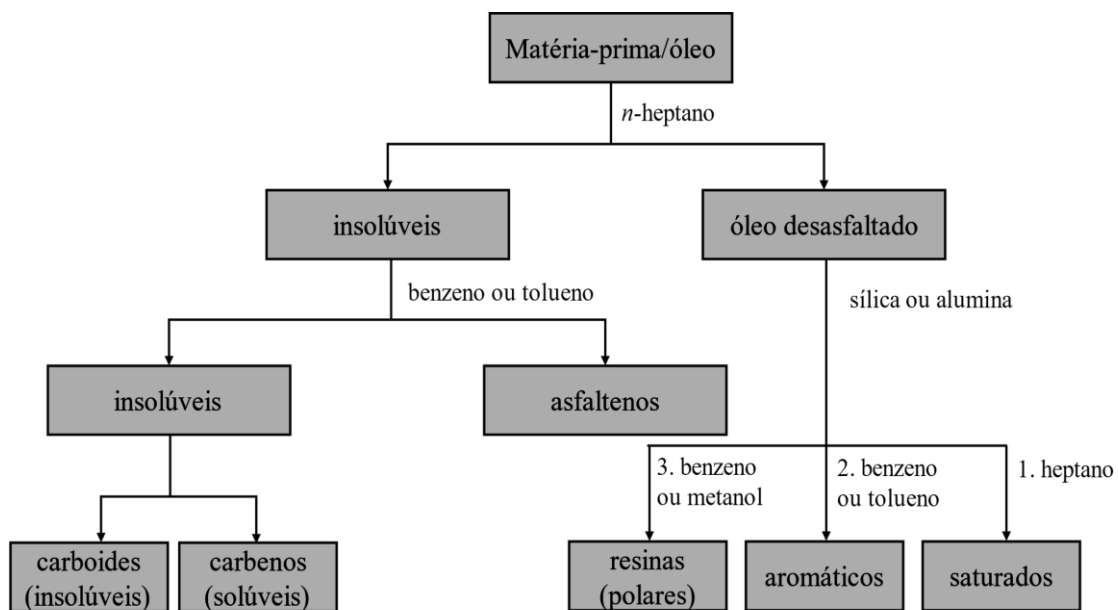


Fonte: (MULLINS, 2011)

Em aspectos operacionais, é comum os asfaltenos serem descritos em termos de solubilidade, em que, em temperatura ambiente são praticamente insolúveis em hidrocarbonetos de cadeia curta como *n*-pentano (*n*-C<sub>5</sub>) e *n*-heptano (*n*-C<sub>7</sub>) e solúveis em

hidrocarbonetos aromáticos como benzeno e tolueno (WU; PRAUSNITZ, 1998). Apesar de haver majoritariamente na literatura a descrição de solubilidade dos asfaltenos em hidrocarbonetos aromáticos mais comuns, Mullins (1990) clama por serem solúveis também em tetracloreto de carbono (CCl<sub>4</sub>). A partir de algumas definições levantadas acima, nota-se que os asfaltenos não possuem uma classificação química específica (MULLINS, 2008), e sim, em termos de solubilidade, massa molar e estrutura molecular (sendo a solubilidade a forma mais comum de definição de asfaltenos). A Figura 2 mostra como os asfaltenos são definidos em termos de solubilidade. Neste caso, parafinas de peso molecular baixo são consideradas precipitantes de asfaltenos nos petróleos, já os hidrocarbonetos aromáticos como benzeno e tolueno são considerados solventes.

Figura 2 – asfaltenos definidos em classes de solubilidade.



Fonte: Adaptado de Pedersen; Christensen; Shaikh (2015)

Em detrimento à complexa estrutura dos asfaltenos e sua formação de agregados, a predominância dos tipos de interações moleculares que estão presentes nesta fração do petróleo são as interações  $\pi$ . Buenrostro-Gonzalez et al. (2001) utilizaram diversas técnicas qualitativas para investigar a natureza das ligações químicas que definem os asfaltenos e chegaram à conclusão que: 1) a propensão dos anéis aromáticos para empilhar-se, ocorrem por meio de interações  $\pi$  e, 2) a ruptura estérica que ocorre devido à substituição do grupo alquila periférico pode ocasionar a floculação dos agregados, de acordo com a classificação em termos de

solubilidade dos asfaltenos. A floculação da fração asfáltica pode ocorrer pelo excesso de empilhamento das moléculas. A estabilidade dos asfaltenos [capacidade do óleo em manter a fração asfáltica dispersa no meio para evitar a floculação (CARDOSO, 2014)] será discutida em detalhes na seção 3.4.

### **3.3 Modelos de estruturas moleculares dos asfaltenos**

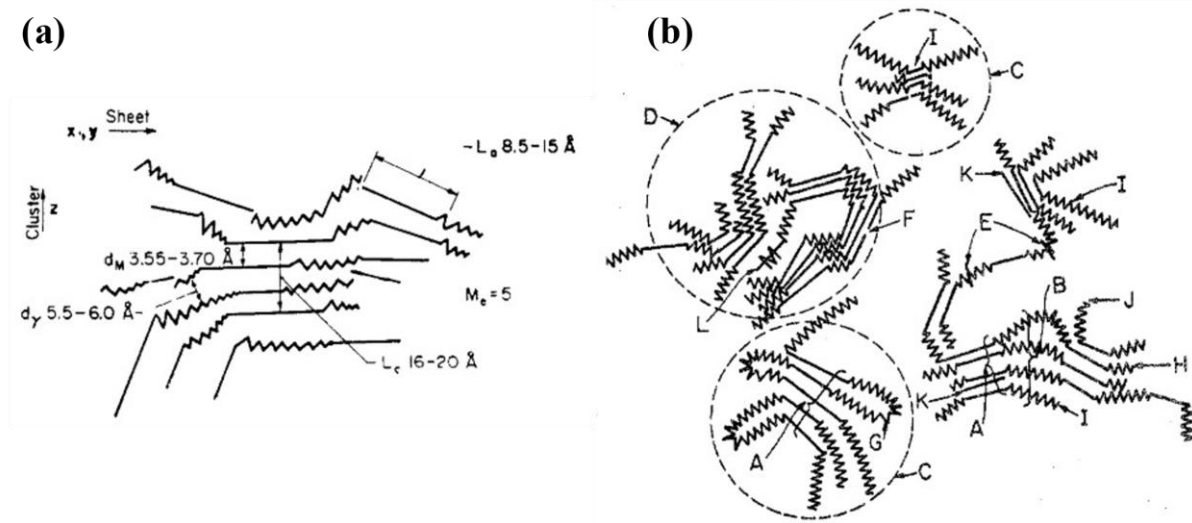
Devido à alta complexidade que envolvem as estruturas moleculares dos asfaltenos, ao longo dos anos, diversos trabalhos focaram em tentar descrever um modelo estrutural adequado em que as propriedades e os mecanismos de estabilidade dos asfaltenos fossem possíveis de serem contabilizados (ALIMOHAMMADI; ZENDEHBOUDI; JAMES, 2019; FAKHER et al., 2020). Dentre os modelos estruturais considerados, os dois mais aceitos e difundidos na literatura são os que possuem as arquiteturas consideradas como modelo de “ilha” e modelo de “arquipélago” (CHACÓN-PATIÑO; ROWLAND; RODGERS, 2017).

#### **3.3.1 Modelo ilha**

As raízes da formulação para o modelo de ilha deram início no começo da década de 1960 através do trabalho publicado por Yen e colaboradores (YEN; ERDMAN; POLLACK, 1961). Os autores utilizaram a técnica experimental de difração de raios-x no intuito de propor a estrutura mais adequada para uma molécula de asfalto. No entanto, um modelo hierárquico proposto alguns anos depois por Yen e Dickie (DICKIE; YEN, 1967) (conhecido como o modelo Yen) possibilitou uma maior compreensão para os asfaltenos, uma vez que neste modelo as “hierarquias” propostas podem ser compreendidas por apresentarem mais detalhes estruturais e por representar as diferentes frações químicas em asfaltenos. As Figuras 3a e 3b mostram esses modelos previamente comentados. Apoiado por diversos autores juntamente com várias técnicas qualitativas, o modelo ilha foi amplamente utilizado na literatura como um modelo adequado.



Figura 3 – Primeiros modelos estruturais propostos para uma molécula de asfalto.



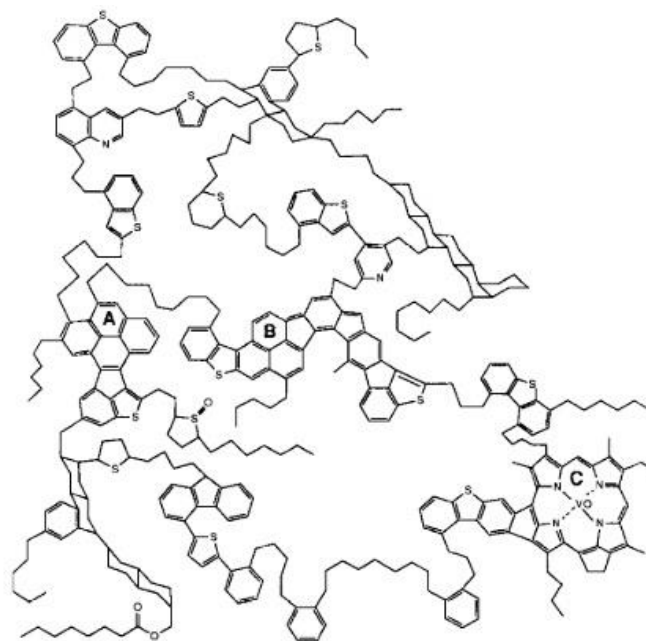
Fonte: (a) (YEN; ERDMAN; POLLACK, 1961); (b) (DICKIE; YEN, 1967)

Na descrição dos elementos estruturais que formam as moléculas dos asfaltenos que apresentam o modelo de ilha, a ideia principal é descrevê-los como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP) condensados em um único núcleo fundido juntamente com cadeias laterais de hidrocarbonetos alifáticos e heteroátomos (MULLINS, 2011; CHACÓN-PATIÑO; ROWLAND; RODGERS, 2017). Uma estrutura típica que segue o modelo de ilha pode ser observada na Figura 1. Observe que quaisquer das 4 possíveis estruturas seguem as descrições previamente levantadas.

### 3.3.2 Modelo arquipélago

A diferença estrutural representativa do modelo ilha para o modelo arquipélago está no fato de que este possui muitos núcleos de HAPs por molécula ligados por “pontes” alifáticas, ou seja, vários anéis aromáticos aparecem como grupos que são conectados entre si através de várias cadeias alifáticas (SABBAH et al., 2011; ALIMOHAMMADI; ZENDEHBOUDI; JAMES, 2019; CHACÓN-PATIÑO; ROWLAND; RODGERS, 2017). Dentre as cadeias alifáticas que conectam os núcleos de HAPs, acredita-se que essas cadeias possuem um comprimento médio de 5 a 7 carbonos (FAKHER et al., 2020). Na Figura 4 abaixo, pode-se observar uma típica estrutura de asfaltenos representada pelo modelo arquipélago.

Figura 4 – Arquitetura hipotética de uma molécula de asfalto representada pelo modelo arquipélago. A, B e C representam núcleos de HAPs.

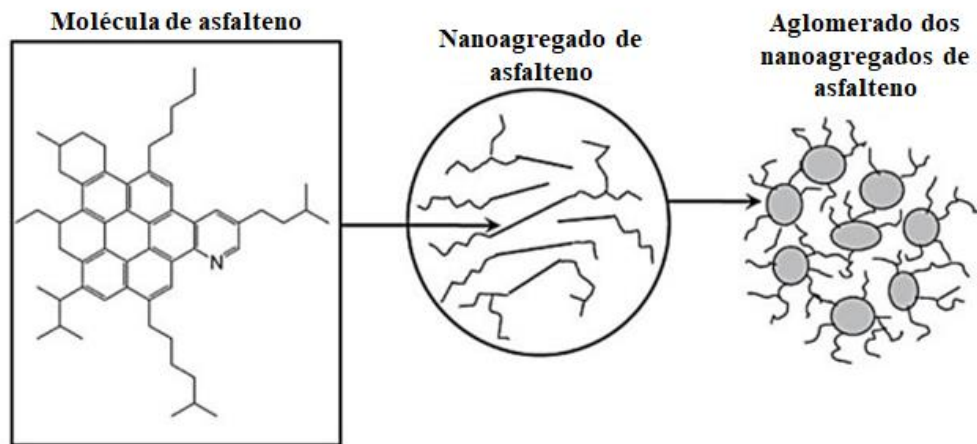


Fonte: (STRAUSZ; MOJELSKY; LOWN, 1992)

### 3.3.3 Modelo Yen-Mullins

Dentre os modelos estruturais aceitos na literatura que melhor descreve os asfaltenos, o que mais se destaca em termos de estrutura e mecanismo de agregação é o modelo modificado de Yen, também conhecido como o “modelo Yen-Mullins” (MULLINS, 2010). A Figura 5 mostra este modelo. Neste, é levado em conta a massa molar do asfalto como sendo  $\sim 750$  Da ( $750 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), um valor médio entre  $500 - 1000$  Da é típico para estruturas de modelo de ilha, obtidos por análises como espectros de fluorescência e absorção óptica em amostras de asfaltenos de alguns óleos (GROENZIN; MULLINS, 2000), dentre outras análises. Analisando o modelo Yen-Mullins na Figura 5, a primeira parte do modelo (esquerda) representa a arquitetura molecular predominante para o asfalto, em que possui um único hidrocarboneto aromático policíclico com alcanos periféricos. A imagem do centro mostra que as moléculas de asfalto formam nanoagregados de asfalto com números de agregação de aproximadamente 6, com empilhamento desordenado dos anéis aromáticos policíclicos e com alcanos periféricos. Na imagem da direita, nanoagregados de asfaltenos podem formar *clusters* (agrupamentos) com números de agregação de aproximadamente 8.

Figura 5 – Modelo Yen-Mullins.



Fonte: (MULLINS, 2010)

A diferença do “modelo modificado de Yen” (MULLINS, 2010) para o “modelo de Yen” (DICKIE; YEN, 1967) se dá pelo fato de que no primeiro, vários fatores foram levados em conta, como peso molecular do asfalto, espécies de agregação, números de agregação e concentração de formação (MULLINS et al., 2012); enquanto que no segundo, esses fatores não foram levados em conta. Porém, no modelo Yen-Mullins, os nanoagregados não precisam de resinas para se formar ou serem suspensos de forma estável, ou seja, o papel das resinas é negligenciado na estabilidade dos asfaltos. De acordo com Sedghi e Goual (2010), as resinas desempenham um papel importante na estabilidade dos asfaltos, contrastando assim com a não participação das resinas evidenciada pelo modelo Yen-Mullins em relação à estabilidade.

### 3.4 Estabilidade dos asfaltos

A precipitação dos asfaltos está intimamente ligada à sua estabilidade no petróleo bruto, isto é, a capacidade do óleo em manter a fração asfáltica dispersa no meio e consequentemente evitar a precipitação dessa fração, é o fator principal para avaliar a estabilidade. Se a solubilidade ou as condições de equilíbrio do óleo decaírem abaixo do nível necessário, os asfaltos podem formar uma fase visível separada (KHANIFAR; DEMIRAL; DARMAN, 2011). Por definição, esse nível de condições em que há a separação dos asfaltos do óleo é chamado de *onset* de precipitação (*AOP, Asphaltene onset precipitation*).

Para efeitos de modelagem de precipitação dos asfaltos, dois conceitos diferentes foram introduzidos para fornecer a descrição básica de estabilidade: modelo coloidal e

molecular (FORTE; TAYLOR, 2015). O primeiro considera que o comportamento de fase é controlado pela sua natureza coloidal, em que os asfaltenos são dispersos/suspensos no óleo como agregados estabilizados por resinas de estruturas semelhantes e possuem grande afinidade com a matriz do óleo. Assim, a precipitação do asfaleno se dá pela perda nos efeitos estabilizadores das moléculas de resina (modelo de micela de asfaleno estabilizado por resinas). Adicionalmente, neste modelo, ocorre a formação de agregados de micela através da associação asfaleno-asfaleno e asfaleno-resina a partir de empilhamento de ligações  $\pi$ - $\pi$  (BUENROSTRO-GONZALEZ et al., 2001) nas unidades aromáticas. No segundo (conceito molecular), os asfaltenos são dissolvidos no óleo em vez de suspensos como coloides. Neste caso, a precipitação dos asfaltenos será resultante de um processo de separação de fases e as características estruturais do sistema não serão mais observadas. Com isso, o foco está em representar características moleculares importantes de um conjunto representativo de componentes contidos na mistura de óleo.

A estabilidade dos asfaltenos é baseada na forma em que as resinas e os asfaltenos interagem. Com isso, havendo um distúrbio nessas interações, a deposição da fração asfáltica ocorrerá. Longe dessas considerações, o petróleo irá se comportar como um sistema delicadamente equilibrado, em que as diferentes frações são compatíveis para que esse equilíbrio permaneça. Pode-se citar dentre as mudanças que podem ocorrer que irão perturbar o equilíbrio do sistema (SPEIGHT, 2004b):

- Alteração química dos constituintes durante os processos de recuperação;
- Alteração na distribuição dos grupos funcionais polares durante oxidações e durante exposição do petróleo ao ar, ambas ocorrendo em operações de recuperação;
- Alteração nas frações abundantes naturais que ocorre quando gases são dissolvidos no óleo cru na pressão do reservatório e/ou quando há liberação dos gases antes dissolvidos devido à produção e consequente queda de pressão.

Quando tais distúrbios ocorrem, a fração do óleo que possui o maior peso molecular (asfaltenos) são as que mais são afetadas, levando à sua precipitação.

### ***3.4.1 Testes para determinação de estabilidade de asfaltenos***

Alguns testes baseados na composição do óleo são empregados na literatura em uma tentativa de determinar a estabilidade dos asfaltenos. Porém, estes testes não são completamente capazes de prever suas estabilidades, uma vez que fatores como temperatura e pressão

(especialmente a pressão) também são responsáveis pela estabilidade dos asfaltenos em meio óleo.

Em óleos crus, a estabilidade pode ser estudada usando diferentes técnicas (ASOMANING, 2003; SEPÚLVEDA; BONILLA; MEDINA, 2010; GUZMÁN et al., 2017) como a análise qualitativa-quantitativa, também conhecida como critério de estabilidade de Sepúlveda (*QQS, Qualitative-Quantitative Analysis*), teste local Oliensis (*OSP, Oliensis Spot Test*), teste gráfico de Stankiewicz (*SP, Stankiewicz Plot*), índice de estabilidade coloidal (*CSI, Colloidal Stability Index*), índice de instabilidade coloidal (*CII, Colloidal Stability Index*), gráfico cruzado de estabilidade (*SCP, Stability Cross Plot*), equivalência de tolueno (*TE, Toluene Equivalence*), diluição de heptano (*HD, Heptane Dilution*), parâmetro Heithaus, ou parâmetro P (*P*), modelo de compatibilidade de óleo (*OCM, Oil Compatibility Model*), resina-asfalteno (*Asphaltene-Resin*), titulação de solvente com detecção de sólidos no espectro do infravermelho próximo (NIR) e índice de classe de solubilidade dos asfaltenos (*Asphaltene Solubility Class Index, ASCI*). Cada técnica comentada acima possui suas limitações, vantagens e desvantagens.

Devido à alta complexidade natural na mistura que envolve o óleo, determinar elementarmente os compostos envolvidos nessa mistura multicomponente é uma tarefa bastante desafiadora. Tendo em vista essa limitação, uma abordagem baseada em frações em termos de suas polaridades é amplamente utilizada. Essa abordagem é a análise/separação SARA (BISHT et al., 2013), que consiste em uma separação analítica categorizando o óleo em quatro diferentes frações: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. Essa classificação em termos de polaridades diferentes, é a base essencial para obter os valores de alguns índices de estabilidade citados anteriormente, como o *CII, CSI* e *QQS*.

Embora essas frações sirvam para se obter análises de estabilidade de asfaltenos em diversas amostras de petróleo, as quatro frações devem ser analisadas em conjunto para um mesmo óleo. Isto é, de acordo com Ashoori et al. (2017), a estabilidade dos asfaltenos é um fenômeno relacionado ao comportamento de todas essas frações conjuntamente, não sendo o resultado de apenas uma fração individual para determinar estabilidade, como por exemplo, analisar apenas a fração de resinas e afirmar que é a responsável pela total estabilidade/instabilidade.

### 3.4.2 Testes experimentais para determinação da precipitação de asfaltenos

O início da precipitação dos asfaltenos (*AOP*) é medido experimentalmente por diversas técnicas. Algumas delas são capazes de identificar a pressão em que os asfaltenos começam a precipitar, e outras, a concentração de precipitante na qual ocorre a precipitação. Para a primeira, é dito que os asfaltenos atingiram a pressão de precipitação, ou seja, a pressão de *onset*. Já a segunda é nomeada de concentração de *onset*, pois se refere à concentração em que é observada o início de precipitação.

As medidas experimentais interessadas na pressão em que começa a precipitação dos asfaltenos ocorre geralmente em experimentos que tentam reproduzir a etapa de despressurização que ocorre durante a produção dos fluidos de petróleo. A despressurização (depleção) do óleo durante a elevação do fluido do reservatório à superfície é provavelmente o principal fator que leva à floculação e deposição dos asfaltenos (HAMMAMI et al., 2000). Já as medidas experimentais interessadas na concentração em que começa a precipitação dos asfaltenos geralmente ocorre em experimentos de titulação em óleos vivos e mortos. Com isso, é medida a quantidade limite de precipitante usado para titular em uma quantidade conhecida de óleo. Neste caso, quando as partículas de asfalto precipitam em solução, obtêm-se a concentração de *onset*.

Dentre as técnicas experimentais de laboratório utilizadas para avaliar estabilidade dos asfaltenos, pode-se citar (JAMALUDDIN et al., 2002; SOLEYMANZADEH et al., 2019): método gravimétrico, medição de viscosidade, microscopia óptica, medição de índice de refração (IR), medição de tensão interfacial (TIF), técnica de transferência de calor, método da medição de densidade, técnica elétrica, ressonância acústica e técnica de espalhamento de luz (*LST, Light Scattering Technique*).

Uma atenção especial será dada para esta última (técnica 10 da Tabela 1), pois é a principal técnica experimental utilizada neste trabalho para medir a precipitação dos asfaltenos. Detalhes do método de espalhamento de luz serão abordados na seção seguinte. Para maiores detalhes dos aspectos que envolvem as demais técnicas experimentais comentadas acima, ver a Tabela 1.

A capacidade de prever a estabilidade dos asfaltenos é importante, uma vez que dados confiáveis sobre a estabilidade dos asfaltenos serão capazes de avaliar qualquer ameaça de deposição/precipitação de asfaltenos e incorporar medidas preventivas na fase de projeto ou eliminar o impacto da deposição/precipitação de asfalto (ASOMANING, 2003).

Tabela 1 - Aspectos gerais que envolvem os métodos experimentais para medir *onset* de precipitação de asfaltenos.

Técnica	Método para determinação do AOP	Óleo Vivo/Morto	Vantagens (*)	Desvantagens e/ou Limitações (**)
(1) Método gravimétrico	Mede pressão de <i>AOP</i> usando passos discretos de despressurizações para óleos vivos ou concentração de AOP titulando um precipitante em óleo morto	V e M	N/A	A precisão depende da seleção dos intervalos de pressão e da medição do teor de asfalto
(2) Medição de viscosidade	Mede a viscosidade do óleo durante a titulação com um precipitante	V e M	Pode ser aplicada para óleos leves e pesados, opacos e transparentes, também em óleos vivos/mortos	Se tubos capilares são usados para a viscosimetria, eles podem ser plugados durante os experimentos
(3) Microscopia óptica	<i>AOP</i> é obtido por processamento de imagens instantâneas capturadas das amostras de óleo durante titulação com precipitante ou despressurização	V e M	N/A	A precisão depende da opacidade da amostra de óleo. Um limite de tamanho de partícula de asfalto detectável, considerado como início da precipitação com base na precisão do microscópio
(4) Índice de Refração	Em um gráfico de IR vs. Porcentagem de volume do precipitante, um desvio da linha reta é considerado como a concentração de <i>AOP</i>	Óleo morto, mas pode ser usado também em condições HPHT	É um método relativamente rápido	O valor de RI de amostras de óleo leve e médio pode ser medido diretamente, mas o dos óleos opacos pesados só pode ser estimado por extrapolação
(5) Tensão Interfacial	Medição de TIF entre água e uma mistura de óleo e precipitante	M	N/A	Não mostra nenhum salto no sinal de TIF no caso de amostras de óleo com baixo teor de asfalto. Não é um método preciso para amostras com baixo teor de asfalto
(6) Transferência de calor	Detecta um aumento na resistência térmica em uma amostra de óleo ou	M		

	uma mistura de óleo e um precipitante devido à formação de camada de depósito composta por asfalteno precipitado		É um método relativamente rápido. Pode ser usado em condições HPHT	A precisão desse método depende da precisão do sensor de temperatura como também do teor de asfalteno do óleo
(7) Densidade	Diferentes tendências da densidade do petróleo bruto antes e depois da precipitação dos asfaltenos são consideradas como uma indicação de <i>onset</i>	M	N/A	N/A
(8) Técnica elétrica	Detecta um decaimento na condutividade de uma amostra de óleo ou de uma mistura de óleo e precipitante devido a precipitação dos asfaltenos	M	É aplicável em condições HPHT para óleos leves ou pesados	A precisão depende da sensibilidade dos sensores. O teor de asfaltenos também afeta a detecção do <i>onset</i> quando se usa esse método
(9) Ressonância acústica	Detecta um decaimento na resposta acústica de uma amostra de óleo ou em uma mistura de óleo e um precipitante devido a precipitação dos asfaltenos	V e M	Pode ser aplicada para óleos claros e escuros em condições HPHT. É uma técnica rápida e requer pouco volume de amostra	Esta técnica não possui um mecanismo de mistura. Isso pode causar imprecisões na determinação de <i>onset</i> devido a heterogeneidade na distribuição dos asfaltenos. É incapaz de determinar a menor fronteira de asfalteno em um envelope de precipitação de asfaltenos
(10) Espalhamento de luz	Medir a potência da luz transmitida vs. Pressão ou absorbância vs. Porcentagem em peso de precipitante para indicar o início da precipitação de asfaltenos ( <i>onset</i> )	V e M	É o método mais popular para determinação de <i>onset</i> de precipitação. Pode ser aplicado para amostras de óleos claros e escuros em condições de HPHT	N/A

(\*) HPHT significa *High Pressure and High Temperature*, alta pressão e alta temperatura.

(\*\*) N/A significa Não-Applicável.

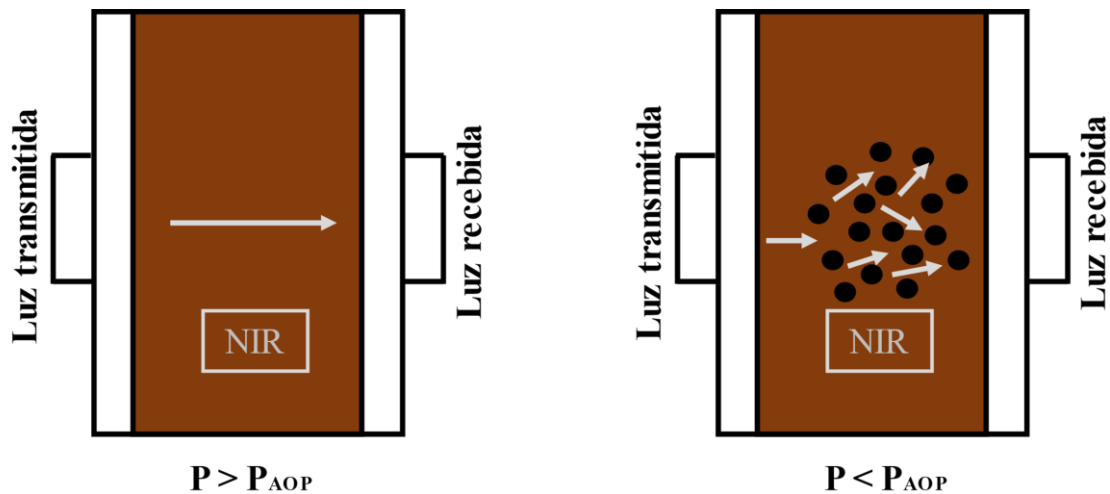
Fonte: Adaptado de Soleymanzadeh et al. (2019)



### 3.4.2.1 Técnica de espalhamento de luz

Esta técnica consiste na emissão constante de luz passando através de um fluido no intuito de detectar a mudança de uma fase (SOLEYMANZADEH et al., 2019). A mudança de fase (ou a precipitação de particulados) é percebida pela variação brusca da potência de luz transmitida (PLT). A PLT refere-se à quantidade de luz que passa pela amostra e é recebida no detector. Este princípio de transmitância de luz pode ser observado na Figura 6.

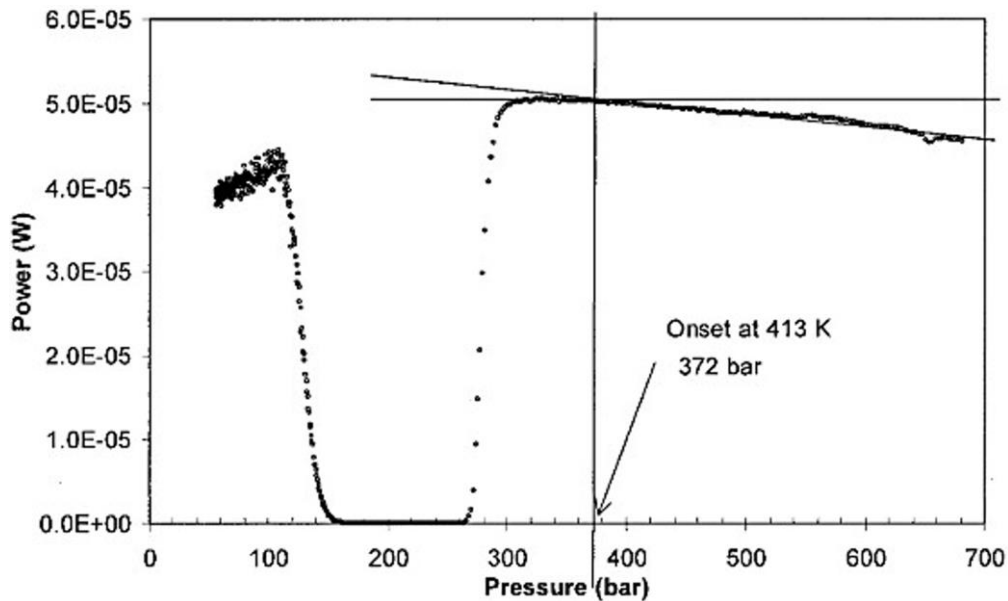
Figura 6 – Princípio da transmitância de luz.



Fonte: Adaptado de Jamaluddin et al. (2002)

Nesta figura, nota-se que a potência de luz transmitida é realizada na região do infravermelho próximo (*NIR, near infra-red*), pois foi observado que para amostras de petróleo que contém asfaltenos, a borda de absorção da luz transmitida está localizada nesta região espectral (JOSHI et al., 2001). Além disso, é notório que se o número de agregados dos asfaltenos começa a aumentar, a opacidade do fluido também aumenta, diminuindo o incremento da PLT até que o número e o tamanho dos agregados suspensos são tão grandes que a luz incidente é quase totalmente espalhada, fazendo com que a PLT diminua gradualmente. Se a tendência de continuidade da PLT cessa ou até mesmo começa a diminuir gradualmente, é considerado que o início da precipitação dos asfaltenos (*onset*) foi atingido. Na Figura 7, pode-se observar esse comportamento na ótica de potência de luz transmitida pelo decaimento da pressão.

Figura 7 – Potência de luz transmitida em função da pressão.



Fonte: (BUENROSTRO-GONZALEZ et al., 2004)

Tendo em vista essas observações, Hammami e colaboradores (HAMMAMI et al., 2000) observaram que:

- PLT é inversamente proporcional à densidade. Então como a densidade é proporcional à pressão (acima do ponto de bolha), consequentemente, se a pressão diminui, a PLT aumenta;
- PLT é inversamente proporcional à densidade de sólidos. Se o número de partículas por unidade de volume de fluido aumenta, então a PLT diminui;
- PLT é inversamente proporcional ao tamanho da partícula. Se o tamanho das partículas aumenta, então a PLT diminui.

Geralmente, durante a condução dos experimentos que utilizam a técnica do espalhamento de luz, um sistema de detecção de sólidos está acoplado ao conjunto do aparato experimental. Neste caso, entende-se pelo aparato experimental como sendo uma célula PVT e o sistema de detecção de sólidos é comumente encontrado como um sistema que possui fibras ópticas e um laser de baixa intensidade como fonte óptica que gera o sinal que atravessa o fluido medindo o sinal atenuado, juntamente com um software para aquisição de dados.

### 3.4.3 Titulação

Como apontado na seção 3.2, hidrocarbonetos ligados somente com ligações simples entre carbonos (parafinas) de baixo peso molecular são considerados para os óleos, precipitantes de asfaltenos. Quando há um aumento da razão de volume ocupado por frações leves, o poder de solvência do petróleo (aromaticidade) frente aos asfaltenos, pode ser reduzido e causar a desestabilização da fração asfáltica ao ponto de flocularem (CARDOSO, 2014). Portanto, quando uma amostra de óleo é submetida a uma adição de precipitante (sendo esse precipitante comumente o heptano), diz-se que essa amostra está sendo titulada com um precipitante de asfaltenos. À medida que a amostra de óleo é titulada, os asfaltenos começarão a precipitar em uma magnitude específica de precipitante adicionado, sendo essa magnitude reconhecida como um indicador de estabilidade dos asfaltenos (ANDERSEN, 1999). A combinação de luz sendo transmitida através de uma solução de óleo em função da adição de hidrocarbonetos parafínicos é um dos métodos mais comuns para determinar o *onset* de precipitação dos asfaltenos, pois permite a determinação em tempo real com razoável precisão em comparação com outras técnicas (OCANTO et al., 2009).

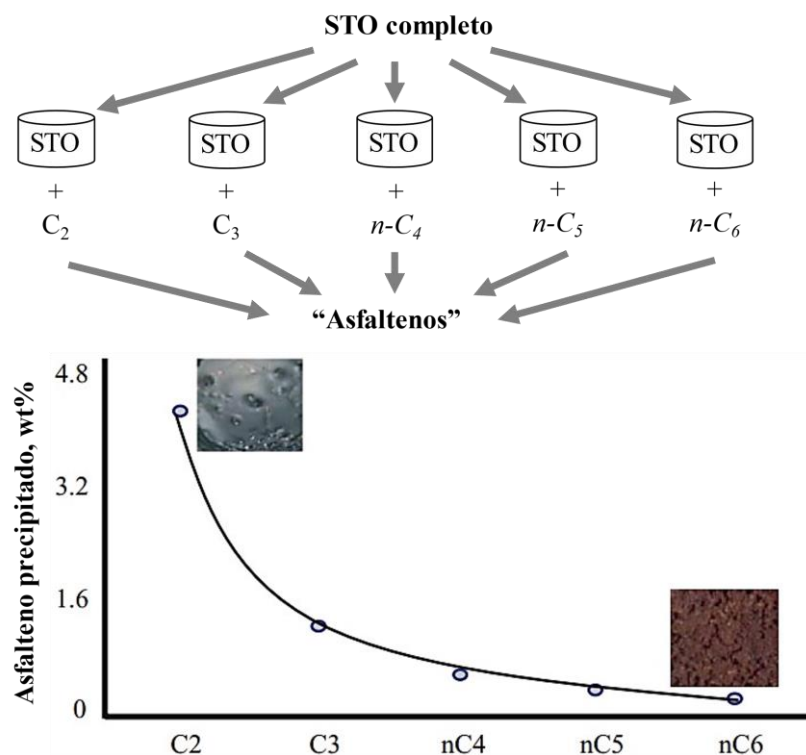
A principal razão para utilizar *n*-C<sub>7</sub> como o solvente mais lógico para obter asfaleno se dá pelo fato de a indução da precipitação dos asfaltenos com *n*-heptano e alcanos parafínicos acima de sete carbonos, mostrar pequenas diferenças entre as quantidades precipitadas, indicando que os materiais mais insolúveis são precipitados por *n*-C<sub>7</sub> (KHANIFAR; DEMIRAL; DARMAN, 2011).

A quantidade inicial de floculação dos asfaltenos presentes no óleo pode ser quantificada por testes simples de precipitação por solventes, como por exemplo a titulação (AHMED, 2007). Esse fato é bastante notório, tendo em vista que diversos autores em vários trabalhos presentes na literatura utilizam essa técnica para alguns titulantes mais comuns como *n*-propano (CREEK; WANG; BUCKLEY, 2008; MANCILLA-POLANCO et al., 2017), *n*-pentano (JOHNSTON et al., 2017; HIRSCHBERG et al., 1984; KOKAL et al., 1992), *n*-hexano (MOUSAVI-DEHGHANI et al., 2004; WU; PRAUSNITZ, 1998), *n*-heptano (ANDERSEN, 1999; BUCKLEY, 1999; ASOMANING, 2003; BUENROSTRO-GONZALEZ et al., 2004; OCANTO et al., 2009; BARREIRA et al., 2018; GUZMÁN et al., 2021; AQUINO-OLIVOS et al., 2013), como também alguns hidrocarbonetos parafínicos líquidos acima de 7 carbonos, como os na faixa de C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> (MOUSAVI-DEHGHANI et al., 2004; BUENROSTRO-GONZALEZ

et al., 2004; HIRSCHBERG et al., 1984; KOKAL et al., 1992). Contudo, são encontrados poucos trabalhos que fazem titulações em alta pressão (condições típicas de reservatórios) com o auxílio de uma célula PVT (GHLOUM; OSKUI, 2004; IBRAHIM; IDEM, 2004).

O tipo de titulante utilizado para determinar estabilidade dos asfaltenos nas amostras de óleo é um fator determinante para alguns aspectos como morfologia dos asfaltenos e/ou a quantidade, em peso (wt%), de asfalteno precipitado. Por exemplo, para uma mesma amostra de óleo que é titulada com diferentes hidrocarbonetos parafínicos, esse efeito do tipo de titulante, ou seja, o número de carbonos do titulante, em relação à morfologia e/ou quantidade precipitada de asfaltenos pode ser visto na Figura 8 abaixo.

Figura 8 – Efeito do número de carbonos de hidrocarbonetos parafínicos (titulantes) na morfologia e na quantidade de asfalteno precipitado. STO significa “Stock Tank Oil” (tanque de armazenamento de óleo).



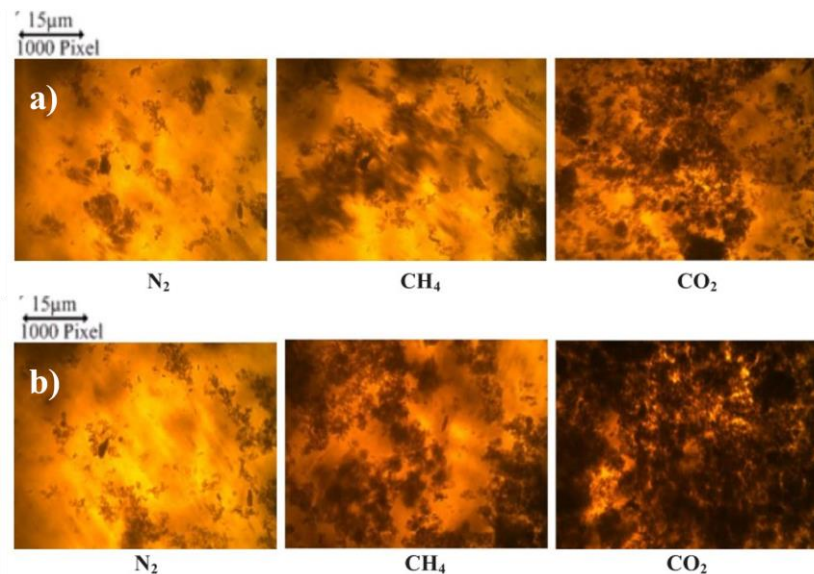
Fonte: Adaptado de Mullins et al. (2007)

Como ilustrado acima, à medida que o *n*-alcano precipitante fica menor em seu número de carbonos, a quantidade precipitada aumenta de forma acentuada. Além disso, a morfologia do asfalteno precipitado após uma inspeção visual é diferente em termos de

produzir um asfalteno “pegajoso” para o caso do titulante ser um *n*-alcano de cadeia curta e um asfalteno “seco” para titulantes de cadeia carbônica mais longa.

No intuito de estudar os efeitos estabilizantes dos asfaltenos em uma determinada amostra de óleo, alguns cenários de injeção de gás miscível/imiscível como N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> são avaliados, pois em termos industriais, a injeção de gás miscível é uma etapa prática para recuperação avançada de óleo (*EOR, Enhanced Oil Recovery*) com o objetivo de reduzir a viscosidade e a saturação do óleo residual (ALIMOHAMMADI; ZENDEHBOUDI; JAMES, 2019). Dessa forma, outros titulantes que não sejam apenas hidrocarbonetos parafínicos podem ser utilizados para estudar a influência do tipo de titulante na precipitação de asfaltenos, e como é mostrado no trabalho de Zanganeh; Dashti; Ayatollahi (2018), é possível notar quantidades diferentes significantes de asfalteno depositado utilizando três gases distintos em uma mesma amostra de óleo a 60 bar e 90 °C (Figura 9).

Figura 9 – Efeito da injeção de N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> na deposição de asfalteno a 60 bar e 90 °C: (a) 5% mol de injeção de gás; (b) 15% mol de injeção de gás.



Fonte: Adaptado de Zanganeh; Dashti; Ayatollahi (2018)

As imagens obtidas acima foram inspecionadas visualmente através de um microscópio de alta pressão equipado em uma célula PVT. É possível notar que o N<sub>2</sub>, por ser um gás inerte, não altera de forma significativa a quantidade de asfalteno precipitado mesmo com um aumento de 5% para 15% em mol de gás. Já para o caso do CH<sub>4</sub> e do

CO<sub>2</sub> nas mesmas condições operacionais, houve um efeito considerável na quantidade precipitada de asfaltenos, no entanto, o impacto do CO<sub>2</sub> foi mais acentuado, mostrando que quando se utiliza CO<sub>2</sub> em processos de recuperação avançada de óleo (sendo o CO<sub>2</sub> o gás mais utilizado para essa finalidade) acaba por gerar problema de produção de óleo devido à maior precipitação de asfaltenos que ocorre durante a injeção desse gás. Daí, pode-se notar que estudar a influência que cada titulante apresenta em uma determinada amostra de óleo é de suma importância.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Aqui nesta seção, serão abordados os materiais e métodos utilizados para a realização dos experimentos e como os mesmos foram conduzidos.

### 4.1 Materiais

Todos os reagentes (titulantes) utilizados neste trabalho continham altas purezas ( $\geq 0,99$  em fração mássica) e foram utilizados sem nenhuma etapa prévia de purificação. As principais características dos reagentes utilizados neste trabalho são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Especificações dos reagentes utilizados para titulação.

Reagente	Número CAS	Massa molar (g·mol <sup>-1</sup> )	Pureza (fração mássica) <sup>a</sup>	Fornecedor
<i>n</i> -propano	74-98-6	44,10	$\geq 0,99$	White Martins
<i>n</i> -pentano	109-66-0	72,15	$\geq 0,99$	Synth
<i>n</i> -heptano	142-82-5	100,2	$\geq 0,99$	Sigma-Aldrich
Dióxido de carbono	124-38-9	44,01	$\geq 0,99$	Linde

<sup>a</sup>Declarado pelo fornecedor.

Fonte: elaborada pelo autor (2022)

### 4.2 Caracterização das amostras de óleo

Para este estudo, foram utilizadas três amostras de óleo (nomeadas de PET-1, PET-2 e PET-3) fornecidas pela PETROBRAS S.A., onde as mesmas foram submetidas a um tratamento prévio de aquecimento a uma temperatura constante de 65 °C por pelo menos 4 horas no intuito de redissolver quaisquer possíveis quantidades de cristais de parafinas. A caracterização dos óleos é dada por meio de °API, temperatura de aparecimento de cristais de parafina (*WAT*, *wax appearance temperature*), conteúdo de cristais de parafina (*WAX*), conteúdo SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) e peso molecular médio. As amostras são identificadas na Tabela 3 juntamente com suas propriedades relatadas. Para a obtenção do peso molecular médio dos óleos, a

caracterização foi realizada por meio da metodologia baseada no decaimento crioscópico proposta por Alghanduri e colaboradores (ALGHANDURI et al., 2010) usando o benzeno como solvente.

Tabela 3 – Caracterização das amostras de óleo.

Propriedades do óleo	Amostra		
	PET-1	PET-2	PET-3
Peso molecular médio / $\text{kg}\cdot\text{kmol}^{-1}$	340,0	300,0	251,0
Grau API / °API	16,5	26,0	28,0
Cristais de parafina (WAX) / wt%	3,40	6,97	3,08
Temperatura de aparecimento de Cristais de parafina (WAT) / $\pm 1$ °C	24,0	22,9	26,9
Saturados / $\pm 1$ wt%	32,0	52,0	59,0
Aromáticos / $\pm 1$ wt%	27,0	25,0	22,0
Resinas / $\pm 1$ wt%	35,0	23,0	18,0
<i>n</i> -C <sub>7</sub> Asfaltenos / $\pm 1$ wt%	6,34	0,12	0,68

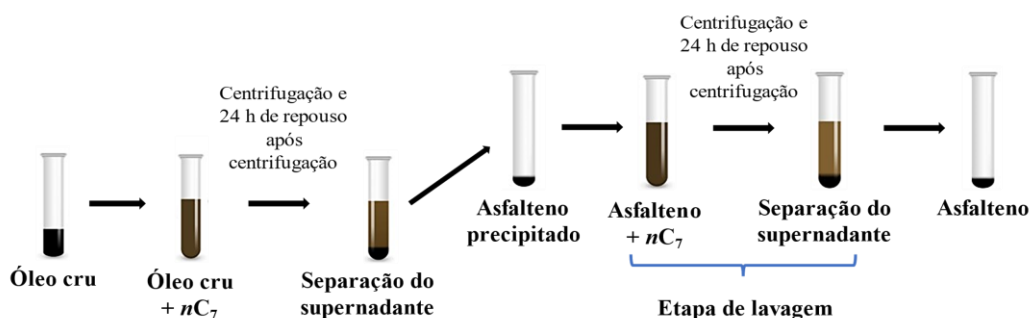
Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

#### 4.3 Determinação direta da curva de precipitação de asfalto em condições atmosféricas (P = 0,1 MPa e T = 25 °C)

Na determinação direta das curvas de precipitação dos asfaltenos, foi utilizado o método gravimétrico. Este procedimento foi feito principalmente para analisar a estabilidade do petróleo bruto em condições ambientes usando a análise de *onset* de precipitação definido como método direto (*n*-heptano como precipitante), isto é, avaliar a precipitação gradual de asfaltenos através de uma análise direta do rendimento do material precipitado (ALVES et al., 2019). A grande vantagem do método direto é proporcionar uma determinação rápida e fácil da quantidade de asfalto que precipita com *n*-heptano, sendo este o precipitante mais utilizado para precipitar asfaltenos e estudar sua estabilidade. Além disso, é de fácil aplicação por ser realizado em escala de bancada. O procedimento do método direto pode ser visualizado na Figura 10, porém os detalhes específicos da realização desse método são explicados adiante.



Figura 10 – Procedimento para determinação da precipitação de asfaltenos pelo método direto.



Fonte: Adaptado de Alves et al. (2019)

Primeiramente, as misturas óleo + *n*-heptano para cada óleo (PET-1, PET-2 e PET-3) foram preparadas em uma massa conhecida de óleo bruto e foram diluídas em uma razão específica de massa dentro de tubos transparentes plásticos de centrifugação com concentrações variando de 10 a 90% em peso. As amostras foram misturadas e sonicadas com banho ultrassônico (Elmasonic S 60 H) por 15 min e, em seguida, ficaram em repouso por 24 horas a 25 °C. Posteriormente, os tubos foram centrifugados a 4500 rpm durante 15 min, e então a massa de asfalto precipitada no fundo foi lavada novamente com *n*-C<sub>7</sub>. As amostras lavadas foram agitadas e sonicadas nas mesmas condições mencionadas anteriormente e mantidas em repouso por mais 24 h. Por fim, os tubos foram centrifugados novamente e as amostras de asfalto precipitado foram secas na estufa a 65 °C até que suas massas apresentassem variação inferior a 0,0005 g, sendo descartado o sobrenadante contendo *n*-C<sub>7</sub> e qualquer óleo residual bruto. A quantidade produzida, ou seja, o rendimento (*yield*) dos asfaltenos, foram calculadas como a porcentagem em peso do asfalto precipitado pela massa do petróleo bruto, e o início da precipitação foi estimado por extrapolação linear das curvas de rendimento dos asfaltenos para rendimento zero.

#### 4.4 Determinação do Asphaltene Solubility Class Index (ASCI)

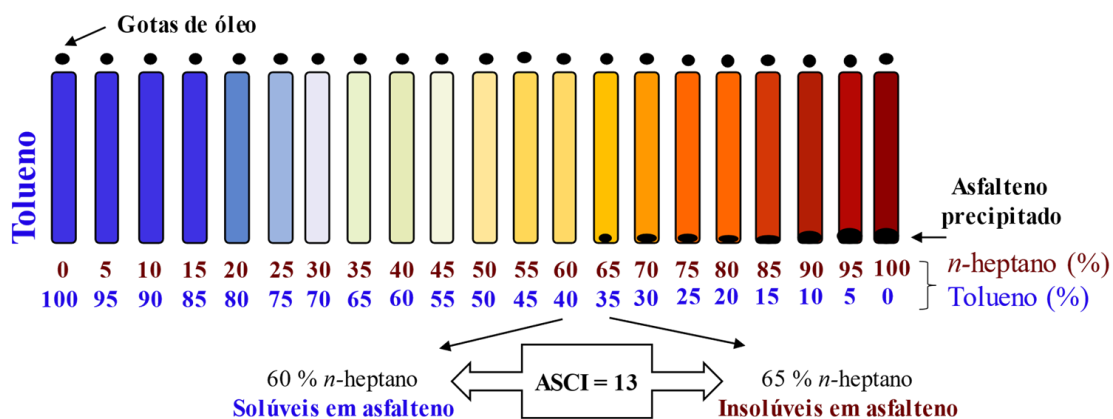
Para qualificar a solubilidade dos asfaltenos (habilidade da fração asfáltica para permanecer solúvel), sua classe de solubilidade foi determinada usando o ASCI, que é uma metodologia simples baseada na determinação do *onset* de precipitação em diferentes razões de uma mistura de tolueno e *n*-heptano, também chamada de heptol

(PASSADE-BOUPAT et al., 2018; ZHOU; PASSADE-BOUPAT; GONZALEZ, 2012). O ASCI define o limite de solubilidade do asfalteno em heptol na diluição infinita, onde é negligenciada a influência de outros componentes do petróleo bruto, levando em conta uma propriedade intrínseca de toda a fração de asfalteno da solução. Em comparação com outros métodos para qualificar solubilidades de asfaltenos, o procedimento ASCI, com tempos suficientemente longos e uma alta razão de diluição, tenta definir uma solubilidade termodinâmica e evitar efeitos cinéticos. Além disso, o procedimento ASCI visa detectar o *onset* de precipitação mesmo em óleos com grande presença de sedimentos, dessa forma, se a amostra de óleo contiver níveis altos de sedimentos, este índice deve aumentar à medida que a quantidade de *n*-heptano (na razão de heptol) aumenta (ZHOU; PASSADE-BOUPAT; GONZALEZ, 2012).

Este índice para cada sistema de heptol + óleo foi obtido adicionando algumas gotas de óleo em diferentes soluções. Precisamente, 21 frascos âmbar de 10 mL foram preparados com razões de heptol variando do frasco zero, que equivale a 100 % de tolueno até o frasco 20 (100 % *n*-heptano). Duas gotas de óleo foram adicionadas em cada frasco e então, misturados manualmente e armazenados em uma estufa a 45 °C no intuito de evitar interferências de outros depósitos, como cristais de parafina. O tempo de armazenamento das amostras em estufa foi de 48 horas antes da observação à olho nu.

Cada número de frasco representa o ASCI, em que, se o precipitado é visto no frasco  $k$  e ausente no frasco  $k - 1$ , o ASCI corresponde a  $k$ . Para as análises feitas utilizando essa metodologia, quanto menor o ASCI, mais instável é a fração asfáltica do óleo. Isso quer dizer que a fração asfáltica necessita de uma menor quantidade de *n*-heptano frente à uma mistura de óleo e tolueno (o óleo sendo considerado na diluição infinita) para ser precipitada. Os detalhes visuais dessa metodologia podem ser vistos na Figura 11 abaixo.

Figura 11 - Procedimento esquemático de obtenção do ASCI



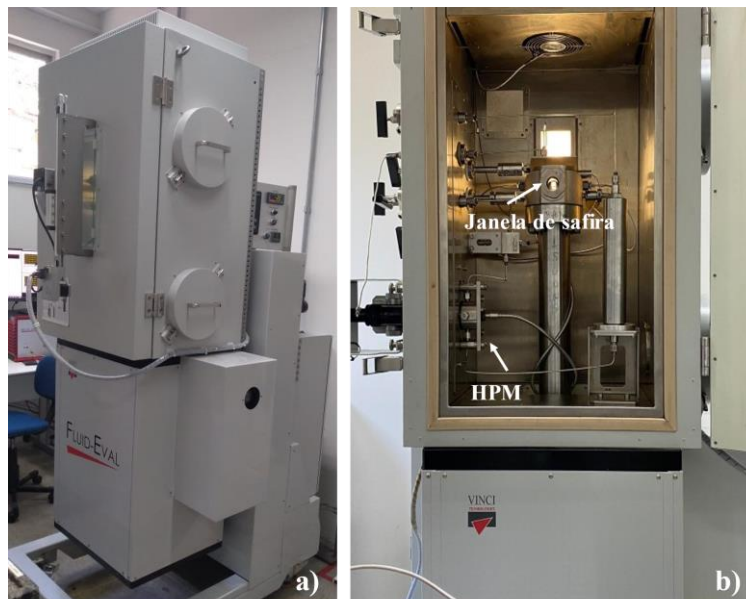
Fonte: Adaptado de Passade-Boupat et al. (2018)

#### 4.5 Aparato PVT

A estabilidade dos asfaltenos também foi analisada em pressões muito superiores à atmosférica (condições de altas pressões) por intermédio de titulação utilizando os reagentes da Tabela 2. Para este tipo de teste, um aparato experimental robusto deve ser utilizado, uma vez que altas temperaturas e altas pressões são requeridas para tentar descrever condições específicas de reservatório. Além disso, outros aparatos experimentais (descritos na sessão 4.6 abaixo) devem fazer parte do conjunto experimental de alta pressão, como bombas para deslocamento de fluidos e outros.

Esse teste experimental foi realizado em uma célula PVT (Fluid-Eval, Vinci Technologies) de alta pressão, alta temperatura e volume variável (medidas com precisão de volume de  $0,01 \text{ cm}^3$ ). A célula PVT possui uma bomba embutida de alta pressão (precisão de pressão de 0,1%) e é equipada com uma sonda de infravermelho próximo (NIR) para um sistema de detecção de sólidos (SDS). Além disso, a célula possui um microscópio de alta pressão (HPM) para análises morfológicas e de mudanças de fase. Esse microscópio de alta pressão contém janelas de safira para auxiliar a visualização morfológica de partículas quando houver fluido passando pelo orifício do microscópio. Para avaliar a análise micrográfica como também o processamento das imagens, foi utilizado o software Vinci HPM V1.0.11<sup>®</sup>. Na Figura 12 é mostrada a célula PVT descrita acima.

Figura 12 – a) Aparato PVT completo; b) Visão do forno da célula.

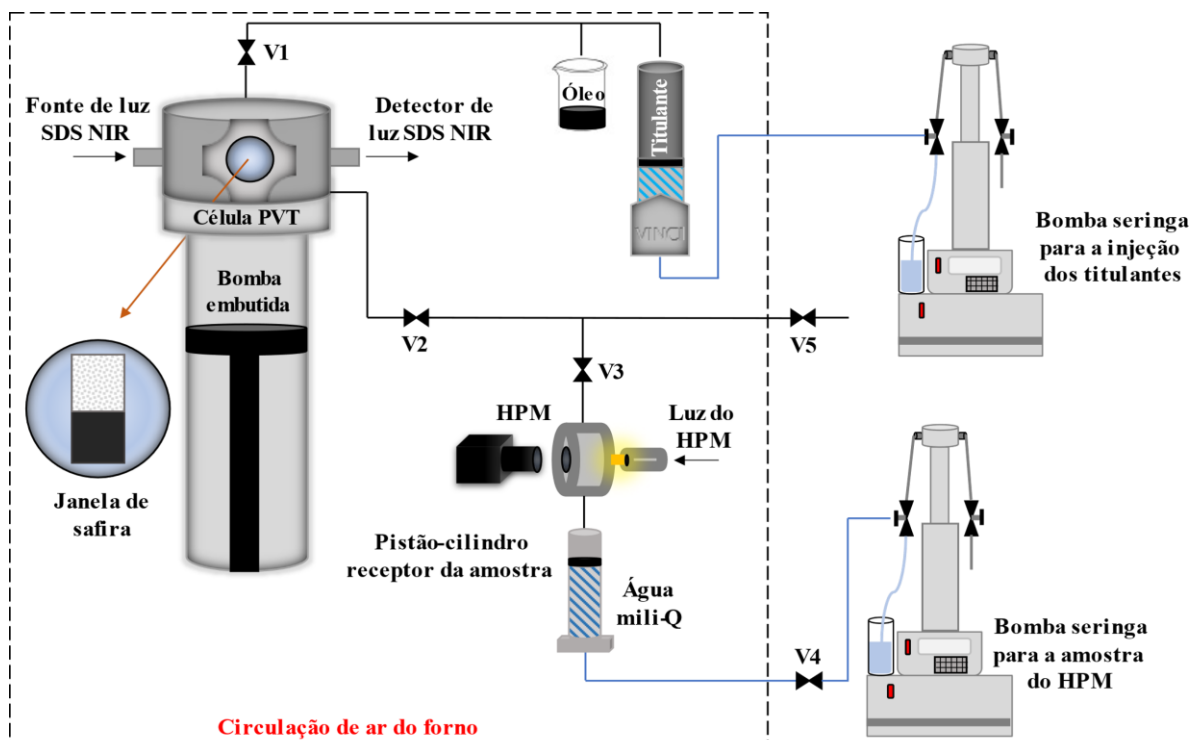


Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

#### 4.6 Preparo da amostra e teste de titulação na célula PVT

A Figura 13 representa o sistema completo do procedimento utilizado para realizar as titulações em alta pressão. Inicialmente, as amostras de petróleo foram isotermicamente mantidas a 60 °C por pelo menos 4 horas com o objetivo de redissolver qualquer indício de cristais de parafina, categorizando como a etapa de tratamento. A célula PVT completa (espaço da amostra e tubulações) foi limpa com tolueno e hexano, e posteriormente deixada sob vácuo a 1 kPa por 30 min. A injeção do óleo se deu por método gravimétrico, uma vez que a célula PVT estava sob pressão de 1 kPa e o óleo naturalmente preencheria o volume necessário sem o auxílio de pressão adicional. Já os titulantes apresentados na Tabela 2 foram introduzidos na célula PVT nas condições operacionais de teste, isto é, 5000 e 10000 psi (exceto para o PET-3 onde os testes foram realizados em pressões além dessas previamente comentadas) por intermédio de uma bomba seringa (Teledyne Isco 260 D), onde os titulantes, já nas pressões dos testes, estavam em células de alta pressão sem janelas de safira, também chamadas de *blind cell* (célula de alta pressão com sistema pistão-cilindro MHP series<sup>®</sup>, Vinci Technologies, France) em forno aquecido a 70 °C, mostrado na Figura 12b.

Figura 13 – Diagrama esquemático do procedimento para a titulação



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Primeiro, um volume de aproximadamente 60 mL de óleo foi injetado na célula PVT e após a quantidade desejável de óleo ter sido injetada, o conteúdo foi pressurizado a uma taxa de  $60 \text{ psi} \cdot \text{min}^{-1}$  ( $413,7 \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}$ ) para atingir a pressão operacional necessária e o conteúdo de óleo foi mantido sob agitação constante de 750 rpm. A massa de óleo para cada experimento foi mantida constante. Enquanto isso, a *blind cell* com o titulante foi colocada no forno da célula PVT para atingir a temperatura do sistema. O tempo de espera para o início de cada teste de titulação foi de pelo menos 3 horas. Esse tempo de permanência foi atribuído no intuito de atingir a temperatura desejada de  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  e garantir a estabilidade térmica. Após a temperatura desejada do teste ter permanecido inalterada por mais 30 min além das 3 h de estabilização térmica, a injeção de cada titulante (Tabela 2) foi realizada com uma vazão de  $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  até a possível detecção de mudança de luz transmitida pelo SDS ou que o volume total da célula PVT tenha atingido sua máxima capacidade (1 L). Em todos os testes de titulação realizados, a taxa de injeção, em  $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , foi a mesma que a previamente descrita. A visualização da temperatura em função do tempo para avaliar a estabilização térmica foi realizada utilizando o *software* AppliLab<sup>®</sup>, Vinci Technologies. É importante mencionar que para todos os testes de

titulação, o sistema óleo + titulante foi mantido sob constante agitação de 750 rpm no intuito de evitar qualquer floculação local de asfaltenos.

A Tabela 4 mostra as condições operacionais usadas nos testes para os óleos brasileiros estudados. A taxa de depleção da pressão (despressurização) apresentada na Tabela 4 diz respeito à taxa na qual o sistema pós-titulação foi submetido. Os detalhes deste teste experimental são descritos na seção seguinte.

Tabela 4 – Condições operacionais ( $P > P_{atm}$ ) usadas nos testes para os óleos PET-1, PET-2 e PET-3

Pressão (MPa)	Titulante	Taxa de pressurização (kPa·min <sup>-1</sup> )	Taxa de depleção (kPa·min <sup>-1</sup> )
		<b>PET-1</b>	
34,50	<i>n</i> -heptano	413,7	413,7
		<b>PET-2</b>	
34,50	<i>n</i> -heptano	413,7	413,7
		<b>PET-3</b>	
2,10		68,95	68,95
10,34		275,8	275,8
13,80	<i>n</i> -heptano	413,7	413,7
20,70		413,7	413,7
34,50		413,7	413,7
68,95		413,7	413,7
34,50		-	413,7
68,95	<i>n</i> -propano	-	413,7
34,50	<i>n</i> -pentano	-	413,7
68,95		-	413,7
34,50		-	413,7
68,95	CO <sub>2</sub>	-	413,7
34,50		-	413,7

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

#### 4.7 Análise de depleção isotérmica com HPM

Como mostrado na Tabela 1, a terceira técnica utilizada para detectar *AOP* das amostras de óleo é obtida por processamento de imagens instantâneas capturadas durante titulação com precipitante ou despressurização. Essa técnica possibilita acessar a morfologia de possíveis componentes sólidos, como os asfaltenos. Porém, apesar de possibilitar a visualização do fluido pelas janelas de safira (sessão 4.5), o HPM é uma técnica limitada pelo fato de representar uma visualização minúscula da amostra de fluido

(100  $\mu\text{m}$ ) e por não conter nenhum tipo de agitação quando o fluido passa pela janela de safira, resultando em uma região estática. Contudo, ainda assim é uma técnica que complementa as demais e auxilia nas análises qualitativas dos asfaltenos.

A análise micrográfica utilizada neste trabalho foi realizada com o auxílio de uma câmera de microscópio (vista no lado externo do HPM na Figura 12b) e o software Vinci HPM V1.0.11<sup>®</sup>.

Inicialmente, um fluxo de  $0,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  foi ajustado na bomba seringa (ver Bomba seringa para a amostra do HPM na Figura 13), para fazer o fluido contido na célula PVT passar constantemente pela janela de visualização do microscópio no intuito de manter sempre um fluido “fresco” para a célula do HPM. Isso é feito devido ao fato do microscópio de alta pressão não possuir sistema de agitação, não permitindo assim um constante fluxo sendo agitado durante a passagem pelo HPM. O teste de despressurização foi realizado a uma taxa de  $413,7 \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1}$  ( $60 \text{ psi} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Em média, o tempo de espera entre as titulações e a execução dos testes experimentais de depleção isotérmica com HPM foi de aproximadamente 36 horas.

Neste trabalho, esta análise complementar além da indução da precipitação por solvente (titulação), foi realizada com o objetivo de verificar a possibilidade da precipitação através de etapas de despressurizações, ou seja, verificar a influência da pressão na precipitação dos asfaltenos.

#### 4.8 Método ASIST

O método ASIST (do acrônimo em inglês *Asphaltene Instability Trend*) consiste em uma relação bastante útil entre os parâmetros experimentais de solubilidade de soluções plotadas em relação à raiz quadrada do volume molar do precipitante,  $v_p^{1/2}$ , e que fornece informações em termos de estabilidade do asfalteno devido às suas propriedades químicas (BUCKLEY; WANG; CREEK, 2007). Com isso, é um método que, juntamente com outras análises, pode oferecer informações importantes acerca da estabilidade dos asfaltenos.

Parâmetros de soluções nos limites de solubilidade podem ser extrapolados para temperaturas além daquelas já fornecidas por outros autores (SAIDOUN et al., 2019) realizando extrapolação linear do inverso da temperatura em um dado  $\delta_{\text{solução}}$  e  $v_p^{1/2}$ .

Neste método, utiliza-se propriedades como o parâmetro de solubilidade ( $\delta$ ) para a fase líquida em alta pressão e índices de refração ( $n_D$ ) tanto das amostras de óleo como dos titulantes. Parâmetros de solubilidade em alta pressão para soluções líquidas foram calculados seguindo uma relação linear do índice de refração, ou seja, utilizando a função linear de Lorentz-Lorenz (equação 2) do índice de refração (WANG; BUCKLEY, 2001), como mostra a equação 1 abaixo.

$$\delta = 52,042 \frac{(n_D^2 - 1)}{(n_D^2 + 2)} + 2,904 \quad (1)$$

Os índices de refração para os óleos e o *n*-heptano ambos a 70 °C foram medidos usando um refratômetro (Anton Paar Abematt 300, incerteza de  $\pm 0,0001$  e precisão de temperatura de 0,005 °C) no comprimento de onda de 589 nm. Com isso, os índices de refração com *n*-C<sub>7</sub> dissolvido nos óleos foram então calculados de acordo com a equação 2, assumindo a fração volumétrica média de Lorentz-Lorenz ( $\phi_i$ ) definida em termos dos volumes molares do componente puro (PRETORIUS et al., 2021).

$$\left( \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \right)_{\text{solução}}^{P,T} = \phi_{\text{óleo}} \left( \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \right)_{\text{óleo}}^{P,T} + \phi_{n-C_7} \left( \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \right)_{n-C_7}^{P,T} \quad (2)$$

onde  $\phi_{\text{óleo}}$  e  $\phi_{n-C_7}$  denotam a fração volumétrica do óleo e *n*-heptano, respectivamente. Resolvendo a equação acima, pode-se calcular os parâmetros de solubilidade em condições de alta pressão e na temperatura de interesse, cobrindo assim toda a curva de solubilidade nas respectivas condições de estudo.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados que serão mostrados a seguir, foram organizados em duas partes: a primeira (Parte I) consistindo nos resultados obtidos utilizando *n*-heptano como titulante e a outra (Parte II), na avaliação dos demais titulantes, ou seja, *n*-propano, *n*-pentano e CO<sub>2</sub>. Os da primeira parte serão apresentados nas seções 5.1 e 5.2, subdivididos em dados à pressão atmosférica (0,1 MPa) e pressões elevadas ( $0,1 \text{ MPa} < P \leq 68,95 \text{ MPa}$ ), respectivamente. Já os da segunda, serão apresentados na seção 5.3.

O intuito de avaliar somente o *n*-C<sub>7</sub> na Parte I para as três amostras de óleo se dá pelo fato deste titulante ser o mais lógico solvente para obtenção de asfaltenos (ver seção 3.4.3). Neste caso, os testes experimentais para o *n*-heptano em baixa e altas pressões foram realizados como normalmente são reportados na literatura (ALVES et al., 2019; GHLOUM; OSKUI, 2004; PASSADE-BOUPAT et al., 2018). Já para a Parte II, o intuito foi avaliar a influência de outros precipitantes nas condições de altas pressões, onde um deles (CO<sub>2</sub>) é amplamente usado no processo de recuperação avançada de óleo (*EOR*).

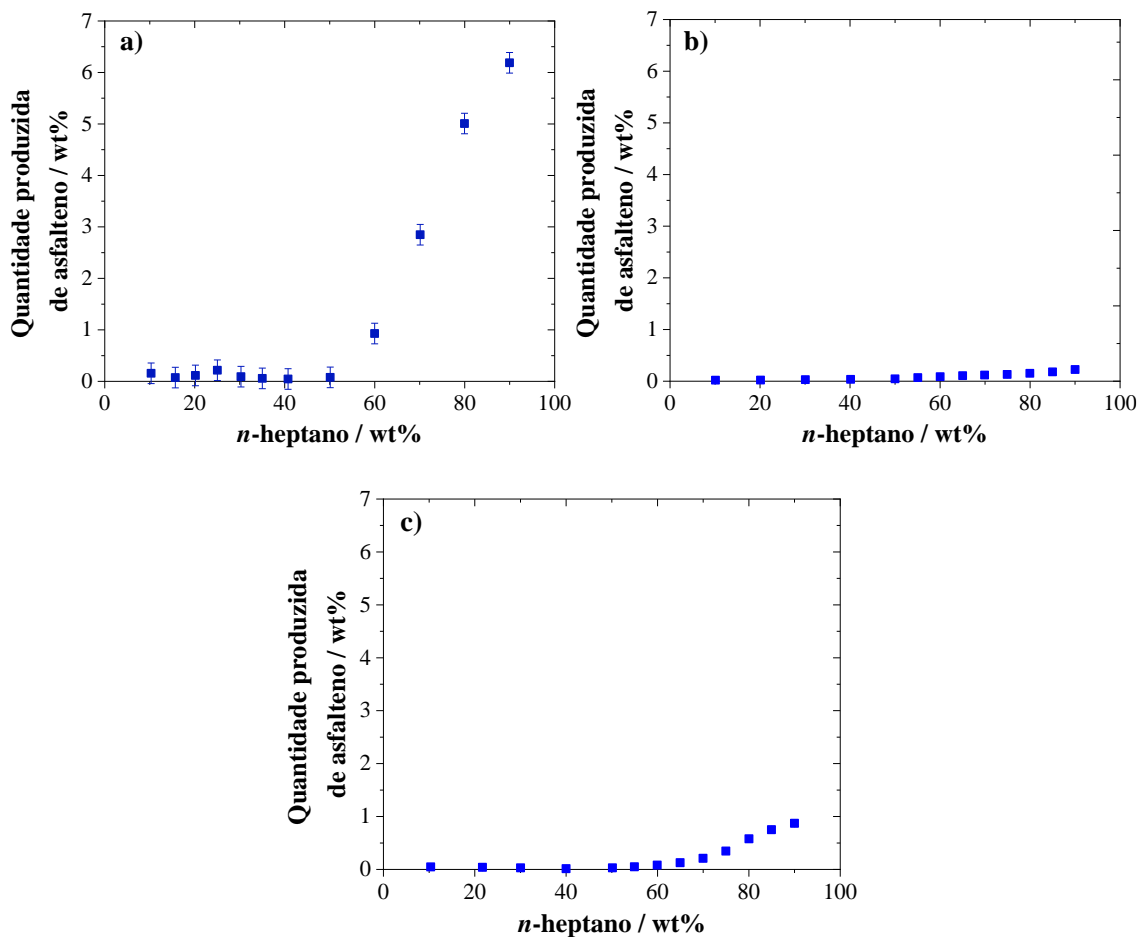
### 5.1 Resultados para *n*-heptano em condição de pressão atmosférica (0,1 MPa)

Aqui, dois testes em  $P = 0,1 \text{ MPa}$  foram realizados, são eles: determinação direta da curva de precipitação de asfaltenos e determinação do ASCI. Os resultados e discussões obtidos para ambos são mostrados abaixo.

A Figura 14 demonstra a quantidade de asfalteno produzida (referido como o rendimento, *yield*) para os três óleos estudados obtidos pelo método direto (seção 4.3). Como esperado, o óleo PET-1 tem uma curva de rendimento de asfalteno bem definida, apresentando um *onset* em aproximadamente 50,0 wt% de *n*-heptano, onde wt% representa a quantidade em peso. Para o óleo PET-2, a curva de rendimento de asfalteno é difícil de definir por causa do baixo teor desta fração, como pode ser observado na Tabela 3. A sensibilidade da técnica usada restringe a determinação adequada do *onset*, que pode estar em torno de 45,0 wt% de *n*-heptano. Para o último óleo, o PET-3, é possível observar que a precipitação inicia em concentrações mais elevadas de titulante, com a adição em torno de 60,0 wt% de *n*-heptano. Este resultado pode sugerir uma maior estabilidade do asfalteno para o PET-3 na titulação em pressões ambientes. Esses

comportamentos de estabilidade também podem ser confirmados analisando os índices ASCI mostrados na Tabela 5.

Figura 14 - Quantidade de asfalto produzida para as amostras de óleo: a) PET-1, b) PET-2 e c) PET-3 com *n*-heptano a 25 °C e 0,1 MPa obtido pelo método direto. O erro experimental para o PET-1 é  $\pm 0,2$  wt% e  $\pm 0,05$  wt% para o PET-2 e PET-3.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Esses resultados observados na Figura 14 para as curvas de rendimento de asfaltos em baixa pressão, diferem muito dos resultados em alta pressão observados neste estudo, como será visto nas próximas seções deste trabalho.

Tabela 5 – Índices de classe de solubilidade (ASCI) para os óleos brasileiros estudados neste trabalho.

ASCI	Amostra		
	PET-1	PET-2	PET-3
	13	19	16

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Essas diferenças no *yield* de asfaltenos sugerem que a pressão pode estar mantendo os asfaltenos em solução com os óleos brutos.

Em termos industriais, a implicação disto é que os resultados que são comumente obtidos em laboratório em pressões ambientes (em testes de escala de bancada, por exemplo) não descrevem totalmente os efeitos que os asfaltenos apresentam em condições de reservatório de petróleo. Isto sugere que os dados devem ser obtidos em altas e baixas pressões para analisar as condições efetivas de precipitação dos asfaltenos.

Como pode ser visto, dentre os três óleos avaliados, o PET-1 apresentou o menor ASCI (65 % *n*-heptano e 35 % tolueno no heptol) e o PET-2, o maior, com 95/5 na razão *n*-heptano-tolueno, indicando uma alta estabilidade dos asfaltenos para o PET-2. Aqui, esses resultados parecem ter relações entre as concentrações de asfaltenos, ou seja, o óleo com a menor concentração de asfaltenos (ver Tabela 3), possui maior estabilidade. E o óleo com a maior concentração (PET-1) apresenta uma curva bem definida de precipitação de asfaltenos assim como maior instabilidade da fração asfáltica, apesar de Passade-Boupat et al. (2018) mostrarem que a concentração de asfaltenos na solução tem uma influência muito pequena no índice de classe de solubilidade medido usando este método.

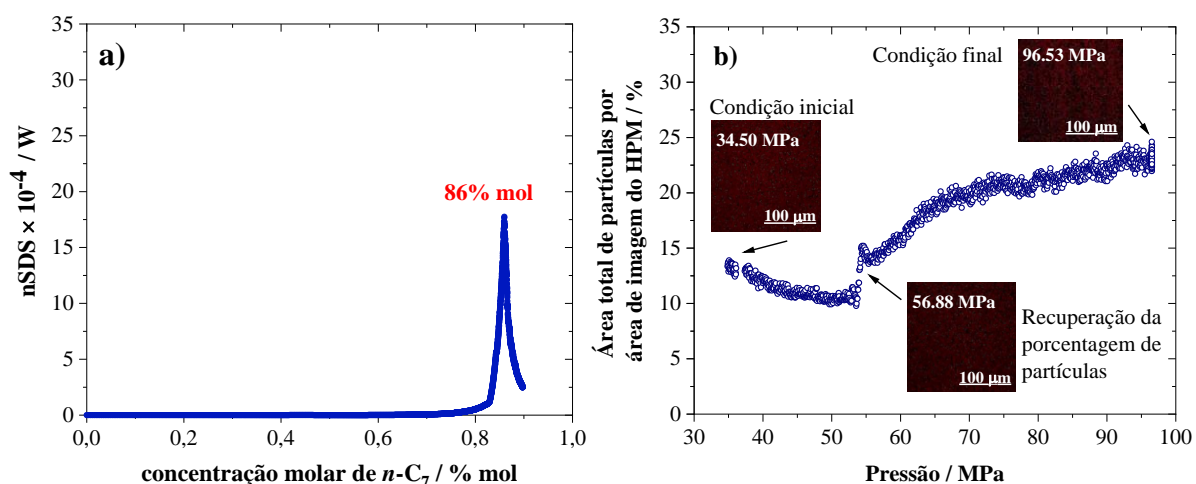
Aqui, vale a pena destacar que apesar das amostras de óleo possuírem quantidades diferentes de asfaltenos (0,12%, 0,68% e 6,34% de *n*-C<sub>7</sub> asfaltenos), foram utilizadas as mesmas quantidades de gotas de óleo para obter os dados de ASCI, desprezando a relação de menos gotas de óleo para amostras que possuem mais asfaltenos e mais gotas de óleo para as que possuem menos asfaltenos. Isso se deu devido à própria padronização do método e por ter sido testado essa relação das duas gotas em duas temperaturas diferentes: 45 °C (temperatura padrão do teste) e 60 °C. Em ambas as temperaturas, os índices ASCI foram os mesmos.

Testes como os mencionados acima possuem a vantagem de poderem ser realizados em escala de bancada, gerando assim resultados rápidos e práticos na análise de precipitação dos asfaltenos. Contudo, é importante mencionar que apesar de vantajosos, são limitados às análises em pressão ambiente. Por isso é importante a contribuição na literatura em pressões elevadas e próximas das encontradas em reservatórios. A seção seguinte abordará tais análises.

## 5.2 Resultados para *n*-heptano em condições de alta pressão

A Figura 15a mostra o sinal do sistema de detecção de sólidos normalizado (nSDS) durante o processo de titulação para o PET-1 a 70 °C e 34,50 MPa (5000 psi) em função da concentração molar de *n*-heptano. Já a Figura 15b ilustra a porcentagem de partículas na área de imagem do HPM durante o estágio de re-pressurização.

Figura 15 – Estabilidade do óleo PET-1: a) titulação a 5000 psi (34,50 MPa) e T = 70 °C; b) área total de partículas por área de imagem do HPM durante o estágio de re-pressurização (de 34,50 MPa até 96,53 MPa).

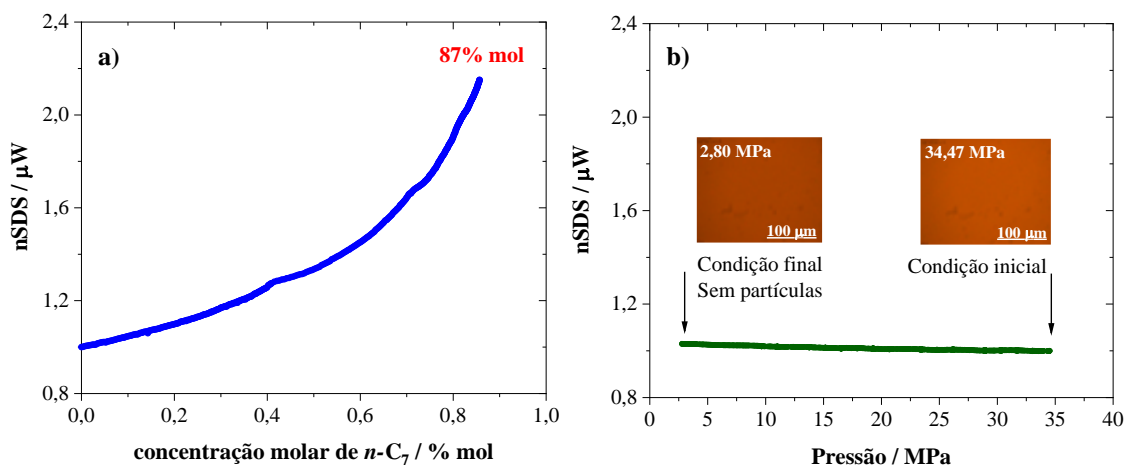


Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

O resultado da titulação do óleo PET-1 revela que o sinal do nSDS permanece relativamente constante até cerca de 80 % da concentração molar de *n*-heptano, o que poderia levar a uma possível condição de estabilidade do asfalteno até essa porcentagem de *n*-C<sub>7</sub>. A partir dessa concentração molar, há um aumento acentuado no sinal nSDS resultante da diminuição contínua na densidade do fluido com o aumento do solvente. Em cerca de 86 % molar de *n*-C<sub>7</sub>, o sinal do nSDS cai drasticamente, o que provavelmente indica a formação/presença de partículas precipitadas (asfaltenos). A precipitação do asfalteno neste ponto foi confirmada pela análise morfológica do HPM, demonstrando a formação de agregados de asfalteno quando a concentração molar de *n*-C<sub>7</sub> era suficientemente alta. Esta confirmação, observada na Figura 6b, mostra a área total de partículas cobrindo a imagem do HPM durante o teste de re-pressurização. Para este óleo, com o aumento da pressão observou-se um aumento na porcentagem de partículas de asfalteno na área da foto do microscópio de alta pressão, possivelmente devido a uma adesão contínua de asfaltenos precipitados na safira do HPM.

Em relação ao óleo PET-2, a Figura 16a mostra o processo de titulação até a concentração molar de 87 % de  $n\text{-C}_7$  e a Figura 16b mostra o sinal do nSDS durante o processo de depleção da pressão.

Figura 16 - Estabilidade do óleo PET-2: a) titulação a  $P = 34,50$  MPa e b) sinal do nSDS durante a despressurização



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

É possível observar na Figura 16a que não houve queda no sinal nSDS, ou seja, não houve indicativo de precipitação de partículas para o óleo PET-2 durante o processo de titulação nas condições operacionais adotadas ( $P = 34,50$  MPa e  $T = 70$  °C), mesmo para a composição molar de  $n\text{-C}_7$  acima de 85 %. A taxa de aumento do sinal nSDS da titulação do PET-2 é maior do que a observada no PET-1, como pode ser visto comparando as Figuras 16a e 15a, provavelmente devido ao PET-1 ser mais escuro que o PET-2, dificultando a passagem de luz emitida no sistema de detecção de sólidos. Da Figura 16b, é notório que o sinal do nSDS não apresenta traços de mudança durante o teste de depleção da pressão, indicando que não houve precipitação de qualquer partícula sólida também durante a queda de pressão. Com isso, mostrando que o PET-2 não sofreu influência na precipitação nem quando submetido à indução através da titulação nem com qualquer efeito de pressão.

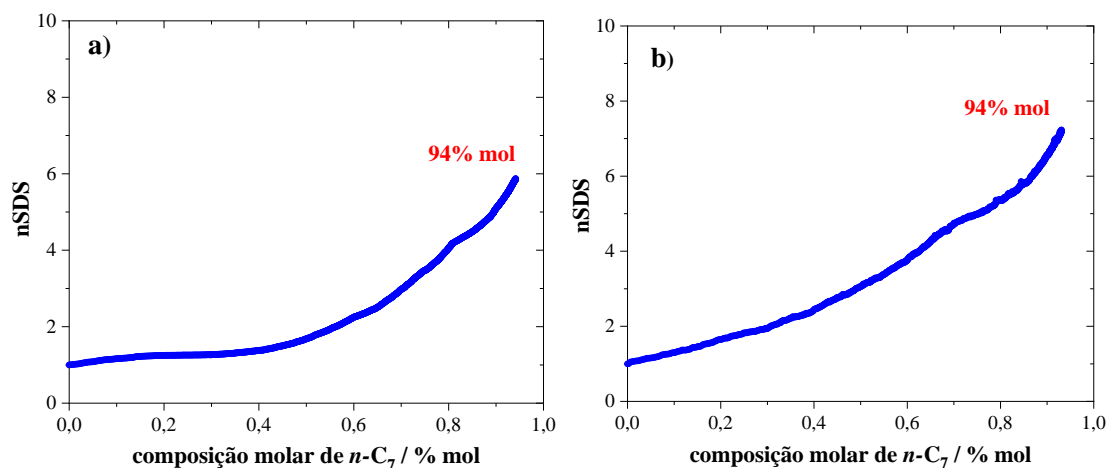
Espera-se que os parâmetros de solubilidade sejam relacionados aos volumes molares do precipitante, uma vez que o  $n$ -heptano + óleo está na fase líquida, apenas uma pequena alteração é esperada nos parâmetros de solubilidade, portanto, na solubilidade do asfalto. Para o PET-2, as mudanças de densidade durante os testes de depleção de

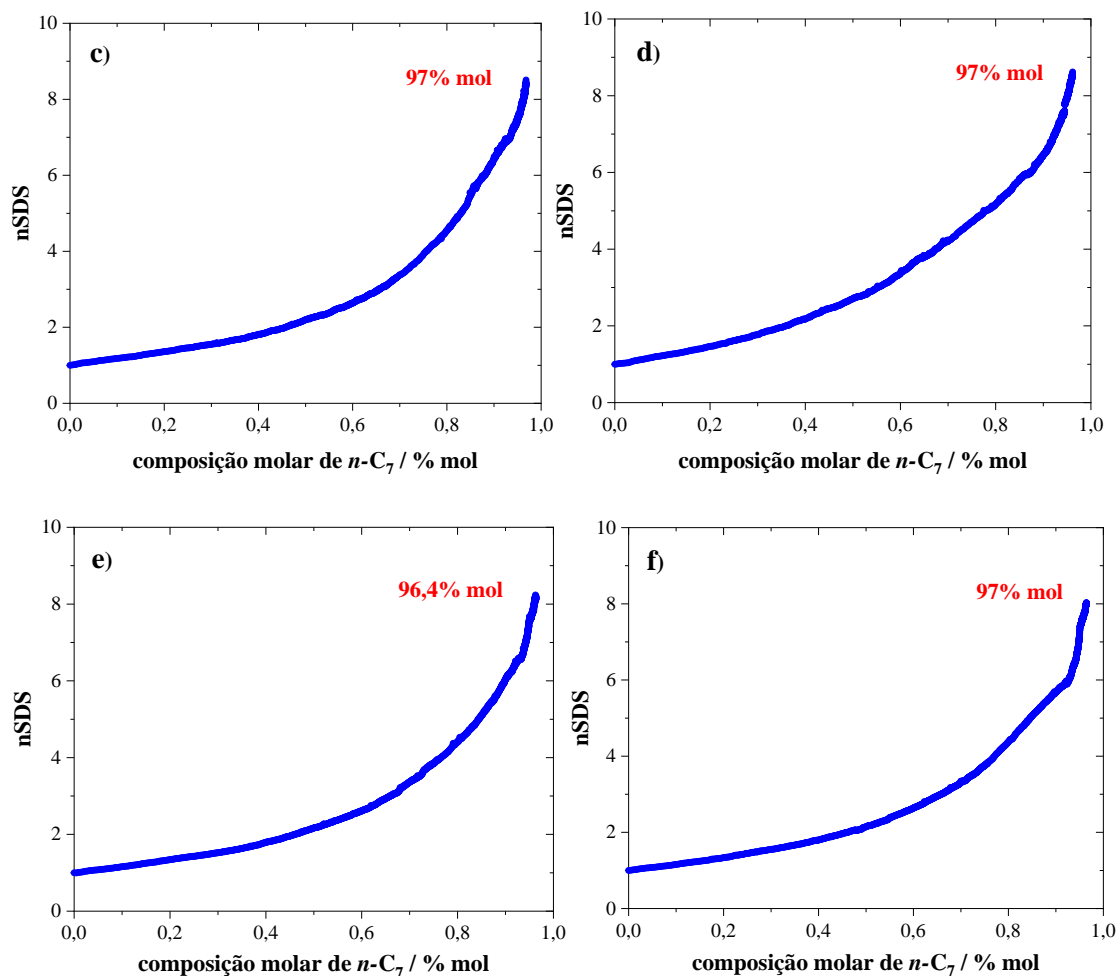
pressão não foram capazes de induzir a precipitação de asfaltenos de acordo com as imagens do HPM. A titulação de alta pressão para este óleo bruto está de acordo com o alto número ASCII (19, ou seja, 95/5 na razão *n*-heptano-tolueno) obtido para essa amostra, indicando sua alta estabilidade de asfalteno. Apesar da Figura 14b mostrar que houve *onset* em pressão ambiente, em pressão elevada não foi observada nenhuma tendência de *onset* de precipitação, sugerindo que a pressão pode ser um fator importante para manter os asfaltenos em solução com o óleo PET-2.

Os testes para o óleo PET-3 foram realizados em várias pressões, diferentemente dos óleos PET-1 e PET-2 (ver Tabela 4). Ressalta-se que esta faixa de pressão foi utilizada nas titulações deste óleo, pois após a titulação a 34,50 MPa (pressão intermediária), foi realizado um estágio de depleção de pressão e observou-se uma queda do sinal nSDS entre 13,80 MPa e 20,70 MPa. Contrariamente à discussão para o PET-2, a pequena mudança no volume molar do precipitante parece induzir a precipitação de asfaltenos para uma determinada faixa de pressão. Para avaliar a faixa de pressão da sensibilidade do asfalteno às mudanças de pressão, o PET-3 foi submetido a algumas pressões acima e abaixo de 34,50 MPa para cobrir a região de instabilidade do asfalteno.

As titulações para o sistema PET-3 + *n*-heptano em todas as pressões estudadas são apresentados na Figura 17 abaixo.

Figura 17 – Titulação do óleo PET-3 em: a) 68,95 MPa; b) 34,50 MPa; c) 20,70 MPa; d) 13,80 MPa; e) 10,34 MPa; f) 2,10 MPa.





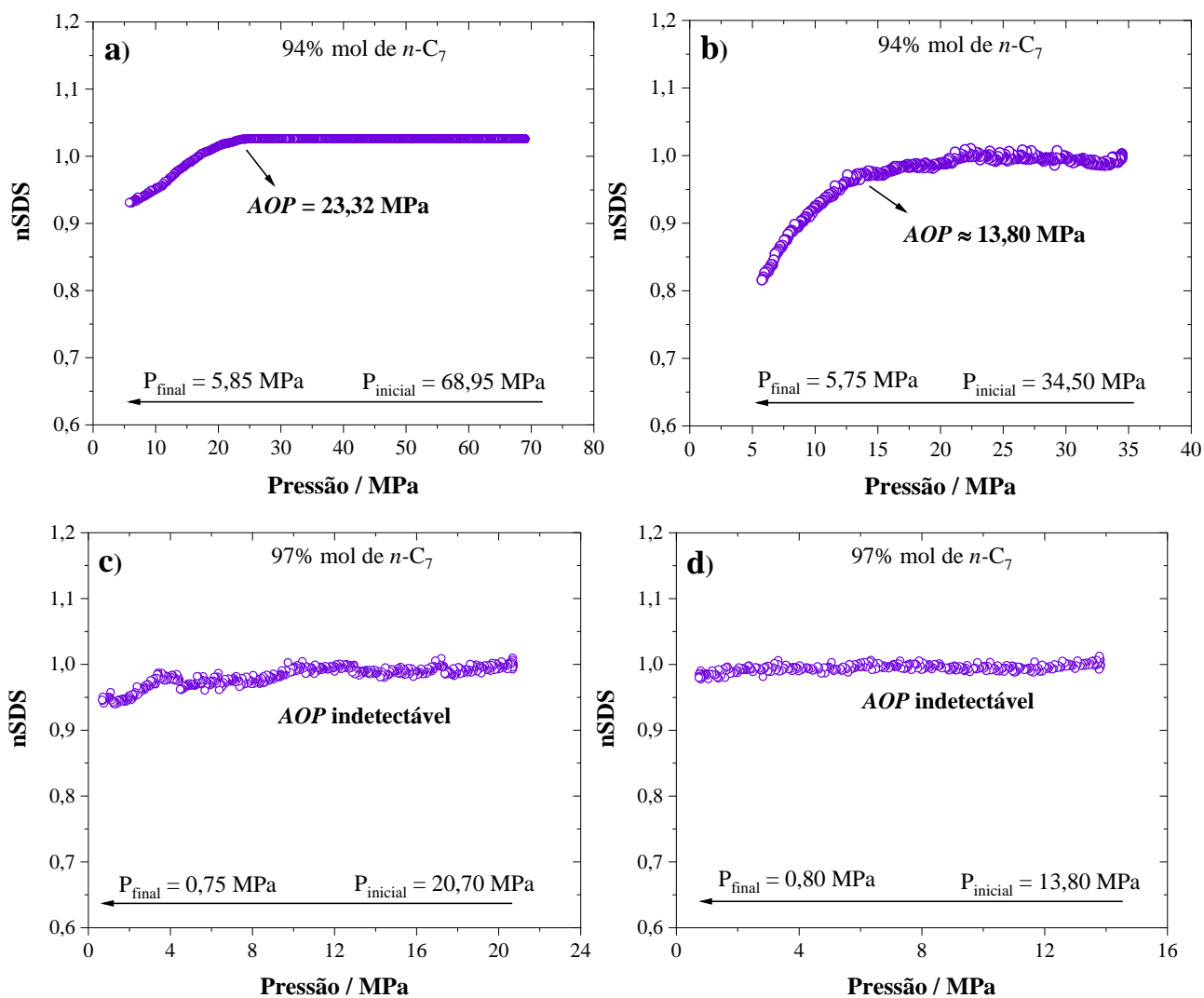
Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Nas pressões de 2,10 MPa a 68,95 MPa (Figuras 17a a 17f), não há indicação de precipitação de asfaltenos através do sistema de detecção de sólidos (técnica de difração a laser de 1550 nm), seja durante o processo de titulação ou durante as 36 horas de espera entre um teste e outro. A única alteração observada para a amostra PET-3 foi o aumento do sinal do nSDS, aqui atribuído à diluição contínua do óleo bruto pela adição do precipitante. No entanto, de acordo com as Figuras 18 e 19, é possível dizer que para pressões de 68,95 e 34,50 MPa há uma mudança no comportamento do sinal do nSDS para a amostra PET-3 devido à depleção da pressão.

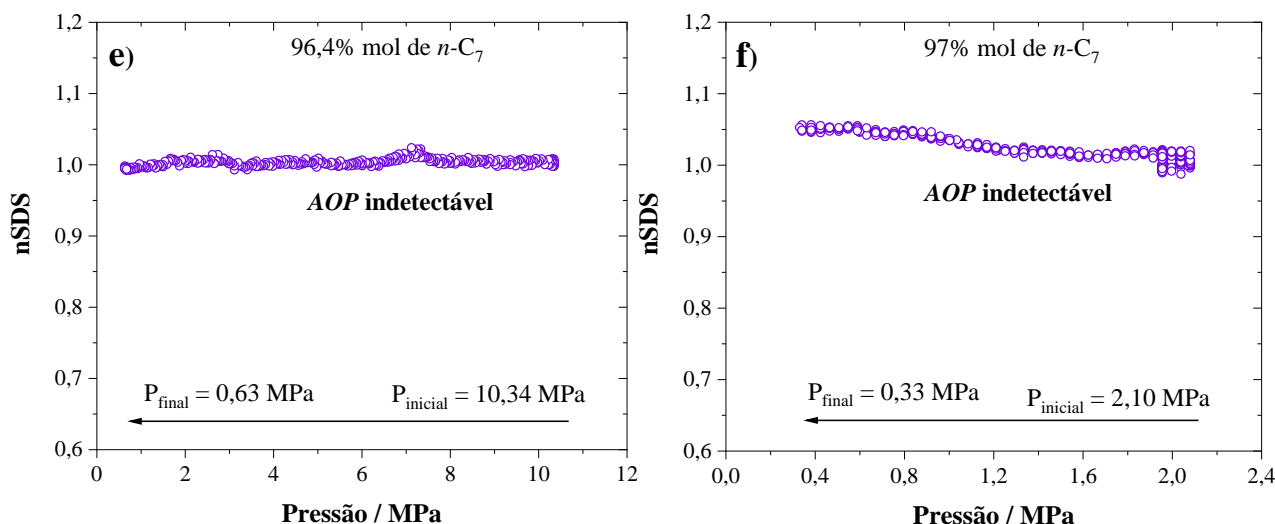
A Figura 18 mostra o nSDS durante a etapa de depleção da pressão para o óleo PET-3 em todas as pressões cobertas pelos testes de titulação a  $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . É importante ressaltar que antes de cada teste de depleção, o tempo de espera para a realização da despressurização foi de 36 horas, a fim de garantir a homogeneização da amostra após cada titulação e analisar possíveis efeitos cinéticos.

Para altas pressões acima de 34,50 MPa (Figura 18a e 18b), verifica-se que a pressão do início da precipitação de asfalto (*AOP*) tende a aumentar à medida que a pressão do sistema aumenta. Nessas duas pressões de titulação avaliadas, inicialmente é observado um platô horizontal no sinal do nSDS à medida que ocorrem reduções adicionais na pressão, e então começa a diminuir gradual e progressivamente.

Figura 18 - nSDS no estágio de depleção da pressão do óleo PET-3 nas pressões de titulação: a) 68,95 MPa; b) 34,50 MPa; c) 20,70 MPa; d) 13,80 MPa; e) 10,34 MPa e f) 2,10 MPa.





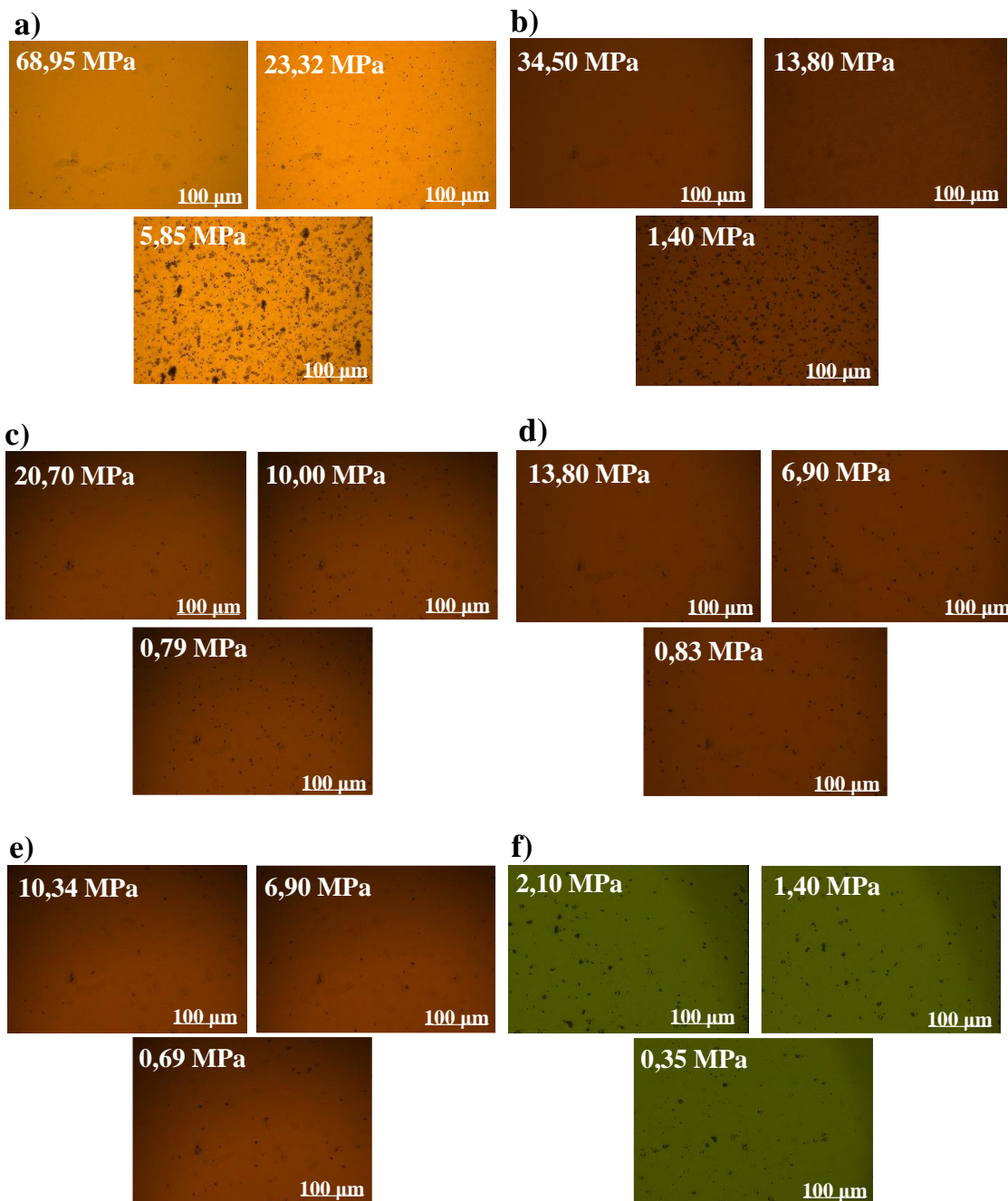


Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Para a pressão de 68,95 MPa, a curva do nSDS começa a diminuir na pressão de aproximadamente 24,0 MPa e para a pressão de teste igual a 34,50 MPa, o ponto de transição de fase é próximo a 13,0 MPa, indicando que esta pressão é o *AOP* para esse sistema a  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Após atingir as pressões iniciais de precipitação de asfaltenos, observa-se um crescente decaimento no sinal do nSDS, ou seja, a queda significativa na curva do nSDS provavelmente corresponde a uma precipitação apreciável de asfalteno (HAMMAMI et al., 2000). Esse comportamento é comprovado qualitativamente por meio das micrografias apresentadas nas imagens do HPM (Figuras 19a e 19b), que ilustram a presença de agregação de sólidos na solução à medida que a pressão diminui. Nas demais pressões operacionais avaliadas para esse óleo, nota-se que o asfalteno apresentou estabilidade para toda a faixa de depleção de pressão (20,70 MPa – 2,10 MPa).

Ao que parece, com as técnicas experimentais empregadas neste estudo para avaliar as condições de despressurização e por consequência, a influência que a pressão exerce na precipitação dos asfaltenos, no fim das contas a despressurização está atuando como uma expansão da titulação inicialmente realizada.

Figura 19 – Teste de morfologia no HPM para o óleo PET-3 no estágio de depleção de pressão nas pressões de: a) 68,95 MPa; b) 34,50 MPa; c) 20,70 MPa; d) 13,80 MPa; e) 10,34 MPa e f) 2,10 MPa.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

O ASCI para o PET-3 apresentou um valor intermediário quando comparado com outros neste estudo, ou seja,  $ASCI = 16$  (razão *n*-heptano-tolueno de 80/20), apresentando um comportamento de estabilidade intermediário, de acordo com o comportamento observado de precipitação de asfaltenos.

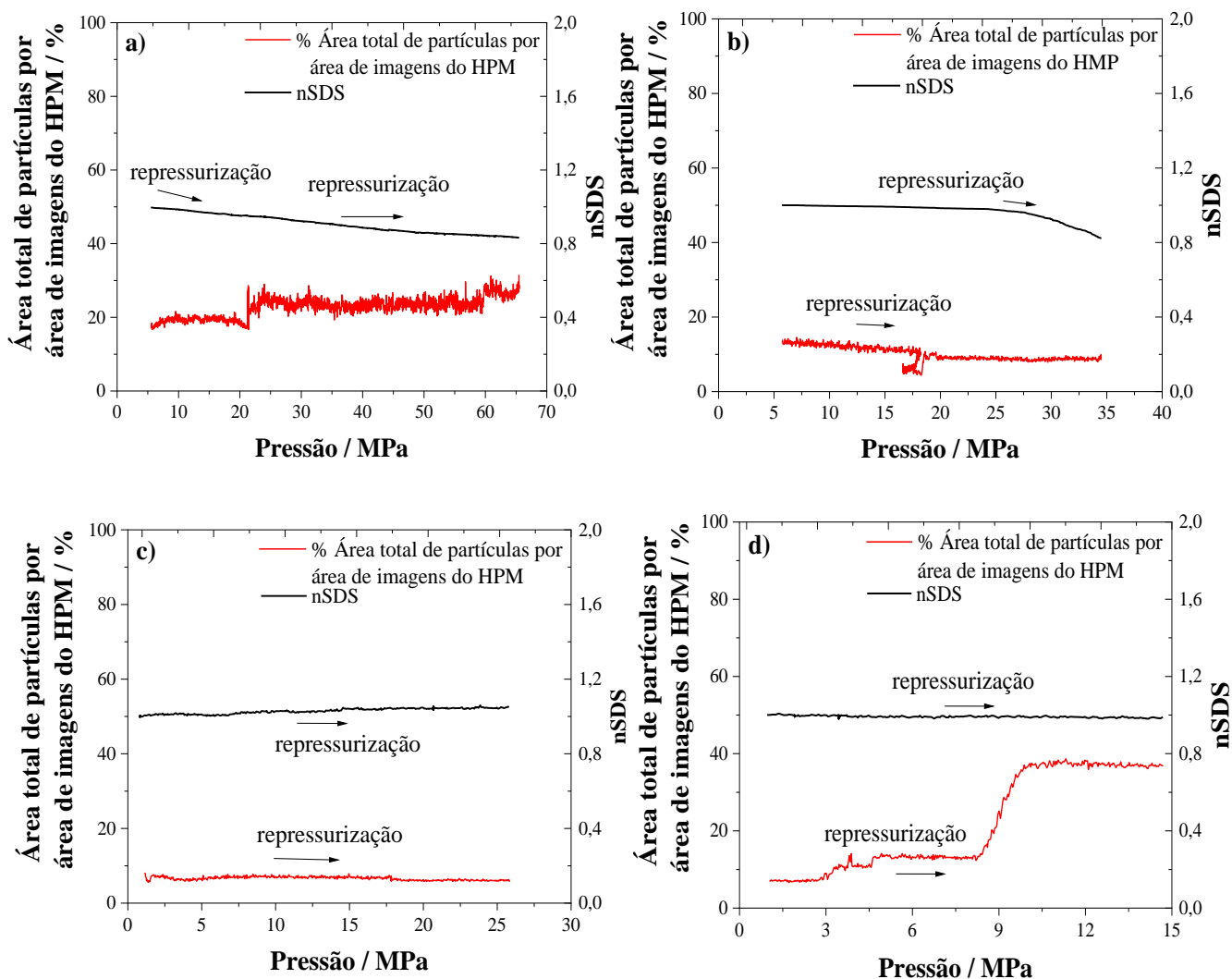
Neste trabalho, duas possíveis discussões podem fornecer informações para associar a precipitação dos asfaltenos: fenômenos cinéticos ou de equilíbrio. Para a primeira consideração, foi mostrado (MAQBOOL; BALGOA; FOGLER, 2009) para o *n*-heptano que dependendo da concentração do precipitante, a precipitação dos asfaltenos pode variar de alguns minutos a vários meses. Foi observado que a cinética desempenha um papel importante na precipitação de asfaltenos (CARDOSO et al., 2014). De acordo com este ponto de vista, a precipitação observada pode ser atribuída a uma condição metaestável devido à adição de *n*-heptano e o *AOP* é dependente do tempo, associada à estabilidade mecânica e térmica e ao tempo de detecção de partículas pelo sistema de detecção de sólidos. Embora o tempo de detecção de precipitação de asfaltenos possa variar de horas a dias, para uma composição de *n*-heptano alta como a empregada neste trabalho, 24 horas devem ser suficientes para garantir o estado inicial da amostra. De acordo com isso, foi possível obter asfaltenos gravimetricamente em 24 horas, como mostrado na determinação direta da curva de rendimento de asfaltenos para o PET-3 (Figura 14c). Para a segunda consideração, neste caso, mudança de pressão, uma abordagem do fenômeno orientado ao equilíbrio para a precipitação de asfaltenos pode causar alteração no equilíbrio do sistema, consequentemente, causando a precipitação da fração asfáltica.

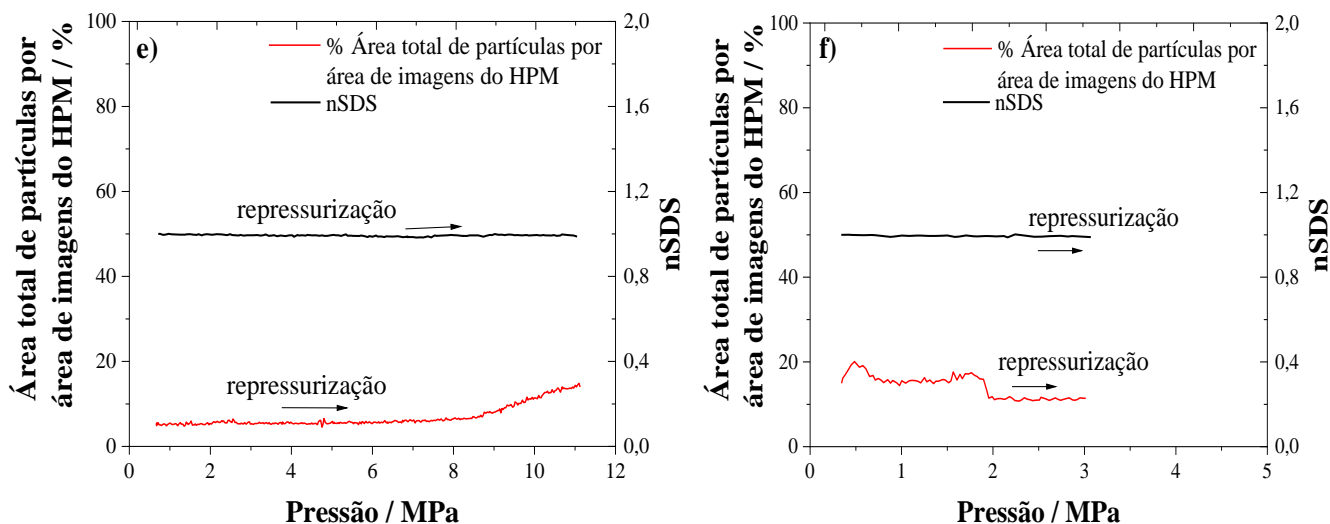
Para os testes realizados com o sistema PET-3 + *n*-heptano neste estudo, nenhuma observação sobre fenômenos cinéticos foi percebida como resultado do tempo de residência entre os testes de titulação e despressurização, onde o sistema PET-3 + *n*-C<sub>7</sub> pode ter permanecido por um tempo relativamente curto na célula PVT. Em vez disso, observou-se que houve precipitação com diminuição da pressão nas duas maiores pressões avaliadas (68,95 MPa e 34,50 MPa). Nos dados deste estudo, ou o tempo para iniciar a precipitação é superior a 24 horas ou a precipitação dos asfaltenos é sensível à pressão. Neste trabalho, é considerado que a precipitação está associada a sensibilidade à pressão, o que não era esperado devido à baixa compressibilidade dos fluidos utilizados.

Após a detecção da presença de partículas em solução, o processo de repressurização foi realizado para os sistemas. A Figura 20 mostra a etapa de repressurização do PET-3 para verificar se as partículas de asfaltenos redissolveram-se em solução. Em algumas pressões avaliadas, houve um aumento na área total de partículas por área de imagens do HPM, mesmo com o sinal do nSDS permanecendo constante ou quase inalterado, possivelmente associado a uma maior deposição na região da janela de

safira da célula PVT. Seria esperado que ocorresse simultaneamente a remoção de partículas na safira do HPM para a dissolução juntamente com aumento da potência do laser detectado no SDS (reversibilidade de precipitação do asfalteno). Em todas as pressões avaliadas para o sistema PET-3 + *n*-heptano, o processo de repressurização não é capaz de redissolver asfaltenos nos sistemas estudados nem na região de agitação (SDS) nem na região estática (HPM).

Figura 20 – Etapa de repressurização para o PET-3 nas pressões de: a) 68,95 MPa; b) 34,50 MPa; c) 20,70 MPa; d) 13,80 MPa; e) 10,34 MPa e f) 2,10 MPa.

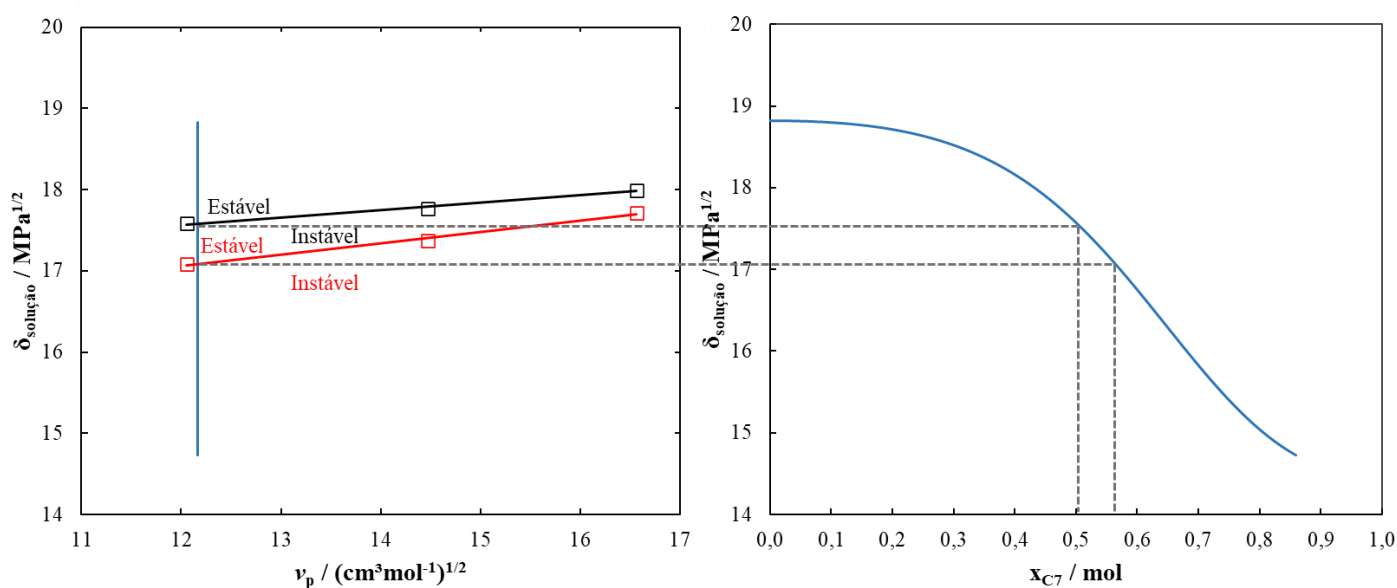




Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Para concluir as análises em alta pressão para os sistemas até aqui estudados, predições foram feitas com base no método da tendência de instabilidade do asfalto (ASIST), usando dados reportados por Saidoun e colaboradores (SAIDOUN et al., 2019). Esses autores propuseram um método ASIST revisitado, utilizando dois conjuntos de dados para o limite de solubilidade do asfalto. O primeiro conjunto foi realizado em cristal ressonador de quartzo (QCR, do acrônimo em inglês *Quartz Crystal Resonator*), enquanto o segundo utilizou detecções microscópicas. A partir desses dados, é possível enxergar duas ordens de magnitudes diferentes para os fenômenos de precipitação de asfaltos. O método QCR detecta partículas em menor ordem de magnitude e tempo de envelhecimento, enquanto as medições microscópicas necessitam de maior tempo de envelhecimento para detecção. A Figura 21 mostra os cálculos para o PET-1 do método ASIST revisitado.

O tempo diferente de envelhecimento para detecção em ambas as técnicas pode ter ajudado no entendimento da relação cinética-equilíbrio no PET-3, no entanto, a tendência de estabilidade apresentada para este modelo foi divergente dos métodos ASCI, a curva de *yield* e a titulação em alta pressão, como pode ser visto na Tabela 6, que resume os métodos utilizados neste trabalho para detecção da precipitação de asfaltos.

Figura 21 - Predição da composição molar de  $n\text{-C}_7$  para precipitação de asfaltenos para o PET-1 em  $P = 34,50$  MPa.

— Limite de detecção ASIST para 70 °C por QCR extrapolado de Saidoun et al., (2019)

— Limite de detecção ASIST para 70 °C por microscopia extrapolado de Saidoun et al., (2019)

— Parâmetros de solubilidade calculados

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Tabela 6 - Método ASIST revisitado para o início da precipitação de asfaltenos dos óleos brutos estudados neste trabalho e os resultados da titulação em alta pressão.

Método	PET-1	PET-2	PET-3	Tendência de estabilidade
ASCI	13	19	16	PET-2 > PET-3 > PET-1
Curva de Yield	0,45	n.d.	0,60	PET-2 > PET-3 > PET-1
ASIST (QCR)	0,50	0,35	0,14	PET-1 > PET-2 > PET-3
ASIST (Microscópio)	0,57	0,49	0,23	PET-1 > PET-2 > PET-3
Titulação em alta pressão (este trabalho)	0,86	n.d.	n.d. (13,80 Mpa)	PET-2 > PET-3 > PET-1

n.d. = Não detectado.

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

A hipótese levantada por Saidoun et al. (2019) não demonstra concordância com os outros métodos. Essa falha foi atribuída à hipótese de polarizabilidade constante do composto em função da pressão e temperatura no trabalho desses autores, indicando uma possível limitação nas predições do método ASIST revisitado para precipitação de asfaltenos induzida por mudança na composição no processo de injeção de solvente

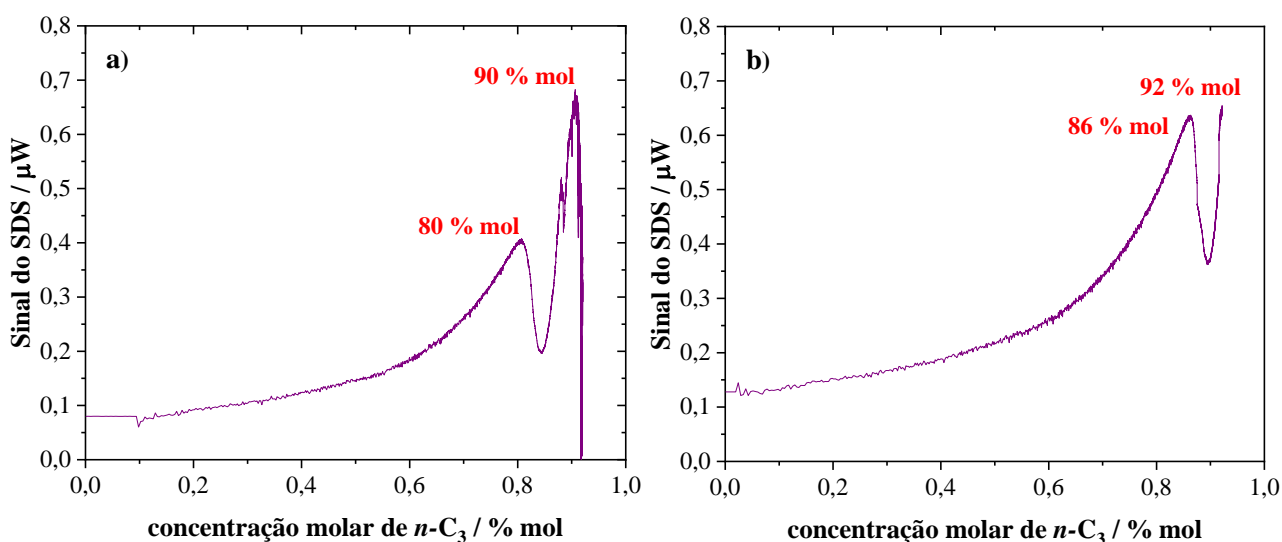
solúvel na etapa de recuperação avançada de óleo (*EOR*). Adicionalmente, a indicação de que a polarizabilidade não permanece constante durante o processo de injeção de solvente em alta pressão, esclarece a sensibilidade à pressão do PET-3 na deposição de asfaltenos, revelando que o problema cinética-equilíbrio apresenta um papel relevante nesta questão.

### 5.3 Resultados para *n*-propano, *n*-pentano e CO<sub>2</sub> em alta pressão

Uma vez que foi detectado um comportamento incomum do óleo PET-3 para fluidos de baixa compressibilidade (sistema PET-3 + *n*-C<sub>7</sub>) nas duas pressões mais altas estudadas (68,95 e 34,50 MPa), isto é, houve precipitação de asfaltenos durante a depressurização do sistema, foram averiguados testes de titulação e depressurização à temperatura constante para este óleo utilizando-se outros três titulantes comuns. Um dos objetivos desta análise complementar foi avaliar se para este óleo, outros titulantes iriam apresentar comportamento similar ou se apresentaria como característica exclusiva do *n*-heptano neste estudo.

A Figura 22 mostra as titulações a 34,50 e 68,95 MPa, respectivamente, feitas utilizando *n*-propano como titulante.

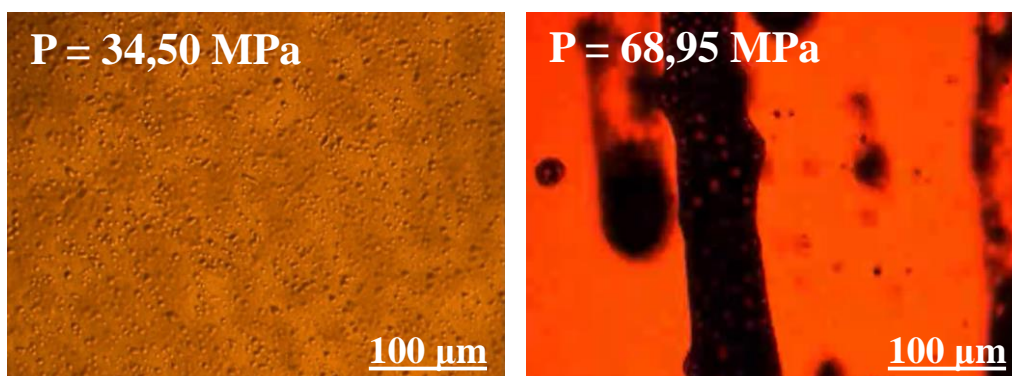
Figura 22 - Titulação do *n*-C<sub>3</sub> no óleo PET-3 em: a) 34,50 MPa; b) 68,95 MPa.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Como pode ser visto, há uma queda drástica no sinal do SDS em 90 % molar de  $n\text{-C}_3$  em  $P = 34,50$  MPa. Possivelmente, essa queda retrate a formação de uma fase líquida juntamente com o óleo, mostrada na Figura 23 em  $P = 34,50$  MPa. Mancilla-Polanco et al. (2017) também observaram uma região de líquido-líquido em uma mistura betume e propano em altas pressões e composições de propano. Já quando a Figura 22b é analisada, observa-se que não há uma queda similar (essa queda drástica indica o aparecimento de uma possível nova fase). No entanto, nas duas pressões avaliadas com o  $n$ -propano sendo o titulante, observa-se uma leve queda no sinal do SDS e depois uma recuperação, retomando à diminuição da densidade do fluido com o aumento da concentração molar do titulante. Na Figura 22a, o intervalo de queda e recuperação do mesmo é em  $x_{C_3} = (80 - 87)$  % mol; já para a Figura 22b é em  $x_{C_3} = (86 - 92)$  % mol. Esses intervalos de queda e recuperação do sinal podem ser interpretados como efeito de não-recombinação imediata do  $n\text{-C}_3$  com o óleo à medida que o titulante é adicionado e atinge alta concentração molar. Contudo, analisando a micrografia após a titulação (Figura 23) e o tempo de espera entre o teste de titulação e depleção da pressão, nota-se que mesmo sem ter ocorrido a queda do sinal do SDS caracterizando uma possível precipitação de asfalto, para o caso da Figura 23b, houve o surgimento de uma “espuma”, que foi redissolvida com o decaimento da pressão, como mostra a Figura 24b no domínio de pressão de 20 a 2,33 MPa, possivelmente devido a efeitos de recombinação e, percebidos assim que a válvula foi aberta da região sob agitação (SDS) para a região estática (HPM).

Figura 23 - Morfologia no HPM para o sistema PET-3 +  $n\text{-C}_3$



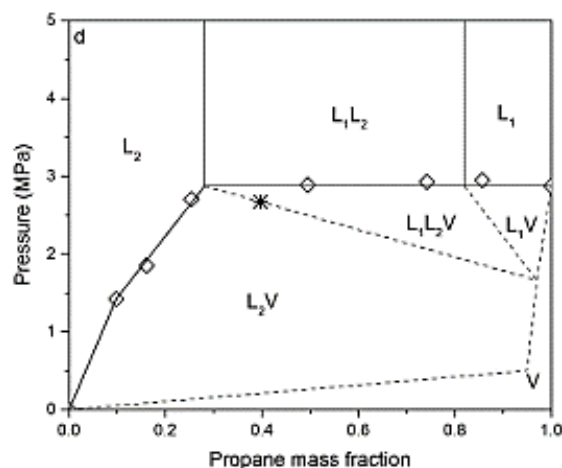
Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

É importante apontar que o intuito deste trabalho não é fornecer diagramas de fases para os titulantes mais leves, como os que são estudados nestas seções, uma vez que



os diagramas de fases para esses compostos + óleos não são triviais de se obter, como é mostrado abaixo o diagrama de fases do trabalho de Dini, Becerra e Shaw (2016) para uma mistura de betume e propano em uma temperatura próxima ( $T = 76 \text{ }^\circ\text{C}$ ) à deste trabalho e em alta pressão.

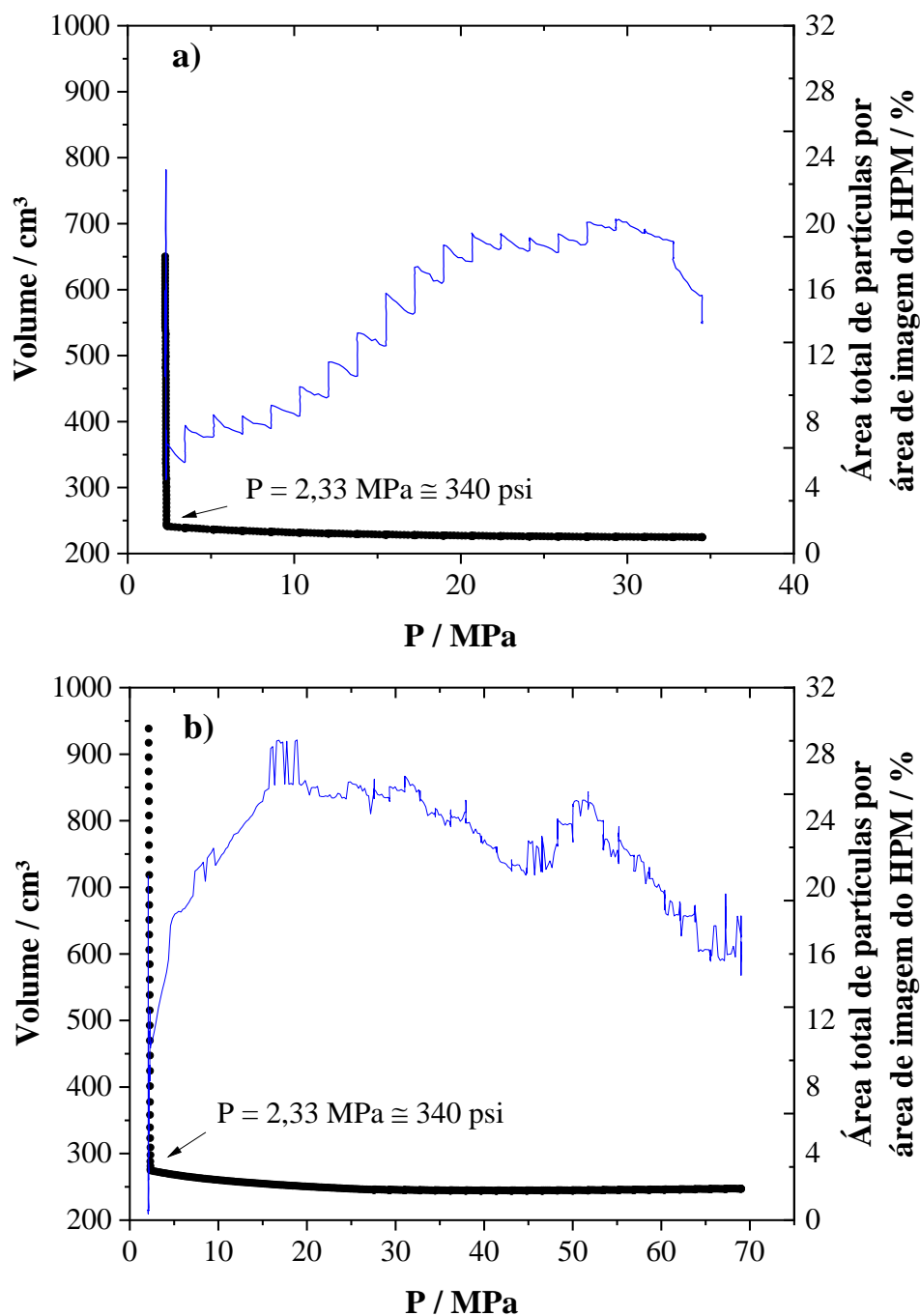
Figura 24 - Diagrama de fases para uma mistura de betume (Peace River) + propano a  $T = 76 \text{ }^\circ\text{C}$



Fonte: (DINI; BECERRA; SHAW, 2016)

O sistema PET-3 +  $n\text{-C}_3$  pós titulação foi submetido ao teste de depleção isotérmica. Analisando a Figura 25 é possível notar que nas pressões avaliadas, a porcentagem de partículas cobertas pela janela do HPM não aumentou com o decaimento da pressão, indicando que não houve o aparecimento de uma nova fase nem houve asfalto precipitado, fazendo assim com que nesse sistema, a pressão não o influenciasse. Além disso, o aumento súbito do volume em  $P = 2,33 \text{ MPa}$  pode ser atribuído ao ponto de bolha do  $n$ -propano puro devido à grande quantidade de solvente na mistura. Valor similar ( $P = 2,59 \text{ MPa}$ ) ao reportado neste trabalho é encontrado em Lemmon, McLinden e Wagner (2009) para  $n$ -propano a  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ .

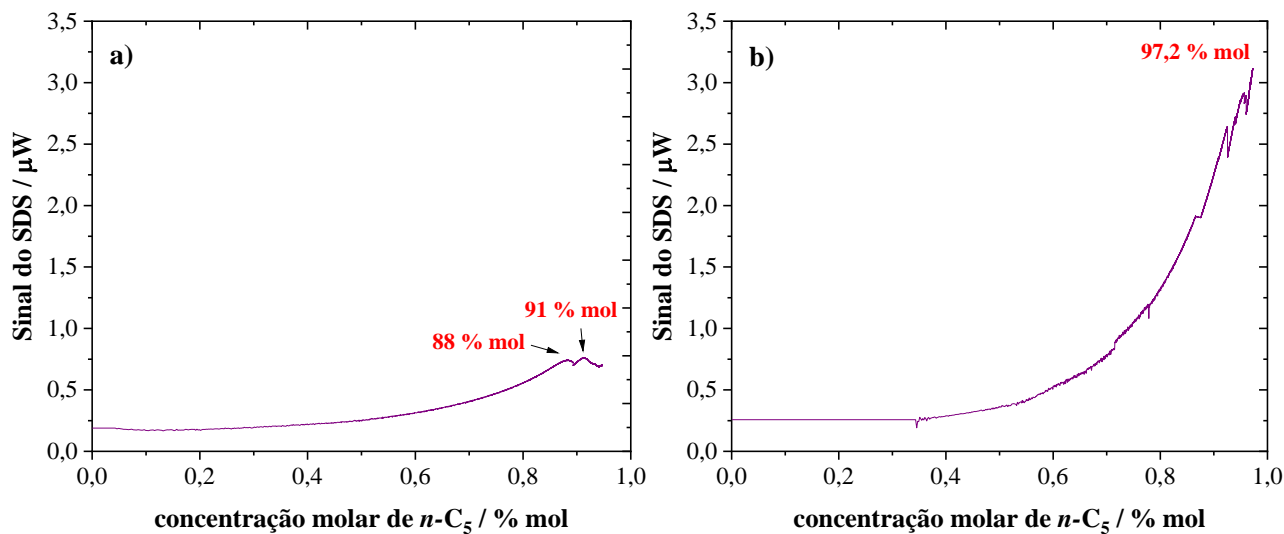
Figura 25 - Depleção isotérmica do sistema PET-3 + *n*-propano a) 34,50 MPa; b) 68,95 MPa.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

A Figura 26 retrata as titulações realizadas nas mesmas condições previamente avaliadas, mas neste caso para o *n*-pentano como titulante.

Figura 26 - Titulação do  $n$ -C<sub>5</sub> no óleo PET-3 em: a) 34,50 MPa; b) 68,95 MPa.

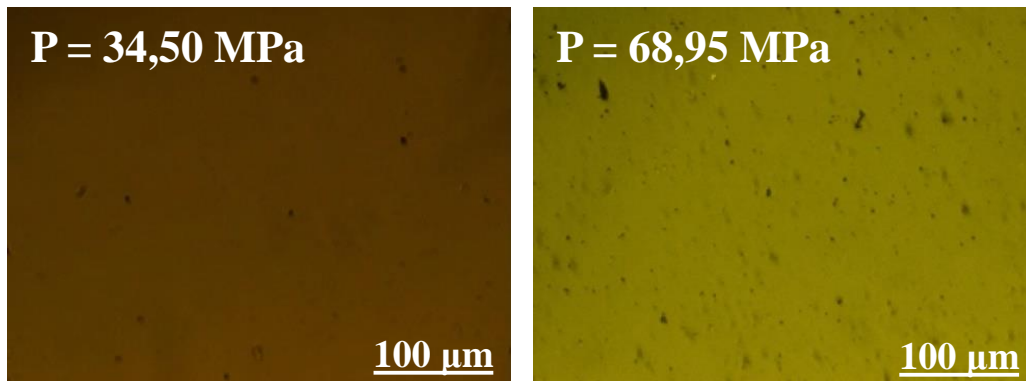


Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Como pode ser observado, o  $n$ -pentano não foi capaz de induzir a precipitação dos asfaltenos, independentemente do acréscimo da concentração molar de titulante. Na Figura 26a, o decréscimo no sinal do SDS entre 88 e 91 % molar de titulante pode ser atribuído, igualmente para a análise de  $n$ -C<sub>5</sub>, como sendo efeito de recombinação com o óleo, mas não necessariamente asfalteno precipitado nas condições operacionais.

Apesar de não mostrar um decaimento expressivo no sinal do SDS quando o  $n$ -C<sub>5</sub> é titulado à  $P = 68,95$  MPa (Figura 27) em nenhuma concentração molar do titulante, inspecionando imagens do microscópio de alta pressão é possível notar pequenas partículas agregadas à janela de safira. Partículas com tais morfologias apresentam características de asfaltenos já observadas em testes anteriores neste trabalho, pois as mesmas não se encontravam agregadas na janela de safira do HPM antes do início do teste, uma vez que antes de cada teste de depleção isotérmica a célula PVT estava totalmente limpa, como é descrito na seção 4.6. Portanto, é descartada a possibilidade de a janela de safira estar com partículas agregadas antes da titulação, mas que o sistema apresenta pequena agregação de particulados que não são detectados pela incidência de luz no sistema de detecção de sólidos. Neste caso, nenhuma conclusão pode ser tirada acerca do particulado ser de fato asfaltenos, uma vez que a influência da diminuição da massa específica na potência transmitida do laser é mais importante do que o espalhamento de luz gerado pelas partículas formadas.

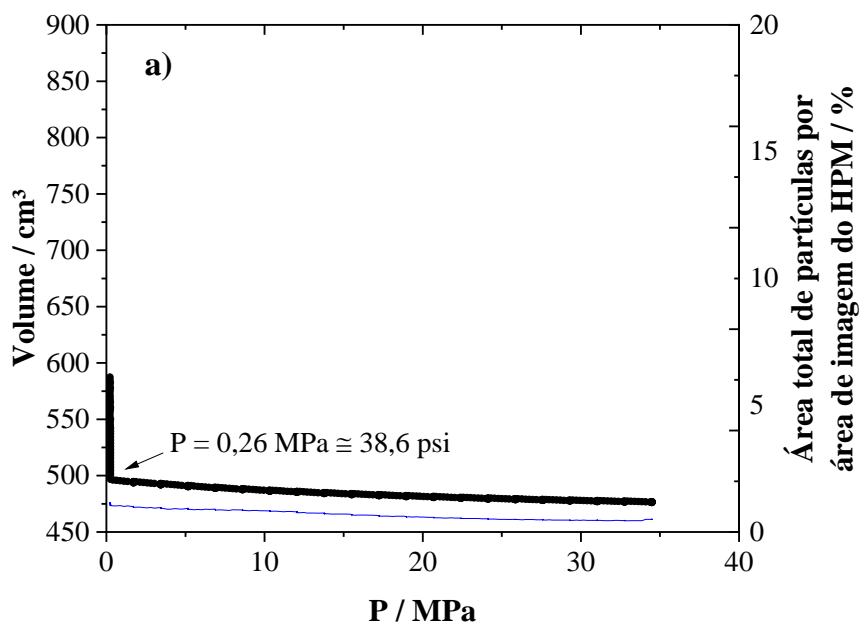
Figura 27 - Morfologia no HPM para o sistema PET-3 + *n*-C<sub>5</sub>.

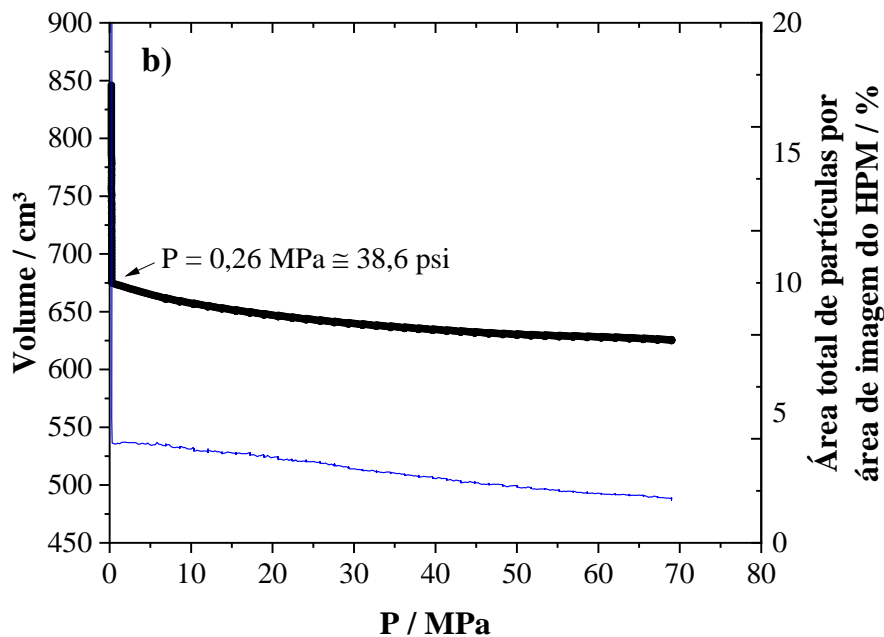


Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Analisando a porcentagem de área total de partículas por área de imagem do HPM nos gráficos PV para o *n*-pentano na Figura 28, nota-se que houve aumento expressivo na contagem de partículas apenas na maior pressão do teste, isto é,  $P = 68,95$  MPa (10000 psi) quando atinge pressão relativamente baixa, ou seja,  $P = 0,26$  MPa. Assim como o *n*-C<sub>3</sub>, esse aumento súbito no volume pode ser atribuído à uma mudança de fase, isto é, ao ponto de bolha do *n*-pentano puro, devido ao alto teor de solvente na mistura óleo + titulante, atingindo mais de 97 % molar de *n*-pentano. Valor similar ao ponto de bolha do *n*-C<sub>5</sub> puro a  $T = 70$  °C obtido neste trabalho pode ser encontrado ( $P = 0,2836$  MPa) no website do NIST (*Isothermal Properties for Pentane*).

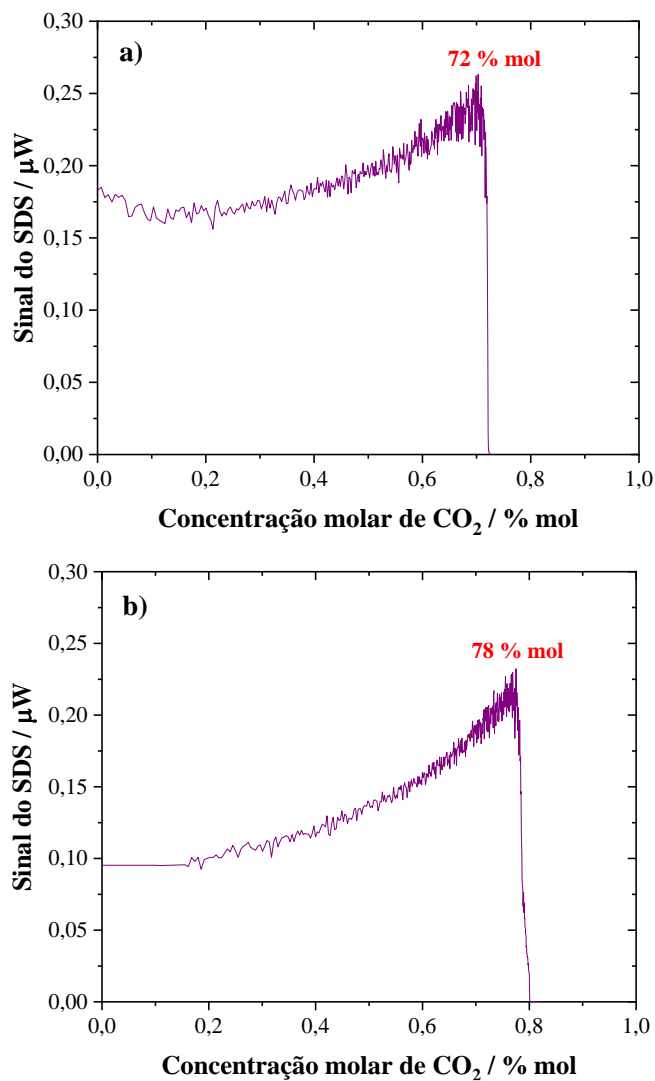
Figura 28 - Depleção isotérmica do sistema PET-3 + *n*-pentano a) 34,50 MPa; b) 68,95 MPa





Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

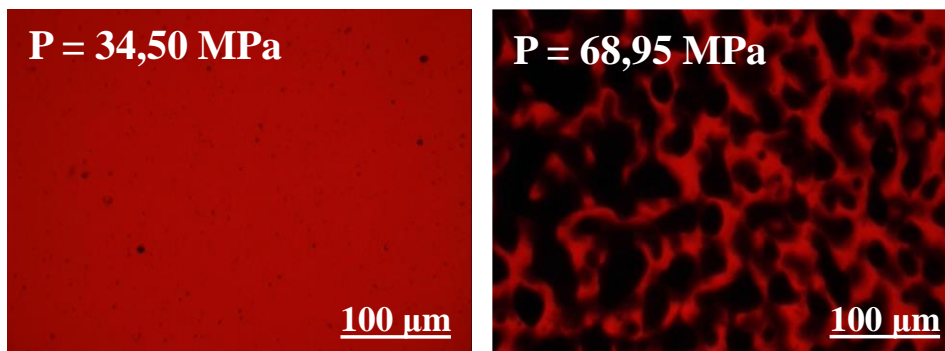
As titulações para o CO<sub>2</sub> mostradas na Figura 29 abaixo apresentaram comportamento comum com o encontrado na literatura (precipita asfaltenos mesmo com amostras de óleo de baixo teor de asfaltenos). Nota-se que em P = 34,50 MPa, de acordo com a morfologia das partículas apresentadas na Figura 30, a janela de safira do HPM agregou pouco particulado. Já para P = 68,95 MPa, uma possível segunda fase líquida foi observada (ou uma possível segunda fase líquida + asfaltenos). Como comentado na seção 3.4.3., o CO<sub>2</sub> é bastante utilizado na etapa de injeção de gás na recuperação avançada de óleo, e durante esta etapa de injeção de CO<sub>2</sub>, problemas de precipitação de asfalteno pode ocorrer frequentemente. Para o óleo PET-3, foi observado esse possível problema de precipitação de asfaltenos (ou asfaltenos juntamente com uma segunda fase líquida) na pressão mais elevada (10.000 psi). Apesar de não ter sido realizada nenhuma análise de risco neste trabalho, é razoável afirmar que essa grande quantidade de asfalteno precipitado em P = 68,95 MPa pode ser um fator determinante para causar problemas operacionais de entupimento de tubulações, problemas de permeabilidade, dentre outros.

Figura 29 - Titulação do CO<sub>2</sub> no óleo PET-3 em: a) 34,50 MPa; b) 68,95 MPa.

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Uma exceção para este tipo de comportamento foi observada por Takabayashi et al. (2012), onde realizaram um estudo extensivo de recuperação avançada de óleo (EOR) utilizando o CO<sub>2</sub> como fluido de injeção em uma amostra de reservatório de um campo petrolífero supergigante na costa de Abu Dhabi.

Figura 30 - Morfologia no HPM para o sistema PET-3 + CO<sub>2</sub>



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Os autores constataram que a amostra de óleo analisada, quando foi injetado CO<sub>2</sub> puro em diferentes condições de pressão e em temperatura típica de reservatório, não houve um risco potencial associado a problemas com asfalteno. A deposição de asfalteno, neste caso, foi relativamente baixa. Esses dados contrastam com os estudos de deposição de asfaltenos na literatura quando o CO<sub>2</sub> é usado como agente precipitante nos óleos

## 6 CONCLUSÕES

Três óleos brutos brasileiros diferentes foram estudados pelos processos experimentais de titulação em alta pressão no domínio de pressão de 2 a 69 MPa; despressurização e repressurização para avaliar a estabilidade desses óleos diluídos em diferentes titulantes a 70 °C, usando duas diferentes técnicas: microscopia de alta pressão e sistema de detecção de sólidos. Para o *n*-heptano, em geral, três comportamentos principais podem ser observados deste trabalho: 1) precipitação durante a titulação para PET-1; 2) não houve precipitação para o PET-2 nem durante a titulação nem durante a etapa de depleção da pressão; e 3) não houve precipitação para PET-3 durante a titulação e sim durante a fase de depleção da pressão nas maiores pressões avaliadas.

Quando a análise de estabilidade foi realizada usando o *n*-heptano como titulante para os três óleos brasileiros em alta pressão, a amostra PET-1 apresentou *onset* de precipitação de asfaltenos durante o processo de titulação, seguida por um aumento na porcentagem da área média das partículas por área de imagem do HPM durante a repressurização do sistema, sugerindo uma maior agregação de partículas de asfaltenos e menor poder de redissolução. No entanto, o óleo PET-2 não apresenta precipitação inicial de asfaltenos nem durante o processo de titulação nem na despressurização, sugerindo que este óleo é estável e não tende a precipitar sólidos quando a pressão varia e com o incremento do solvente. Ou o teor de asfaltenos e/ou o poder de solvência das demais frações impede a precipitação de asfaltenos mesmo com a indução por titulante. Já para a amostra PET-3, o *onset* de asfaltenos foi observado apenas na etapa de depleção da pressão, mas não durante o processo de titulação. Este óleo, de acordo com o tempo de permanência na célula PVT neste trabalho, é mais influenciado quando diminui a pressão do sistema do que pela composição do diluente, o que é incomum para um sistema composto por fluidos com baixa compressibilidade (petróleo + *n*-heptano). Além disso, o teste de repressurização para o PET-3 mostrou que o efeito de redissolução do asfalteno é menor do que a precipitação, uma vez que a repressurização mostra que as partículas precipitadas não se redissolvem (ou se redissolveram muito pouco). Também é possível afirmar que as limitações das técnicas empregadas neste estudo podem limitar as conclusões acerca de reversibilidade/irreversibilidade dos asfaltenos.

Em relação aos demais titulantes avaliados neste estudo, destaca-se que o *n*-propano apresentou características de solução na região de líquido-líquido com o óleo a



70 °C e 34,50 MPa. Já em  $P = 68,95$  MPa, foi observada uma possível fase agregada à janela de safira do HPM, mas que foi redissolvida com redução da pressão. O *n*-pentano não apresentou indução da precipitação de asfaltenos nem durante a titulação nem no estágio de depleção da pressão. Ao invés disso, foi observado que o ponto de bolha do *n*-pentano puro foi atingido na depleção da pressão, marcado pelo aumento súbito do volume da mistura. O CO<sub>2</sub> induziu a precipitação de asfaltenos nas duas pressões de teste. Foi observado que quando há um aumento na pressão de 34,50 MPa para 68,95 MPa, a quantidade de precipitado e agregado na safira do HPM aumenta substancialmente, mantendo a temperatura constante. Isso pode indicar problema de deposição de asfaltenos para o PET-3 quando o mesmo é submetido à injeção de gás miscível, neste caso o CO<sub>2</sub>, em pressões bastante elevadas.

## 7 REFERÊNCIAS

- AHMED, T. **Equations of state and PVT analysis**. 1. ed. Houston: Gulf Publishing Company, 2007.
- ALGHANDURI, L. M.; ELGARNI, M. M.; DARIDON, J-L.; COUTINHO, J. A. P. Characterization of libyan waxy crude oils. **Energy and Fuels**, v. 24, p. 3101–3107, 2010.
- ALIMOHAMMADI, S.; ZENDEHBOUDI, S.; JAMES, L. A comprehensive review of asphaltene deposition in petroleum reservoirs: Theory, challenges, and tips. **Fuel**, v. 252, p. 753–791, 2019.
- ALVES, C. A.; YANES, J. F. R.; FEITOSA, F. X.; DE SANT'ANA, H. B. Effect of Temperature on Asphaltenes Precipitation: Direct and Indirect Analyses and Phase Equilibrium Study. **Energy and Fuels**, v. 33, p. 6921–6928, 2019.
- ANDERSEN, S. I. Flocculation onset titration of petroleum asphaltenes. **Energy and Fuels**, v. 13, p. 315–322, 1999.
- AQUINO-OLIVOS, M. A.; GROLIER, J-P. E.; RANDZIO, S. L.; AGUIRRE-GUTIÉRREZ, A. J.; GARCÍA-SÁNCHEZ, F. Determination of the asphaltene precipitation envelope and bubble point pressure for a Mexican crude oil by scanning transiometry. **Energy and Fuels**, v. 27, p. 1212–1222, 2013.
- ASHOORI, S.; SHARIF, M.; MASOUMI, M.; SALEHI, M. M. The relationship between SARA fractions and crude oil stability. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 26, p. 209–213, 2017.
- ASOMANING, S. Test methods for determining asphaltene stability in crude oils. **Petroleum Science and Technology**, v. 21, p. 581–590, 2003.
- BARREIRA, F. R.; REIS, L. G.; NUNES, R. C. P.; FILIPAKIS, S. D.; LUCAS, E. F. Asphaltenes Precipitation Onset: Influence of the Addition of a Second Crude Oil or Its Asphaltenes Fractions (C3I and C5I). **Energy and Fuels**, v. 32, n. 10, p. 10391–10397, 2018.
- BISHT, H.; REDDY, M.; MALVANKER, M.; PATIL, R. C.; GUPTA, A.; HAZARIKA, B.; DAS, A. K. Efficient and quick method for saturates, aromatics, resins, and asphaltenes analysis of whole crude oil by thin-layer chromatography-flame ionization

detector. **Energy and Fuels**, v. 27, p. 3006–3013, 2013.

BUCKLEY, J. S. Predicting the Onset of Asphaltene Precipitation From Refractive Index Measurements. **Energy and Fuels**, v. 13, p. 328–332, 1999.

BUCKLEY, J. S.; WANG, J.; CREEK, J. L. Solubility of the Least-Soluble Asphaltenes. In: **Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics**. New York, NY: Springer New York, 2007. p. 401–437.

BUENROSTRO-GONZALEZ, E.; GROEZIN, H.; LIRA-GALEANA, C.; MULLINS, O. C. The Overriding Chemical Principles that Define Asphaltenes. **Energy & Fuels**, v. 15, p. 972–978, 2001.

BUENROSTRO-GONZALEZ, E.; LIRA-GALEANA, C.; GIL-VILLEGAS, A.; WU, J. Asphaltene precipitation in crude oils: Theory and experiments. **AIChE Journal**, v. 50, n. 10, p. 2552–2570, 2004.

CARDOSO, F. M. R. **Estudo da precipitação de asfaltenos em petróleos induzida por gases a altas pressões**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2014.

CARDOSO, F. M. R.; CARRIER, H.; DARIDON, J.-L.; PAULY, J.; ROSA, P. T. V. CO<sub>2</sub> and temperature effects on the asphaltene phase envelope as determined by a quartz crystal resonator. **Energy and Fuels**, v. 28, p. 6780–6787, 2014.

CHACÓN-PATIÑO, M. L.; ROWLAND, S. M.; RODGERS, R. P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 1: Asphaltenes Are Composed of Abundant Island and Archipelago Structural Motifs. **Energy and Fuels**, v. 31, p. 13509–13518, 2017.

CREEK, J. L.; WANG, J.; BUCKLEY, J. S. **Asphaltene Instability Induced by Light Hydrocarbons**. Offshore Technology Conference. **Anais...**Houston: OTC program committee, 2008

DICKIE, J. P.; YEN, T. F. Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods. **Analytical Chemistry**, v. 39, p. 1847–1852, 1967.

DINI, Y.; BECERRA, M.; SHAW, J. M. Phase behavior and thermophysical properties of peace river bitumen + propane mixtures from 303 K to 393 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 61, p. 2659–2668, 2016.

DORYANI, H.; MALAYERI, M. R.; RIAZI, M. Precipitation and deposition of asphaltene in porous media: Impact of various connate water types. **Journal of Molecular Liquids**, v. 258, p. 124–132, 2018.

FAKHER, S.; AHDAYA, M.; ELTURKI, M.; IMQAM, A. Critical review of asphaltene properties and factors impacting its stability in crude oil. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 10, p. 1183–1200, 2020.

FORTE, E.; TAYLOR, S. E. Thermodynamic modelling of asphaltene precipitation and related phenomena. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 217, p. 1–12, 2015.

GHLOUM, E. F.; OSKUI, G. P. Investigation of asphaltene precipitation process for Kuwaiti reservoir. **Petroleum Science and Technology**, v. 22, p. 1097–1117, 2004.

GROENZIN, H.; MULLINS, O. C. Molecular size and structure of asphaltenes from various sources. **Energy and Fuels**, v. 14, n. 3, p. 677–684, 2000.

GUZMÁN, R.; ANCHEYTA, J.; TREJO, F.; RODRÍGUEZ, S. Methods for determining asphaltene stability in crude oils. **Fuel**, v. 188, p. 530–543, 2017.

GUZMÁN, R., RODRÍGUEZ, S.; TORRES-MANCERA, P.; ANCHEYTA, J. Evaluation of Asphaltene Stability of a Wide Range of Mexican Crude Oils. **Energy & Fuels**, v. 35, p. 408–418, 2021.

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

HIRSCHBERG, A.; DEJONG, L. N. J.; SCHIPPER, B. A.; MEIJER, J. G. Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation. **Society of Petroleum Engineers Journal**, v. 24, p. 283–293, 1984.

IBRAHIM, H. H.; IDEM, R. O. Interrelationships between asphaltene precipitation inhibitor effectiveness, asphaltenes characteristics, and precipitation behavior during n-heptane (light paraffin hydrocarbon)-induced asphaltene precipitation. **Energy and Fuels**, v. 18, n. 4, p. 1038–1048, 2004.

JAMALUDDIN, A. K. M.; CREEK, J.; KABIR, C. S.; MCFADDEN, J. D.; D'CRUZ, D.; MANAKALATHIL, J.; JOSHI, N.; ROSS, B. Laboratory techniques to measure thermodynamic asphaltene instability. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, v. 41, p. 44–52, 2002.

JOHNSTON, K. A.; SCHOEGGL, F. F.; SATYRO, M. A.; TAYLOR, S. D.; YARRANTON, H. W. Phase behavior of bitumen and n-pentane. **Fluid Phase Equilibria**, v. 442, p. 1–19, 2017.

- JOSHI, N. B.; MULLINS, O. C.; JAMALUDDIN, A.; CREEK, J.; MCFADDEN, J. Asphaltene precipitation from live crude oil. **Energy and Fuels**, v. 15, p. 979–986, 2001.
- KHANIFAR, A.; DEMIRAL, B.; DARMAN, N. **Study of Asphaltene Precipitation and Deposition Phenomenon during WAG Application**. Society of Petroleum Engineers - International Petroleum Technology Conference 2011. **Anais...2011**
- KOKAL, S. L.; NAJMAN, J.; SAYEGH, S.G.; GEORGE, A.E. Measurement And Correlation Of Asphaltene Precipitation From Heavy Oils By Gas Injection. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, v. 31, p. 24–30, 1992.
- LEMMON, E. W.; MCLINDEN, M. O.; WAGNER, W. Thermodynamic properties of propane. III. A reference equation of state for temperatures from the melting line to 650 K and pressures up to 1000 MPa. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 54, p. 3141–3180, 2009.
- MANCILLA-POLANCO, A.; SCHOEGGL, F. F.; JOHNSTON, K.; RICHARDSON, W. D.L.; YARRANTON, H. W.; TAYLOR, S. D. The phase behavior of heavy oil and propane mixtures. **Society of Petroleum Engineers - SPE Canada Heavy Oil Technical Conference 2017**, v. SPE-184988, p. 1–21, 2017.
- MAQBOOL, T.; BALGOA, A. T.; FOGLER, H. S. Revisiting asphaltene precipitation from crude oils: A case of neglected kinetic effects. **Energy and Fuels**, v. 23, p. 3681–3686, 2009.
- MOUSAVI-DEHGHANI, S. A.; RIAZI, M. R.; VAFAIE-SEFTI, M.; MANSOORI, G. A. An analysis of methods for determination of onsets of asphaltene phase separations. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 42, p. 145–156, 2004.
- MULLINS, O. C. Asphaltenes in Crude Oil: Absorbers and/or Scatterers in the Near-Infrared Region? **Analytical Chemistry**, v. 62, p. 508–514, 1990.
- MULLINS, O. C.; SHEU, E. Y.; HAMMAMI, A.; MARSHALL, A. G. **Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics**. 1. ed. New York: Springer, 2007.
- MULLINS, O. C. Review of the Molecular structure and aggregation of asphaltenes and Petroleomics. **SPE Journal**, v. 13, p. 48–57, 2008.
- MULLINS, O. C. The Modified Yen Model. **Energy and Fuels**, v. 24, p. 2179–2207, 2010.
- MULLINS, O. C. The asphaltenes. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 4, p.

393–418, 2011.

MULLINS, O. C.; SABBAH, H.; EYSSAUTIER, J.; POMERANTZ, A. E.; BARRÉ, L.; ANDREWS, A. B.; RUIZ-MORALES, Y.; MOSTOWFI, F.; MCFARLANE, R.; GOUAL, L.; LEPKOWICZ, R.; COOPER, T.; ORBULESCU, J.; LEBLANC, R. M.; EDWARDS, J.; ZARE, R. N. Advances in asphaltene science and the Yen-Mullins model. **Energy and Fuels**, v. 26, p. 3986–4003, 2012.

MULLINS, O. C.; SHEU, E. Y. **Structures and Dynamics of Asphaltenes**. 1. ed. New York: Springer Science+Business Media, 1998.

OCANTO, O.; MARCANO, F.; CASTILLO, J.; FERNÁNDEZ, A.; CAETANO, M.; CHIRINOS, J.; RANAUDO, M. A. Influence of experimental parameters on the determination of asphaltene flocculation onset by the titration method. **Energy and Fuels**, v. 23, p. 3039–3044, 2009.

PAL, R. A new model for the viscosity of asphaltene solutions. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 93, p. 747–755, 2015.

PASSADE-BOUPAT, N.; GINGRAS, J.-P.; DESPLOBINS, C.; ZHOU, H. Could the Asphaltene Solubility Class Index Be Used as the “wax Appearance Temperature” of Asphaltenes? Illustration through the Study of the Polydispersity of PetroPhase 2017 Asphaltenes. **Energy and Fuels**, v. 32, p. 2760–2768, 2018.

PEDERSEN, K. S.; CHRISTENSEN, P. L.; SHAIKH, J. A. **Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2015.

PRETORIUS, F.; FOCKE, W. W.; ANDROSCH, R.; DU TOIT, E. Estimating binary liquid composition from density and refractive index measurements: A comprehensive review of mixing rules. **Journal of Molecular Liquids**, v. 332, p. 115893, 2021.

SABBAH, H.; MORROW, A. L.; POMERANTZ, A. E.; ZARE, R. N. Evidence for island structures as the dominant architecture of asphaltenes. **Energy and Fuels**, v. 25, p. 1597–1604, 2011.

SAIDOUN, M.; PALERMO, T.; PASSADE-BOUPAT, N.; GINGRAS, J.-P.; CARRIER, H.; DARIDON, J.-L. Revisiting asphaltene instability predictions by probing destabilization using a fully immersed quartz crystal resonator. **Fuel**, v. 251, p. 523–533, 2019.

SEDGHI, M.; GOUAL, L. Role of resins on asphaltene stability. **Energy and Fuels**, v.

24, p. 2275–2280, 2010.

SEPÚLVEDA, J. A.; BONILLA, J. P.; MEDINA, Y. Predicción de la estabilidad de los asfaltenos mediante la utilización del análisis SARA para petróleos puros. **Ingeniería y Región**, v. 7, p. 103–110, 2010.

SOLEYMANZADEH, A.; YOUSEFI, M.; KORD, S.; MOHAMMADZADEH, O. A review on methods of determining onset of asphaltene precipitation. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 9, p. 1375–1396, 2019.

SPEIGHT, J. G. Petroleum Asphaltenes. Part 1. Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum. **Oil and Gas Science and Technology**, v. 59, p. 467–477, 2004a.

SPEIGHT, J. G. Petroleum asphaltenes - Part 2: The effect of asphaltenes and resin constituents on recovery and refining processes. **Oil and Gas Science and Technology**, v. 59, p. 479–488, 2004b.

STRAUSZ, O. P.; MOJELSKY, T. W.; LOWN, E. M. The molecular structure of asphaltene: an unfolding story. **Fuel**, v. 71, p. 1355–1363, 1992.

TAKABAYASHI, K.; MAEDA, H.; MIYAGAWA, Y.; IKARASHI, M.; OKABE, H.; TAKAHASHI, S.; AL-SHEHHI, H. R.; AL-HAMMADI, H. M. **Do Asphaltene Deposition Troubles Happen in Low Asphaltene Content of Crude oil?** SPE 161489. **Anais...**2012

TEWARI, R. D.; DANDEKAR, A. Y.; ORTIZ, J. M. **Petroleum Fluid Phase Behavior: Characterization, Processes, and Applications**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2019.

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

WU, J.; PRAUSNITZ, J. M. Molecular-Thermodynamic Framework for Asphaltene-Oil Equilibria. **AIChE Journal**, v. 4, p. 1188–1199, 1998.

YANES, J. F. R.; FERREIRA, A. F. B.; DE MEDEIROS, P. Y. G.; BASSANI, G. S.; FLEMING, F. P.; FEITOSA, F. X.; DE SANT'ANA, H. B. Phase Behavior for Crude Oil and Methane Mixtures: Crude Oil Property Comparison. **Energy & Fuels**, v. 34, n. 5, p. 5188–5195, 2019.

YEN, T. F.; ERDMAN, J. G.; POLLACK, S. S. Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-ray diffraction. **Analytical Chemistry**, v. 33, p. 1587–1594, 1961.

ZANGANEH, P.; DASHTI, H.; AYATOLLAHI, S. Comparing the effects of CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub> injection on asphaltene precipitation and deposition at reservoir condition: A visual and modeling study. **Fuel**, p. 633–641, 2018.

ZHOU, H.; PASSADE-BOUPAT, N.; GONZALEZ, M. R. **Workflow for Asphaltene Precipitation Assessment and Mitigation Strategies**. Proceedings of the Abu Dhabi International Petroleum Conference and Exhibition. **Anais...Abu Dhabi**, United Arab Emirates, Nov 11–14, SPE 161936: 2012

ZUO, P.; QU, S.; SHEN, W. Asphaltenes: Separations, structural analysis and applications. **Journal of Energy Chemistry**, v. 34, p. 186–207, 2019.