

GEOQUÍMICA DO PETRÓLEO: OBTENÇÃO DE ASFALTENOS A PARTIR DE MATÉRIA ORGÂNICA SOLÚVEL - MOS

Claudia Yolanda REYES ¹
Jorge Alberto TRIGUIS ²

¹ Química, Mestre em Geoquímica do Petróleo e Ambiental. Doutoranda em Geologia, Instituto de Geociências – IGEO, Universidade Federal da Bahia – UFBA. E-mail: chemiyores@yahoo.com

² Doutor em Geoquímica Orgânica. Professor do curso de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente, IGEO/UFBA. E-mail: triguis@ufba.br

RESUMO. Foi avaliada a extração tipo *soxhlet* com diclorometano da matéria orgânica solúvel –MOS– a separação de asfaltenos mediante refluxo usando n-hexano como agente precipitante e a limpeza de asfaltenos para duas amostras de arenito: arenito asfáltico, tipo *tar sand* e arenito impregnado de óleo degradado das Bacias brasileiras do Paraná e Recôncavo, respectivamente. Os resultados indicaram a presença de heterogeneidades no conteúdo de matéria orgânica solúvel e de asfaltenos para as duas amostras. A limpeza dos asfaltenos no final do processo foi testada usando microfotografias indicando que a metodologia baseada em sistema de extração *soxhlet* é eficiente.

Palavras-chave: asfaltenos, extração *soxhlet*, solubilidade, arenito asfáltico, arenito impregnado de óleo.

ABSTRACT. Petroleum geochemistry: obtaining asphaltenes from soluble organic matter – SOM. It was evaluated the *soxhlet* extraction with dichloromethane for soluble organic matter -SOM- for the separation of asphaltenes by reflux using n-hexane as the precipitating agent. This procedure was followed for the cleaning of asphaltenes of two sandstone samples: asphaltic sandstone, type *tar sand* and sandstone impregnated with the degraded oil from Brazilian Paraná and Recôncavo basins. The results indicated the presence of heterogeneities on the content of soluble organic matter and asphaltenes for both samples. The cleaning of the asphaltenes in the end of the process was tested using microphotographs demonstrating that the process is efficient, based on the *soxhlet* extraction system.

Keywords: asphaltenes, *soxhlet* extraction type, solubility, asphaltic sandstone, sandstone impregnated with the degraded oil.

INTRODUÇÃO

Os asfaltenos são a fração mais complexa e pesada de um óleo cru o que incide nas características físico-químicas do petróleo do qual fazem parte (SÁNCHEZ, 2011; DELGADO, 2006; TISSOT; WELTE, 1982). Se o teor de asfaltenos é elevado (grau API < 25), estes tendem a se precipitar, gerando incrustações e acumulações de difícil remoção nos dutos, tanques, torres de craqueamento e demais acessórios envolvidos nos processamentos do petróleo e seus produtos (QUINTERO, 2009; AKBARZADEH et al., 2007; DELGADO, 2006). Nos reservatórios de óleos pesados e extra pesado, onde o conteúdo de asfaltenos é importante, também se apresentam dificuldades operacionais e tecnológicas, associadas à complexidade química e física das frações pesadas do petróleo (AKBARZADEH et al., 2007; DELGADO, 2006).

Devido às semelhanças químicas, estruturais e físicas, os asfaltenos têm comportamentos geoquímicos similares ao querogênio, o que os tornam de grande interesse e proveito analítico para conhecer, obter e recuperar informações e parâmetros do alvo geoquímico (AZEVEDO et al., 2009; DI PRIMIO et al., 2000). Conforme o exposto pode-se avaliar a importância dos estudos e investigações a que nos propomos com

a finalidade de conhecer a físico-química e a geoquímica dos asfaltenos. A presente pesquisa enfocou a separação e limpeza de duas amostras de asfaltenos, provenientes de um arenito asfáltico e de um arenito impregnado de óleo degradado, como fase preliminar de posteriores estudos geoquímicos.

Em 1837, Boussingault descreveu os asfaltenos como os resíduos da destilação de betume, solúvel em álcool e insolúvel em aguarrás (SÁNCHEZ, 2011; OSPINO-CARO, 2009; QUINTERO, 2009; LEHNE, 2008; AKBARZADEH et al., 2007; PINEDA-FLORES; MESTA-HOWARD, 2001). Recentemente se sabe que os asfaltenos correspondem à fração do petróleo insolúvel em alcanos lineares e solúvel em solventes aromáticos como tolueno ou benzeno, ou polares como diclorometano (SÁNCHEZ, 2011; GONZALEZ et al., 2010; OSPINO-CARO, 2009; AKBARZADEH et al., 2007; THEUERKORN et al., 2007; DELGADO, 2006; MÁRQUEZ et al., 2006; ALAYÓN, 2004; BECKER, 1997; JONES; DOUGLAS, 1987).

Quimicamente, os asfaltenos estão constituídos por carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio, formando estruturas de elevada aromaticidade e complexidade que inclui hidrocarbonetos saturados acíclicos e cíclicos, hidrocarbonetos aromáticos, compostos heterocíclicos, compos-

tos organometálicos, principalmente de níquel, vanádio e ferro, entre outros compostos (GONZALEZ et al., 2010; LUO et al., 2010; AZEVEDO et al., 2009; QUINTERO, 2009; MULLINS et al., 2007; DELGADO, 2006; PINEDA-FLORES; MESTA-HOWARD, 2001; SOUSA et al., 2001; MURGICH; ABANERO, 1999; BECKER, 1997; JONES; DOUGLAS, 1987).

A solubilidade é a propriedade que mais tem gerado interesse nos pesquisadores, pelas implicações físico-químicas derivadas da separação e precipitação de asfaltenos, no escopo dos processos e tecnologias usadas na indústria do petróleo. Baseadas nas qualidades de insolubilidades dos asfaltenos em n-alcenos, há vários processos de separação, usando principalmente n-pentano, n-hexano, n-heptano e n-octano como agentes precipitantes (SÁNCHEZ, 2011; QUINTERO, 2009, DELGADO, 2006). Entre as técnicas mais freqüentemente usadas para a separação dos asfaltenos estão a ultrassom, a centrifugação, a agitação e o refluxo.

Nos estudos realizados por Luo e colaboradores (2010), Sánchez (2010), Akbarzadeh e colaboradores (2007), Delgado e colaboradores (2006) e Gürgey (1998), para a solubilidade e a separação dos asfaltenos se tem conseguido informações a respeito das características dos asfaltenos obtidos, isso depende do tipo de n-alceno usado na separação dos asfaltenos na sua solubilidade / insolubilidade e no nível de agregação asfáltica em presença de alcanos lineares. O limite de solubilidade e de separação de um asfalteno contido em um determinado óleo cru será influenciado pelo n-alceno usado no processo, pela proporção óleo/asfalteno, pelo tempo de contato, pela temperatura e pelo tipo de processo físico usado para a separação (LUO et al., 2010; SÁNCHEZ, 2010; MULLINS et al., 2007; ANGLE et al., 2006; DELGADO, 2006; ALAYÓN, 2004; GÜRGEY, 1998; JONES et al., 1988). Assim são obtidos asfaltenos com variadas massas moleculares e polaridades (DELGADO, 2006; GÜRGEY, 1998).

No âmbito geoquímico é de grande importância garantir que as informações obtidas a partir dos asfaltenos sejam produtos verdadeiros desse composto e não sejam resultados de dados falseados pela presença prévia dos compostos de interesse. Dadas as similaridades composicionais, as resinas podem se aderir na superfície ou na porosidade da estrutura asfáltica. Além disso, se a lavagem dos asfaltenos depois da separação não for eficiente, é provável que se encontrem pequenas quantidades de maltenos (que corresponde aos hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e resinas do petróleo (LUO et al., 2010)). É assim que se garante analiticamente a limpeza de uma amostra de asfalteno que vai ser utilizada em posteriores estudos, avaliações ou testes.

METODOLOGIA

As análises foram feitas no Laboratório do Petróleo do Núcleo de Estudos Ambientais da Universidade Federal da Bahia (LEPETRO/NEA/UFBA). Os reagentes utilizados durante os testes foram de alta qualidade, para análise (P.A.), da marca MERCK®. A balança usada na determinação das massas foi de grau analítico com quatro casas decimais, a qual cumpre com os requisitos de qualidade estabelecidos nas boas práticas analíticas.

Amostras

Para o presente trabalho foram utilizadas duas amostras com elevado teor de asfaltenos: um arenito asfáltico tipo *Tar Sand*, da Fm. Pirambóia, bacia do Paraná e um arenito impregnado de óleo degradado, da Fm. Ilha ou Candeias, na região do Diápiro de Cinzento, bacia do Recôncavo (Quadro 1). As amostras foram tratadas para eliminar impurezas superficiais, logo foram maceradas, peneiradas e armazenadas em frascos de vidros, para evitar possíveis contaminações com compostos orgânicos. Antes do processo de extração, as amostras foram deixadas em estufa para eliminar a umidade, a uma temperatura de 40 °C por 24 horas.

Extração da matéria orgânica solúvel

Em um sistema extrator tipo *soxhlet* (Figura 1) foi extraída a matéria orgânica solúvel –MOS– contida nas amostras de arenitos. O arenito foi pesado em uma proporção 1:3, massa:volume de amostra/solvente, e colocado em um cartucho de celulose. A MOS foi extraída usando diclorometano como solvente extrator. Quando o solvente na câmara extratora estava completamente transparente, o processo de extração foi interrompido, indicando que ocorreu a total extração da MOS presente no arenito. Posteriormente as amostras foram colocadas em atmosfera de nitrogênio para retirar o diclorometano, até peso constante da MOS.

Separação de asfaltenos

Em um balão de fundo chato foram pesados aproximadamente três gramas de MOS. Logo foram adicionadas gotas de diclorometano grau P.A. – MERCK® a fim de garantir a total solubilização dos asfaltenos. Foi usado n-hexano P.A. – MERCK® como agente precipitante em proporção 30:1 peso a peso de n-hexano/MOS, posteriormente foi colocado o balão em um sistema de refluxo durante duas horas (Figura 2). Uma vez interrompido o refluxo, o balão com os asfaltenos já precipitados foi colocado em total obscuridade por 12 horas.

Quadro 1. Amostras de arenito usadas para a obtenção de MOS e separação de asfaltenos.



| NOME DA FORMAÇÃO | DESCRIÇÃO | FOTO | LOCALIZAÇÃO |
|-------------------------------------|--|---|---|
| Pirambônia | Arenito fino / médio, totalmente impregnado por óleo biodegradado. |  | Típico <i>Tar Sand</i> . Bacia do Paraná. |
| Possivelmente Fm. Ilhas ou Candeias | Arenito fino / médio preto, impregnado com óleo. |  | Parte média do Diápiro de Cinzento. Bacia do Recôncavo. |

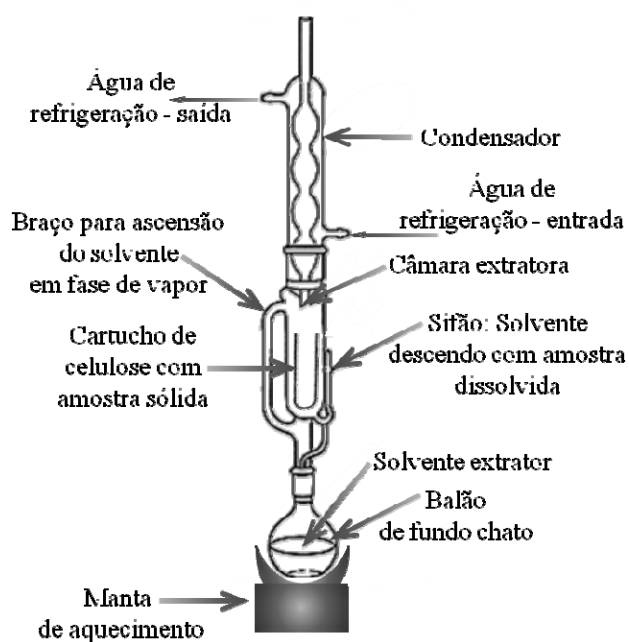
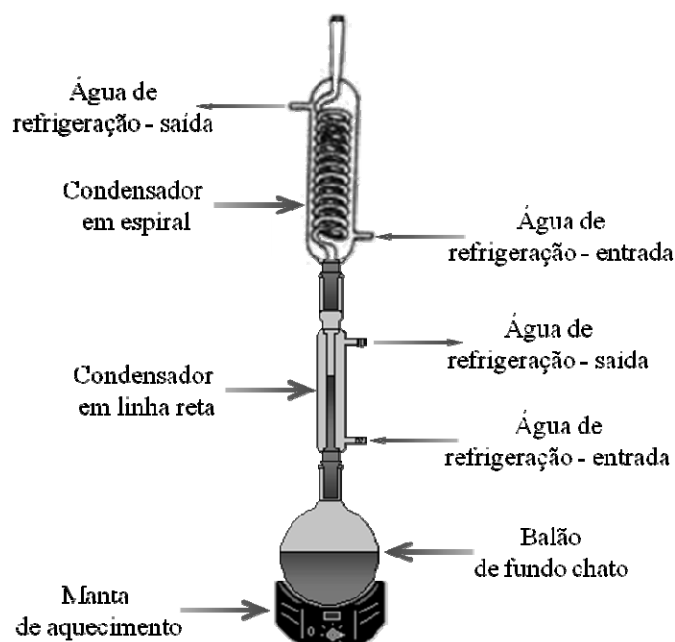
Figura 1. Sistema de extração tipo *soxhlet*. Extração da matéria orgânica solúvel – MOS – presente em amostras de arenito.

Figura 2. Sistema de refluxo. Precipitação de asfaltenos presentes em amostras de MOS.



A mistura asfalteno/malteno foi filtrada em funil de porcelana com papel filtrante de grau analítico e com ajuda de uma bomba de vácuo. Uma vez separados, todos os asfaltenos mediante filtração foram lavados três vezes com n-hexano, para eliminar os maltenos remanescentes. O filtrado foi colocado em atmosfera de nitrogênio para retirar o solvente (n-hexano) e finalmente quantificar os maltenos a peso constante.

Limpeza dos asfaltenos

Os asfaltenos retidos no papel de filtro foram colocados dentro de um cartucho de celulose e submetidos à limpeza com n-hexano P.A. – MERCK® em um sistema tipo *soxhlet*, até obter total transparência do solvente na câmara extratora, indicando a ausência de maltenos. Os asfaltenos detidos no papel de filtro foram solubilizados em diclorometano P.A. – MERCK®, em sistema *soxhlet* até total transparência do solvente na câmara extratora, indicando a ausência de asfaltenos no papel de filtro. Os asfaltenos obtidos foram colocados em atmosfera de nitrogênio para eliminar o diclorometano e em seguida quantificados a peso constante.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados para MOS e asfaltenos das amostras avaliadas se apresentaram em teores percentuais expressos no quadro 2. O arenito asfáltico foi o que apresentou maiores conteúdos de MOS e asfaltenos, comprovando a descrição geoquímica visual feita nas amostras no início dos testes (Quadro 2).

A repetibilidade de cada análise foi devido à quantidade de arenito disponível para os testes, a capacidade da vidraria disponível e o nível de saturação dos solventes usados em cada prova. Cada extrato de MOS obtido, uma vez quantificado, foi armazenado no seu respectivo balão para a posterior precipitação dos asfaltenos, assim evitando possíveis contaminações ou perdas de massa.

A metodologia utilizada na extração da matéria orgânica solúvel é a recomendada para amostras petroquímicas, dado que permite obter o total de compostos de interesse geoquímicos, tais como hidrocarbonetos e marcadores biológicos. Além disso, há estudos que fazem correlação dos resultados obtidos da pirólise para o S₁ ou hidrocarbonetos livres em uma rocha geradora, com os obtidos a partir da extração do betume da mesma amostra, encontrando a sua equivalência (TISSOT; WELTE, 1982).

O tipo de n-alcano usado como agente precipitante dos asfaltenos é um dos fatores que incidem no tipo de asfaltenos precipitado. Luo e colaboradores (2010) e Delgado (2006), efetuaram pesquisas para determinar a influência do tipo de n-alcano usado como agente precipitante. Segundo os autores, o teor de asfaltenos precipitados diminui com o uso de um n-alcano de maior peso molecular, isto é, em testes com alcanos normais de C₅H₁₂ até C₈H₁₈, se obteve maior percentual de asfaltenos com n-pentano (LUO et al., 2010). No que se trata das características químicas, o comportamento é inverso, os asfaltenos precipitados com n-heptano apresentam maiores pesos moleculares e maior grau de aromaticidade (DELGADO, 2006).

Quadro 2. Resultados obtidos para o percentual em peso de MOS e asfaltenos presentes em amostras de arenito asfáltico e arenito impregnado de óleo degradados, das Bacias de Paraná e Recôncavo do Brasil.

| Amostra | Teor da MOS | | Teor de asfaltenos na MOS* | | Massa total recuperada** (malteno + asfaltenos) % | Repetições da análise |
|---|-------------|---------------|----------------------------|---------------|--|-----------------------|
| | (%) | Desvio Padrão | (%) | Desvio Padrão | | |
| Arenito asfáltico tipo <i>Tar Sand</i> , da Fm. Pirambóia, Bacias do Paraná | 12,4 | 3,2 | 26,4 | 3,2 | 99,8 | 6 |
| Arenito impregnado de óleo degradado, da Fm. Ilha ou Candeias, na região do Diápiro de Cinzento, Bacia do Recôncavo | 4,0 | 1,8 | 20,8 | 5,3 | 80,9 | 10 |

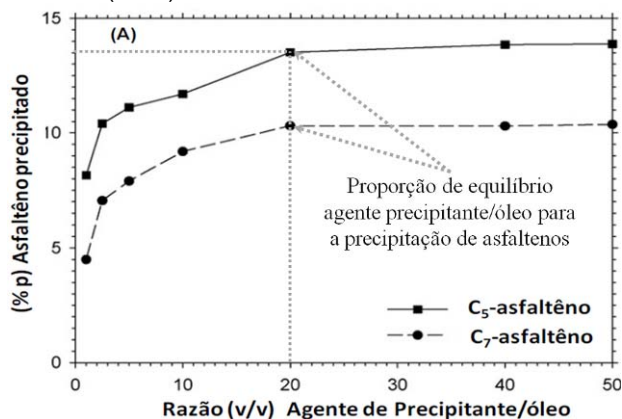
*Os teores de asfaltenos correspondem a valores normalizados, isto é baseado nos 100% da massa total recuperada ao final da análise, de maltenos e asfaltenos.

**O percentual de massa total recuperada é com base na massa inicial de MOS, tomada como amostra para a separação dos asfaltenos.

Na indústria do petróleo e nos laboratórios que fazem análise de amostra de petróleo e seus derivados, tem como norma a separação dos asfaltenos com n-hexano (PETER et al, 2005; THEUERKORN et al., 2008; AZEVEDO et al, 2009). É por isso, que neste trabalho foi usado o n-hexano na precipitação, separação e limpeza dos asfaltenos.

Sánchez (2011) apresenta na sua dissertação informações relacionadas com a proporção agente precipitante/óleo, e o tempo de contato para amostras de petróleo com diversos teores de asfaltenos. Em estudos feitos com n-pentano e n-heptano, o ponto de equilíbrio para a proporção solvente:óleo é de 20:1, aparentemente valores maiores de solvente não afetam na quantidade de asfaltenos precipitados (Figura 3).

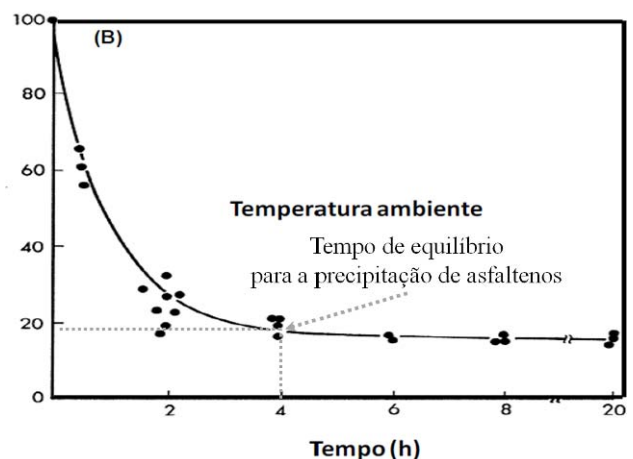
Figura 3. Porcentagem de asfalteno precipitado segundo o tipo de solvente usado. Modificado de Sánchez (2011).



Nesta pesquisa foi utilizada uma proporção 30:1 em peso de solvente/óleo. O excesso de solvente é para garantir a total precipitação e

separação dos asfaltenos presentes nos arenitos, que pelas descrições geoquímicas visuais já se sabia que eram de elevado teor. O equilíbrio do tempo de contato entre o agente precipitante e o óleo, geralmente é observado após quatro horas para testes realizados em temperatura ambiente, (Figura 4). Neste estudo o tempo de contato foi de duas horas, dado que o aquecimento acelera o processo de precipitação.

Figura 4. Quantidade de asfalteno precipitado no tempo a temperatura ambiente. Modificado de Sánchez (2011).



O desvio padrão relativamente elevado para a extração de MOS e para a separação dos asfaltenos, provavelmente se relaciona com o elevado grau de heterogeneidade das amostras de arenito. Apesar das amostras terem sido tratadas, maceradas, peneiradas e homogêneas antes das análises, pode ocorrer destas amostras apresentarem diferenças microscópicas de acumulação de matéria

orgânica, que pode estar associado à geologia da fase inorgânica dos arenitos (TISSOT; WELTE, 1982). As acumulações de MOS podem apresentar diversos estágios de degradação, derivados de efeitos intempéricos, físico-químicos ou biológicos (PETERS et al., 2005; TISSOT; WELTE, 1982). Em nosso estudo, os fatores expostos vão influenciar nas qualidades, características e dispersão da fase orgânica – MOS, e na fase ou matriz inorgânica (arenito).

Presumivelmente durante a separação dos asfaltenos o efeito de heterogeneidade foi replicado, pelo fato de que cada amostra de MOS extraída para o processo de separação, não ter sido misturada e homogeneizada como uma MOS total, para a posterior precipitação e separação de asfaltenos. Nesta parte o desvio padrão está mais afetado pelas qualidades da matéria orgânica extraída, pois é possível que cada fração de MOS obtida, apresente diversos graus de degradação, e, portanto, diferente conteúdo de asfaltenos (PETERS et al., 2005; TISSOT; WELTE, 1982)

Há várias metodologias relativamente fáceis para efetuar a limpeza dos asfaltenos. Uma delas é baseada na lavagem com diferentes tipos e misturas de solventes, incluindo o uso de técnicas, como *soxhlet*, centrifugação, filtração, ultrassom que estão entre as mais comuns (SÁNCHEZ, 2011; GENG; LIAO, 2002). Segundo os pesquisadores e analistas da indústria do petróleo, o processo mais efetivo para retirar às frações remanescentes de maltenos ou resinas aderidas aos asfaltenos é o extrator tipo *soxhlet*,

pois o solvente vai interagir e solubilizar com maior eficiência os compostos afins (SÁNCHEZ, 2011, QUINTERO, 2009, AKBARZADEH et al., 2007). Sánchez (2011) e Luo e colaboradores (2010) apresentaram a microfotografia como ferramenta para avaliar a limpeza dos asfaltenos, que foi a metodologia utilizada em nosso trabalho.

Na presente pesquisa, uma vez feita a separação dos asfaltenos mediante filtração, e lavados três vezes com n-hexano, foi tomada uma pequena fração para fazer microfotografias (Figuras 5-A e 6-C). Ao realizar a revisão visual da amostra antes da limpeza em extrator *soxhlet*, foram observadas algumas pequenas acumulações de possíveis maltenos e resinas na superfície e nos poros dos asfaltenos. Isto é evidenciado pela presença de zonas com aspecto de cera na superfície e poros dos asfaltenos tanto do arenito asfáltico, como do arenito impregnado (SÁNCHEZ, 2011).

Ao verificar ainda a presença de traços de maltenos nas amostras de asfaltenos, se procedeu a realizar a lavagem em extrator *soxhlet*, e depois da quantificação da massa obtida, novamente foi tomada uma pequena amostra para fazer microfotografias. Na revisão das amostras, foi evidente a ausência de maltenos e/ou resinas, pois os poros dos asfaltenos não mostraram nem gotículas, nem aspecto ceroso (Figuras 5-B e 6-D), o qual indica que o processo de limpeza foi eficiente (SÁNCHEZ, 2011).

Figura 5. Microfotografia asfaltenos provenientes do arenito asfáltico (*Tar sand*). A- Depois da lavagem com n-hexano e antes da limpeza em extrator *soxhlet*. B – Depois da limpeza com n-hexano em extrator *soxhlet*. O aumento das microfotografias é de aproximadamente 1500x.

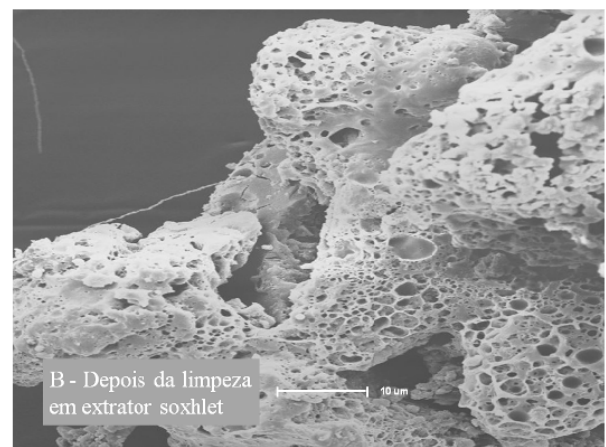
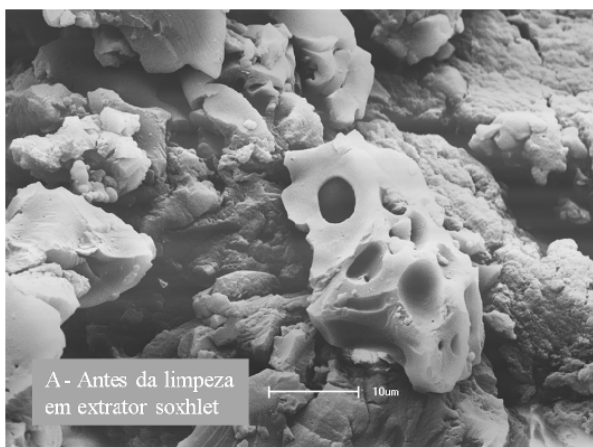
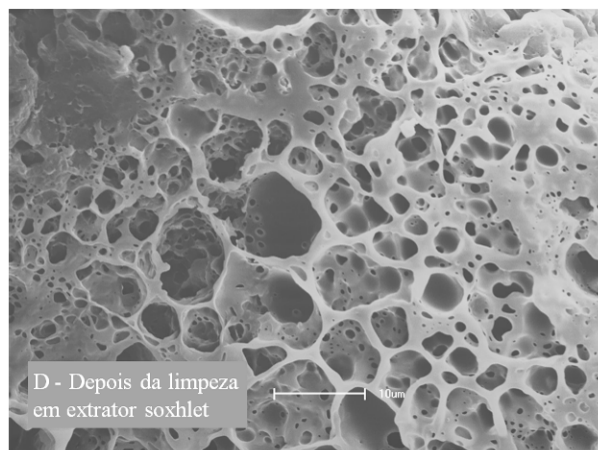
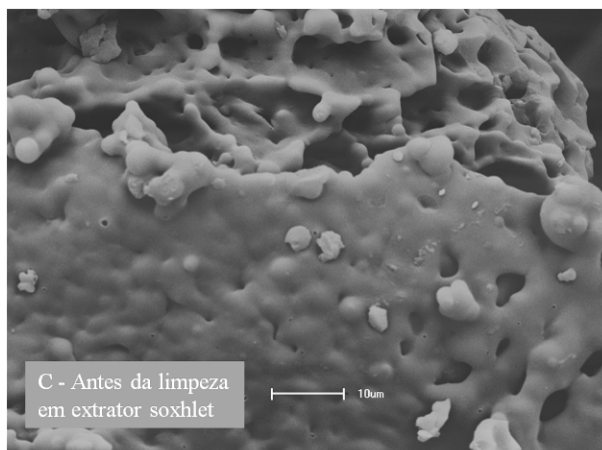


Figura 6. Microfotografia dos asfaltenos provenientes do arenito impregnado de óleo. C- Depois da lavagem com n-hexano e antes da limpeza em extrator *soxhlet*. D – Depois da limpeza com n-hexano em extrator *soxhlet*. O aumento das microfotografias é de aproximadamente 1500x.



CONCLUSÃO

Ficou evidenciado no presente que o processo de separação e limpeza de asfaltenos é de grande importância pelo impacto das informações geradas a partir das análises e estudos feitos com os asfaltenos assim obtidos.

A heterogeneidade das amostras de arenitos é um dos fatores que afeta na quantificação dos teores de matéria orgânica solúvel – MOS- e no conteúdo de asfaltenos, mas isto pode ser amortizado com uma boa mistura tanto da amostra da qual vai se extrair a MOS, como da matéria orgânica que vai se usar para separar os asfaltenos.

O método de limpeza dos asfaltenos em extrator *soxhlet* mostrou ser eficiente, devido à ausência de maltenos solúveis na câmara extratora do *soxhlet* no final do processo de limpeza, e pelas microfotografias tomadas depois da limpeza.

A metodologia testada para a obtenção de asfaltenos na presente pesquisa mostrou ser eficiente pelo percentual de massa total recuperada de maltenos + asfaltenos, para as duas amostras, sendo 99.8% para o arenito asfáltico e 80.9% para o arenito impregnado, fato que incide no custo do teste em relação à quantidade de reagentes e o tempo das análises.

Por fim, vale destacar como contribuição deste estudo o fato dos asfaltenos obtidos através dos métodos testados servirem para utilização num procedimento de hidropirólise de asfaltenos, que é uma ferramenta que permite recuperar as informações geoquímicas mediante a oxidação térmica, alta temperatura e pressão em sistema aquoso e na ausência de oxigênio.

REFERENCIAS

AKBARZADEH, K.; HAMMAMI A.; KHARRAT A.; ZHANG, D.; ALLENSON, S.; CREEK, J.; KABIR, S.; JAMALUDDIN, A.; MARSHALL, A.G.; RODGERS, R.P.; MULLINS, O.; SOLBAKKEN, T. Los asfaltenos: problemáticos pero ricos en potencial. **Oilfield Review**. Otoño de 2007.

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

ANGLE, C.W.; LONG, Y.; HAMZA, H.; LUE, L. Precipitation of asphaltenes from solvent-diluted heavy oil and thermodynamic properties of solvent-diluted heavy oil solutions. **Fuel**, Canada, v. 85, p. 492-506, 2006.

AZEVEDO, D.; FREITAS, T.; BASTOS, D. Avaliação geoquímica de biomarcadores ocluídos em estruturas asfálticas. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1770-1776, 2009.

BECKER, J.R. **Crude oil, waxes, emulsions and asphaltenes**. Penn Well books. Section III, p.209-250. 1997.

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

- DI PRIMIO, R.; HORSFIELD, B.; GUZMAN-VEGA, M.A. Determining the temperature of petroleum formation from the kinetic properties of petroleum asphaltenes. **Nature**, v. 406, n. 13, p. 173-176, 2000.
- GENG, A.; LIAO, Z. Kinetic studies of asphaltene pyrolyses and their geochemical applications. **Applied Geochemistry**, v. 17 p.1529–1541, 2002.
- GONZALEZ, C.; ESCOBAR, G.; LÓPEZ, L.; LO-MÓNACO, S.; LO-MÓNACO, G.; LUQUE, S.; ROJAS, C.; GARCÍA, J.A.; RODRÍGUEZ, N.; LUGO, P.; GANN, A. **Pesos moleculares de asfaltenos de crudos y bitúmenes como indicadores de origen y madurez**. In: CONGRESO GEOLÓGICO VENEZOLANO, 9. 2007. Caracas, Venezuela. Disponível em <<http://scholar.google.com.co/>>. Acesso em: 14 mar. 2010.
- GÚRGEY, K. Geochemical effects of asphaltene separation procedures: changes in sterane, terpane, and methylalkane distributions in maltenes and asphaltene co-precipitates. **Organic Geochemistry**, v. 29, n. 5-7, p. 1139-1147, 1998.
- JONES, D.M.; DOUGLAS, A.G. Hydrocarbon Distributions in Crude Oil Asphaltene Pyrolyzates. 1. Aliphatic compounds. **Energy & Fuels**, n. 1, p. 468-476. 1987.
- JONES, D.M.; DOUGLAS, A.G.; CONNAN, J. Hydrous pyrolysis of asphaltenes and polar fractions of biodegraded oils. **Organic Geochemistry**, v.13, n. 4-6, p. 981-993, 1988.
- LEHNE, E. **Geochemical study on reservoir and source rock asphaltenes and their significance for hydrocarbon generation**. 2008. 362 f. Dr. rer. nat. – genehmigte Von der Fakultät VI – Planen Bauen Umwelt der Technischen Universität Berlin zur Erlangung des akademischen Grades. Doktor der Naturwissenschaften. Berlin. 2008.
- LUO, P.; WANG, X.; GU, Y. Characterization of asphaltenes precipitated with three light alkanes under different experimental conditions. **Fluid Phase Equilibria**, Canada, v. 291, p.103-110, 2010.
- MÁRQUEZ, G.; ALEJANDRE, F. J.; BENCOMO, M. R. Influencia de asfaltenos y resinas en la viscosidad de petróleos bituminosos utilizables como pinturas asfálticas de imprimación. **Materiales de Construcción**, v. 56, n. 281, p. 41-49, enero-marzo, 2006.
- MULLINS, Oliver C.; SHEU, Eric Y.; HAMMAMI, Ahmed e MARSHALL, Alan G. **Asphaltenes, Heavy oils, and Petroleomics**. New York, USA: Springer Science+Business Media, LLC, 2007. 670 p.
- MURGICH, J.; ABANERO, J.A. Molecular Recognition in Aggregates Formed by Asphaltene and Resin Molecules from the Athabasca Oil Sand. **Energy & Fuels**, v. 13, p. 278-286, 1999.
- OSPINO-CARO, T.G. **Aspectos generales del daño de formación por deposición de asfaltenos en yacimientos de petróleo**. 2009. 41 f. Tesis (Pregrado en Ingeniería de Petróleos). Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Minas. Escuela de Procesos y Energía. Ingeniería de Petróleos. Medellín, Colombia. 2009.
- PETERS, K.E.; WALTERS, C.C.; MOLDOWAN, J.M. **The biomarker guide, biomarkers and isotopes in petroleum exploration and earth history**. v. 2. England: Cambridge University Press, 2005.
- PINEDA-FLORES, G.; MESTA-HOWARD A.M. Petroleum asphaltenes: generated problematic and possible biodegradation mechanisms. **Revista latinoamericana de microbiología**, v. 43, n. 3, 2001.
- QUINTERO, L. C. N. **Fracionamento e análise de asfaltenos extraídos de petróleos brasileiros**. 2009. 207 f. Tese (Doutorado em Ciências) Curso de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Departamento de Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, - Rio De Janeiro. 2009.
- SÁNCHEZ, M. R. **Avaliação do uso de biomarcadores ocluídos como uma ferramenta no estudo geoquímico de óleos colombianos biodegradados**. 2011. 204f . Dissertação (Mestrado em Ciências) - Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio De Janeiro. 2011.
- SOUSA de, M.; GONZALEZ, G. e LUCAS, E.F. Estudo da interação asfalto-resina em diferentes sistemas-modelo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 1. 2001. Natal: UFRN – SBQ Regional RN, 2001. p. 287.
- THEUERKORN, K.; HORSFIELD, B.; WILKES, H.; di PRIAMO, R.; LEHNE, E. Reproducible and linear method for separating asphaltenes from crude oil. **Organic Geochemistry**, v. 39, p.929–934, 2008.
- TISSOT, B.P., WELTE, D.H. **Petroleum formation and occurrence**. A new approach to oil and gas exploration México. Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. 1982. Tomos 1 y 2.