

## Artigo

## Avaliação da Eficiência de Diferentes Solventes Orgânicos na Precipitação de Asfaltenos de Petróleos Brasileiros e Análise das Frações Asfaltênicas e Maltênicas por Diferentes Técnicas Instrumentais

Terra, W. S.; Martins, L. L.; da Cruz, G. F.\*

Rev. Virtual Quim., 2019, 11 (4), 1344-1363. Data de publicação na Web: 26 de agosto de 2019

<http://rvq.sbq.org.br>

### Evaluation of Organic Solvent Efficiency in Asphaltene Precipitation from Brazilian Petroleum and Analysis of Asphaltene and Maltenic Fractions by Different Instrumental Techniques

**Abstract:** Asphaltenes are a complex fraction of the crude oil without paraffin, soluble in aromatic solvents and insoluble in *n*-alkanes of low molecular weight, being found in the oil stabilized by resins. This class of compounds deserves attention in the oil industry because the problems it causes, such as their precipitation in the well and flow lines. This work evaluated four solvents in the asphaltene precipitation of two Brazilian oils, and the chemical composition of asphaltene and maltene fractions obtained. Results showed a significant influence of the solvent in the deposited amount of asphaltene, and *n*-pentane was more efficient than other solvents. Also, it was found by IR spectroscopy and elemental analysis of CHN that changing the solvent does not change the elemental composition and the types of functional groups of precipitated asphaltenes. Furthermore, it was observed by NMR of <sup>1</sup>H that the asphaltenes obtained have different composition for the two used oils.

**Keywords:** Brazilian oils; asphaltene; precipitation; organic solvent; maltenic fraction.

### Resumo

Os asfaltenos representam uma complexa fração do petróleo bruto livre de parafinas, solúvel em solventes aromáticos e insolúveis em *n*-alcanos de baixo peso molecular, sendo estes encontrados no petróleo na forma de agregados estabilizados pelas resinas. Esta classe de compostos merece destaque na indústria petrolífera devido aos problemas que causam como sua precipitação no poço e nas linhas de fluxo. Neste trabalho foram avaliados quatro solventes na precipitação de asfaltenos de duas amostras de petróleos brasileiros e a composição química das frações de asfalteno e malteno obtidas. Os resultados mostraram uma significativa influência do solvente na quantidade de asfalteno precipitado, no qual o *n*-pentano apresentou maior eficiência. Também foi verificado por espectroscopia de IV e Análise elementar de CHN que a mudança do solvente não altera a composição elementar nem os tipos de grupos funcionais dos asfaltenos obtidos na precipitação. Além disso, foi observado por RMN de <sup>1</sup>H que os asfaltenos obtidos apresentam composições distintas para os dois óleos utilizados.

**Palavras-chave:** Petróleos brasileiros; asfalteno; precipitação; solventes orgânicos; fração maltênica.

\* Universidade Estadual do Norte Fluminense, Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo, CEP 27925-535, Macaé-RJ, Brasil.

✉ [georgiana@lenep.uenf.br](mailto:georgiana@lenep.uenf.br)

DOI: [10.21577/1984-6835.20190093](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20190093)

# Avaliação da Eficiência de Diferentes Solventes Orgânicos na Precipitação de Asfaltenos de Petróleos Brasileiros e Análise das Frações Asfaltênicas e Maltênicas por Diferentes Técnicas Instrumentais

Wagner da Silva Terra,<sup>a</sup> Laercio Lopes Martins,<sup>b</sup> Georgiana Feitosa da Cruz<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Instituto Federal Fluminense, Campus Campos Centro, Rua Dr. Siqueira 273, Parque Dom Bosco, CEP 28030-130, Campos dos Goytacazes-RJ, Brasil

<sup>b</sup> Universidade Estadual do Norte Fluminense, Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo, Av. Brennand, km 163, Imboassica, CEP 27925-535, Macaé-RJ, Brasil

\* [georgiana@lenep.uenf.br](mailto:georgiana@lenep.uenf.br)

*Recebido em 22 de abril de 2019. Aceito para publicação em 21 de junho de 2019*

## 1. Introdução

## 2. Material e Métodos

### 2.1. Amostras

### 2.2. Precipitação dos asfaltenos

### 2.3. Análises das frações asfaltênicas

### 2.4. Análises das frações maltênicas

## 3. Resultados e Discussão

### 3.1. Caracterização física das amostras de petróleo: Grau API e viscosidade absoluta ( $\mu$ )

### 3.2. Avaliação do efeito do solvente na deposição de asfalto

### 3.3. Análises das frações asfaltênicas

### 3.4. Avaliação do perfil cromatográfico das frações maltênicas

### 3.5. Caracterização química das amostras de petróleo: Análise SARA

## 4. Conclusões

## 1. Introdução

O petróleo, formado por meio da degradação bioquímica e/ou por modificações termodinâmicas da matéria orgânica no

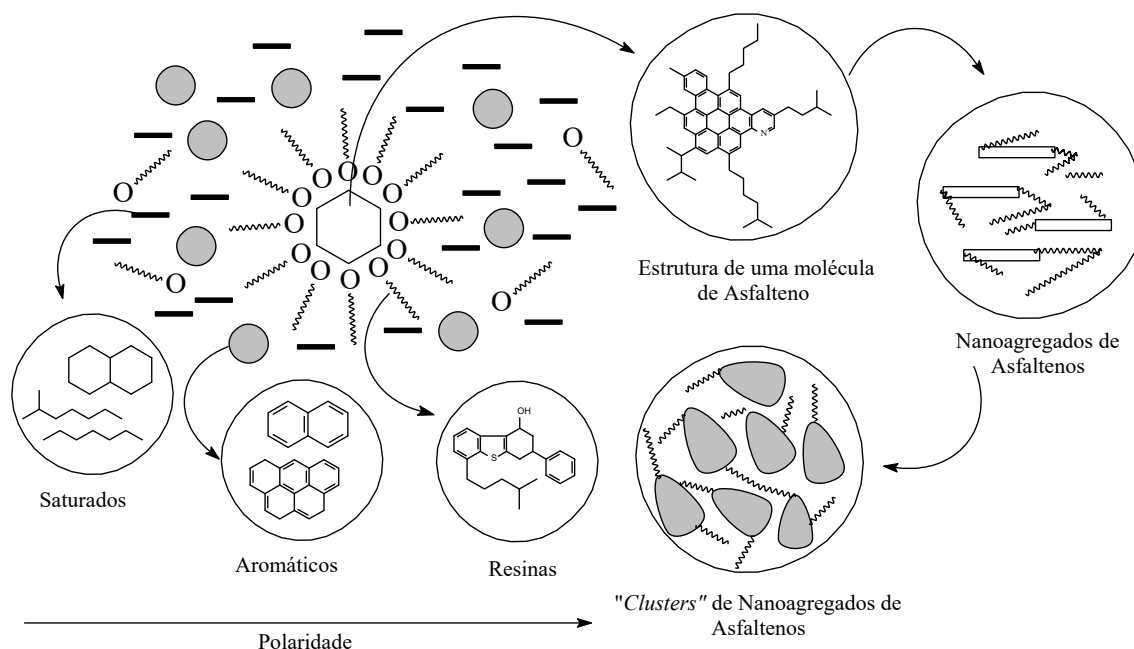
interior das rochas geradoras, é uma mistura complexa de compostos com predominância de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, presença de compostos heteroatômicos (contendo N, S e O) e quantidades traço de metais, como Ni e V.<sup>1,2</sup> Marshall e Rodgers (2008),<sup>3</sup> utilizando

espectrometria de massas de alta resolução, identificaram mais de 60 000 composições elementares distintas de compostos contendo  $^{12}\text{C}_c^{1}\text{H}_h^{14}\text{N}_n^{16}\text{O}_o^{32}\text{S}_s$  em dezenas de amostras de petróleo bruto.<sup>3</sup> Vale ressaltar que a composição do petróleo pode variar de poço para poço e suas características influenciam significativamente seu comportamento termodinâmico e, portanto, seu estudo é de grande importância para todas as operações de produção, desde a estimativa das reservas existentes até os projetos para o seu transporte, refino e distribuição.<sup>4-6</sup>

A composição química do petróleo é expressa a partir das frações que são obtidas por meio do seu fracionamento.<sup>7</sup> A classificação pode ser expressa em relação aos produtos obtidos na destilação fracionada, técnica baseada na diferença dos pontos de ebulição dos compostos presente na mistura, ou por meio da diferença de solubilidade em diferentes solventes orgânicos. A constituição do petróleo baseada nas diferenças de solubilidades de seus componentes leva a

divisão em quatro grupos: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA), como apresentado na Figura 1. Os saturados e os aromáticos constituem as frações menos polares, enquanto as resinas e os asfaltenos compreendem as frações mais pesadas e polares do petróleo, principalmente diferenciados pelo tipo de aromaticidade e quantidades de heteroátomos presentes nas cadeias carbônicas.<sup>8</sup>

Como esquematizado na Figura 1, as resinas são responsáveis pela estabilização dos asfaltenos no petróleo, mantendo-os dispersos e fazendo com que estes exibam um comportamento coloidal.<sup>9</sup> Desta forma os asfaltenos se comportam como sendo o centro de micelas formadas por adsorção ou absorção das resinas em sua superfície. A diluição das resinas abaixo de determinados limites, tal como devido à adição de hidrocarbonetos parafínicos de baixo peso molecular, leva a precipitação dos asfaltenos.<sup>10</sup>



**Figura 1.** Modelo simplificado que explica a estabilidade do asfalto,<sup>9,11</sup> o qual mostra a interação entre os principais grupos presentes no petróleo (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos)

Quando ocorre a precipitação dos componentes que permanecem na fração asfaltenos, pode-se separá-lo dos demais

componentes que permanecem na fração maltênica por meio de filtração. Assim, a

fração maltênica resultante é constituída pelos compostos saturados, aromáticos e pelas resinas (SAR), as quais são solúveis em *n*-alcanos de baixo peso molecular e apresentam uma estrutura complexa policíclica contendo grupos naftênicos, aromáticos e heteroátomos, principalmente S, O e N. Devido a sua natureza química, as resinas apresentam polaridade superior aos hidrocarbonetos e compõe a fração pesada do petróleo juntamente com os asfaltenos (Figura 1).<sup>12,13</sup>

A análise SARA pode ser utilizada como uma avaliação preliminar para classificar o nível de alteração composicional de uma determinada amostra de petróleo, considerando principalmente a variação nos teores de hidrocarbonetos saturados e no conteúdo de resinas e asfaltenos,<sup>14</sup> visto que quanto menor o teor de componentes saturados e maior o teor de resinas e asfaltenos, maior será a probabilidade desta amostra ter sido biodegradada (ou ter passado por outro processo de alteração) em reservatório. A biodegradação corresponde a alteração do óleo cru por microrganismos, os quais utilizam os hidrocarbonetos como fonte de energia. Assim, o nível de biodegradação de uma determinada amostra de petróleo influencia nas propriedades Físico-Químicas dessas misturas.

Dentre os constituintes do petróleo os asfaltenos têm recebido especial atenção porque são comumente associados a pertinentes problemas desde a produção até o refino do petróleo, gerando grande impacto econômico.<sup>9</sup> Essas moléculas são constituídas principalmente por núcleos poliaromáticos ligados a anéis naftênicos e cadeias laterais alifáticas, encontrando-se no petróleo em forma de agregados estabilizados pelas resinas (Figura 1). Também apresentam grupos funcionais, tais como: ácidos carboxílicos, amidas, aminas e alcoóis, além de heterocíclicos contendo oxigênio, nitrogênio, enxofre e alguns metais como vanádio e níquel. Devido à grande quantidade de grupos aromáticos e a presença de funções orgânicas, esses compostos são insolúveis em

hidrocarbonetos alifáticos e solúveis em solventes com mesma característica, por exemplo, tolueno e benzeno.<sup>9-12,15,16</sup>

Petróleos que possuem elevado percentual de asfalteno apresentam, em geral, um maior custo para a sua produção e refino. Esse aumento é proveniente de medidas preventivas e paliativas devido à deposição desses compostos, geralmente causada por variações de temperatura, pressão e composição química. Este problema consiste tipicamente em uma precipitação seguida de sedimentação das partículas asfálticas, levando a grandes prejuízos para indústria, tais como redução da produtividade, devido à obstrução de dutos e poros da rocha reservatório. Além disso, outros problemas como formação e estabilização de emulsões e alterações na molhabilidade original do reservatório também estão associados aos asfaltenos. Na refinaria, a principal desvantagem está associada à formação e deposição de coque, oriundo da degradação térmica das moléculas de asfaltenos.<sup>17,18</sup> Assim faz-se necessário um melhor entendimento dos fatores e processos relacionados à floculação/precipitação dos asfaltenos por meio, por exemplo, do conhecimento da sua estrutura molecular, dos mecanismos de agregação e de sua estabilidade com o intuito de se desenvolver metodologias que possam minimizar ou mesmo impedir esse processo de precipitação indesejado.<sup>8,19,20</sup>

A deposição de asfaltenos está relacionada a diferentes variáveis, sendo elas: o tipo do solvente, o tempo de contato, a temperatura, a pressão e a natureza do óleo bruto.<sup>21</sup> A variação do tipo de solvente pode causar mudanças significativas na precipitação de asfaltenos, como relatado por Centeno e colaboradores.<sup>22</sup> Os autores indicam que esta diferença é devida ao poder de diluição do solvente, visto que os solventes parafínicos exibem uma diminuição da solvatação dos agregados asfálticos, sendo observado o oposto quando se utiliza solventes aromáticos, levando a dissolução dessa classe de compostos e diminuindo a quantidade de

precipitado. Outro ponto importante é que a concentração de asfaltenos é afetada pelo número de carbono do solvente. Neste caso, com a diminuição do número de átomos de carbono nas *n*-parafinas a deposição de asfaltenos se torna maior. Por exemplo, a quantidade de asfaltenos precipitados com *n*-C<sub>5</sub> é mais do que o dobro do obtido com *n*-C<sub>7</sub>.<sup>22</sup>

Outro trabalho que merece destaque é o apresentado por Kosior (2018),<sup>23</sup> o qual detectou que a taxa de sedimentação dos agregados asfálticos formados durante o tratamento de uma espuma parafínica (*paraffinic froth*) depende fortemente das condições do processo. O referido trabalho examinou as influências da temperatura do processo, a relação solvente/carga de petróleo e o tipo de solvente usado. As experiências foram realizadas a temperaturas variando entre 30 e 90 °C e utilizando isopentano, *n*-pentano e *n*-hexano como solventes parafínicos. Os autores observaram que a temperatura do processo apresentou maior influência na taxa de acomodação dos agregados, bem como, para um determinado solvente e temperatura, o aumento da razão solvente/carga de petróleo resultou num aumento da taxa de sedimentação. O estudo dos agregados formados durante o tratamento da espuma parafínica permitiu melhor entendimento dos fenômenos que afetam a taxa de sedimentação.<sup>23</sup>

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de quatro diferentes solventes na precipitação dos asfaltenos de duas amostras de petróleos brasileiros com distintas propriedades físico-químicas, apresentando as diferentes etapas da metodologia e utilizando diferentes técnicas analíticas e instrumentais na avaliação da composição química das frações de asfalto e malteno obtidas.

## 2. Material e Métodos

Neste tópico são apresentadas as etapas da precipitação de asfaltenos de duas amostras de petróleos brasileiros, variando-se

o solvente utilizado, bem como a caracterização das frações de asfaltenos e maltenos por diferentes técnicas analíticas.

### 2.1. Amostras

Foram utilizadas duas amostras de petróleo (A e B) provenientes de diferentes campos petrolíferos da Bacia de Campos. Estas foram caracterizadas de acordo com o grau API e a viscosidade absoluta ( $\mu$ ), os quais são parâmetros físicos importantes para qualificar amostras de petróleo.<sup>12</sup>

#### 2.1.1. Determinação do grau API

O grau API das amostras de petróleo foi determinado em densímetro digital *Rudolph Research Analytical*, modelo DDM 2911, sendo utilizado o método *Crude Oil* (°API). Aproximadamente 10 mL da amostra foram introduzidos, com auxílio de uma seringa, em um tubo em U no interior do equipamento ajustado no modo °API. Esse procedimento foi realizado por três vezes e o valor final obtido corresponde à média das três medidas. Entre as análises o densímetro foi devidamente limpo para evitar contaminações entre as amostras. A precisão do equipamento é de 0,01°.

#### 2.1.2. Determinação da viscosidade absoluta ( $\mu$ )

A viscosidade foi determinada em um viscosímetro da *FANN instrument corp.* Modelo 35<sup>a</sup>. Inicialmente as amostras foram homogeneizadas e transferidas, separadamente, para o interior da cuba do viscosímetro até a marca indicada no equipamento. Diferentes leituras de torque foram realizadas em diferentes rotações (3, 6, 100, 200, 300 e 600 rpm), os quais foram utilizados para determinação da tensão e da taxa de cisalhamento, que em seguida foram

graficados dando origem aos valores de viscosidade dos diferentes óleos utilizados.

## 2.2. Precipitação dos asfaltenos

A fim de avaliar a eficiência de diferentes solventes orgânicos na precipitação de asfaltenos, foram utilizados três solventes, a saber, (*n*-pentano, *n*-hexano e *n*-heptano) e uma mistura contendo 5 % (v/v) de tolueno em *n*-heptano.

Aproximadamente 500 mg das amostras de óleo cru foram pesadas, em diferentes tubos de ensaio de aproximadamente 40 mL, baseando-se na metodologia descrita por Azevedo e colaboradores (2009).<sup>6</sup> Em seguida, visando romper a estabilidade dos colóides de resina e asfaltenos dispersos nas amostras de petróleo, foram adicionados 100 µL de diclorometano em cada um dos tubos de ensaio, que posteriormente foram levados a um banho de ultrassom por 10 minutos. Em seguida, cerca de 20 mL de cada solvente foram adicionados a cada um dos tubos de ensaio, resultando em uma razão, volume de solvente/volume de carga, superior a 40:1, sendo considerada uma razão ótima para precipitação de asfaltenos.<sup>22</sup>

Buscando facilitar a quebra dos agregados de resina-asfaltenos, as amostras permaneceram por 60 minutos em banho ultrassom. Em seguida, as amostras foram cobertas com papel alumínio e aguardou-se tempo mínimo de 24 horas para deposição dos asfaltenos. Todo o procedimento de precipitação de asfaltenos foi realizado em triplicata, com exceção da precipitação utilizando *n*-pentano, o qual foi realizado em duplicata.

Posteriormente, foram realizadas mais quatro lavagens com os mesmos solventes com o objetivo de retirar o máximo possível os maltenos remanescentes. A cada lavagem uma alíquota de aproximadamente 1,5 mL era recolhida em diferentes frascos para posterior análise por cromatografia gasosa (CG-DIC). Além disso, as alíquotas das frações

maltênicas foram recolhidas e agrupadas de acordo com cada tipo de petróleo, solvente e número da lavagem.

Após a última lavagem, evaporou-se o solvente a temperatura ambiente e logo após a massa de asfaltenos obtida foi levada a estufa (QUIMIS, modelo Q-317B253) a 100 °C durante 3 horas.

Após secas em estufa as amostras de asfaltenos precipitadas foram analisadas por Espectroscopia na região do Infravermelho (IV) e de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de <sup>1</sup>H), além de terem suas composições elementares determinadas por análise elementar de CHN.

## 2.3. Análise das frações asfaltênicas

### 2.3.1. Análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)

As análises dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos asfaltenos precipitados foram determinadas em um analisador elementar *Thermo Scientific*, modelo FLASH 2000 CHNS/O Analyser com microbalança da *Metrohm Penslab* modelo *Sartorius*, com capacidade máxima de 50 g e mínima de 10 µg (d=1 µg e e=10 µg). Utilizando uma microbalança para CHN foram medidas massas entre 2 e 3 mg em uma cápsula especial de estanho. A amostra encapsulada foi introduzida automaticamente em um forno a 900 °C na presença de gás oxigênio como comburente e gás hélio para separar os constituintes após a queima. Os mesmos foram direcionados para um Detector de Condutividade Térmica (DCT).

### 2.3.2. Espectroscópica na região do Infravermelho (IV)

Utilizando pistilo e almofariz adequados triturou-se uma pequena quantidade de KBr previamente seco em estufa a 100 °C

(aproximadamente 20 mg). Em seguida, o KBr triturado foi prensado por 2 minutos a 8 kgf/cm<sup>2</sup>, formando a pastilha do branco (*background*). A seguir, repetiu-se o procedimento anterior triturando junto com o KBr aproximadamente 2 mg dos asfaltenos extraídos, gerando uma pastilha que foi analisada por um espectrômetro de infravermelho *Shimadzu IRA infinity-1*. Por fim, foi realizada a mesma análise para as outras amostras de asfaleno.

### 2.3.3. Espectroscópica de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de <sup>1</sup>H)

Pesou-se aproximadamente 5 mg dos asfaltenos extraídos pelo *n*-pentano em um frasco específico e a este foram adicionados 700 µL de CCl<sub>3</sub>D (clorofórmio deuterado) como solvente. A mistura resultante foi transferida para um tubo de RMN e na parte externa foi adicionado um capilar contendo TMS (tetrametilsilano), utilizado como referência. A seguir, o conjunto foi analisado por um espectrômetro de RMN marca *Bruker* modelo *Ascend 500 Advance III HD*, operando a uma frequência de 500 MHz para <sup>1</sup>H. Os deslocamentos químicos foram expressos em ppm.

## 2.4. Análise das Frações maltênicas

### 2.4.1. Cromatografia Gasosa (CG-DIC)

Esta análise foi realizada visando-se avaliar a influência dos diferentes solventes nos perfis cromatográficos das frações maltênicas da segunda lavagem, além de ser utilizado para aperfeiçoar a metodologia utilizada para a extração do malteno. Para este teste utilizou-se um Cromatógrafo Gasoso acoplado a um detector de Ionização por Chama (CG-DIC) *Agilent* 6890N com coluna capilar de sílica fundida HP-5 (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm) da *J&W Scientific*. Aproximadamente 1,5 mL das frações maltênicas foram recolhidas em frascos apropriados e 1 µL de cada amostra foi

injetado no equipamento, por meio de um amostrador automático no modo de injeção do tipo *splitless*.

Neste experimento utilizou-se uma temperatura de injeção de 290 °C e uma programação de temperatura do forno iniciando em 40 °C e finalizando em 320 °C, com uma taxa de aquecimento de 6 °C /min. Após a rampa de aquecimento foi realizada uma isoterma à 320 °C por 18 min, levando a um tempo de análise de 65 min. A análise foi realizada utilizando-se gás hélio como gás de arraste com fluxo de 1,0 mL/min. Para o detector de ionização em chama foram utilizados os gases hidrogênio (30,0 mL/min) e nitrogênio (25,0 mL/min), sendo este último empregado como gás *makeup* em uma temperatura de 325 °C.

### 2.4.2. Cromatografia em coluna aberta

Nas separações cromatográficas em coluna aberta foi utilizada como fase estacionária, sílica gel 60G (0,063-0,200mm) da MERCK, previamente ativada em estufa a 120 °C por 12 horas e empacotada com *n*-hexano. Os maltenos extraídos (aproximadamente 41 mg para cada um dos óleos) foram previamente adsorvidas em alumina 60 GF<sub>254</sub>, neutra (tipo E) da MERCK utilizando aproximadamente 1,0 mL de diclorometano. Esta etapa foi realizada para obtenção dos componentes saturados (fração F1), aromáticos (fração F2) e das resinas (fração F3) presentes na fração maltênica após precipitação dos asfaltenos com *n*-pentano para as duas amostras de petróleo. As amostras foram eluídas com 30 mL de hexano, seguida da eluição com uma mistura de hexano:diclorometano (8:2, v/v) e diclorometano: metanol (9:1, v/v) para obtenção de três frações F1, F2 e F3, respectivamente. Ao final as frações foram coletadas separadamente em frascos e os solventes foram evaporados em rotaevaporador. Esse procedimento foi realizado seguindo a metodologia apresentada por Martins e colaboradores (2014).<sup>14</sup>

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Caracterização física das amostras de petróleo: Grau API e viscosidade absoluta ( $\mu$ )

A composição química do petróleo pode variar significativamente dependendo da sua origem, e de processos de alteração secundária, tais como biodegradação e *waterwashing*, que ocorrem após acumulação do petróleo em reservatório.<sup>24</sup> Essa diferença na composição química influencia as

propriedades físico-químicas do petróleo, tais como densidade e viscosidade.

Visando classificar as amostras utilizadas neste trabalho foram determinados, de forma direta, os valores de °API para as duas amostras de petróleo. Os resultados são apresentados na Tabela 1, onde é possível observar que o óleo A se enquadra na classe denominada de óleo médio (31,64 °API), enquanto o óleo B na classe de óleo pesado (21,72 °API).<sup>12,25</sup> Os valores de massa específica ( $\rho$ ) a 15,56 °C (60 °F) foram obtidos de forma indireta por meio da equação °API =  $(141,5/\rho_{60^\circ\text{F}}) - 131,5$  e estão de acordo com os dados obtidos pelo °API.

**Tabela 1.** Valores da densidade ( $\rho$ ) e do °API obtidos para as amostras de petróleo A e B, bem como sua classificação de acordo com a literatura

Óleo	$\rho_{60^\circ\text{F}}(\text{g.cm}^{-3})^*$	°API	Classificação	Literatura <sup>12</sup>
A	0,8673 ± 0,0007	31,64 ± 0,14	Médio	33 > API > 27
B	0,9235 ± 0,0010	21,72 ± 0,17	Pesado	27 > API > 19

$\rho_{60^\circ\text{F}}$  = Massa específica a 60 °F (15,56 °C)

Além do °API, mediu-se a viscosidade absoluta ( $\mu$ ) dos óleos avaliados. Esse parâmetro foi determinado por meio do coeficiente angular obtido pela relação entre a tensão ( $d\tau$ ) e a taxa de cisalhamento ( $d\gamma$ ) (Figura 2). A primeira está relacionada à quantidade de força aplicada em uma determinada área do fluido ( $F/A$ ), enquanto a segunda está associada ao gradiente de velocidade de cisalhamento por determinada distância ( $dv/dx$ ).

Por meio dos resultados obtidos foi possível verificar que ambos os fluidos apresentam características newtonianas, devido aos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das duas amostras apresentarem valores próximos de 1,000. Esse fato indica que a viscosidade se manteve constante durante todo o ensaio realizado. Outro fator que

contribui para a classificação das amostras é o valor do coeficiente linear obtido, o qual foi igual a zero para ambas as amostras, confirmando que os fluidos utilizados são Newtonianos.

Na Tabela 2 e na Figura 2 são apresentados os resultados das viscosidades para ambos os óleos. Para o óleo A obteve-se uma viscosidade absoluta de  $148,3 \pm 0,9$  cP, enquanto para o óleo B obteve-se  $40,5 \pm 0,3$  cP. Os valores dos erros foram determinados pela análise linear utilizando o Método dos Mínimos Quadráticos (MMQ). Esses resultados condizem com os aspectos dos óleos, visto que o óleo B visualmente era mais viscoso do que o óleo A, além de estar de acordo com a característica deste de ser mais pesado (>°API) e, portanto, de qualidade inferior em comparação com o óleo A.



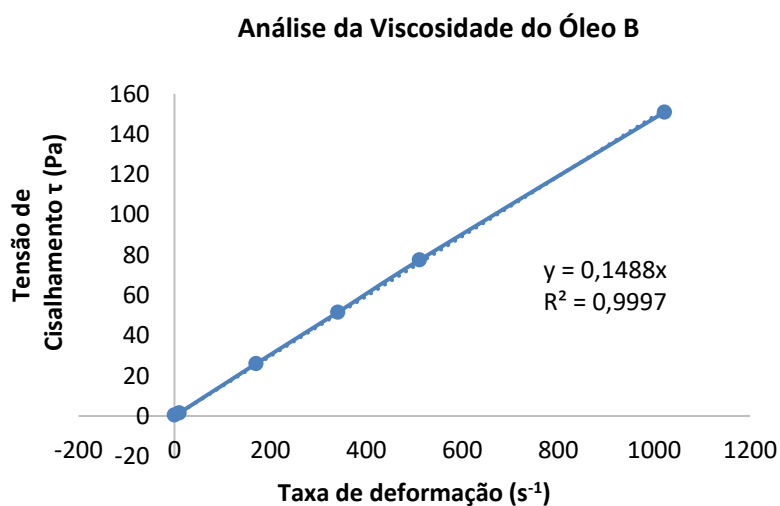
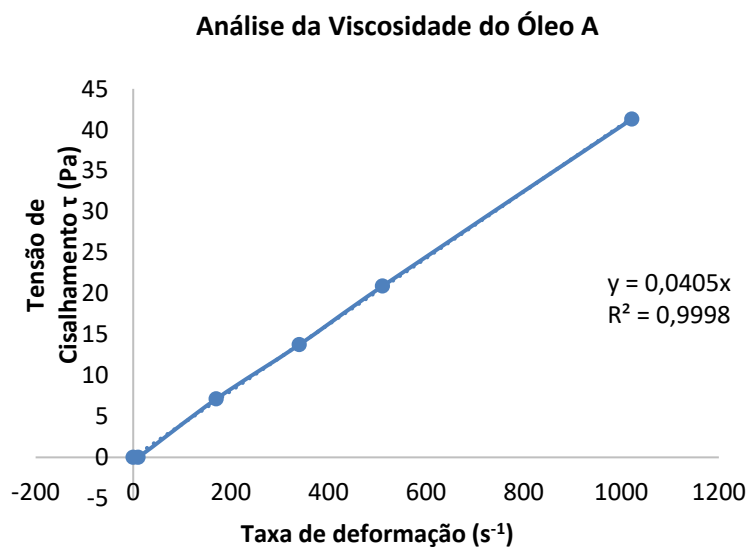


Figura 2. Determinação das viscosidades absolutas para os óleos A e B

**Tabela 2.** Valores de viscosidade absoluta obtida para os óleos A e B

	N (rpm)	$\gamma$ (s <sup>-1</sup> )	$\Theta$	$\tau$ (Pa)	$\mu$ (Pa.s)	$\mu$ (cP)
Óleo A	600	1021,8	81	41,31	0,040611	40,6111
	300	510,9	41	20,91	0,0405	40,5
	200	340,6	27	13,77		
	100	170,3	14	7,14		
	6	10,218	0	0		
	0	0	0	0		
Óleo B	600	1021,8	296	150,96	0,147759	147,7585
	300	510,9	152	77,52	0,1488	148,8
	200	340,6	101	51,51		
	100	170,3	51	26,01		
	6	10,218	3	1,53		
	0	0	1	0,51		

N – Rotações por minuto;  $\gamma$  – Taxa de Cisalhamento ou deformação;  $\Theta$  – Ângulo de Rotação;  $\tau$  – Tensão de Cisalhamento;  $\mu$  – Viscosidade Absoluta

### 3.2. Avaliação do efeito do solvente na deposição de asfalto

Foram avaliados três hidrocarbonetos de baixo peso molecular (*n*-pentano, *n*-hexano e *n*-heptano) e uma mistura de *n*-heptano com 5 % (v/v) de tolueno como solventes para precipitação dos asfaltenos das duas amostras de petróleo previamente caracterizadas. Os ensaios resultaram em uma significativa influência do solvente na quantidade de asfaltenos depositados, sendo observado que o *n*-pentano apresentou maior eficiência em relação aos demais. Esse fato se deve as maiores porcentagens de asfaltenos obtidas por este solvente em relação às massas de petróleo utilizadas, a saber, 2,76 % (m/m) para o óleo A e 6,28 % (m/m) para o óleo B. Em seguida, o *n*-hexano apresentou resultados mais satisfatórios para a deposição de asfaltenos, sendo obtidos valores de 1,88 e 4,63 % em massa para os óleos A e B, respectivamente (Tabela 3).

Também foi possível observar que a adição de um solvente aromático, como o tolueno, influenciou o processo de floculação/precipitação dos asfaltenos uma vez que, ao se utilizar este solvente, houve uma diminuição na massa de asfalto obtida, sendo esta de 67,1 % e 54,1 % para os óleos A e B, respectivamente, quando comparado ao *n*-pentano; de 51,6 % e 37,6 % quando comparado ao *n*-hexano e de 29,2 % e 22,3 % quando comparado ao *n*-heptano. Isto pode ser explicado pelo fato de que essa classe de solvente pode auxiliar na solubilização dos asfaltenos, devido às interações aromáticas entre as lamínulas asfálticas e os centros aromáticos dos solventes.<sup>21</sup>

Após a deposição e separação da fração asfáltica dos demais componentes do petróleo os valores da média das massas destas foram somadas a média das frações maltênicas (média ma e mm, respectivamente) e comparados com a média da massa inicial de petróleo (mp), sendo possível obter a porcentagem de recuperação média (%Rec) para cada um dos solventes

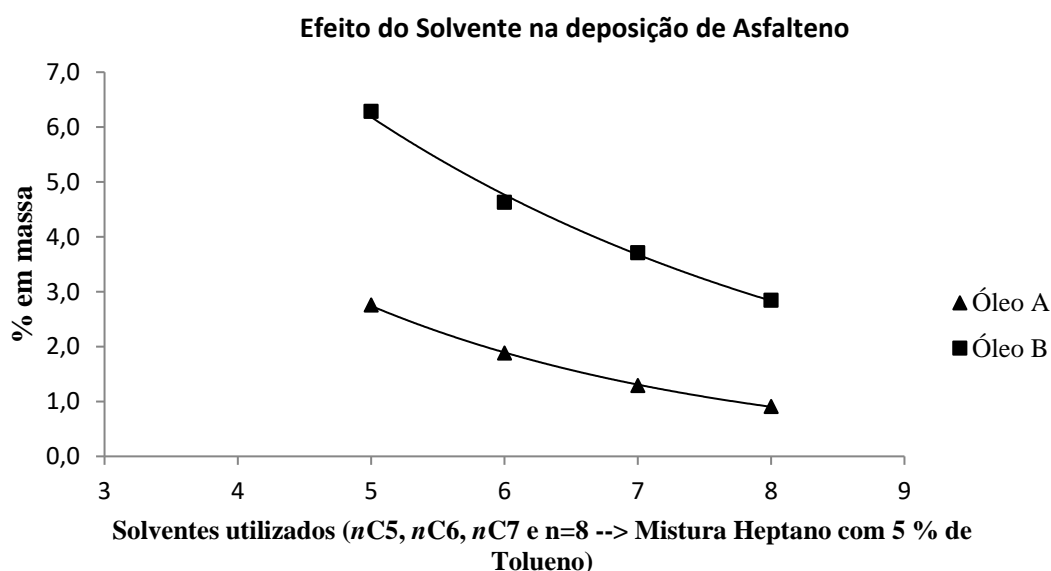
utilizados após os processos de extração e lavagem das amostras de asfaltenos. Estes dados podem ser observados na Tabela 3 e indicam uma faixa de recuperação entre 71,1 e 76,8 % (m/m).

Para uma melhor visualização do efeito dos solventes na precipitação dos asfaltenos, construiu-se o gráfico da Figura 3 que relaciona as percentagens de asfaltenos precipitados *versus* os solventes utilizados.

**Tabela 3.** Quantidade de asfaltenos obtidos em cada amostra (ma), bem como as médias das massas obtidas de asfalto, malteno (mm) e porcentagem de asfaltenos (%Asf) e recuperação (%Rec)

Óleo	Solvente	Média mp (mg)	Massa de asfalto, ma (mg)				%Asf. % (m/m)	Média mm(mg)	%Rec. % (m/m)
			ma1	ma2	ma3	Média ma			
A	<i>n</i> -pentano	507,2± 2,8	13,6	14,3	-	14,0 ± 0,5	2,76 ± 0,10	347,0	71,1
	<i>n</i> -hexano	504,1± 3,4	9,8	9,2	9,6	9,5 ± 0,3	1,88 ± 0,06	352,7	71,8
	<i>n</i> -heptano	503,1± 2,7	6,4	6,9	6,3	6,5 ± 0,3	1,29 ± 0,06	358,7	72,6
	5 % de Tolueno em <i>n</i> -heptano	504,8± 2,2	5,3	3,6	5,0	4,6 ± 0,9	0,91 ± 0,01	383,1	76,8
B	<i>n</i> -pentano	506,0± 6,2	32,1	31,4	-	31,8± 0,5	6,28 ± 0,02	348,1	75,1
	<i>n</i> -hexano	505,5± 3,2	23,7	23,6	22,9	23,4 ± 0,4	4,63 ± 0,02	356,3	75,1
	<i>n</i> -heptano	506,7± 6,4	18,6	19,1	18,8	18,8 ± 0,2	3,71 ± 0,06	359,3	74,6
	5 % de Tolueno em <i>n</i> -heptano	513,2± 6,8	14,3	14,9	14,6	14,6 ± 0,3	2,84 ± 0,07	368,6	74,7

mp = Massa de petróleo; ma = Massa de asfalto; mm = Massa de malteno; %Asf. = Porcentagem de Asfalto e %Rec. = Porcentagem de Recuperação



**Figura 3.** Efeito de diferentes solventes na deposição dos asfaltenos para os óleos A e B. Os números 5, 6 e 7 indicam as quantidades de carbonos dos solventes *n*-alcanos e o número 8 representa a mistura de *n*-heptano com 5 % de tolueno

Na Figura 3 é possível observar que o óleo B apresentou quantidade de asfaltenos maior do que o óleo A, o que está de acordo com as características físico-química de óleos pesados. As curvas demonstram um perfil exponencial com aumento gradual da porcentagem de asfaleno com a diminuição do número de carbonos da cadeia para os solventes puros avaliados. Comparando os perfis exponenciais de ambas as curvas, verifica-se que o *n*-pentano foi ainda mais eficiente para a precipitação dos asfaltenos do óleo B, visto que, o mesmo apresenta maior teor desta fração no petróleo. Esse fato é observado pela maior inclinação da curva quando comparado com a análise realizada para o óleo A, o que demonstra que dentre os solventes avaliados o *n*-pentano é o que apresenta menor interação com a fração de asfaltenos, favorecendo sua precipitação.

### 3.3. Análises das frações asfálticas

Foram utilizadas as técnicas de análise elementar de CHN, espectroscópica na região do infravermelho (IV) e espectroscópica de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de  $^1\text{H}$ ) para verificar se o tipo de solvente utilizado afeta significativamente a composição química das frações de asfaltenos.

#### 3.3.1. Análise elementar de CHN

Os resultados obtidos para os teores de CHN das amostras de asfaleno são apresentados na Tabela 4. Os valores encontram-se em porcentagens dos elementos CHN e o restante do percentual para totalizar 100 % é referente aos outros elementos que podem conter nessas frações, principalmente, átomos de oxigênio e enxofre, os quais não puderam ser determinados pelo analisador elementar utilizado neste trabalho.

**Tabela 4.** Teores de CHN obtidos para as amostras de asfaltenos para ambos os óleos A e B utilizando diferentes solventes para precipitação

Óleo	Solvente utilizado	C (%)	H (%)	N (%)
A	5 % de Tolueno em <i>n</i> -heptano	83,0	13,5	0,7
	<i>n</i> -heptano	83,3	13,7	0,7
	<i>n</i> -hexano	83,7	13,6	0,7
	<i>n</i> -pentano	83,9	13,5	0,7
B	5 % de Tolueno em <i>n</i> -heptano	85,2	12,1	1,1
	<i>n</i> -heptano	85,4	12,6	1,1
	<i>n</i> -hexano	85,2	12,4	1,1
	<i>n</i> -pentano	85,3	12,5	1,2

Por meio dos dados apresentados na Tabela 4 é possível verificar que os diferentes solventes utilizados na precipitação não alteraram a composição elementar para os asfaltenos avaliados. Também foi possível verificar que os asfaltenos obtidos do óleo B apresentam maiores teores de nitrogênio e

carbono quando comparados ao óleo A. Esse maior teor de carbono relacionado ao menor teor de hidrogênio indica que o óleo A apresenta maior quantidade de grupamentos alifáticos ligados às lamínulas de asfaltenos, devido à maior razão H/C. Para o óleo A essa razão foi de 0,16; enquanto para o óleo B a

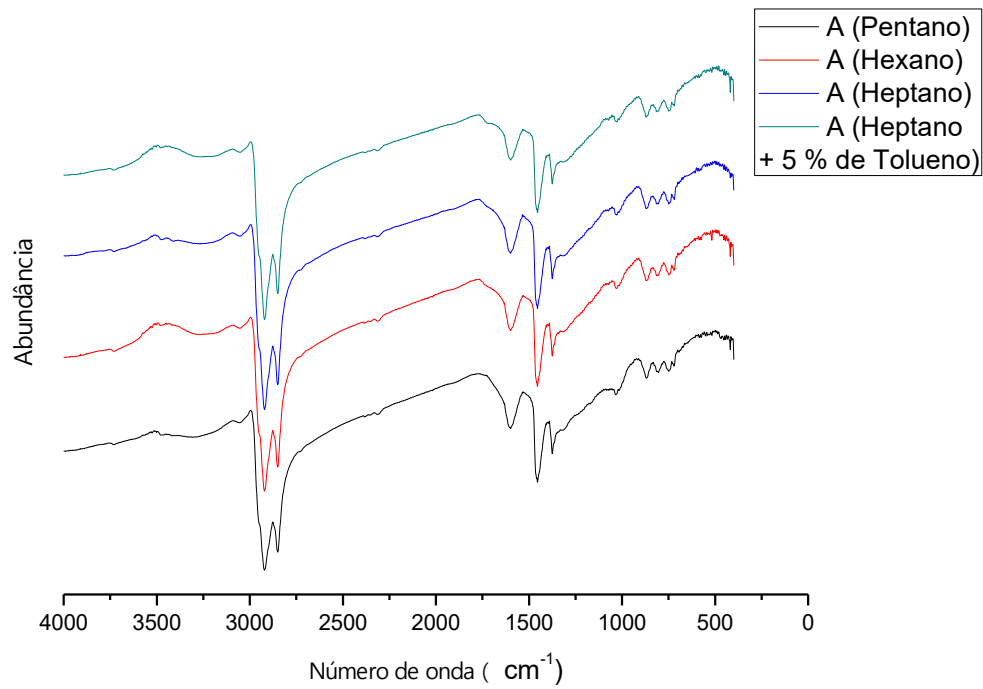
razão obtida foi de 0,14. Sendo assim, os resultados de CHN indicam que o óleo B apresenta maior quantidade de anéis policondensados, visto que apresentou um menor valor de razão H/C. Os dados também indicam que o conteúdo de nitrogênio é distinto entre as duas amostras analisadas, sendo o óleo B o que apresenta maior teor deste elemento. Os dados obtidos pelo analisador de CHN indicam diferenças entre as composições elementares das duas frações analisadas, o que contribui para alterações em algumas propriedades macroscópicas dessas frações, tais como: polaridades e aromaticidade.<sup>26</sup>

Szewczyk e colaboradores (1996)<sup>27</sup> indicaram que as frações do petróleo mais insolúveis em *n*-alcanos, assim como os asfaltenos, apresentam baixa razão H/C e altos valores de heteroátomos (Nitrogênio e Oxigênio), quando comparada com as frações mais solúveis. O mesmo também foi verificado por outros autores em outras amostras de petróleo, com diferentes aspectos físico-químicos.<sup>28</sup>

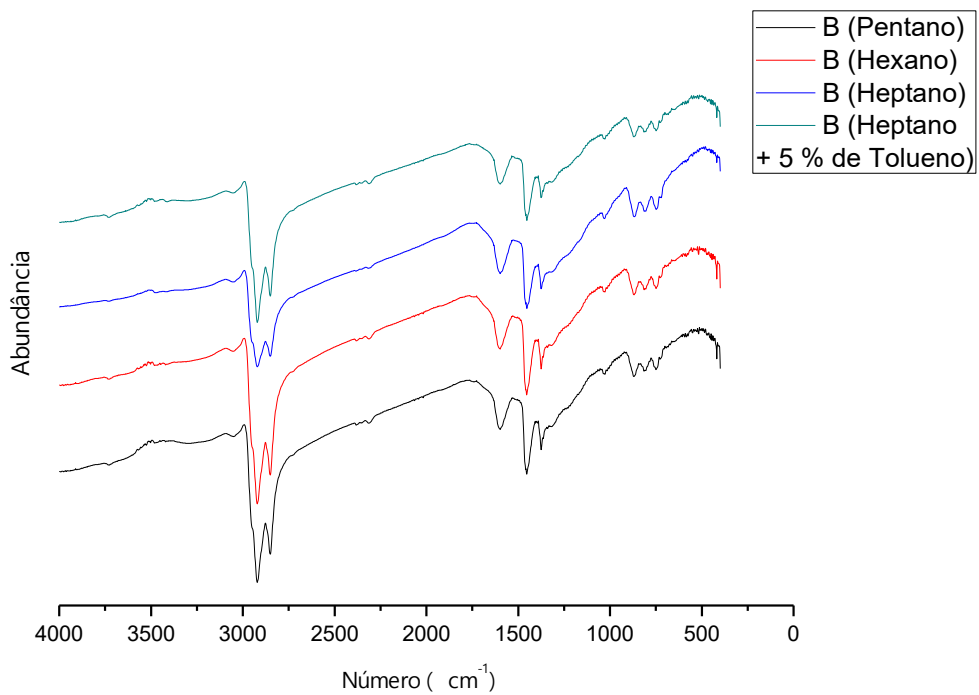
### 3.3.2. Análise espectroscópica na região do Infravermelho (IV)]

Corroborando com os dados descritos pela análise elementar de CHN das amostras de asfaltenos, foi verificado por espectroscopia na região do infravermelho que a mudança do tipo de solvente não influencia a composição elementar, nem os grupos funcionais dos asfaltenos. Esse fato foi confirmado devido às sobreposições dos espectros de infravermelho apresentados nas Figuras 4 e 5.

Por espectroscopia na região do infravermelho não se observou diferenças significativas nas estruturas dos asfaltenos obtidos. Todos apresentaram bandas de absorção entre 3000 e 2750  $\text{cm}^{-1}$  referentes aos estiramentos axiais simétricos e assimétricos das ligações C—H de grupamentos alifáticos. Além destas, os espectros apresentaram bandas em 1400  $\text{cm}^{-1}$  referentes às deformações angulares das ligações C—H de grupos metilenos ( $\text{CH}_2$ ). Em cada espectro foi verificado a presença de uma banda em 1600  $\text{cm}^{-1}$  correspondente ao estiramento axial simétrico e assimétrico de ligações C=C de aromáticos. Em aproximadamente 1000  $\text{cm}^{-1}$  foram observados em todos os espectros, de ambos os óleos, a presença do grupamento  $\text{C}_2\text{S}=\text{O}$ . Por fim, as bandas na região entre 800 e 600  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas à presença de grupos aromáticos, devido as deformações aromáticas fora do plano das ligações C=C e  $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ .



**Figura 4.** Espectros de Infravermelho dos asfaltenos precipitados do óleo A para todos os solventes avaliados

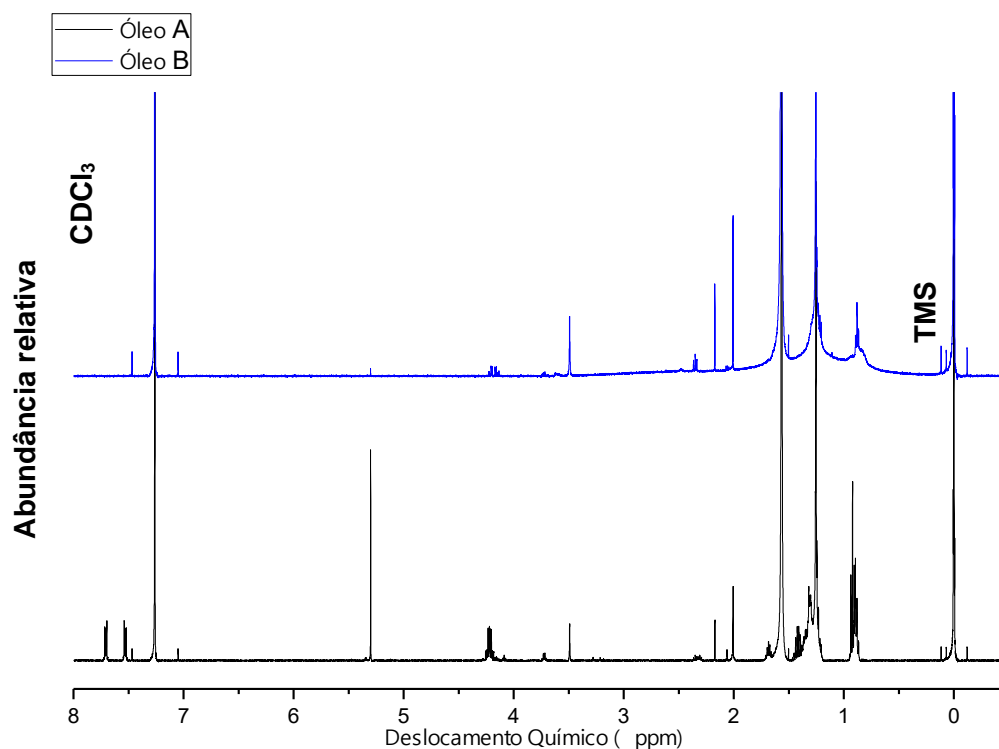


**Figura 5.** Espectros de Infravermelho dos asfaltenos precipitados do óleo B para todos os solventes avaliados

### 3.3.3. Análise espectroscópica de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de $^1\text{H}$ )

Observou-se pelas análises CNH (Tabela 4) e IV (Figuras 4 e 5) que os asfaltos precipitados por diferentes solventes

apresentaram composição elementar e grupos funcionais semelhantes. No entanto, os compostos precipitados pelo *n*-pentano para os dois óleos apresentaram espectros de RMN de  $^1\text{H}$  distintos ( $\text{CCl}_3\text{D}$  como solvente com  $\delta = 7,26$  ppm e TMS como referência), como é possível observar na Figura 6.

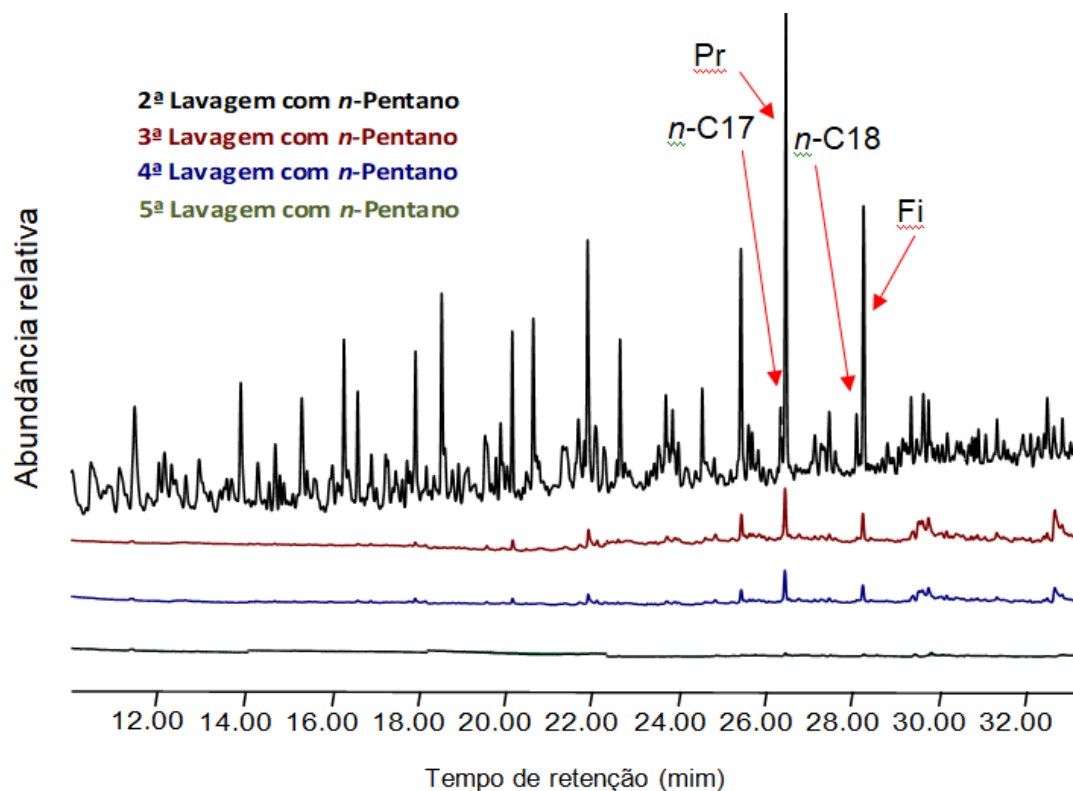


**Figura 6.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos asfaltos precipitados dos óleos A e B utilizando *n*-pentano como solvente

O óleo A apresentou maior abundância de hidrogênios alifáticos, devido aos sinais múltiplos presentes na região de 2 a 0,5 ppm, corroborando para os dados descritos pela análise elementar de CHN. Em contrapartida, o óleo B apresentou maior abundância relativa de sinais característicos de hidrogênios ligados a carbonos desblindados, em  $\delta = 5,35$  e  $4,20$  ppm, esse fato está associado à presença de ligações  $\text{H}-\text{C}-\text{X}$ , onde X pode representar heteroátomos de O, N ou S. Os sinais desblindados com deslocamento químico superior a 7,00 ppm indicam que o óleo B apresenta maior quantidade de grupamentos aromáticos.

### 3.4. Avaliação do perfil cromatográfico das frações maltênicas

Após avaliação dos resultados de precipitação de asfaltos, verificou-se que o óleo B apresentou maior porcentagem em massa de asfaltos comparado ao óleo A. Além disso, o solvente que demonstrou maior eficiência na precipitação foi o *n*-pentano. Diante dessas duas constatações foram escolhidas as lavagens dos asfaltos do óleo B, depositados pelo referido solvente, visando avaliar o perfil cromatográfico das frações maltênicas obtidas pelas quatro lavagens posteriores (Figura 7).



**Figura 7.** Cromatogramas obtidos por CG-DIC das frações maltênicas do óleo B após sucessivas lavagens com *n*-pentano (Pr = Pristano e Fi = Fitano)

Os perfis cromatográficos indicam que até a quarta lavagem ainda existem hidrocarbonetos, ou resíduos maltênicos, presentes nas amostras. No entanto, verificou-se que a quinta lavagem é desnecessária, visto que não se observou mais a presença de substâncias características da fração maltênica. Esse resultado é de grande importância, pois demonstra que somente quatro lavagens são suficientes para eliminar todo o resíduo maltênico dos asfaltenos, diminuindo o gasto excessivo de solventes, levando a um aprimoramento da metodologia empregada.

### 3.5. Caracterização química das amostras de petróleo: Análise SARA

Após a obtenção das frações maltênicas por cromatografia líquida em coluna de sílica gel, foi possível obter as massas apresentadas na Tabela 5 para as frações F1, F2 e F3, indicando as quantidades de compostos saturados (SAT), aromáticos (ARO) e resinas (RES), respectivamente. O experimento apresentou porcentagens de recuperação acima de 90 % (m/m) para o óleo A e acima de 85 % (m/m) para o óleo B.

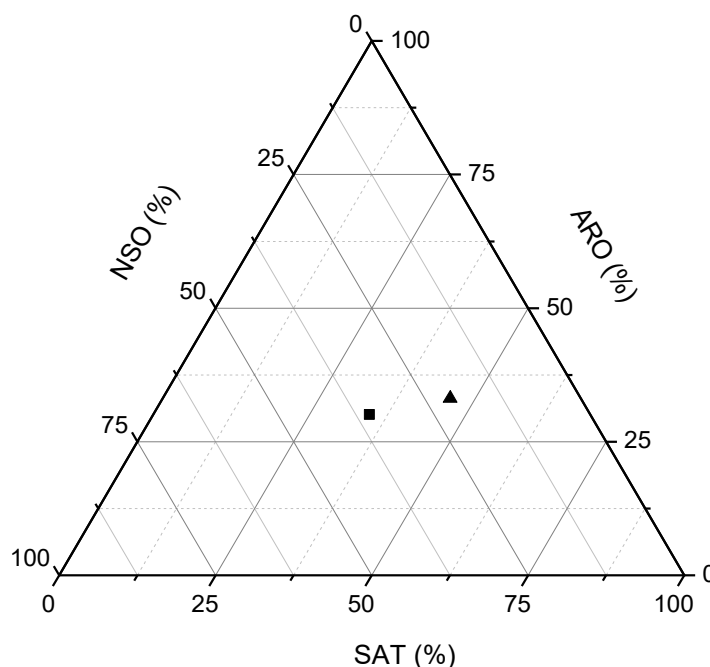


**Tabela 5.** Quantidade obtida para as frações de compostos saturados (F1), aromáticos (F2) e resinas para os óleos A e B após cromatografia em coluna aberta da fração maltênica

Óleo	Solvente utilizado para extração	Massa de óleo e das frações obtidas (mg)				m Rec. (mg)	%Rec. (% (m/m))
		m óleo	F1	F2	F3		
A	<i>n</i> -pentano	40,9	17,8	12,8	7,0	37,6	91,9
B	<i>n</i> -pentano	40,7	13,0	11,3	10,9	35,2	86,5

F1 = Fração de Saturados, F2 = Fração de Aromáticos, F3 = Fração de Resinas e Rec. = Recuperação

Os resultados obtidos na Tabela 5 foram seguidos, foram convertidos em percentagens somados aos dados de precipitação de de SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos) utilizando o *n*-pentano, em Asfaltenos) e apresentados na Figura 8.



**Figura 8.** Diagrama ternário das percentagens de Saturados (SAT), Aromáticos (ARO) e Resinas + Asfaltenos (NSO) presentes no óleo A (▲) e no óleo B (■)

O óleo A apresentou teores superiores de saturados e aromáticos, enquanto o óleo B apresentou teores maiores de resinas e asfaltenos, corroborando com os resultados obtidos para densidade (Tabela 1), viscosidade (Tabela 2) e análise SARA das frações maltênicas de ambos os óleos, os quais mostraram que o óleo B é o mais pesado.

As duas amostras apresentaram teores de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos de acordo com o padrão de distribuição da composição de óleos não alterados ou pouco alterados quimicamente ao redor do mundo devido aos processos de alteração secundária (no interior do reservatório), no entanto as elevadas razões dos sinais de Pristano/*n*-C17 e Fitano/*n*-C18, obtidas pelo cromatograma da

Figura 7, indicaram que a amostra do óleo B apresenta indícios de biodegradação de leve a moderada devido a alteração intermediária dos *n*-alcanos,<sup>29-30</sup> estando de acordo com a classificação de óleo pesado inferida pelos valores de °API apresentados pela referida amostra.<sup>19</sup> A compreensão desta composição química é de extrema importância, visto que os compostos presentes nestas misturas influenciam drasticamente nas propriedades físico-químicas dos óleos, devendo ser analisados e quantificados com o objetivo de buscar os métodos mais adequados para a produção e processamento do petróleo bruto. Sendo assim, trabalhos que visam quantificar os componentes e determinar as propriedades dos óleos são extremamente importantes para o setor petrolífero.

As frações mais pesadas do petróleo, contendo principalmente asfaltenos e resinas (NSO), podem causar sérios efeitos durante a produção do petróleo. Dentre estes: formação de depósitos orgânicos nos reservatórios e linhas de escoamento, alteração na molhabilidade da rocha e a formação e estabilização de emulsões. Diante desse dado, as análises em laboratório visando à compreensão das propriedades físico-químicas destas frações são importantes para minimizar os problemas citados anteriormente.

#### 4. Conclusões

Diante do que foi abordado neste trabalho foi possível concluir que o tipo de solvente afeta significativamente a porcentagem de asfaltenos precipitados. Dentre os solventes testados, o que apresentou os melhores resultados, para ambos os óleos, foi o *n*-pentano. Além disso, este solvente apresenta resultados mais significativos para os óleos com elevados teores de asfaltenos, visto que houve maior porcentagem de precipitação para o óleo mais pesado (óleo B). Neste trabalho também foi observado por análise elementar de CHN e por espectroscopia na

região do Infravermelho (IV) que os solventes utilizados não afetam significativamente a composição elementar dos asfaltenos precipitados. Por outro lado, a análise por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de <sup>1</sup>H mostrou distinção para ambos os óleos. Além disso, a análise por Cromatografia Gasosa levou a um melhoramento na metodologia, sendo verificado que somente quatro lavagens são suficientes para extrair todo o malteno dos asfaltenos.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da Capes e PRH-ANP. Este trabalho teve o apoio do Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo da Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro. CENPES/Petrobras forneceram parte da infraestrutura necessária para conduzir a pesquisa.

#### Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Killops, S. D.; Killops, V. J.; *Introduction to Organic Geochemistry*, 2a. ed., Back Weel Publishing: Victoria-Australia, 2005.
- <sup>2</sup> Aske, N.; Kallevik, H.; Johnsen, E. E.; Sjöblom, J. Asphaltene Aggregation from Crude Oils and Model Systems Studied by High-Pressure NIR Spectroscopy. *Energy & Fuels* **2002**, *16*, 1287. [[CrossRef](#)]
- <sup>3</sup> Marshall, A. G.; Rodgers, R. P. Petroleomics: Chemistry of the underworld. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2008**, *105*, 18090. [[Link](#)]
- <sup>4</sup> Amorin, J. A.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2007. [[Link](#)]

- <sup>5</sup> Rosa, A. J.; Carvalho, R. S.; Xavier, J. A. D.; *Engenharia de Reservatórios de Petróleo*, Interciência: São Paulo, 2006.
- <sup>6</sup> Azevedo, D. A.; Silva, T. F.; Silva, D. B. Avaliação Geoquímica de Biomarcadores Ocluídos em Estruturas Asfálticas. *Química Nova* **2009**, *32*, 1770. [[CrossRef](#)]
- <sup>7</sup> Farias, R. F.; *Introdução à Química do Petróleo*, Ciência Moderna: Rio de Janeiro, 2008.
- <sup>8</sup> Middea, A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2006. [[Link](#)]
- <sup>9</sup> Ashoori, S.; Sharifi, M.; Masoumi, M. The relationship between SARA fractions and crude oil stability. *Egyptian Journal of Petroleum* **2017**, *26*, 209. [[CrossRef](#)]
- <sup>10</sup> Ferworn, K. A.; Svrcek, W. Y.; Mehrotra, A. K. Measurement of asphaltene particle size distributions in crude oils diluted with *n*-heptane. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1993**, *32*, 955. [[CrossRef](#)]
- <sup>11</sup> Zuo, J. Y.; Mullins, O. C.; Freed, D.; Zhang, D. Dong, C.; Zeng, H. Analysis of Downhole Asphaltene Gradients in Oil Reservoirs with a New Bimodal Asphaltene Distribution Function. *Journal of Chemical & Engineering data* **2011**, *56*, 1047. [[CrossRef](#)]
- <sup>12</sup> Farah, M. A.; Carvalho, R. S.; Xavier, J. A. D.; *Petróleo e seus Derivados: Definição, Constituição, Aplicação, Especificação e Características de Qualidade*. LTC: Rio de Janeiro, 2012.
- <sup>13</sup> Brasil, N. I.; Araújo, M.A.S.; De Sousa, E.C.M.; *Processamento Primário de Petróleo e Gás*, LTC: Rio de Janeiro, 2012.
- <sup>14</sup> Martins, L. L.; Franklin, G. C.; Souza, E. S.; Cruz, G. F. Terpanopentacíclicos como indicadores de heterogeneidades composicionais em reservatório de petróleo biodegradado. *Química Nova* **2014**, *37*, 1263. [[CrossRef](#)]
- <sup>15</sup> Mullins, O. C.; Betancourt, S. S.; Cribbs, M. E.; Dubost, F. X.; Creek, J. L.; Andrews, A. B.; Venkataramanan, L. The Colloidal Structure of Crude Oil and the Structure of Oil Reservoirs. *Energy & Fuels* **2007**, *21*, 2785. [[CrossRef](#)]
- <sup>16</sup> Theuerkorn, K.; Horsfield, B.; Wilkes, H.; Di Primio, R.; Lehne, E. A reproducible and linear method for separating asphaltenes from crude oil. *Organic Geochemistry* **2008**, *39*, 929. [[CrossRef](#)]
- <sup>17</sup> Hoepfner, M. P.; Limsakoune, V.; Chuenmeechao, V.; Maqbool, T.; Fogler, H. S. A Fundamental Study of Asphaltene Deposition. *Energy & Fuels* **2013**, *27*, 725. [[CrossRef](#)]
- <sup>18</sup> Permsukarome, P.; Chang, C.; Fogler, H. S. Kinetic Study of Asphaltene Dissolution in Amphiphile/Alkane Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1997**, *36*, 3960. [[CrossRef](#)]
- <sup>19</sup> Tissot, B. P.; Welte, D. H.; *Petroleum Formation and Occurrence: A new approach to oil and gas exploration*, 2a. Ed., Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984.
- <sup>20</sup> Hakimi, M. H.; Abdullah, W. H.; Shalaby, M. Organic Geochemistry and thermal maturity of the Madbi Formation, east Shabawah Oilfields, Masila Basin, Yemen. *Bulletin of the Geological Society of Malaysia* **2010**, *56*, 41. [[Link](#)]
- <sup>21</sup> Speight, J. G. The Chemical and Physical Structure of Petroleum: Effects on Recovery Operations. *Journal of Petroleum Science & Engineering* **1999**, *22*, 3. [[CrossRef](#)]
- <sup>22</sup> Centeno, G.; Trejo, F.; Ancheyta, J.; Carlos, A. Precipitación de asfaltenos Del crudo Maya en un sistema a presión. *Sociedad Química de México* **2004**, *48*, 179. [[Link](#)]
- <sup>23</sup> Kosior, D.; Ngo, E.; Xu, Y. Aggregates in Paraffinic Froth Treatment: Settling Properties and Structure. *Energy & Fuels* **2018**, *32*, 8268. [[CrossRef](#)]
- <sup>24</sup> Wenger, L. M.; Davis, C. L.; Isaksen, G. H. Multiple controls on petroleum biodegradation and impact on oil quality. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering* **2002**, *5*, 375. [[CrossRef](#)]
- <sup>25</sup> Farah, M. A. Em *O Petróleo*; Brasil, N. I.; Araújo, M. A. S.; Sousa, E. C. M., eds.; 2. Ed., Rio de Janeiro: LTC, 2014, cap. 2.
- <sup>26</sup> Spiecker, P.; Gawrys, K.; Kilpatrick, P. Aggregation and Solubility behavior of

- asphaltenes and their subfractions. *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, *267*, 178. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>27</sup> Szewczyk, V.; Behar, F.; Behar, E.; Scarsella, M. Mise en évidence de la polydispersité physico-chimique des asphaltènes. *Oil & Gas Science and Technology* **1996**, *51*, 575. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>28</sup> Avid, B.; Sato, S.; Takanohashi, T.; Saito, I. Characterization of Asphaltenes from Brazilian Vacuum Residue Using Heptane-Toluene Mixtures. *Energy&Fuels* **2004**, *18*, 1792. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>29</sup> Head, I. M.; Jones, D. M.; Larter, S. R. Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil. *Nature* **2003**, *426*, 344. [\[CrossRef\]](#)
- <sup>30</sup> da Cruz, G. F.; Marsaioli, A. J. Processos naturais de biodegradação do petróleo em reservatórios. *Química Nova* **2012**, *35*, 1628. [\[CrossRef\]](#)