



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

CAIUÃ ARAÚJO ALVES

**ESTUDO DO EFEITO DA TEMPERATURA NA PRECIPITAÇÃO DE
ASFALTENOS ATRAVÉS DE UMA ANÁLISE DIRETA E INDIRETA**

FORTALEZA

2019

CAIUÃ ARAÚJO ALVES

ESTUDO DO EFEITO DA TEMPERATURA NA PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS
ATRAVÉS DE UMA ANÁLISE DIRETA E INDIRETA

Trabalho final de curso apresentado ao Curso de Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Filipe Xavier Feitosa.

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A478e Alves, Caiuã Araújo.
Estudo do efeito da temperatura na precipitação de asfaltenos através de uma análise direta e indireta /
Caiuã Araújo Alves. – 2019.
40 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia,
Curso de Engenharia Química, Fortaleza, 2019.
Orientação: Prof. Dr. Filipe Xavier Feitosa.

1. Asfaltenos. 2. Precipitação. 3. Temperatura. 4. Onset de precipitação. I. Título.

CDD 660

CAIUÃ ARAÚJO ALVES

ESTUDO DO EFEITO DA TEMPERATURA NA PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS
ATRAVÉS DE UMA ANÁLISE DIRETA E INDIRETA

Trabalho final de curso apresentado ao Curso de Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovada em: ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Filipe Xavier Feitosa (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profª. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Me. José Francisco Romero Yanes
Universidade Federal do Ceará (UFC)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a meus pais, Andréa e José, pelo dom da vida e pelo apoio incondicional sempre em tudo que me proponho a fazer.

Aos Profs. Filipe Xavier e Hosiberto Sant'ana pela oportunidade de me juntar ao grupo de pesquisa e pela orientação extremamente dedicada. Ao meu colega e amigo José Romero, por me guiar pelos caminhos da área de petróleo e pelo grande auxílio na realização deste trabalho. Ao Grupo de Pesquisa em Termofluidodinâmica Aplicada (GPTA) por toda infraestrutura e suporte.

Aos meus amigos do Laboratório de Pesquisa em Adsorção e Captura de CO₂ (LPACO₂), em especial Jimmy, Melina, Rafaella, Enrique, Prof. Moisés e Profa. Diana, por todo o conhecimento e estofô científico que me proporcionaram nos primeiros anos de minha graduação.

À Repsol Sinopec e Astef pelo apoio financeiro através da bolsa de pesquisa.

RESUMO

Asfaltenos são os compostos mais pesados e polares do petróleo, formalmente caracterizados por sua solubilidade em solventes aromáticos como o tolueno e insolubilidade em alcanos leves como o n-heptano. Variações de pressão, temperatura e composição durante as etapas de produção, transporte e refino do petróleo podem induzir à desestabilização, agregação e precipitação dos asfaltenos, levando a incrustações e bloqueio de fluxo em tubulações que geram grandes prejuízos à indústria petrolífera. Diante desta problemática, o presente trabalho tem como objetivo investigar o efeito da temperatura na precipitação de asfalto utilizando n-heptano como alcano precipitante. Três diferentes petróleos brasileiros, aqui nomeados de BR1, BR2 e BR3, foram estudados a temperaturas de 5 °C, 25 °C e 50 °C, com seus onsets de precipitação e teor de asfalto precipitado analisados através de dois métodos: Um direto e outro indireto. Foi observado que com o aumento da temperatura houve uma diminuição na quantidade de asfaltenos precipitados, junto a um leve crescimento no onset de precipitação, comportamento este que pode estar relacionado ao aumento da solubilidade dos asfaltenos. As análises através do método indireto indicaram que novas frações dos componentes de maior peso molecular dos asfaltenos se agregam e precipitam após uma segunda etapa de precipitação sob excesso de n-heptano, sugerindo a formação de novos asfaltenos ausentes na caracterização inicial dos óleos.

Palavras-chave: asfaltenos, precipitação, temperatura, onset de precipitação.

ABSTRACT

Asphaltenes are the heaviest and most polar compounds in crude oil, formally characterized by their solubility in aromatic solvents such as toluene and insolubility in light alkanes such as n-heptane. Variations in pressure, temperature and composition during the production, transportation and refining phases of the crudes can induce the destabilization, aggregation and precipitation of asphaltenes, leading to fouling and flow blocking in pipelines and wellbore pores that generates great loss to petroleum industry. The present work aims to investigate the effect of temperature at asphaltene precipitation using n-heptane as the precipitant alkane. Three different Brazilian crude oils, here named BR1, BR2, and BR3, were studied at temperatures of 5 °C, 25 °C, and 50 °C, using two different asphaltene yield and precipitation onset analysis, defined as direct and indirect methods. It was found that when temperature rises, there are a decrease on the asphaltenes precipitation yield, together with a slight increase on the precipitation onset, what could be related to the increase of the asphaltene solubility. The indirect method analysis showed that new fractions of heavy compounds aggregate and precipitate at a second precipitation stage under a n-heptane excess, suggesting the formation of new asphaltenes absent in the initial characterization of the crude oils.

Keywords: asphaltenes, precipitation, temperature, precipitation onset.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estruturas propostas dos asfaltenos: a) Arquipélago; b) Continente	17
Figura 2 – Estados naturais dos asfaltenos	18
Figura 3 – Depósitos de asfalto numa tubulação	20
Figura 4 – Espectro infravermelho típico para asfaltenos, com foco nas bandas das cadeias alquílicas	23
Figura 5 – Procedimento do método direto e indireto para a determinação da precipitação de asfalto	28
Figura 6 – Asfalto precipitado do petróleo BR1 diluído com n-heptano a 5 °C, 25 °C e 50 °C, obtido através do método direto	29
Figura 7 – Asfalto precipitado do petróleo BR2 diluído com n-heptano a 5 °C, 25 °C e 50 °C, obtido através do método direto	30
Figura 8 – Asfalto precipitado do petróleo BR3 diluído com n-heptano a 5 °C, 25 °C e 50 °C, obtido através do método direto	30
Figura 9 – Variação no onset de precipitação dos asfaltenos para os petróleos BR1, BR2 e BR3 em função da temperatura	31
Figura 10 – Espectros infravermelhos dos asfaltenos precipitados do óleo BR1 a 90 %m de n-heptano para as temperaturas 5 °C, 25 °C e 50 °C	33
Figura 11 – Espectros infravermelhos dos asfaltenos precipitados do óleo BR2 a 90 %m de n-heptano para as temperaturas 5 °C, 25 °C e 50 °C	33
Figura 12 – Espectros infravermelhos dos asfaltenos precipitados do óleo BR3 a 90 %m de n-heptano para as temperaturas 5 °C, 25 °C e 50 °C	34
Figura 13 – Asfalto residual precipitado obtido pelo método indireto em função do teor de n-heptano da primeira etapa de precipitação (método direto) para o petróleo BR1 a 5 °C, 25 °C e 50 °C	35
Figura 14 – Asfalto residual precipitado obtido pelo método indireto em função do teor de n-heptano da primeira etapa de precipitação (método direto) para o petróleo BR2 a 5 °C, 25 °C e 50 °C (erros experimentais dentro de ± 0.2 %m)	35
Figura 15 – Comparação entre as curvas de precipitação de asfalto obtidas pelo método direto e indireto para o petróleo BR1 a 5 °C	36
Figura 16 – Comparação entre as curvas de precipitação de asfalto obtidas pelo método direto e indireto para o petróleo BR1 a 25 °C	37

Figura 17 – Comparação entre as curvas de precipitação de asfalto obtidas pelo método direto e indireto para o petróleo BR1 a 50 °C	37
Figura 18 – Comparação entre as curvas de precipitação de asfalto obtidas pelo método direto e indireto para o petróleo BR2 a 5 °C	38
Figura 19 – Comparação entre as curvas de precipitação de asfalto obtidas pelo método direto e indireto para o petróleo BR2 a 25 °C	38
Figura 20 – Comparação entre as curvas de precipitação de asfalto obtidas pelo método direto e indireto para o petróleo BR2 a 50 °C	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades SARA de um petróleo típico	15
Tabela 2 – Escala de classificação do petróleo baseado no °API	16
Tabela 3 – Estudos recentes em precipitação de asfaltenos	21
Tabela 4 – Densidade API, viscosidade e medições SARA para os petróleos estudados	25
Tabela 5 – Teor alquil dos sólidos precipitados obtidos a 5, 25 e 50 °C para os diferentes petróleos	32

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR-FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier por refletância total atenuada
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
EOR	<i>Enhanced-Oil-Recovery</i>
nC5	n-Pentano
nC6	n-Hexano
nC7	n-Heptano
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
WAT	Temperatura de aparecimento de parafinas

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Objetivo Geral	14
1.2	Objetivos Específicos	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	Petróleo: Definição, composição e caracterização	15
2.2	Asfaltenos: Uma visão geral	17
2.3	A problemática da precipitação de asfaltenos	19
2.4	Os diferentes métodos de precipitação: direto e indireto	20
2.5	Análises de caracterização dos asfaltenos: FTIR	22
3	MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1	Materiais	24
3.2	Caracterização dos óleos estudados	24
3.3	Determinação das curvas de precipitação de asfalteno	25
3.3.1.	Método direto	25
3.3.2.	Método indireto	26
3.4	Determinação do teor alquil dos asfaltenos precipitados	28
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
4.1	Efeito da temperatura na precipitação dos asfaltenos	29
4.2	Análise do teor alquil dos sólidos precipitados	32
4.3	Análise indireta da precipitação dos asfalteno	34
5	CONCLUSÃO	40
	REFERÊNCIAS	41

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos formada por componentes que variam desde o metano até compostos com alto peso molecular, como resinas e asfaltenos. O asfaleno é o grupo mais pesado e polar do petróleo, formado por um acúmulo de camadas aromáticas polinucleares condensadas e cadeias alifáticas periféricas contendo heteroátomos como nitrogênio, enxofre e oxigênio, além de metais como vanádio, níquel e ferro (HAMMAMI; RATULOWSKI, 2007). Em termos práticos, ele pode ser definido como a fração do óleo solúvel em hidrocarbonetos aromáticos, como benzeno e tolueno, mas insolúvel em alcanos leves como n-pentano (n-C5), n-hexano (n-C6) e n-heptano (n-C7) (SPEIGHT *et al.*, 2004).

Gradientes de pressão, temperatura ou composição durante a produção e refino do petróleo podem atuar como agentes desestabilizadores para os asfaltenos, levando-os a precipitar. Como consequência, eles podem formar agregados e partículas nanométricas que se aglomeram e podem causar sérios problemas industriais como incrustação e obstrução de tubulações (TAVAKKOLI *et al.*, 2014).

Em geral, o procedimento de precipitação de asfaleno é feito pela adição de um precipitante parafínico (n-C5, n-C6 ou n-C7) à amostra de petróleo, para induzir a floculação do asfaleno, sendo definido como “onset de precipitação” (ou ponto de floculação) a quantidade mínima de precipitante responsável pelo início da desestabilização e agregação do asfaleno (BJORØY *et al.*, 2012).

A temperatura é um importante parâmetro para a estabilidade dos asfaltenos e seu efeito pode ser complexo, com diversos fatores que atuam de forma concorrente na precipitação, entre eles: o crescimento da solubilidade dos asfaltenos com o aumento da temperatura, o que diminui a massa de asfaleno precipitada; os parâmetros de solubilidade da mistura óleo-precipitante, que é alterado pelo aquecimento, devido à expansão de suas frações mais leves, tornando os asfaltenos menos solúveis nela; o papel da viscosidade da mistura óleo-precipitante na taxa de agregação, que diminui com o aumento da temperatura e favorece a precipitação. (MAQBOOL *et al.*, 2011).

Sendo assim, entender o efeito da temperatura na cinética de precipitação de asfaltenos ainda é um desafio para a indústria do petróleo e continua a exigir mais análises, com diferentes metodologias podendo ser essenciais para compreender a estabilidade dos asfaltenos nos diversos tipos de petróleo.

1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral investigar o efeito da temperatura na precipitação de asfaltenos para três petróleos brasileiros (BR1, BR2 e BR3), usando n-heptano como o alcano precipitante, a três temperaturas diferentes (5 °C, 25 °C e 50 °C), pelo intermédio de dois métodos distintos: o direto e o indireto.

1.2 Objetivos Específicos

- Determinar as curvas de precipitação dos asfaltenos dos três petróleos estudados às temperaturas de 5 °C, 25 °C e 50 °C pelos dois métodos indicados;
- Determinar os onsets de precipitação dos asfaltenos dos três petróleos estudados às temperaturas de 5 °C, 25 °C e 50 °C;
- Realizar análises químicas dos asfaltenos precipitados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Petróleo: Definição, Composição e Caracterização

O petróleo é um combustível fóssil que tem origem na decomposição de matéria orgânica em formações geológicas ao longo de milhões de anos. Ele é formado por uma mistura de milhares de moléculas de hidrocarbonetos, além de outros componentes como nitrogênio, oxigênio, enxofre e compostos organometálicos, podendo também ser definido como uma distribuição de espécies parafínicas, naftalênicas e aromáticas de crescente peso molecular e complexidade (POWERS, 2014).

Os componentes do petróleo são divididos em quatro frações principais: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA), sendo este fracionamento um método muito comumente utilizado para a caracterização dos óleos. Saturados são suas frações menos polares, consistindo em alcanos normais e ramificados (parafinas) e cicloalcanos (naftenos). Aromáticos são hidrocarbonetos que contêm uma ou mais estruturas em anel similares ao benzeno, com seus átomos conectados por duplas ligações aromáticas. Resinas são constituídos de longas cadeias de alcanos, anéis aromáticos e naftênicos, sendo altamente polares, solúveis no fluido do petróleo e atuando na estabilização da dispersão de partículas de asfalto. Por fim, os asfaltenos são as frações mais polares, compostos por aglomerados policíclicos aromáticos de estrutura química complexa e de difícil definição, geralmente caracterizados como componentes que não se dissolvem no petróleo, permanecendo dispersos/suspensos no fluido como colóides (HAMMAMI; RATULOWSKI, 2007).

Tabela 1 – Propriedades SARA de um petróleo típico

Fração do Petróleo	Peso Molecular (g/mol)	Densidade (kg/m³)	Parâmetro de Solubilidade (Mpa^{0.5})
Saturados	300 – 600	800 – 900	15 – 16
Aromáticos	300 – 800	950 – 1050	19 – 20
Resinas	700 – 1300	1050	20 ± 0.5
Asfaltenos	>1300	1050 – 1200	19 – 22

Fonte: Powers, 2007.

Outra forma de caracterização do petróleo é através do °API. Implementado pelo American Petroleum Institute em 1921, o °API é usado largamente na indústria petrolífera para medir a densidade dos óleos em relação à densidade da água (ou a gravidade específica), a partir da seguinte equação (STRUBINGER *et al.*, 2012):

$$^{\circ}\text{API a } 60^{\circ}\text{F} = \frac{141,5}{\text{Gravidade específica a } 60^{\circ}\text{F}} - 131,5$$

O °API é capaz de estabelecer correlações de características e propriedades de petróleos e suas frações, servindo também para classificar os óleos desde “extremamente pesados” a “leves”, conforme indica a Tabela 2.

Tabela 2 – Escala de classificação do petróleo baseado no °API

Classificação do óleo	°API
Extrapesado	< 10°
Pesado	10 – 22,3°
Médio	22,3 – 31,1°
Leve	> 31,1°

Fonte: Strubinger, 2012.

Além da composição SARA e do °API, outra propriedade importante dos petróleos é a temperatura de aparição de parafinas (WAT). Óleos tipicamente parafínicos costumam possuir cerca de 20 %m (porcentagem mássica) de ceras parafínicas em sua composição, com carbonos variando de C15 a C60. A solubilidade dessas parafinas diminui com o abaixamento da temperatura, levando à precipitação de seus cristais. Dessa forma, o WAT indica a temperatura em que aparece o primeiro cristal de parafina no fluido. Para evitar tais deposições, os processos de produção de petróleo buscam manter a temperatura do óleo acima do WAT em suas tubulações. Essa propriedade pode ser determinada através de técnicas viscosimétricas, analisando a variação da viscosidade do óleo com a temperatura de acordo as parafinas iniciam sua agregação. (NGHIEM; KOHSE, 2007; ROMERO YANES *et al.*, 2018).

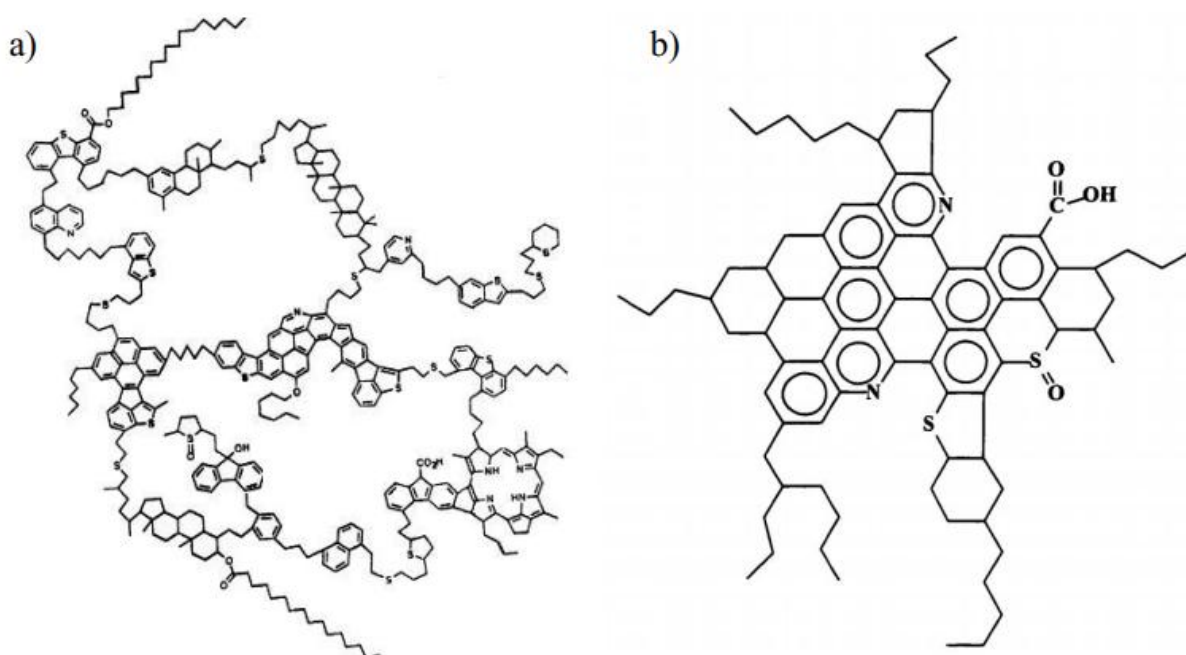
2.2 Asfaltenos: Uma Visão Geral

A complexidade do estudo dos asfaltenos parte de sua difícil definição objetiva, uma vez que se tratam de uma mistura de milhares de diferentes espécies, geralmente moléculas longas, polares e polinucleares consistindo de anéis aromáticos, cadeias alifáticas e vários grupos de heteroátomos.

Apesar de sua estrutura molecular intrincada ainda não ter sido completamente esclarecida, dois tipos de modelos têm sido propostos e bem aceitos: a estrutura em “arquipélago” e a em “continente”.

A estrutura em arquipélago consiste em pequenos grupos aromáticos conectados entre si por cadeias alifáticas formadas por mais de 24 carbonos, enquanto a estrutura em continente representa o asfaleno como moléculas numa composição circular com um núcleo predominantemente aromático e cadeias alifáticas ao redor, com vários estudos indicando que ambas estruturas coexistem no petróleo (POWERS, 2014).

Figura 1 – Estruturas propostas dos asfaltenos: a) Arquipélago; b) Continente

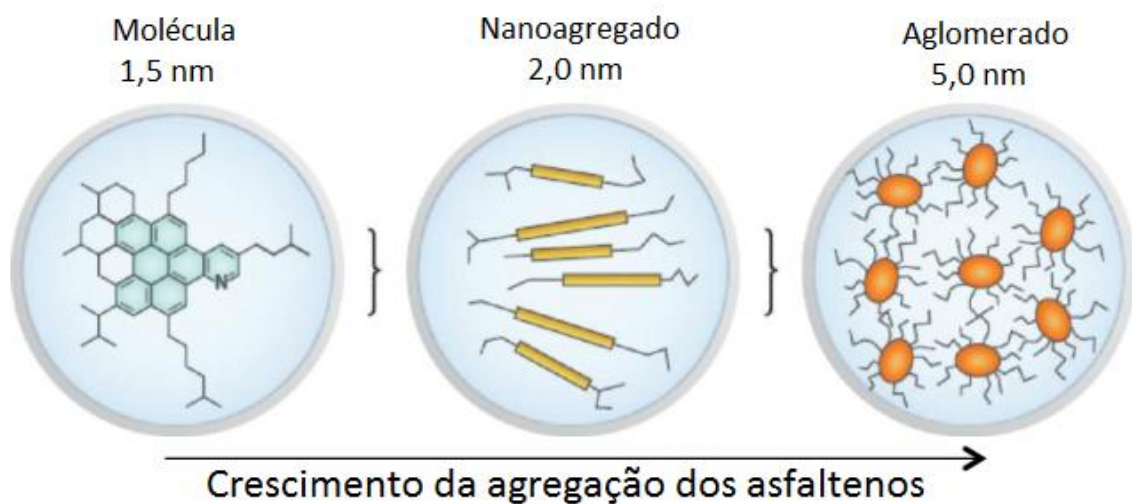


Fonte: Powers, 2014.

Devido à sua dificuldade de caracterização, os asfaltenos são formalmente definidos como os componentes do petróleo que são solúveis em solventes aromáticos como o tolueno e insolúveis em solventes parafínicos como o n-pentano e n-heptano.

Quando o equilíbrio do petróleo não é alterado, todas as frações do óleo permanecem estáveis, com os asfaltenos dispersos cercados pelas resinas, formando um sistema coloidal junto aos saturados e aromáticos. Porém, mudanças na pressão, temperatura, composição, fluxo, entre outros, podem alterar as estruturas moleculares do petróleo, fazendo com que as resinas deixem de cercar os asfaltenos. Por apresentarem uma forte tendência a se associar, as moléculas de asfalto se empilham em camadas, formando nanopartículas e juntando-se em aglomerados maiores que se desestabilizam e floculam (NGHIEM; KOHSE, 2007). Estes estados dos asfaltenos estão ilustrados na Figura 2.

Figura 2 – Estados naturais dos asfaltenos



Fonte: Mullins, 2012.

Em laboratório esta desestabilização é feita com n-alcenos, que são usados como precipitantes nos procedimentos de precipitação de asfalto, uma vez que sua adição ao óleo altera o equilíbrio químico que mantém os asfaltenos em solução. Contudo, tem sido reportado na literatura que as propriedades físico-químicas do precipitante podem afetar o rendimento de asfalto precipitado: a altas concentrações parafínicas, n-alcenos de cadeia curta se comportam como precipitantes mais fortes do que os de cadeias longas; enquanto a baixas concentrações, alcenos de cadeias mais longas (moléculas de 7 a 10 carbonos) aumentam o onset de precipitação de asfalto (teor de precipitante que inicia a precipitação) ao máximo (WIEHE *et al.*, 2005).

Além da influência do precipitante, a temperatura também representa um papel importante na estabilidade dos asfaltenos, com dois efeitos competitivos atuando em sua

precipitação: Quando a temperatura aumenta há um crescimento na solubilidade do asfalteno, o que causa uma diminuição na massa de asfalteno precipitada. Por outro lado, a viscosidade da mistura óleo-precipitante diminui com a maior temperatura, o que leva a um aumento na difusividade efetiva das partículas e, conseqüentemente, a uma agregação mais rápida (MAQBOOL *et al.*, 2011).

Dessa forma, o efeito da temperatura na precipitação de asfaltenos ainda é controversa. Maqbool *et al.* (2011) demonstrou que a altas temperaturas a massa de asfalteno precipitada é menor, mas o tempo para o onset de precipitação é mais baixo, devido ao efeito da viscosidade na agregação do asfalteno. Ao contrário, Bjoroy *et al.* (2012) afirmou que o aumento da temperatura levou a valores mais altos de onset de precipitação, embora haja um consenso no que diz respeito à diminuição da quantidade de asfalteno precipitado.

Recentemente, Yang *et al.* (2016) propôs que a primeira sub-fração do asfalteno (sua parte mais pesada) se torna mais insolúvel com o aumento da temperatura, o que aumenta a precipitação, enquanto a segunda sub-fração (a parte leve, de baixo peso molecular médio e menos aromáticos e heteroátomos) se torna mais solúvel e precipita menos. Isso sugere que a determinação das propriedades do asfalteno é crucial para entender a influência da temperatura em sua precipitação.

2.3 A Problemática da Precipitação de Asfaltenos

A deposição de asfaltenos em tubulações de poços e no transporte de petróleo é resultado das mudanças de pressão, composição e temperatura que ocorrem na indústria petrolífera durante os processos de produção e refino, exigindo alto capital e custos operacionais na prevenção e remediação destes depósitos (AKBARZADEH *et al.*, 2012).

As duas causas mais comuns de precipitação de asfalteno nos reservatórios de petróleo são pela queda natural de sua pressão inicial ou em processos tipo *enhanced-oil-recovery* (EOR), em que ocorre a injeção de gases e água como solventes no reservatório para estimular a produção de óleo e aumentar o fator de recuperação.

Além dessas, perfuração, estimulação ácida e faturamento hidráulico também podem induzir a desestabilização. À medida que o óleo sobe pelo poço, o asfalteno pode precipitar como resultado das mudanças de temperatura e pressão.

Estudos indicam que petróleos mais pesados que contêm teores maiores de asfalteno têm menos problemas com sua precipitação nas etapas primárias de produção, uma vez que são capazes de dissolver mais asfaltenos. Por outro lado, óleos leves e médios, ainda

que com pequenas quantidades de asfalto, são os que apresentam problemas mais sérios de precipitação nos reservatórios (NGHIEM; KOHSE, 2007).

Figura 3 – Depósitos de asfalto numa tubulação



Fonte: Fávero, 2016.

Nas etapas do refino, a principal causa de ineficiência energética é causada pela incrustação nas linhas de preaquecimento, onde o petróleo é aquecido até chegar à temperatura de destilação. A obstrução de tubulações requer maior capacidade de bombeamento para superar as quedas de pressão e aumenta a demanda energética dos trocadores de calor, resultando em sérios impactos econômicos. Ademais, tais entupimentos, causados normalmente por asfaltenos e parafinas, também impactam no custo de produção devido à necessidade periódica de paradas para limpeza e/ou troca de equipamentos (MACCHIETTO *et al.*, 2011).

2.4 Os diferentes métodos de precipitação: direto e indireto

Na literatura existem diversas abordagens para a avaliação dos efeitos da temperatura na precipitação de asfaltenos, envolvendo diferentes procedimentos experimentais. A Tabela 3 sintetiza alguns estudos recentes realizados nesta área, destacando suas abordagens experimentais.

Tabela 3 – Estudos recentes em precipitação de asfaltenos.

Autor	Análise de precipitação	Precipitante	Tempo de contato	Temperatura
Yarranton et al (2018)	Direta (Gravimétrica)	n-C7	24 h	21 °C
Johnston et al (2017)	Direta e Indireta (Gravimétrica)	n-C5	24 h	21 a 250 °C (Ensaio a alta pressão)
Tavakkoli et al (2015)	Direta e Indireta (Espectroscópica)	n-C7	1 h, 24 h, 1 semana, 1 mês	Ambiente
Bjorøy et al (2012)	Direta (Gravimétrica)	n-C5, n-C6, n-C7	16 h	22, 30, 45, 60 e 90 °C
Tharanivasan et al (2011)	Direta (Gravimétrica)	n-C7	24 h	Ambiente
Maqbool et al (2009)	Direta (Gravimétrica)	n-C7	> 100 h	Ambiente
Calles et al (2008)	Direta (Gravimétrica)	n-C5, n-C6, n-C7	24 h	25, 36,5 e 50 °C
Sabbagh et al (2006)	Direta (Gravimétrica)	n-C7	24 h	0, 23 e 50 °C
Akbarzadeh K. et al (2005)	Direta (Gravimétrica)	n-C7	24 h	0, 23 e 50 °C

Fonte: elaborada pelo autor.

Observa-se que a maioria desses estudos usa o n-heptano como solvente, com o tempo de repouso de 24 h para o equilíbrio da mistura óleo-precipitante. Além disso, é majoritário como as curvas de solubilidade são obtidas pelo intermédio de um método direto, isto é, avaliando a precipitação gradual do asfaleno por análise direta do rendimento de sólido precipitado, gravimétrica ou espectroscopicamente. No entanto, alguns estudos são focados no conteúdo residual de asfaltenos que permanece em solução após o procedimento de precipitação. Essa metodologia é normalmente introduzida como um método indireto para a análise de precipitação de asfaleno, e apresenta vantagens em sensibilidade e versatilidade, podendo ser usada para óleos que variam desde teores de asfaleno extremamente pequenos a altas quantidades, inclusive para análises de alta pressão (TAVAKKOLI *et al.*, 2015; JOHNSTON *et al.*, 2017). Ainda assim, nota-se a escassez de estudos que envolvam o efeito da temperatura na precipitação de asfaltenos utilizando ambos os métodos.

2.5 Análises de caracterização dos asfaltenos: FTIR

Nos processos de precipitação, é comum que a presença de parafinas nos petróleos contribua para a modificação do comportamento dos asfaltenos, podendo precipitar na forma de uma mistura complexa de sólidos. Esta co-precipitação de hidrocarbonetos parafínicos de alto peso molecular junto aos asfaltenos pode fornecer resultados enganosos aos estudos, levando a determinações incorretas da quantidade de asfalteno precipitado (GANEEVA *et al.*, 2016).

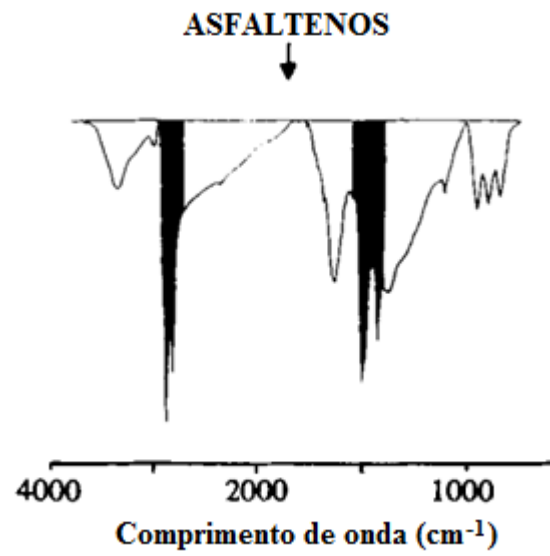
Dessa forma, a caracterização dos asfaltenos precipitados é de grande importância para se compreender o mecanismo por trás de sua deposição. As técnicas usadas mais frequentemente na caracterização de asfaltenos incluem análises elementares, espectroscopia por ressonância magnética nuclear (NMR), microscopia eletrônica, raio-X, espectroscopia de massa, entre outras, com o uso de cada técnica específica dependendo do objetivo do estudo (LEYVA *et al.*, 2013)

Para a validação da co-precipitação na deposição de asfaltenos, uma técnica que têm sido bastante utilizada na última década é a análise do teor alquil por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

A radiação infravermelha trata-se da parte do espectro eletromagnético entre as regiões do visível à de micro-ondas. Ela é absorvida pelas moléculas orgânicas e convertidas em energia de vibração molecular, que é quantificada em bandas vibracionais-rotacionais na faixa de frequência entre 4000 a 400 cm^{-1} . Na FTIR, radiação contendo todos os comprimentos de onda do infravermelho são divididos em dois feixes: um de comprimento fixo e outro variável, que resultam numa sequência de interferências construtivas e destrutivas que passam através da amostra e são convertidas num espectrograma através da transformação de Fourier (SILVERSTEIN *et al.*, 2005).

A Figura 4 ilustra o espectro infravermelho típico para asfaltenos, com as bandas na região de 2920/2850, 1453 e 1374 cm^{-1} correspondendo às cadeias alquilas (CARBOGNANI *et al.*, 2000).

Figura 4 – Espectro infravermelho típico para asfaltenos, com foco nas bandas das cadeias alquilas



Fonte: Carbognani, 2000.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Neste trabalho foram utilizadas três amostras de diferentes petróleos brasileiros (uma de um campo onshore e duas de campos offshore) fornecidas pela Petrobras, aqui denominadas BR1, BR2 e BR3. Para os testes de precipitação foi empregado n-heptano da marca Cromoline com pureza de 99,5%.

Os equipamentos utilizados nos experimentos incluem:

- Balança analítica modelo ATX224 da marca Shimadzu com precisão de 0,0001 g;
- Banho ultrassônico modelo S 60H da marca Elma;
- Centrífuga modelo Universal 320 R da marca Hettich;
- Estufa à vácuo modelo SL 104/40 da marca Solab;
- Banho termostatizado modelo TE-184 marca Tecnal;
- Viscodensímetro digital modelo SVM 3000 da marca Anton Paar;
- Agitador Vortex modelo QL-901 da marca Biomixer.

3.2 Caracterização dos óleos estudados

A Tabela 4 apresenta uma análise físico-química para os petróleos BR1, BR2 e BR3 (°API, WAT, viscosidade e composição SARA). O °API e a viscosidade foram determinados usando um viscodensímetro Anton-Paar SVM 3000 de acordo com a norma ASTM D7042. Temperatura de aparição de parafinas (WAT) foi determinada por análises da variação da viscosidade com a temperatura. Análise SARA foi realizada através da adição de n-heptano em um único estágio para o teor de asfalto, com a norma ASTM D2007M seguida para a determinação SAR. Incertezas padrão são reportadas como $u(T) = 0.01 \text{ K}$, $u(\eta) = 0.02\eta \text{ mPa s}$, e $u(\rho) = 0.0015 \text{ g cm}^{-3}$, em que T é a temperatura, η é a viscosidade e ρ é a densidade. Incertezas experimentais para saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA) foram determinadas pela repetição de quatro medições independentes, dando um valor para saturados e aromáticos de $\pm 2 \%$; para resinas de $\pm 3 \%$; e para asfaltenos de $\pm 0.05 \%$.

Todas as medições foram realizadas à pressão atmosférica e temperatura ambiente, com as viscosidades sendo medidas a duas temperaturas, de 20 e 60 °C.

Tabela 4 – Densidade API, WAT, viscosidade e medições SARA para os petróleos estudados

Petróleo	BR1	BR2	BR3
° API	16,5	17,7	11,65
viscosidade (20 °C), mPa·s	2203	1774	-
viscosidade (60 °C), mPa·s	106,5	101,7	1780
S ± 2, %m	32	37	38
A ± 2, %m	27	25	24
R ± 3, %m	35	32	24
A ± 0.05, %m	6,34	6,29	6,58
WAT ± 1, °C	24	25	45

Fonte: elaborada pelo autor.

3.3 Determinação das curvas de precipitação de asfalto

O efeito da temperatura na precipitação de asfalto foi avaliada por um método direto e outro indireto. Para o método direto, misturas de petróleo e n-heptano (como precipitante) foram preparadas, a fase precipitada resultante foi coletada e sua massa foi determinada por gravimetria. Já para o método indireto, o que é avaliado é o asfalto residual não-precipitado presente na fase sobrenadante da mistura, através de uma segunda etapa de precipitação. As metodologias direta e indireta estão descritas em detalhes abaixo.

3.3.1. Método Direto

Para os testes a 25 °C, misturas petróleo-heptano foram preparadas para cada óleo a temperatura ambiente.

Dentro de tubos de plástico transparente, uma massa conhecida de petróleo foi diluída com um teor mássico específico de n-heptano, totalizando onze ensaios com concentrações de n-heptano variando de 40 a 90 %m. As medições foram feitas gravimetricamente utilizando uma balança analítica.

Em seguida as amostras foram misturadas utilizando um agitador Vortex e sonicadas num banho ultrassônico por 15 minutos, de forma a garantir completa diluição do óleo com o precipitante, sendo então deixadas em repouso por 24 horas.

No dia seguinte, os tubos foram centrifugados a 4500 rpm por 10 minutos, provocando assim a separação das fases. A fase líquida sobrenadante, contendo o petróleo e n-

heptano, foi separada e reservada para a análise pelo método indireto, e à torta de asfalto precipitado no fundo dos tubos foi adicionada mais n-heptano, para a etapa de lavagem, com o intuito de remover vestígios de óleo do asfalto.

Essas amostras foram novamente misturadas e sonicadas nas mesmas condições anteriores, e deixadas em repouso por outras 24 horas. Por fim, os tubos foram centrifugados mais uma vez nas mesmas condições. A fase sobrenadante, contendo n-heptano e qualquer resíduo de óleo, foi descartada, e as amostras de asfalto precipitado foram secas em um forno a 65 °C, para se evaporar os traços de n-heptano, até que suas massas apresentassem uma variação abaixo de 0.001 g.

As quantidades de asfalto obtidas foram calculadas como a porcentagem de massa de asfalto precipitado pela massa inicial de petróleo da amostra, e os onsets de precipitação foram estimados através de uma extrapolação linear das curvas de asfalto precipitado até o valor de zero da abscissa, indicando assim o mínimo percentual mássico de n-heptano necessário para o início da precipitação.

Para as medidas a alta temperatura, as amostras das misturas petróleo-heptano foram preparadas conforme descrito acima, com a sonicação feita usando água a 50 °C e as etapas de repouso feitas com os tubos mantidos em um forno com a temperatura a 50 °C. É importante mencionar, contudo, que o procedimento de centrifugação teve que ser realizado a temperatura ambiente.

Da mesma forma, para os experimentos a baixa temperatura, o mesmo procedimento descrito foi realizado, porém a sonicação foi feita a 5 °C, as etapas de repouso foram feitas em um banho termostático mantido a 5 °C e a centrifugação em uma centrifuga refrigerada a 5 °C.

As perdas por evaporação de n-heptano nos ensaios a 50 °C foram determinadas e o desvio final das concentrações variou de menos de 5% em peso para as misturas com baixo teor de precipitante até 1,5% em peso para as misturas com concentrações mais altas de n-heptano.

3.3.2. Método Indireto

Para a determinação indireta da curva de precipitação, a fase líquida sobrenadante separada originária do método direto foi seca em um forno a 65 °C até a completa evaporação do n-heptano, restando apenas a amostra de petróleo deficiente em asfalto. O teor de asfalto foi determinado adicionando-se uma taxa em excesso de n-heptano (7:1 em volume/massa para

n-heptano e óleo, respectivamente), buscando assim a completa precipitação de todo o asfalto residual ainda presente no óleo desasfaltado. Seguiu-se então o mesmo procedimento usado para o método direto:

As amostras foram misturadas no agitador Vortex e sonicadas no banho ultrassônico por 15 minutos, garantindo completa diluição do óleo desasfaltado com o precipitante em excesso e sendo então deixadas em repouso por 24 horas.

No dia seguinte, os tubos foram centrifugados a 4500 rpm por 10 minutos, obtendo-se a separação das fases. A fase líquida sobrenadante, contendo o petróleo desasfaltado e n-heptano, foi descartada, e à torta de asfalto residual precipitado no fundo dos tubos foi adicionada uma nova fração de n-heptano para a etapa de lavagem, com o intuito de remover vestígios de óleo do asfalto residual.

As amostras foram misturadas e sonicadas mais uma vez nas mesmas condições anteriores e deixadas em repouso por outras 24 horas. Enfim, os tubos foram centrifugados novamente nas mesmas condições. A fase sobrenadante, contendo n-heptano e qualquer resquício de óleo, foi descartada, e as amostras de asfalto residual precipitado foram secas em um forno a 65 °C até total evaporação do n-heptano.

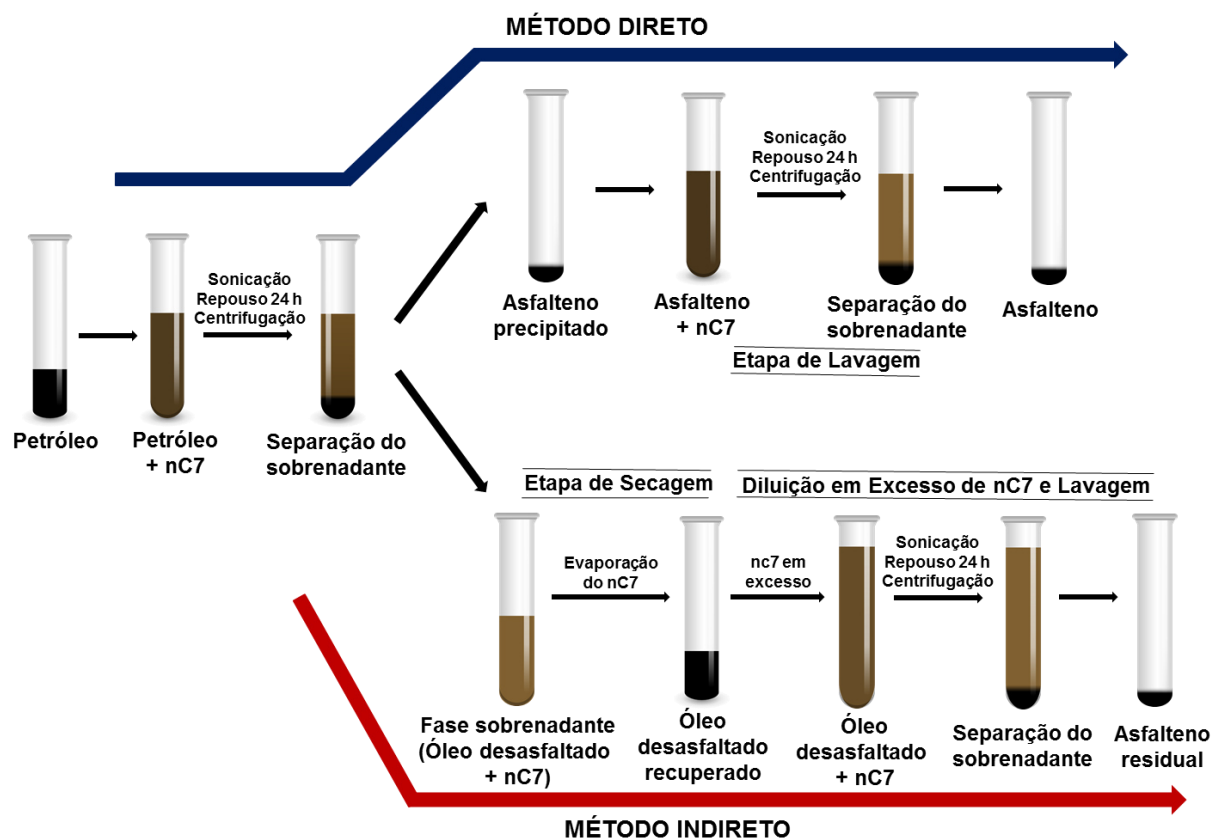
As quantidades de asfalto obtidas pelo método indireto foram calculadas como a porcentagem de massa de asfalto residual precipitado pela massa inicial de petróleo da amostra utilizada no método direto. O método indireto também foi aplicado para as temperaturas de 5 °C, 25 °C e 50 °C.

Devido à viscosidade extremamente alta do petróleo BR3, não foi possível garantir a completa mistura do óleo desasfaltado com o n-heptano, o que inviabilizou a realização dos ensaios do método indireto para ele, com estes sendo feitos apenas para os óleos BR1 e BR2.

Repetições em triplicata de cada experimento foram feitas para determinar as incertezas experimentais.

Ambos os métodos estão ilustrados na Figura 5, apresentada abaixo.

Figura 5 – Procedimento do método direto e indireto para a determinação da precipitação de asfalto



Fonte: elaborada pelo autor.

3.4 Determinação do teor alquil dos asfaltenos precipitados

Para analisar a possível precipitação de parafina junto aos asfaltenos, o teor alquil dos asfaltenos foi determinado. Os sólidos precipitados a 90 %m de n-heptano para cada óleo às diferentes temperaturas foram analisados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier por refletância total atenuada (ATR-FTIR) usando um espectrômetro Agilent Cary 630 ATR-FTIR. O teor alquil dos asfaltenos precipitados foi determinado pela área percentual de bandas a 2920/2850, 1453 e 1374 cm^{-1} no espectro FTIR.

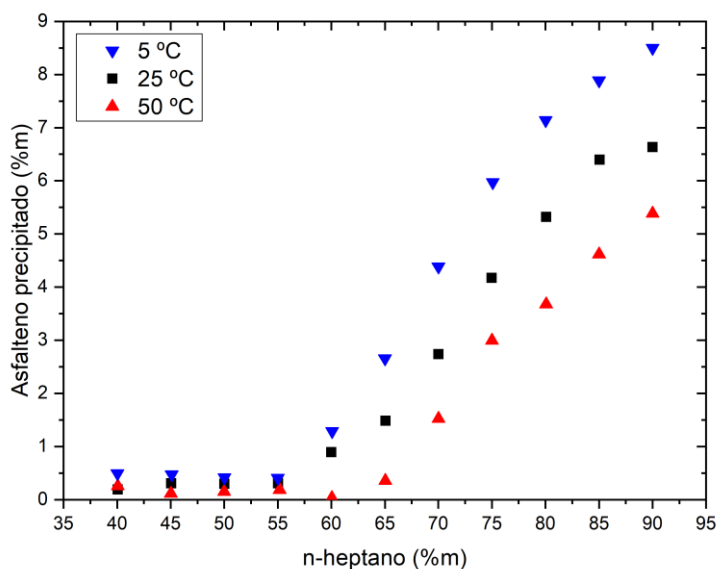
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Efeito da temperatura na precipitação dos asfaltenos

As Figuras 6 a 8 mostram o asfalto precipitado por porcentagem em massa de n-heptano para as três temperaturas estudadas. Para todos os petróleos analisados, o efeito da temperatura no rendimento de asfalto apresentou um comportamento similar.

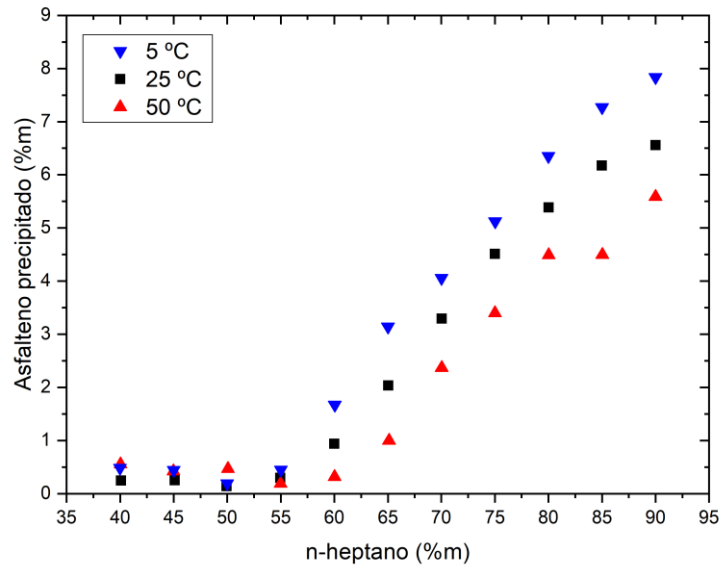
Nota-se que de acordo a temperatura aumenta, houve uma diminuição no asfalto precipitado, bem como um aumento no onset de precipitação. As maiores quantidades de asfalto precipitado foram observados para o petróleo BR1 a 5 °C, com um valor de 8,5 % a 90 % de n-heptano, caindo para 7,7 % a 25 °C e então 5,4 % a 50 °C. Para o petróleo BR2 o rendimento de asfalto máximo foi de 7,8 % a 5 °C, diminuindo para 6,5 % a 25 °C e 5,6 a 50 °C. Por fim, o petróleo BR3 apresentou um rendimento de 4,7 % para 5 °C, 3,9 % a 25 °C e 1,8 % a 50 °C. Conforme esperado, o asfalto precipitado diminui com o aumento da temperatura.

Figura 6 – Asfalto precipitado do petróleo BR1 diluído com n-heptano a 5 °C, 25 °C e 50 °C, obtido através do método direto (erros experimentais dentro de ± 0.2 %m)



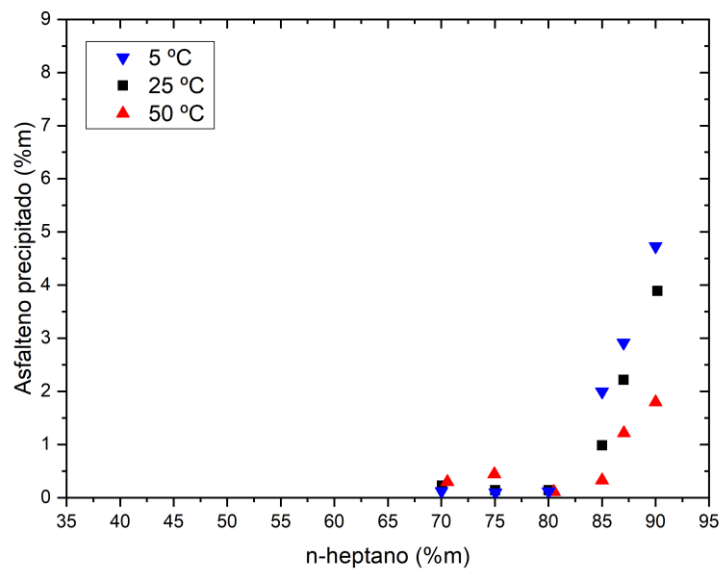
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 7 – Rendimento de asfalto do petróleo BR2 diluído com n-heptano a 5 °C, 25 °C e 50 °C, obtido através do método direto (erros experimentais dentro de ± 0.2 %m)



Fonte: elaborada pelo autor.

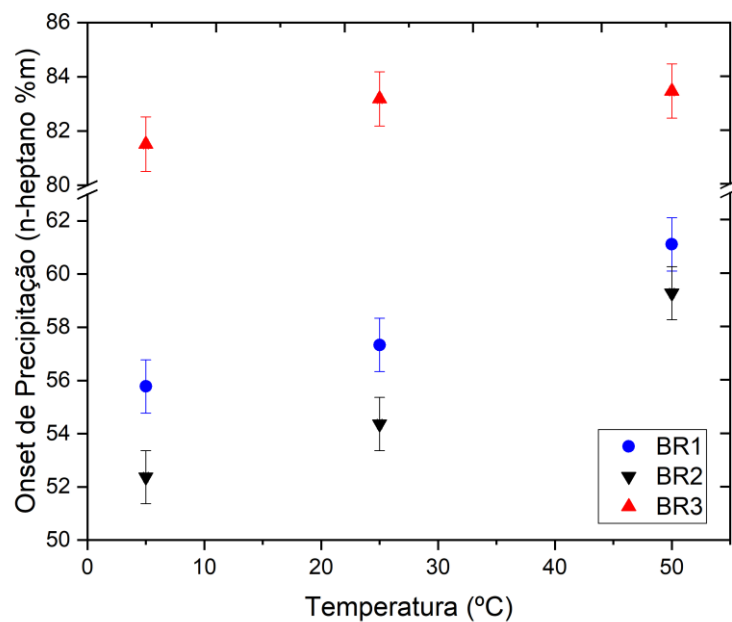
Figura 8 – Rendimento de asfalto do petróleo BR3 diluído com n-heptano a 5 °C, 25 °C e 50 °C, obtido através do método direto (erros experimentais dentro de ± 0.2 %m)



Fonte: elaborada pelo autor.

Os onsets de precipitação de asfalto a diferentes temperaturas estão apresentados na Figura 9. A partir desses dados, pode-se afirmar que para os petróleos BR1 e BR2 existe um significativo efeito da temperatura no onset de precipitação, com um aumento no onset de acordo a temperatura aumenta. Este efeito pode estar relacionado a uma maior estabilidade dos asfaltos com o aumento da temperatura (AKBARZADEH *et al.*, 2005). Contudo, para o petróleo BR3, o efeito da temperatura pode ser negligenciado, com o alto valor de onset de precipitação observado (na faixa de 82 %m de n-heptano) podendo ser associado à alta estabilidade dos asfaltos deste óleo.

Figura 9 – Variação no onset de precipitação dos asfaltos para os petróleos BR1, BR2 e BR3 em função da temperatura.



Fonte: elaborada pelo autor.

De acordo a temperatura aumenta, é esperada uma variação na solubilidade dos asfaltos diluídos em n-heptano. A altas temperaturas, a solubilidade dos asfaltos aparenta crescer, havendo uma redução total nos asfaltos precipitados e um deslocamento do onset de precipitação para a direita (maior teor de n-heptano). Por outro lado, a baixas temperaturas, o rendimento da precipitação aumenta e os asfaltos se tornam mais instáveis, deslocando o onset de precipitação para a esquerda (menor teor de n-heptano). Mais uma vez, com a redução da temperatura, o efeito da solubilidade nos asfaltos se torna relevante.

É notável que as quantidades de asfalto precipitado na temperatura mais baixa (5 °C) são mais altas do que o teor total de asfalto obtido pela caracterização do petróleo (Tabela 4), especialmente para os óleos BR1 e BR2, com um aumento de precipitado em 34% e 24%, respectivamente. Isso indica que é possível que parte das frações mais pesadas do petróleo precipitem a 5 °C, resultando em um aumento do rendimento de asfalto quando comparado a 25 °C.

4.2 Análise do teor alquil dos sólidos precipitados

A fim de se compreender melhor o efeito de maior precipitação de asfalto com a diminuição da temperatura, foram feitas análises do teor alquil por FTIR para os sólidos precipitados a 90 %m de n-heptano dos três óleos estudados a diferentes temperaturas. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Teor alquil dos sólidos precipitados obtidos a 5, 25 e 50 °C para os diferentes petróleos

Petróleo	Alquil ± 1 , %		
	Temperatura, °C		
	5	25	50
BR1	27	29	27
BR2	28	30	25
BR3	30	28	27

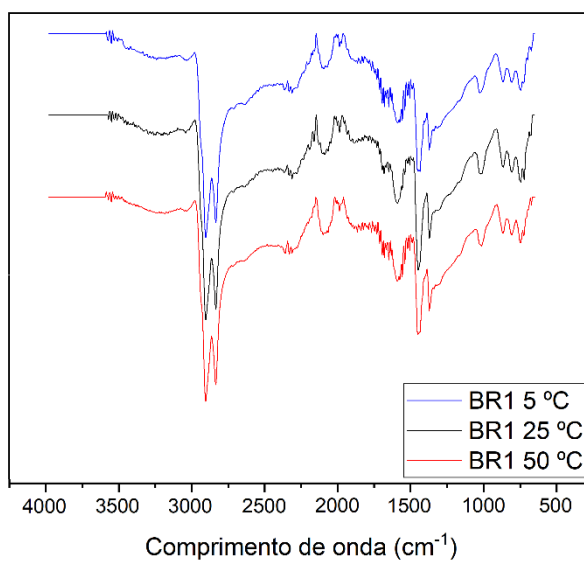
Fonte: elaborada pelo autor.

Pode-se notar que não há variação estatística relevante para o teor alquil quando a temperatura muda, mesmo para temperaturas abaixo do WAT dos óleos (24 °C, 25 °C e 45 °C para BR1, BR2 e BR3, respectivamente), o que poderia sugerir o surgimento de cristais parafínicos nos sólidos precipitados. Estes resultados podem indicar que não ocorre coprecipitação parafínica quando a temperatura diminui, com a precipitação de maiores quantidades a baixas temperaturas sendo realmente atribuído apenas à deposição de asfalto e aos efeitos de sua solubilidade.

As Figuras 10, 11 e 12 trazem as comparações dos espectros infravermelhos dos asfaltos precipitados de cada óleo, a partir do qual foram obtidos os dados apresentados na Tabela 4. Pode-se observar, agora visualmente, como as bandas indicativas das cadeias alquilas

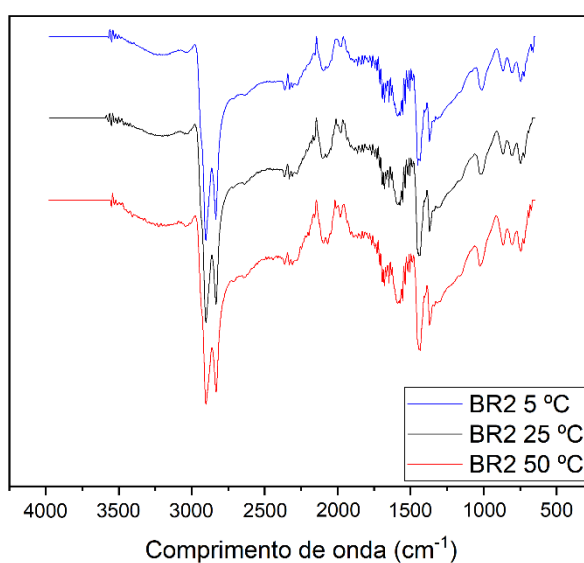
dos asfaltenos (2920/2850, 1453 e 1374 cm^{-1}) praticamente não se alteram com a mudança da temperatura.

Figura 10 – Espectros infravermelhos dos asfaltenos precipitados do óleo BR1 a 90 %m de n-heptano para as temperaturas 5 °C, 25 °C e 50 °C



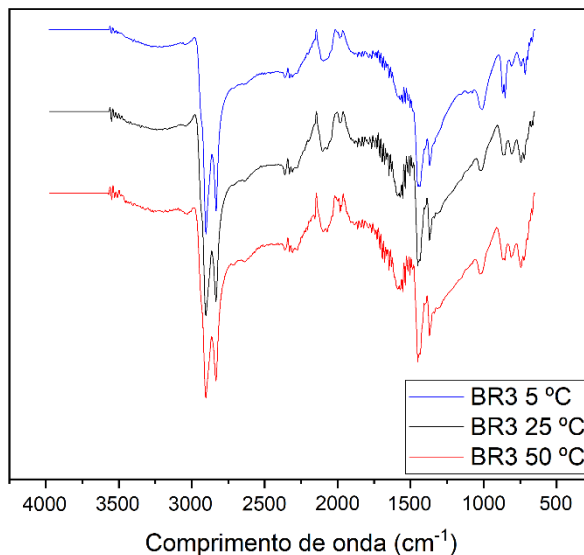
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 11 – Espectros infravermelhos dos asfaltenos precipitados do óleo BR2 a 90 %m de n-heptano para as temperaturas 5 °C, 25 °C e 50 °C



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 12 – Espectros infravermelhos dos asfaltenos precipitados do óleo BR3 a 90 %m de n-heptano para as temperaturas 5 °C, 25 °C e 50 °C.



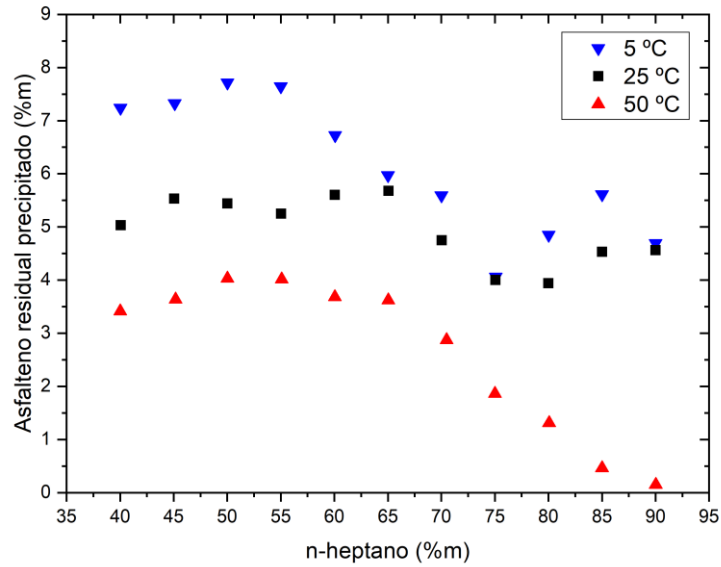
Fonte: elaborada pelo autor.

4.3 Análise indireta da precipitação dos asfalteno

As curvas de precipitação obtidas pelo método indireto para os óleos BR1 e BR2 estão apresentadas nas Figuras 13 e 14, mostrando o teor residual de asfalteno em função da proporção de n-heptano da primeira etapa de precipitação.

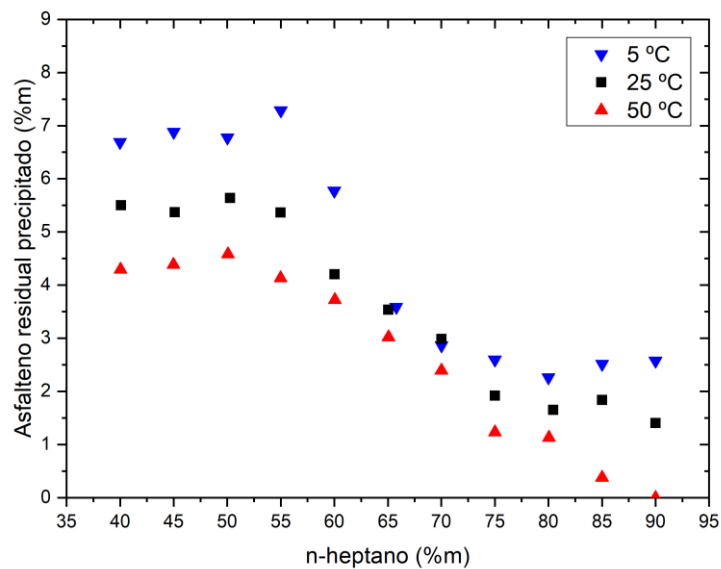
Era esperado que as curvas de asfalteno residual precipitado obtidas a partir do método indireto formassem um balanço de massa consistente com as do método direto, ou seja, a soma dos rendimentos obtidos pelos dois métodos deveria se manter constante, em alinhamento com os valores de asfalteno obtidos na caracterização SARA dos óleos. Para baixos teores de n-heptano, antes do ponto de onset, a precipitação de asfalteno é negligenciável no método direto. Sendo assim, o contrário deveria acontecer para o método indireto, com este apresentando um rendimento máximo nesta mesma faixa, uma vez que o asfalteno do método indireto é obtido a partir do sobrenadante não precipitado do método direto. Por outro lado, depois do onset de precipitação, a determinação pelo método direto mostra um aumento acentuado no asfalteno precipitado com o aumento do teor de n-alcano. Portanto, para o método indireto, o rendimento de asfalteno nesta faixa deveria diminuir até zero, uma vez que a maior parte dos seus asfaltenos foram extraídos no método direto.

Figura 13 – Asfalteno residual precipitado obtido pelo método indireto em função do teor de n-heptano da primeira etapa de precipitação (método direto) para o petróleo BR1 a 5 °C, 25 °C e 50 °C (erros experimentais dentro de ± 0.2 %m)



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 14 – Asfalteno residual precipitado obtido pelo método indireto em função do teor de n-heptano da primeira etapa de precipitação (método direto) para o petróleo BR2 a 5 °C, 25 °C e 50 °C (erros experimentais dentro de ± 0.2 %m)

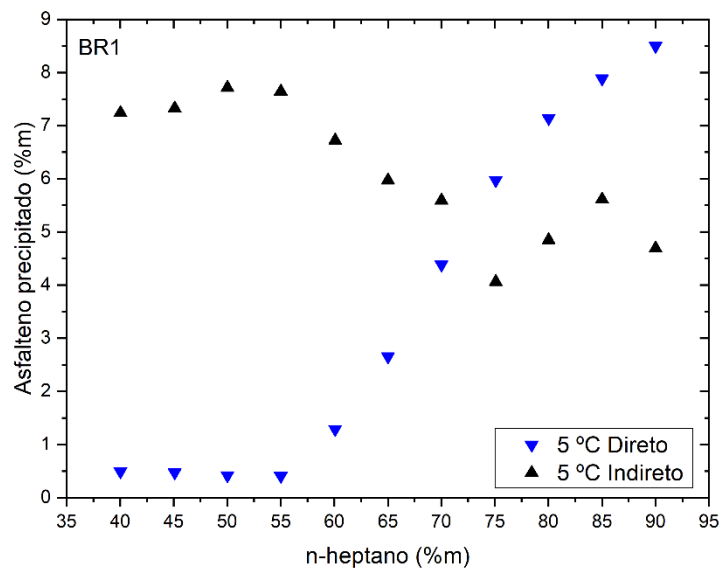


Fonte: elaborada pelo autor.

Contudo, este comportamento foi confirmado apenas para os experimentos feitos a alta temperatura (50 °C). Para temperaturas mais baixas (25 °C e 5 °C), um efeito inesperado foi detectado, como mostram as Figuras 13 e 14. Percebe-se que o declínio esperado na curva após o ponto de onset é interrompido. Ao contrário, por volta da região de diluição de 75 %m de n-heptano, o rendimento de asfalto residual precipitado volta a crescer.

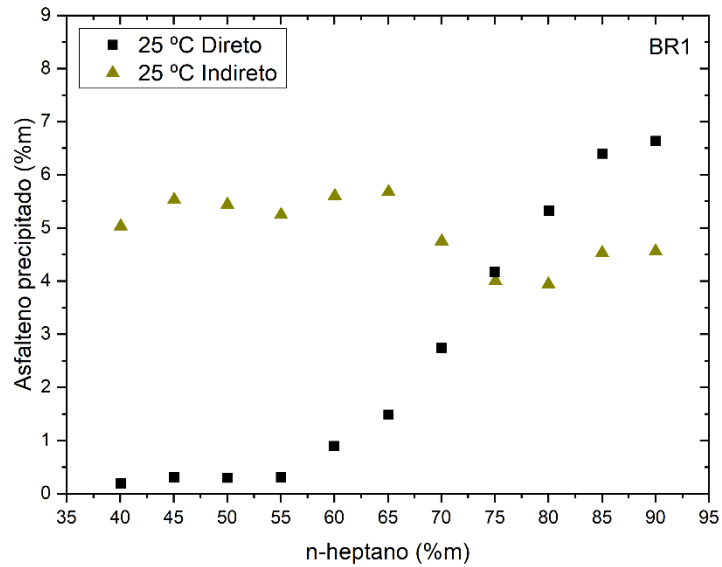
As Figuras 15 à 20 trazem as comparações entre as curvas de precipitação de asfalto obtidas pelo método direto e indireto para os petróleos BR1 e BR2 nas três temperaturas estudadas, onde fica claro o comportamento oposto dos dois métodos, ilustrado nos ensaios a 50 °C, e o mencionado efeito inesperado dos testes a 5 e 25 °C.

Figura 15 – Comparação entre as curvas de precipitação de asfalto obtidas pelo método direto e indireto para o petróleo BR1 a 5 °C



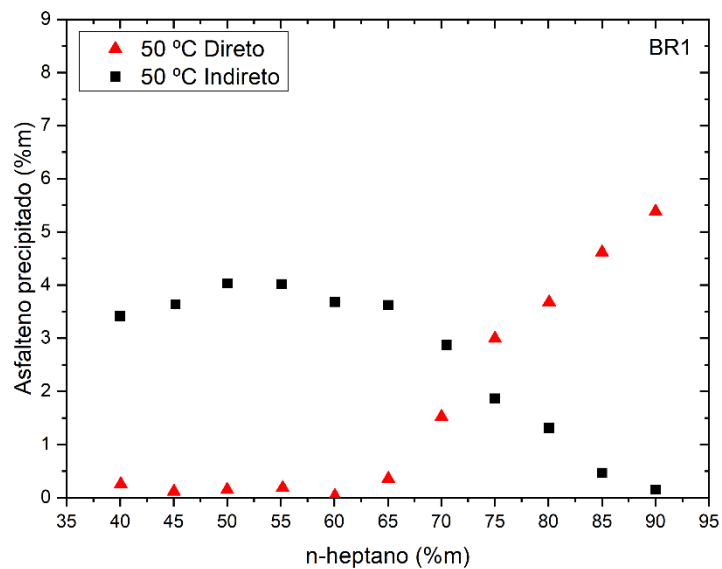
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 16 – Comparação entre as curvas de precipitação de asfalto obtidas pelo método direto e indireto para o petróleo BR1 a 25 °C



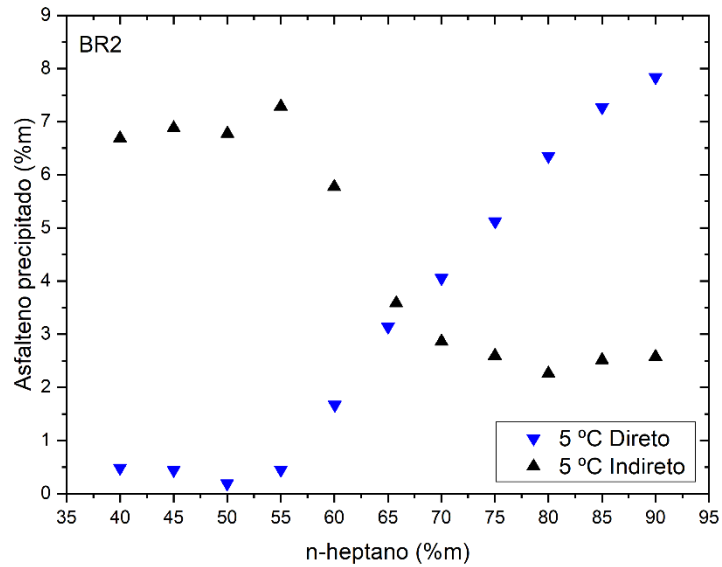
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 17 – Comparação entre as curvas de precipitação de asfalto obtidas pelo método direto e indireto para o petróleo BR1 a 50 °C



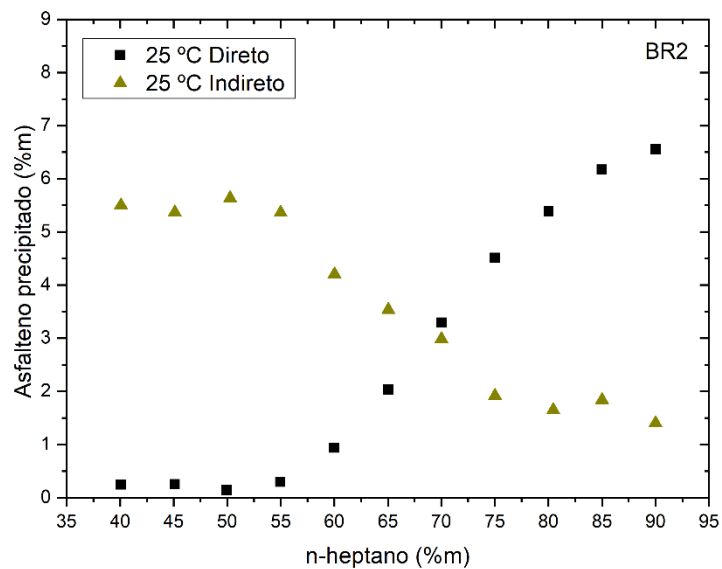
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 18 – Comparação entre as curvas de precipitação de asfalto obtidas pelo método direto e indireto para o petróleo BR2 a 5 °C



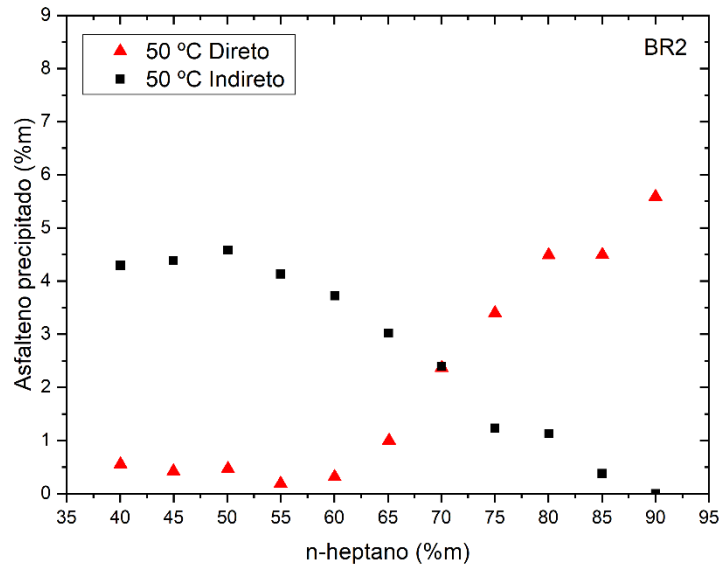
Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 19 – Comparação entre as curvas de precipitação de asfalto obtidas pelo método direto e indireto para o petróleo BR2 a 25 °C



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 20 – Comparação entre as curvas de precipitação de asfalto obtidas pelo método direto e indireto para o petróleo BR2 a 50 °C



Fonte: elaborada pelo autor.

Estes resultados podem indicar que, para temperaturas abaixo de 50 °C, novas frações de compostos pesados dos asfaltos se agregam e precipitam quando o petróleo desasfaltado é submetido a um segundo estágio de precipitação sob excesso de n-heptano. Assim como nos ensaios do método direto, mais uma vez a menor solubilidade dos asfaltos a baixas temperaturas se mostra uma explicação provável para esse efeito.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi estudado o efeito da temperatura na precipitação de asfalto através de um método direto e um indireto. Foi demonstrado que de acordo a temperatura aumenta, os asfaltos precipitados diminuem, enquanto o onset de precipitação tende a ter um leve aumento. É esperado que a solubilidade dos asfaltos aumente nas temperaturas mais altas, levando a uma redução do asfalto precipitado, com as temperaturas mais baixas tornando os asfaltos mais instáveis e provocando um teor precipitado maior que o conteúdo total de asfalto projetado a partir da caracterização do petróleo.

Foi observado que a altas temperaturas (50 °C), os resultados obtidos pelos dois métodos estão em concordância com o balanço de massa de asfalto. A temperaturas mais baixas (25 °C e 5 °C), a análise indireta da precipitação de asfalto mostrou que frações de compostos pesados existentes no petróleo desasfaltado se agregam e precipitam em um segundo estágio de precipitação sob excesso de n-heptano. Este resultado sugere que compostos de asfalto podem permanecer no petróleo mesmo após uma etapa de precipitação com n-heptano para temperaturas abaixo de 50 °C.

Além disso, foi observado que não houve mudança no teor alquí dos asfaltos precipitados com a variação da temperatura no método direto, sugerindo que os sólidos precipitados a diferentes temperaturas apresentam composição semelhante e, portanto, a co-precipitação de parafinas em baixas temperaturas foi desprezível.

REFERÊNCIAS

- AKBARZADEH, K. *et al.* A generalized regular solution model for asphaltene precipitation from n-alkane diluted heavy oils and bitumens. **Fluid Phase Equilibria**, v. 232, p. 159–170, 2005.
- AKBARZADEH, K. *et al.* Asphaltene deposition measurement and modeling for flow assurance of tubings and flow lines. **Energy Fuels**, v. 26, p. 495–510, 2012.
- BJORØY, Ø. *et al.* Asphaltene Precipitation from Athabasca Bitumen Using an Aromatic Diluent: A Comparison to Standard n-Alkane Liquid Precipitants at Different Temperatures, **Energy Fuels**, v. 26, p. 2648–2654, 2012.
- CALLES, J. A. *et al.* Properties of Asphaltenes Precipitated with Different N-Alkanes. A Study To Assess the Most Representative Species for Modeling. **Energy Fuels**, v. 22 (2), p. 763–769, 2008.
- CARBOGNANI, L. *et al.* Chapter 13 Characterization of Asphaltenic Deposits from Oil Production and Transportation Operations. In: YEN, T. F.; CHILINGARIAN, G. V. **Asphaltenes and Asphalts**, v. 2, p. 335–362, 2000.
- GANEEVA, Y. M. *et al.* Waxes in asphaltenes of crude oils and wax deposits. **Petroleum Science**, v. 13, p. 737-745, 2016.
- HAMMAMI, A.; RATULOWSKI, J. Precipitation and Deposition of Asphaltenes in Production Systems: A Flow Assurance Overview. In: MULLINS, O. C. *et al.* **Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics**, v. 1, cap. 23, p. 617–660, 2007.
- JOHNSTON, K. A. *et al.* Phase behavior of bitumen and n-pentane. **Fluid Phase Equilibria**, v. 442, p. 1-19, 2017.
- LEYVA, C. *et al.* Chemical Characterization of asphaltenes from various crude oils. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 734-738, 2013.
- MACHIETTO, S. *et al.* Fouling in Crude Oil Preheat Trains: A Systematic Solution to an Old Problem. **Heat Transfer Engineering**, v. 32, p. 197-215, 2011.
- MAQBOOL, T. *et al.* Revisiting Asphaltene Precipitation from Crude Oils: A Case of Neglected Kinetic Effects. **Energy Fuels**, v. 23 (7), p. 3681–3686, 2009.
- MAQBOOL, T. *et al.* Effect of Temperature on the Precipitation Kinetics of Asphaltenes, **Energy Fuels**, v. 25, p. 694–700, 2011.
- MULLINS, O. C. *et al.* Advances in Asphaltene Science and the Yen-Mullins Model. **Energy Fuels**, v. 26, p. 3986-4003, 2012.
- NGHIEM, L.X.; KOHSE, B.F. Asphaltenes and Waxes. In: LAKE, L.W. **Petroleum Engineering Handbook**, v. 1, cap. 9, p. 397–464, 2007.

POWERS, D. P. **Characterization and Asphaltene Precipitation Modeling of Native and Reacted Crude Oils**, Tese (Doutorado), Department of Chemical and Petroleum Engineering, University of Calgary, Calgary, 2014.

ROMERO YANES, J. F. *et al.* Paraffin effects on the stability and precipitation of crude oil asphaltenes: Experimental onset determination and phase behavior approach. **Fluid Phase Equilibria**, v. 474, p. 116-125, 2018.

SABBAGH, O. *et al.* Applying the PR-EoS to Asphaltene Precipitation from n-Alkane Diluted Heavy Oils and Bitumens. **Energy Fuels**, v. 20 (2), p. 625–634, 2006.

SILVERSTEIN, R. M. *et al.* **Spectrometric Identification of Inorganic Compounds**. 7. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 2005.

SPEIGHT, J.G. Petroleum Asphaltenes - Part 1: Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum. **Oil Gas Sci. Technol.**, v. 59, p. 467–477, 2004.

STRUBINGER, A. *et al.* Using the Gas Pycnometer to Determine API Gravity in Crude Oils and Blends. **Energy Fuels**, v. 26, p. 6863–6868, 2012.

THARANIVASAN, A. K. *et al.* Application of a Regular Solution-Based Model to Asphaltene Precipitation from Live Oils. **Energy Fuels**, v. 25 (2), p. 528–538, 2011.

TAVAKKOLI, M. *et al.* Indirect Method: A Novel Technique for Experimental Determination of Asphaltene Precipitation. **Energy Fuels**, v. 29, p. 2890–2900, 2015.

TAVAKKOLI, M. *et al.* Precipitated Asphaltene Amount at High-Pressure and High-Temperature Conditions. **Energy Fuels**, v. 28, p. 1596–1610, 2014.

YANG, Z. *et al.* Effect of precipitating environment on asphaltene precipitation: Precipitant, concentration, and temperature. **Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.**, v. 497, p. 327–335, 2016.

YARRANTON, H. W. *et al.* Regular Solution Based Approach to Modeling Asphaltene Precipitation from Native and Reacted Oils: Part 2, Molecular Weight, Density, and Solubility Parameter of Saturates, Aromatics, and Resins. **Fuel**, v. 215, p. 766–777, 2018.