

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ANÁLISE COMPARATIVA DAS TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DO ONSET DE PRECIPITAÇÃO DO ASFALTENO

AUTORES:

Mischelle Paiva dos Santos, Márcio L.L. Paredes, Eduardo R.A. Lima.

INSTITUIÇÃO:

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

ANÁLISE COMPARATIVA DAS TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DO ONSET DE PRECIPITAÇÃO DO ASFALTENO

Resumo

Dentre as diversas técnicas de detecção do início da precipitação de asfaltenos, podemos citar a microscopia óptica, o índice de refração e a espectroscopia ultravioleta-visível. O *onset* da precipitação de asfaltenos em óleos mortos é definido como a quantidade mínima de floculante utilizada na titulação de uma quantidade conhecida de óleo. A técnica de microscopia óptica é utilizada para detecção do *onset* de precipitação de asfaltenos, essa técnica consiste na adição de floculante e posterior visualização em microscópio óptico até que seja observada a formação de agregados de asfalteno. O final da análise é identificado como a quantidade de floculante adicionada no ponto onde ocorre a floculação. Outra análise que pode ser utilizada é o índice de refração (IR), este índice também é útil para criar correlações com outras propriedades, como parâmetro de solubilidade e massa específica. A Espectrofotometria Ultravioleta-Visível (UV-VIS), por sua vez, baseia-se no espalhamento de luz devido à presença de partículas de asfalteno, que é detectado pelo equipamento como um aumento na absorbância da solução. À medida que o agente floculante é adicionado, a solução é diluída e a absorbância diminui. Quando aparecem as primeiras partículas de asfalteno precipitado, a luz começa a ser espalhada e a absorbância aumenta, sendo este o *onset*. A adição de mais floculante aumenta a quantidade e o tamanho das partículas e assim a absorbância também aumenta até chegar a um ponto em que todo o asfalteno presente na amostra flocula e precipita, o que leva a uma redução na absorbância, e um desvio da linearidade. O objetivo deste trabalho é estudar e comparar essas três técnicas diferentes para detecção do *onset* da precipitação de asfalteno. Uma mistura sintética foi utilizada para detectar o início da precipitação do asfalteno através da adição de heptano como floculante. A microscopia óptica foi a técnica que apresentou melhor resultado na detecção do início da precipitação, necessitando de treinamento prévio do analista para identificar corretamente o aparecimento de flocos de asfalteno. A técnica de índice de refração com a densidade apresentou desvio de linearidade muito próximo daquele detectado pela microscopia óptica, sugerindo que o uso das duas técnicas em conjunto pode levar a um método mais ágil. A análise UV-VIS não apresentou resultados satisfatórios utilizando o método de absorbância com caminho óptico de 10 mm, assim a sugestão para trabalhos futuros é a utilização de espectroscopia de refletância difusa ou caminhos ópticos menores.

Palavras-chave: Asfalteno, precipitação de asfaltenos, *onset*.

Abstract

Among the various techniques for detecting the beginning of asphaltene precipitation, we can mention optical microscopy, refractive index and ultraviolet-visible spectroscopy. The onset of asphaltene precipitation in dead oils is defined as the minimum amount of flocculant used in the titration of a known quantity of oil. The optical microscopy technique is used to detect the onset of asphaltene precipitation. This technique consists of adding flocculant and subsequently viewing it under an optical microscope until the formation of asphaltene aggregates is observed. The end of the analysis is identified as the amount of flocculant added at the point where flocculation occurs. Another analysis that can be used is the refractive index (IR), this index is also useful for creating correlations with other properties, such as solubility parameter and specific mass. Ultraviolet-Visible Spectrophotometry (UV-VIS), in turn, is based on the scattering of light due to the presence of asphaltene particles, which is detected by the equipment as an increase in the absorbance of the solution. As the flocculating agent is added, the solution is diluted and the absorbance decreases. When the first particles of precipitated asphaltene appear, the light begins to be scattered and the absorbance increases, this being the onset. The addition of more flocculant increases the quantity and size of the particles and thus the absorbance also increases until reaching a point where all the asphaltene present in the sample flocculates and precipitates, which leads to a reduction in absorbance, and a deviation from linearity. . The objective of this work is to study and compare these three different techniques for detecting the onset of asphaltene precipitation. A synthetic mixture was used to detect the beginning of asphaltene precipitation through the addition of heptane as a flocculant. Optical microscopy was the technique that presented the best results in detecting the beginning of

precipitation, requiring prior training from the analyst to correctly identify the appearance of asphaltene flakes. The refractive index technique with density showed a linearity deviation very close to that detected by optical microscopy, suggesting that the use of the two techniques together can lead to a more agile method. The UV-VIS analysis did not present satisfactory results using the absorbance method with a 10 mm optical path, so the suggestion for future work is the use of diffuse reflectance spectroscopy or smaller optical paths.

Keywords: Asphaltene, asphaltene precipitation, onset.

Introdução

A literatura apresenta diversas técnicas para detecção do início da floculação (*onset*) de asfaltenos em óleos mortos como método gravimétrico, método da medição da viscosidade, método da microscopia óptica, método do índice de refração, método da dispersão de luz (Favero *et al.*, 2017) e método da espectroscopia UV-Vis (Mansur *et al.*, 2009). Todos os métodos apresentam vantagens e desvantagens, sendo importante destacar o limite de detecção como um parâmetro importante na escolha do método.

A técnica de microscopia óptica é amplamente utilizada para detectar o início da floculação de asfaltenos (Hoepfner *et al.*, 2013). A cada adição de floculante, a amostra é visualizada em microscópio óptico até que seja observada a formação de agregados de asfalto. O final da análise é identificado como a quantidade de floculante adicionada no ponto onde ocorre a floculação.

O índice de refração (IR) é uma análise que pode ser usada para determinar o início da precipitação do asfalto. Este índice também é útil para criar correlações com outras propriedades como parâmetro de solubilidade e massa específica (Buckley, 1996). Ao adicionar um floculante ao óleo ou a mistura sintética, há uma redução no IR da mistura a partir da tendência linear do IR em função da fração volumétrica do petróleo bruto (Wattana *et al.*, 2003).

A técnica de Espectrofotometria Ultravioleta-Visível (UV-VIS) baseia-se no espalhamento da luz das partículas de asfalto, que é detectado pelo equipamento como um aumento na absorbância da solução. Nos sistemas de asfalto diluído, o equipamento compara a quantidade de luz que passa pela amostra com a quantidade que passa pela amostra branca de referência. Partículas de asfalto espalham parte da luz incidente, fazendo com que uma quantidade menor de luz chegue ao detector do que para a referência. Assim, o equipamento interpreta o fenômeno como se a luz espalhada estivesse sendo absorvida pela solução (Mansur *et al.*, 2009).

O presente trabalho avaliou três técnicas com o objetivo de detectar o *onset*. Foram elas: o método da microscopia óptica, o método do índice de refração e o método da espectroscopia UV-Vis.

Metodologia

O trabalho utilizou duas frações de asfaltenos, a primeira fração de asfalto (Asf 1) foi extraída em 2013, já a segunda amostra de asfaltenos (Asf 2) em 2018, ambas extraídas a partir de amostras de resíduo de destilação a vácuo e fornecidas pelo Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES-Petrobras).

A mistura sintética foi preparada com fração mássica de 0,5% de asfaltenos em tolueno. Após o processo de preparo, ela foi homogeneizada em banho ultrassônico, durante 4 horas, seguida por repouso de 24 horas em temperatura ambiente.

Na técnica da microscopia óptica após cada adição de determinado volume de floculante, seguido de agitação magnética por 5 minutos, uma alíquota de 20 µL é retirada da amostra e colocada na lâmina para

observação visual em microscópio óptico com objetiva de 40x. A análise é realizada até que sejam observados os flóculos de asfaltenos. Esses flocos de asfalto possuem característica fractal, lembrando um “cachos de uvas”.

Outra análise realizada baseia-se na determinação do índice de refração. Após a adição do flocculante, seguida de agitação magnética, uma alíquota de 300 µL foi retirada da amostra e colocada no prisma do equipamento para leitura. Esta determinação do índice de refração é realizada em cada etapa de adição de flocculante.

A espectrofotometria de absorção no ultravioleta visível (UV-VIS) foi outra análise realizada. Uma limitação apresentada por esta técnica é a utilização de volumes de amostra maiores, quando comparados às demais, uma vez que a cubeta utilizada possuía caminho óptico de 10 mm. A metodologia de análise é muito semelhante às demais: a cada adição de flocculante, seguida de agitação magnética por 5 minutos, é retirada uma alíquota e realizada a leitura de absorbância. A leitura da referência (branco) foi realizada com solvente puro (tolueno).

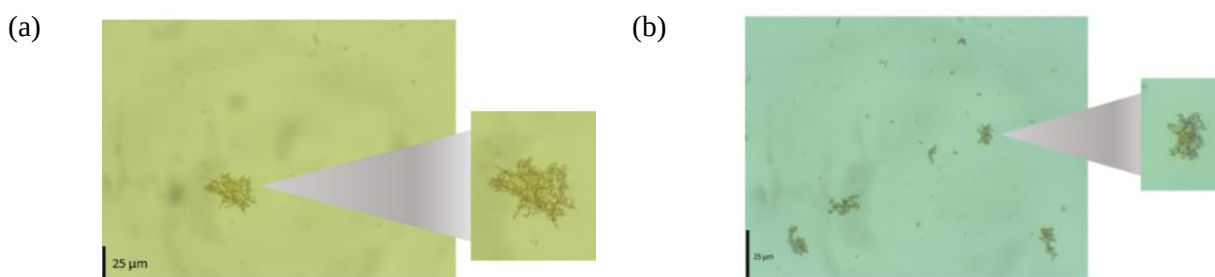
Resultados e Discussão

A determinação do início da floculação por microscopia óptica foi realizada mediante adições sucessivas de flocculante, até a identificação do início da precipitação dos asfaltenos pelo seu aspecto fractal característico. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente, 25 °C.

A Figura 1 (a) apresenta uma foto da mistura sintética de Asfalto 1 (Asf 1) quando a floculação foi detectada pela primeira vez. A fração volumétrica de heptano (ϕ_h) utilizada para a detecção da floculação para a amostra Asf 1 foi de 0,23, e o parâmetro de solubilidade crítico na faixa de 17,16 MPa^{1/2}.

Já a Figura 1 (b) apresenta uma imagem da mistura sintética de Asfalto 2 (Asf 2) quando a floculação foi detectada pela primeira vez. A fração volumétrica de heptano (ϕ_h) utilizada para a detecção da floculação da amostra Asf 2 foi de 0,41 e o parâmetro de solubilidade crítico na faixa de 16,69 MPa^{1/2}.

Figura 1– Fotografia representativa da mistura sintética observada em microscópio óptico no onset



Legenda: (a) Amostra de asfalto 1 (Asf 1). (Escala na foto) (b) Amostra de asfalto 2 (Asf 2). (Escala na foto)

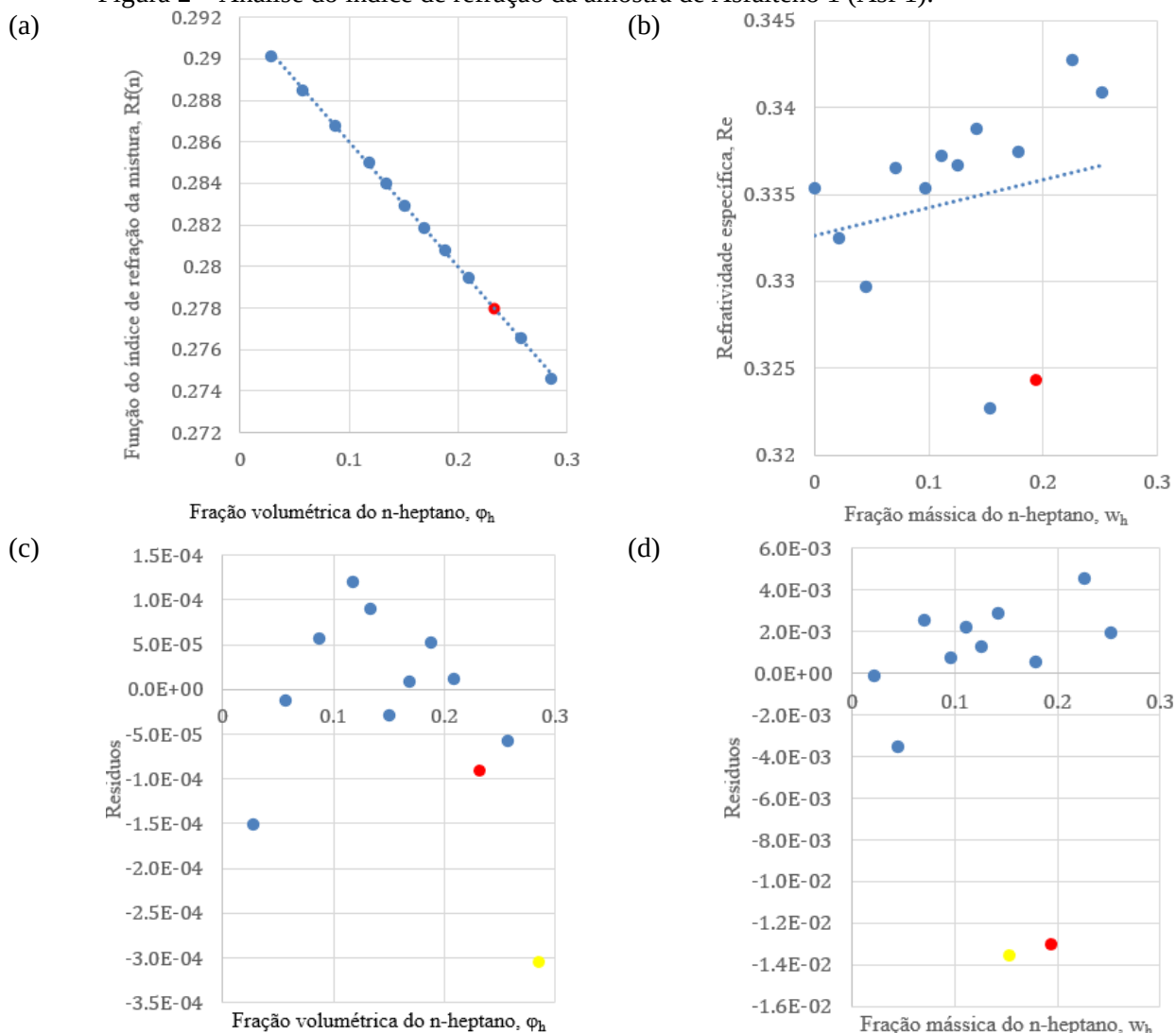
Fonte: O autor, 2023

Ao utilizar a técnica do índice de refração, para a amostra de Asfaltenos 1 (Asf 1), através do gráfico de $R_f(n)$ em função da fração volumétrica de n-heptano (ϕ_h), não é possível observar o início da floculação, visto que os dados experimentais não apresentaram desvio da reta, como pode ser observado na Figura 2 (a). No gráfico, o ponto vermelho foi utilizado para identificar o início *onset* pela microscopia óptica. Ao analisar qualitativamente o gráfico mostrado na Figura 2 (a), não é possível observar o desvio da linearidade, portanto

o presente trabalho avaliou a possibilidade de utilização da refratividade específica (Re), que pode ser obtida como a razão entre o índice de refração e a densidade.

A Figura 2 (b) apresenta o gráfico que correlaciona a refratividade específica com a fração mássica do floculante. A avaliação qualitativa do gráfico apresentado na Figura 2 (b) pode levar a erros, por isso optou-se por identificar o início da microscopia no gráfico e realizar a análise estatística para poder inferir com segurança o início da precipitação.

Figura 2 – Análise do índice de refração da amostra de Asfalteno 1 (Asf 1).



Legenda: (a) Função do índice de refração versus fração volumétrica de n-heptano. (b) Refratividade específica em função da fração mássica de n-heptano. (c) Resíduo em função da fração volumétrica de n-heptano. (d) Resíduo em função da fração mássica de n-heptano. O ponto vermelho foi utilizado para identificar o *onset* obtido pela microscopia óptica.

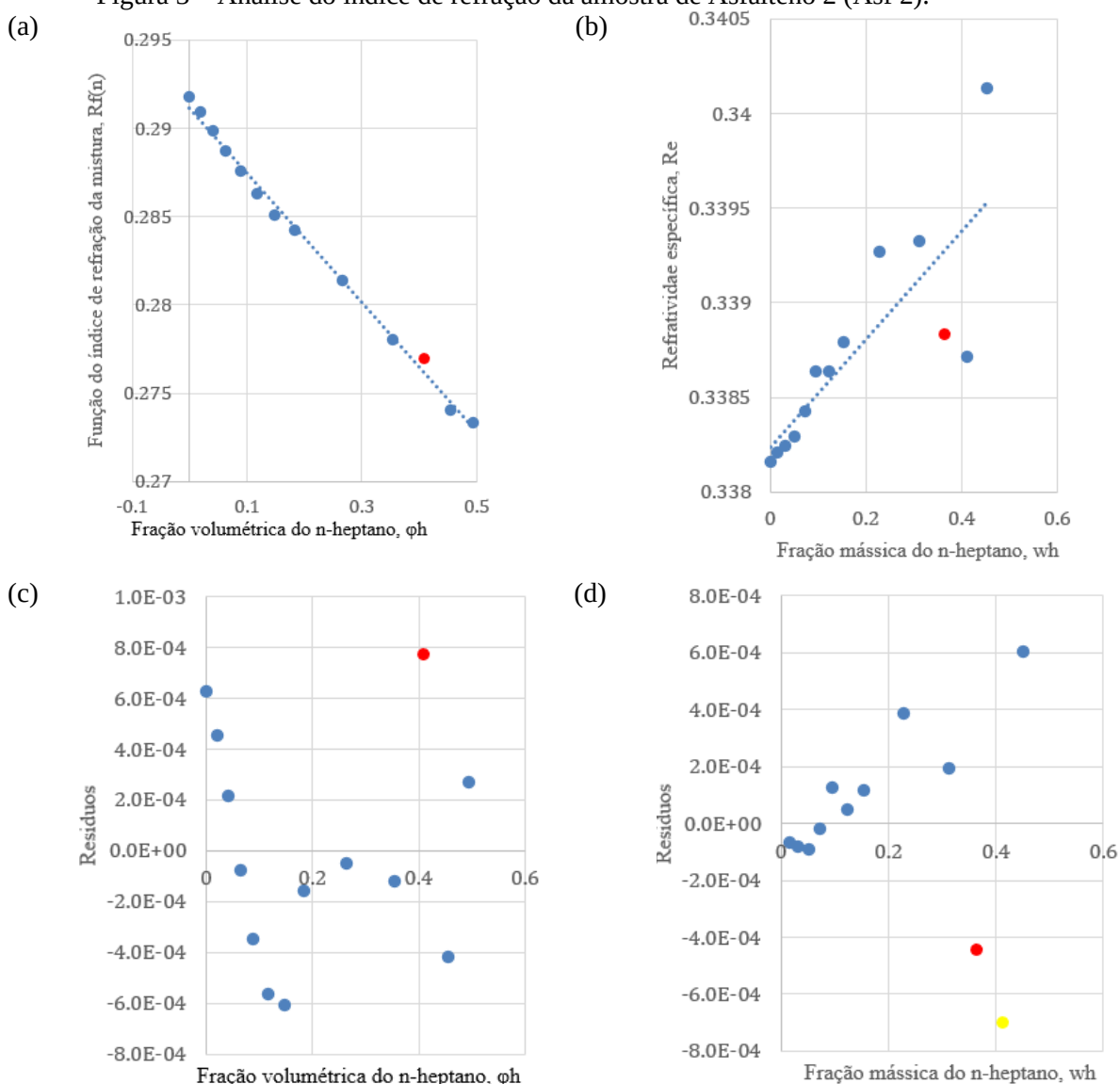
Fonte: O autor, 2023.

Os gráficos apresentados nas Figuras 2 (c) e 2 (d) são os gráficos residuais. Os resíduos foram calculados pela equação da melhor reta a partir da exclusão do maior resíduo obtido inicialmente. Os gráficos mostram em vermelho o *onset* obtido pela microscopia óptica e em amarelo o ponto que apresentou o maior resíduo e foi excluído para obtenção dos resíduos mostrados nas figuras. O teste de Tukey utilizado para verificar a exclusão de dados experimentais para $Rf(n)$ não permitiu a exclusão de nenhum dado, enquanto para Re permitiu a exclusão de um outlier. Ao analisar o gráfico mostrado na Figura 2 (d) é possível observar

que o início da precipitação dos asfaltenos seria no ponto amarelo ($w_h = 0,15$ - $\phi_h = 0,19$) com menor fração de floculante quando comparado à microscopia óptica ($w_h = 0,19$ - $\phi_h = 0,23$).

Para a amostra Asfaltenos 2 (Asf 2), pode-se identificar qualitativamente uma alteração na linearidade na fração volumétrica de 0,41, valor idêntico ao detectado na microscopia óptica, conforme pode ser observado na Figura 3 (a). No gráfico, o ponto vermelho foi utilizado para identificar o *onset* obtido pela microscopia óptica. A Figura 3 (b) mostra o gráfico da refratividade específica (Re) em função da fração mássica de n-heptano (w_h) para a amostra Asf 2, e novamente é possível observar um ponto distante da melhor reta. Este ponto foi identificado na Figura 3 (b) em vermelho e possui $w_h = 0,36$ ($\phi_h = 0,41$). Os gráficos dos resíduos são apresentados nas Figuras 3 (c) e (d), sendo que para ambos os conjuntos de dados, através do teste de Tukey não foi possível eliminar nenhum ponto. A Figura 3 (c) mostra apenas o ponto vermelho no gráfico, pois o ponto amarelo, que significa o ponto com maior resíduo para esta amostra de Asf 2, coincidiu com o *onset* do asfalteno.

Figura 3 – Análise do índice de refração da amostra de Asfalteno 2 (Asf 2).



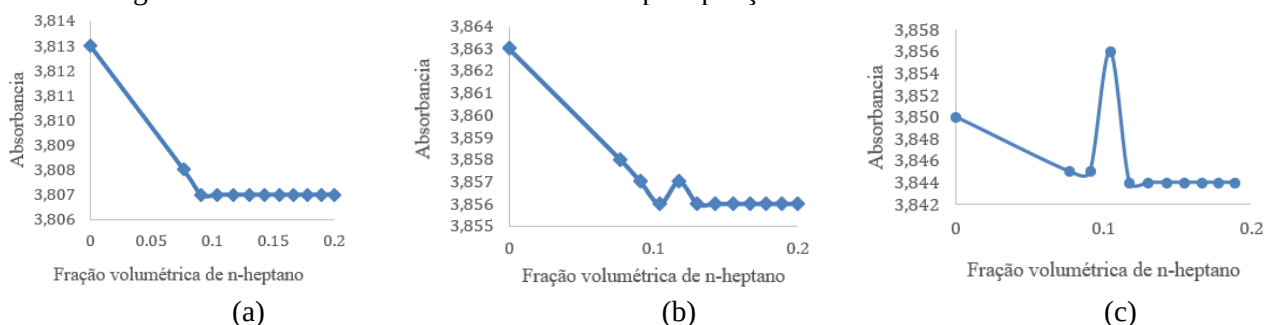
Legenda: (a) Função do índice de refração versus fração volumétrica de n-heptano. (b) Refratividade específica em função da fração mássica de n-heptano. (c) Resíduo em função da fração volumétrica de n-heptano. (d) Resíduo em função da fração mássica de n-heptano. O ponto vermelho foi utilizado para identificar o *onset* obtido pela microscopia óptica.

Fonte: O autor, 2023.

Ao analisar os pontos da Figura 3 (d), é possível observar que a amostra Asf 2 possui dois pontos mais distantes da melhor reta, de modo que ao realizar o teste de Tukey, mesmo eliminando um ponto para obter a melhor reta e depois os resíduos, o outro acaba aumentando a distância interquartil, ampliando o intervalo e não permitindo a eliminação de outro ponto. Por esse motivo, esta técnica deve ser utilizada com cautela, principalmente qualitativamente, para estabelecer uma faixa de fração floculante a ser investigada por outra técnica. Portanto, esta análise pode ser utilizada em conjunto com a microscopia óptica para detectar o início da floculação, utilizando o índice de refração para detectar a região onde ocorre a floculação, e a microscopia óptica seria então utilizada para refinar esta região detectada. A técnica deve ser utilizada com cautela, com atenção especial ao tratamento dos dados, fundamental para determinar ou não o início.

Espectrofotometria UV-Vis foi utilizada para a amostra Asf 1 e os gráficos em comprimentos de onda fixo, podem ser observados na Figura 4 (a), (b) e (c). O início da precipitação de asfaltenos pode ser detectado quando há desvio da linearidade da Lei de Lambert-Beer, e as Figuras 4 (a), (b) e (c) apresentam semelhança com os gráficos reportados na literatura. De acordo com a Figura 4 (a), o início da precipitação pode ser detectado no ponto da fração volumétrica de n-heptano 0,09; na fração volumétrica de 0,10 de n-heptano nas Figuras 4 (b) e (c).

Figura 4 – Resultados da análise do início da precipitação através da análise UV-vis.



Legenda: (a) Absorbância versus fração volumétrica de n-heptano da amostra Asf 1 no comprimento de onda de 600 nm, concentração inicial de asfaltenos = 0,5% m/m em tolueno. (b) a 800 nm (c) a 850 nm.

Fonte: O autor, 2023.

Para a técnica UV-Vis, os resultados obtidos indicam que o método identifica a descontinuidade muito mais cedo que a microscopia óptica, isso pode estar relacionado à possível identificação de clusters muito menores que 0,3 μm , que é o tamanho mínimo para observação em microscopia óptica.

Conclusões

Ao comparar os resultados obtidos para detecção do início da precipitação, para as duas misturas sintéticas, obtivemos que a microscopia óptica apresenta resultados mais confiáveis para a determinação do *onset*, mas requer treinamento do analista para detectar o início da floculação. A análise do índice de refração pode ser utilizada em conjunto com a densidade para ajudar a inferir rapidamente a região onde se inicia a precipitação do asfalteno, mas esta análise deve ser realizada com cautela, pois o *onset* pode não ser identificado. A utilização apenas do índice de refração não levou à identificação do *onset*. A análise por espectroscopia UV-Vis apresentou algumas limitações, portanto a sugestão para trabalhos futuros é a utilização da espectroscopia de reflectância difusa (Brittain, 2001), ao invés da técnica de espectroscopia de absorção, ou utilizar caminhos ópticos menores (Mansur *et al.*, 2009), ou ainda uma possível utilização do espalhamento

dinâmico da luz (DLS- *Dynamic Lyght Scattering*) para identificar pequenos aglomerados que não foram detectados por microscopia óptica devido à limitação do tamanho de detecção.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello pelas amostras. Eduardo Lima agradece à FAPERJ pelas bolsas Jovem Cientista do Nosso Estado E-26/203.223/2016 e E-26/202.769/2019. Márcio Paredes e Eduardo Lima agradecem ao Prociência/UERJ pelas bolsas de produtividade.

Referências Bibliográficas

- Brittain, H.G. **Solid state analysis in Handbook of Modern Pharmaceutical Analysis**. Satinder Ahuja, Stephen Scypinski, Separation Science and Technology, v. 3, p. 57-84, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0149-6395\(01\)80005-2](https://doi.org/10.1016/S0149-6395(01)80005-2)
- Buckley, J. S. **Microscopic investigation of the onset of asphaltene precipitation**. Fuel, 1996. <https://doi.org/10.1080/08843759608947562>
- Favero, C.V.B.; Tabish, M.; Hoepfner, M.; Nasim, H.; Fogler, H.S. **Revisiting the Flocculation Kinetics of Destabilized Asphaltenes**. Advances in Colloid and Interface Science, v. 244, p-267-280, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.06.013>
- Hoepfner, M. P.; Favero, C. V. B.; Akbari, N. H.; Fogler, H. S. **The Fractal Aggregation of Asphaltenes**. Langmuir, v. 29, p. 8799-8808, 2013. <https://doi.org/10.1021/la401406k>
- Mansur, C. R. E.; Guimarães, A. R. S.; Gonzalez, G.; Lucas, E. F. **Determination of the Onset of Asphaltene Precipitation by Visible Ultraviolet Spectrometry and Spectrofluorimetry**. Analytical Letters, v. 42, n. 16, p. 2648-2664, 2009. <http://dx.doi.org/10.1080/00032710903243612>
- Wattana, P.; Wojciechowski, D. J.; Bolaños, G.; Fogler, H. S. **Study of asphaltene precipitation using refractive index measurement**. Petroleum Science Technology, v. 21, p. 591-613, 2003. <https://doi.org/10.1081/LFT-120018541>