

Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Escola de Química



# **Extração Seletiva e Caracterização de Frações Asfálticas Obtidas de Resíduo de Vácuo de Petróleo Pesado**

Felipe Leis Paiva  
Juliana Zakie Fayad Gomes

**Projeto de Final de Curso**

Orientadores

Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães, D.Sc.  
Viviane de Souza Lima, D.Sc.

**Março de 2014**

# ESTUDO DA EXTRAÇÃO SELETIVA DE FRAÇÕES ASFALTÊNICAS OBTIDAS DE RESÍDUO DE VÁCUO DE PETRÓLEO PESADO

*Felipe Leis Paiva*  
*Juliana Zakie Fayad Gomes*

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química da UFRJ, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Ana Lúcia Nazareth da Silva, D.Sc.

---

(IMA/UFRJ)

Jackeline da Silva Coelho Oliveira, M.Sc.

---

(CETEM)

Yure Gomes de Carvalho Queiroz, D.Sc.

---

(IMA/UFRJ)

Orientado por:

---

Maria José O. C. Guimarães, D.Sc. (EQ/UFRJ)

---

Viviane de Souza Lima, D.Sc. (EQ/UFRJ)

Rio de Janeiro, RJ – Brasil  
Março de 2014

Paiva, Felipe Leis; Gomes, Juliana Zakie Fayad.

Extração Seletiva e Caracterização de Frações Asfálticas Obtidas de Resíduo de Vácuo de Petróleo Pesado/Felipe Leis Paiva; Juliana Zakie Fayad Gomes. Rio de Janeiro UFRJ/EQ, 2014.

xi, 52 p

(Monografia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2014.

Orientadores: Maria José O. C. Guimarães e Viviane de Souza Lima.

1. Asfaltenos. 2. Petróleo. 3. Extração. 4. Monografia. (Graduação - UFRJ/EQ). 5. Maria José O. C. Guimarães, D.Sc., Viviane de Souza Lima, D.Sc. I. Extração Seletiva e Caracterização de Frações Asfálticas Obtidas de Resíduo de Vácuo de Petróleo Pesado.

*Dedicamos este trabalho às nossas famílias, amigos e a todas as pessoas  
que contribuíram para o nosso sucesso.*

*“A melhor forma de prever o futuro é cria-lo”*

*Peter Drucker*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, acima de tudo.

Aos nossos pais, Emira e José Roberto, Sandra e Heluisio, pelo amor e dedicação incansável ao longo de todos os anos e a toda nossa família por torcerem pelo nosso sucesso.

Ao meu irmão Roberto por trilhar o caminho que me conduziu até aqui.

À minha irmã Paula por aguentar o meu eventual mau-humor ou estresse nos momentos mais difíceis da faculdade.

Aos nossos amigos da Escola de Química por tornarem esses últimos anos muito mais prazerosos e divertidos, compartilhando intimamente, dia após dia, tanto das alegrias como também das frustrações.

Aos amigos do CMO pela cumplicidade e por serem os amigos que levarei para a vida toda.

Aos amigos do LabBD, por encherem meus dias de risadas e por me mostrarem o melhor de mim.

Aos amigos de Niterói pela amizade compartilhada desde os tempos de adolescência.

À Prof<sup>a</sup> Maria José O. C. Guimarães e a Viviane de Souza Lima, pela orientação e pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao Prof. Peter Rudolf Seidl e à Prof<sup>a</sup> Maria José O. C. Guimarães pela oportunidade de trabalhar com asfaltos no laboratório durante todos esses anos.

A todos do laboratório de Tecnologia de Petróleo (TECPETRO – EQ/UFRJ), especialmente Alex, Yasmin, Rafaela, Fernanda, Paula, pela ajuda na parte experimental ou em outras partes do trabalho igualmente importantes. Um agradecimento especial à Fernanda por toda a orientação dada ao longo desses anos.

À Kátia Zacur da UFF pelas análises de RMN.

À Prof<sup>a</sup> Mariana Mattos do Laboratório de Tecnologia de Hidrogênio - EQ/UFRJ pelas análises de DRX.

À Prof<sup>a</sup> Ana Lucia Nazareth do IMA/UFRJ pelas análises de TGA.

À Dra. Sônia Cabral do CENPES pelas análises de RMN <sup>13</sup>C.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

## **EXTRAÇÃO SELETIVA E CARACTERIZAÇÃO DE FRAÇÕES AFALTÊNICAS OBTIDAS DE RESÍDUO DE VÁCUO DE PETRÓLEO PESADO**

Felipe Leis Paiva  
Juliana Zakie Fayad Gomes

Março, 2014

Orientadores: Prof.<sup>a</sup> Maria José de Oliveira C. Guimarães, D.Sc.  
Viviane de Souza Lima, D.Sc.

O que define os asfaltenos é a sua propriedade de solubilidade, isto é, a sua insolubilidade em solventes parafínicos e solubilidade em solventes aromáticos. A fração asfaltênica é a fração mais pesada e muitas vezes instável no óleo, o que está relacionado às mudanças na temperatura e pressão ao longo do processo de exploração e produção. Esta instabilidade pode levar à associação com formação de agregados, fenômeno que ocasiona entupimento de tubulações e equipamentos, gerando diversos problemas na produção de óleo e aumentando os custos. No presente trabalho, um resíduo de vácuo de petróleo pesado foi usado como matéria-prima para a extração de asfaltenos de acordo com a metodologia padrão IP-143 e a metodologia alternativa EQ/NP<sub>2</sub>. Foram realizadas caracterizações dessas amostras a fim de realizar uma análise comparativa entre os dois métodos em questão. Por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio, não se verificaram grandes disparidades nos teores de hidrogênios saturados, aromáticos e  $\beta$  quando comparada uma técnica à outra. Asfaltenos do método EQ/NP<sub>2</sub> mostraram ter um conjunto aromático policondensado maior que o do método IP-143 por RMN <sup>13</sup>C. Já por Difração de Raios-X, não foi registrada no difratograma variação no ângulo  $2\theta$  de aparição das bandas, enquanto, para EQ/NP<sub>2</sub>, a intensidade destas bandas foi maior. Isso pode estar relacionado ao maior arraste de resinas por essa técnica. O ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura possibilitou um melhor entendimento da morfologia dos asfaltenos obtidos por ambas as metodologias. Aqueles obtidos por EQ/NP<sub>2</sub> exibiram superfície mais irregular e porosa que os extraídos por IP-143, corroborando a presença de resinas no método EQ/NP<sub>2</sub>, previamente identificada por Difração de Raios-X. A Análise Termogravimétrica esclareceu que ambas as amostras apresentaram curvas termogravimétricas e picos de degradação parecidos, e resíduos de aproximadamente 50% para a amostra IP-143 e de 36% para a amostra EQ/NP<sub>2</sub>. Pela Análise Elementar verificou-se maior razão C/H para IP-143. Como conclusão, a metodologia alternativa EQ/NP<sub>2</sub> é promissora, porém ainda precisa ser aprimorada.

Abstract of Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Chemical Engineer.

## **STUDY OF SELECTIVE EXTRACTION OF ASPHALTENE FRACTIONS OBTAINED FROM A HEAVY OIL VACUUM RESIDUE**

Felipe Leis Paiva  
Juliana Zakie Fayad Gomes

March, 2014

Supervisors: Prof.<sup>a</sup> Maria José de Oliveira C. Guimarães, D.Sc.  
Viviane de Souza Lima, D.Sc.

Asphaltenes are defined by solubility properties, i.e., they are insoluble in paraffinic solvents and soluble in aromatic solvents. The asphaltene fraction is petroleum's heaviest and it is often unstable in it, which relates to changes in temperature and pressure in the process of exploration and production. This instability can lead to association and aggregate formation. This aggregation phenomenon provokes equipment and pipeline plugging, generating a series of problems in oil production and raising costs. In the present work, a heavy oil vacuum residue was the starting point for asphaltene extraction according to the standard method IP-143 and the alternative method EQ/NP<sub>2</sub>. This was followed by the characterization of these samples and targets a comparative analysis between the two methods. The Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance technique showed no big disparities concerning the contents of aromatic, saturate and  $\beta$  hydrogens between the two methods. Asphaltenes from EQ/NP<sub>2</sub> had a greater polycondensate aromatic system than those from the IP-143 method. As to X-Ray Diffraction, no variation in the  $2\theta$  band apparition angle was registered, while for EQ/NP<sub>2</sub> the bands were of greater intensity. This may be related to the dragging of resins among extracted asphaltenes by this technique. The Scanning Electronic Microscopy essay enabled a better understanding of the morphology of asphaltenes by both methods. Those obtained by EQ/NP<sub>2</sub> showed more irregular and porous surface than those obtained by IP-143, corroborating the presence of resins that had already been presupposed by X-Ray Diffraction. Regarding the Thermogravimetric Analysis, it was clear that both samples exhibited similar thermogravimetric curves and degradation peaks and remaining residues were 50% for the IP-143 method and 36% for EQ/NP<sub>2</sub>. Elemental Analysis showed a greater C/H ratio for IP-143. Altogether, the EQ/NP<sub>2</sub> alternative method is promising, but still needs to be improved.



# SUMÁRIO

|  |    |
|--|----|
| CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....              | 1  |
| I.1 INTRODUÇÃO .....                                   | 1  |
| I.2 OBJETIVOS .....                                    | 2  |
| I.2.1 Objetivo Geral .....                             | 2  |
| I.2.2 Objetivos Específicos .....                      | 2  |
| I.3 ESTRUTURA DO TRABALHO .....                        | 2  |
| CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....               | 4  |
| II.1 PETRÓLEO .....                                    | 4  |
| II.1.1 Aspectos Gerais .....                           | 4  |
| II.1.2 Classificação do Petróleo .....                 | 5  |
| II.1.3 O Refino do Petróleo .....                      | 8  |
| II.2 ASFALTENOS .....                                  | 10 |
| II.2.1 Definição e Propriedades.....                   | 10 |
| II.2.2 Evolução dos Modelos para Asfaltenos.....       | 14 |
| II.2.3 Métodos de Extração .....                       | 17 |
| II.2.4 Métodos de Caracterização.....                  | 20 |
| CAPÍTULO III – METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....          | 24 |
| III.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS .....                   | 24 |
| III.2 METODOLOGIAS .....                               | 24 |
| III.2.1 Metodologias de Extração de Asfaltenos .....   | 25 |
| III.2.2 Caracterização dos Asfaltenos .....            | 29 |
| CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....              | 31 |
| IV.1 TEOR DE ASFALTENO .....                           | 31 |
| IV.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO ..... | 31 |
| IV.3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO .....    | 34 |
| IV.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....                         | 37 |
| IV.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....   | 39 |
| IV.6 TERMOGRAVIMETRIA (TG/DTG) .....                   | 41 |
| IV.7 ANÁLISE ELEMENTAR .....                           | 43 |
| CAPÍTULO V – CONCLUSÕES .....                          | 45 |
| CAPÍTULO VI – SUGESTÕES.....                           | 47 |
| CAPÍTULO VII – BIBLIOGRAFIA.....                       | 48 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura II.1 Coluna de destilação atmosférica .....   | 8  |
| Figura II.2 Processo de destilação a vácuo .....   | 10 |
| Figura II.3 Esquema de fracionamento para óleos crus, resíduos, betume ou óleo pesado.....   | 11 |
| Figura II.4 1) Estrutura representativa em 2D; 2) Estrutura representativa em 3D.....  | 12 |
| Figura II.5 Modelo proposto por Pfeiffer e Saal .....  | 15 |
| Figura II.6 Organização das estruturas de asfaltenos de acordo com o Modelo Modificado de Yen  | 17 |
| Figura III.1 Esquema da metodologia experimental empregada .....   | 25 |
| Figura III.2 Esquema da metodologia experimental empregada IP-143 .....  | 27 |
| Figura III.3 Etapa de agitação magnética do procedimento de extração .....   | 28 |
| Figura III.4 Esquema da metodologia experimental empregada EQ/NP <sub>2</sub> .....  | 29 |
| Figura IV.1 Estrutura asfáltica genérica e seus diferentes tipos de hidrogênios .....  | 32 |
| Figura IV.2 Espectro integrado de RMN <sup>1</sup> H para a amostra extraída por IP-143 .....  | 33 |
| Figura IV.3 Espectro integrado de RMN <sup>1</sup> H para a amostra extraída por EQ/NP <sub>2</sub> .....  | 33 |
| Figura IV.4 Espectro integrado de RMN <sup>13</sup> C da amostra EQ/NP <sub>2</sub> , referente aos carbonos saturados e aromáticos.....   | 35 |
| Figura IV.5 Espectro integrado de RMN <sup>13</sup> C da amostra EQ/NP <sub>2</sub> , referente aos carbonos saturados .....   | 35 |
| Figura IV.6 Espectro integrado de RMN <sup>13</sup> C da amostra IP-143, referente aos carbonos aromáticos e saturados .....   | 36 |
| Figura IV.7 Espectro integrado de RMN <sup>13</sup> C da amostra IP-143, referente aos carbonos saturados  | 36 |
| Figura IV.8 Difratoograma típico de asfaltenos .....   | 38 |
| Figura IV.9 Difratoogramas de asfaltenos extraídos por diferentes técnicas. ....   | 38 |
| Figura IV.10 Micrografias de MEV: a) asfaltenos EQ/NP <sub>2</sub> ampliado 100x; b) asfaltenos EQ/NP <sub>2</sub> ampliado 2000x; c) asfaltenos IP-143 ampliado 100x; d) asfaltenos IP-143 ampliado 2000x. .... | 40 |
| Figura IV.11 a) asfaltenos EQ/NP <sub>2</sub> ampliado em 200x; b) asfaltenos IP-143 ampliado em 200x....  | 41 |
| Figura IV.12 Termograma dos asfaltenos, técnica IP-143 .....   | 42 |
| Figura IV.13 Termograma dos asfaltenos, técnica EQ/NP <sub>2</sub> .....   | 42 |

## ÍNDICE DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela II.1 Composição média do óleo cru típico no que diz respeito aos elementos.....        | 4  |
| Tabela II.2 Classificação do petróleo .....   | 6  |
| Tabela II.3 A classificação de petróleos de acordo com diferentes Órgãos .....                | 7  |
| Tabela II.4 Produtos obtidos pelo processo de destilação atmosférica e a vácuo .....          | 9  |
| Tabela II.5 Fração mássica elementar para vários asfaltenos de petróleo .....                 | 12 |
| Tabela II.6 Variação da massa molar dos asfaltenos de acordo com as técnicas utilizadas ..... | 13 |
| Tabela II.7 Evolução dos modelos para asfaltenos e suas propriedades nos últimos anos .....   | 16 |
| Tabela II.8 Metodologias-padrão para extração de asfaltenos existentes na literatura .....    | 19 |
| Tabela II.9 Métodos alternativos para extração de asfaltenos .....                            | 20 |
| Tabela IV.1 Teor de asfaltenos obtido das técnicas de extração. ....                          | 31 |
| Tabela IV.2 Análise de RMN $^1\text{H}$ de amostras de asfaltenos .....                       | 34 |
| Tabela IV.3 Dados de RMN $^{13}\text{C}$ de asfaltenos. ....                                  | 37 |
| Tabela IV.4 Dados termogravimétricos de asfaltenos. ....                                      | 43 |
| Tabela IV.5 Análise elementar das amostras IP-143 e EQ/NP <sub>2</sub> .....                  | 44 |

# CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

## I.1 INTRODUÇÃO

A Garantia de escoamento, que compreende a ciência e as soluções de engenharia para hidratos, parafinas, asfaltenos, incrustações, transporte de fluidos, e corrosão, tem sido discutida na literatura muitas vezes. As características do fluido de reservatório são fundamentais para garantia de escoamento sob todos os aspectos (BROWN, 2002). Os asfaltenos representam atual e globalmente um grande problema de garantia de escoamento para a indústria do petróleo (CAMARGO, 2009).

Os asfaltenos encontram-se presentes na fração pesada do petróleo e despertam interesse e atenção mundialmente. Entende-se por asfaltenos uma família de macromoléculas orgânicas de grande complexidade que possui grande tendência à associação com formação de agregados. Esse fenômeno de agregação ocasiona entupimento de tubulações e equipamentos, gerando diversos problemas na produção de óleo e aumentando custos (RAMOS, 2001). A instabilidade de asfaltenos no óleo está relacionada às mudanças, por exemplo, em temperatura e pressão ao longo do processo de exploração e produção de petróleo.

Tendo em vista os prejuízos gerados pela deposição de asfaltenos em equipamentos da indústria petrolífera como, por exemplo, em tubulações, há uma variedade de estudos na literatura que buscam entender melhor o comportamento dessas moléculas no óleo, os métodos para separá-las, como estabilizá-las, etc.

O número de reservas de óleo leve tende cada vez mais a diminuir. Assim, é muito importante que sejam desenvolvidas tecnologias para o processamento de óleos crus pesados bem como de seus resíduos, que contêm grande quantidade de asfaltenos (SILVA *et al*, 2010 *apud* FIORIO, 2013). Outro fator importante é a própria característica do petróleo brasileiro, cuja maioria dos campos de exploração produz óleo com grau API menor que 20 (SEIDL *et al*, 2010). Para a produção de frações mais nobres é necessário então buscar formas para separar os

asfaltenos, de modo que as frações mais pesadas sejam utilizadas eficientemente em suas etapas da refinaria (SILVA *et al*, 2010 *apud* FIORIO, 2013).

Até os dias de hoje, o mecanismo de deposição asfáltica, as estruturas moleculares dos asfaltenos, e as suas massas molares não são completamente elucidados ou objetos de geral concordância entre a comunidade científica.

## **I.2 OBJETIVOS**

### **I.2.1 Objetivo Geral**

Este trabalho tem como objetivo principal estudar e comparar dois diferentes métodos de extração - IP-143 e EQ/NP<sub>2</sub> - e posteriormente caracterizar e comparar os asfaltenos oriundos de resíduo de vácuo de petróleo pesado brasileiro.

### **I.2.2 Objetivos Específicos**

- Extração de asfaltenos contidos em um resíduo de vácuo de petróleo pesado nacional.
- Avaliar a eficiência da extração dos dois métodos (convencional e padrão) através das técnicas Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN <sup>1</sup>H) e de Carbono (RMN <sup>13</sup>C), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Termogravimetria/Termogravimetria Derivativa (TG/TGD) e Análise Elementar.
- Realizar um estudo comparativo entre as caracterizações obtidas pelas diferentes técnicas.

## **I.3 ESTRUTURA DO TRABALHO**

O presente trabalho está organizado em 7 capítulos. Este capítulo contém a introdução e os objetivos do trabalho. O capítulo II explicita a revisão bibliográfica, contextualizando o tema abordado por este trabalho: petróleo, asfaltenos, métodos de extração e caracterização de asfaltenos. Já no capítulo III, está descrito todo o trabalho experimental de extração e caracterização pertinente. Enquanto no capítulo IV apresentam-se os resultados e a discussão

do trabalho, o capítulo V expõe as conclusões finais sobre as técnicas extrativas e as análises de caracterização utilizadas. Sugestões para futuros trabalhos encontram-se no capítulo VI e as referências bibliográficas, no capítulo VII.

## CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### II.1 PETRÓLEO

#### II.1.1 Aspectos Gerais

O petróleo é, por definição, uma mistura complexa composta majoritariamente por hidrocarbonetos, formada ao longo de milhares de anos a partir da transformação da matéria orgânica acumulada nas camadas inferiores do solo, sob a ação de fatores como pressão e temperatura. O petróleo pode se apresentar nas fases sólida, líquida ou gasosa, tendo nestes casos, respectivamente, a nomenclatura de betume, óleo, e gás natural.

A alta porcentagem de carbono e hidrogênio existente no petróleo mostra que seus principais constituintes são hidrocarbonetos. Os hidrocarbonetos são compostos orgânicos formados por átomos de carbono e hidrogênio, e são classificados em saturados (ou parafinas), insaturados (ou olefinas) e aromáticos (ou arenos), possuindo em sua estrutura ligações simples, duplas ou triplas, e anéis aromáticos, respectivamente. Os outros constituintes estão sob a forma de compostos orgânicos que contêm outros elementos, como o nitrogênio, o enxofre e oxigênio. Entretanto, metais também podem ocorrer como sais de ácidos orgânicos (THOMAS, 2004). A Tabela II.1, mostrada a seguir, ilustra a composição elementar geral do petróleo.

Tabela II.1: Composição média do óleo cru típico no que diz respeito aos elementos (THOMAS, 2004).

|            |             |
|------------|-------------|
| Hidrogênio | 11 - 14%    |
| Carbono    | 83- 87%     |
| Enxofre    | 0,06 - 8%   |
| Nitrogênio | 0,11 - 1,7% |
| Oxigênio   | 0,1 - 2%    |
| Metais     | até 0,3%    |

A grande variedade de hidrocarbonetos presentes no petróleo, cujas quantidades relativas variam de petróleo a petróleo, se reflete sobre as propriedades físico-químicas do óleo.

De acordo com a predominância de um ou outro componente, o óleo adequa-se à produção de um ou outro derivado (SZKLO, 2012).

### **II.1.2 Classificação do Petróleo**

A análise da composição do óleo cru pode ser de extrema complexidade; a quantidade de detalhamento necessária é ditada pela aplicação que requer esses dados. Uma análise esquemática simples é a divisão do óleo em 4 classes principais: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA). A fração saturada consiste em material apolar incluindo linear, ramificado e hidrocarbonetos saturados cíclicos. Aromáticos, que contém um ou mais anéis aromáticos, são mais polarizáveis. As outras duas frações restantes, resinas e asfaltenos, têm substituintes polares. A diferença entre as duas é que asfaltenos são insolúveis em excesso de heptano (ou pentano) enquanto resinas são solúveis em heptano (ou pentano). Este sistema de classificação é útil porque identifica as frações de óleo que se correlacionam com a estabilidade dos asfaltenos e, então, este sistema pode ser útil na identificação de óleos com potencial para problemas asfálticos (WANG *et al*, 2002).

A classificação do petróleo de acordo com seus constituintes também possui os seguintes interesses: caracterização do óleo, quantificação das diversas frações que podem ser obtidas, assim como sua composição e propriedades físicas (THOMAS, 2004). Thomas (2004) classificou as classes de componentes do petróleo genericamente dividindo-o de acordo com a Tabela II.2.



Tabela II.2: Classificação do petróleo (THOMAS, 2004).

| <b>Classes de Constituintes</b> | <b>Constituintes</b>   |
|---------------------------------|--|
| Parafínico                      | Parafinas > 75%<br>Asfaltenos < 10%                                    |
| Parafínico-Naftênico            | Parafinas 50 – 70%<br>Naftênicos > 20%<br>Resinas e Asfaltenos 5 – 15% |
| Naftênico                       | Naftênicos > 70%   |
| Aromático-Intermediário         | Aromáticos > 50%<br>Asfaltenos 10 – 30%                                |
| Aromático-Naftênico             | Naftênicos > 35%<br>Resinas e Asfaltenos > 25%                         |
| Aromático-Asfáltico             | Resinas e Asfaltenos > 35%   |

É possível também classificar o petróleo quanto à sua densidade. As normas do *American Petroleum Institute* (API) ditam que, quanto maior o grau API de um petróleo, mais leve ele é (menos denso), e quanto menor o grau API, mais pesado ele é (mais denso). Óleos mais leves têm maior valor comercial devido à sua maior facilidade de processamento. A partir de óleos mais leves é obtida, em princípio, uma maior parcela de derivados nobres, tais como a gasolina, o diesel e o GLP (MARTINS, 2003).

O grau API é calculado a partir da Equação II.1, onde  $\rho$  é a gravidade específica, ou seja, a razão entre a densidade específica do material e a da água à temperatura de 60°F (SZKLO, 2012).

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\rho} - 131,5 \quad (\text{II.1})$$

O grau API maior que 30 caracteriza petróleos leves; entre 22° e 30° API, são petróleos médios; abaixo de 22° API, pesados; com grau API igual ou inferior a 10°, são petróleos ultrapesados (MOREIRA, 2006). Na Bacia de Santos, por exemplo, o óleo identificado no pré-sal tem uma densidade de 28,5° API, baixa acidez e baixo teor de enxofre, características que constituem um petróleo de alta qualidade e maior valor de mercado ([www.petrobras.com.br](http://www.petrobras.com.br)).

Assim como petróleos de diferentes reservatórios ou origens podem possuir características distintas, a classificação de óleos de acordo com o grau API, também depende da organização, instituição ou agência em questão, conforme ilustra a Tabela II.3.

Tabela II.3: Classificação de petróleos de acordo com diferentes Órgãos (JUNIOR, 2008).

| Órgão                     | °API (Grau API) |             |             |                  |
|---------------------------|-----------------|-------------|-------------|------------------|
|                           | Óleo Leve       | Óleo Médio  | Óleo Pesado | Óleo Ultrapesado |
| Alberta Government/Canada | $\geq 34$       | 25 - 34     | 10 - 25     | $\leq 10$        |
| US Department of Energy   | $\geq 35,1$     | 25 - 35,1   | 10 - 25     | $\leq 10$        |
| OPEP                      | $\geq 32$       | 26 - 32     | 10,5 - 26   | $\leq 10,5$      |
| ANP/Brasil                | $\geq 31,1$     | 22,3 - 31,1 | 12 - 22,3   | $\leq 12$        |
| Petrobras offshore        | $\geq 32$       | 19 - 32     | 14 - 19     | $\leq 14$        |
| Petrobras onshore         | $\geq 32$       | 18 - 32     | 13 - 18     | $\leq 13$        |

### II.1.3 O Refino do Petróleo

O processo de refino do petróleo permite não somente a separação do óleo nas suas frações de corte, tendo como base a diferença de volatilidade existente entre os seus mais diferentes componentes, como também visa a transformar e/ou melhorar a qualidade desses produtos, por exemplo, através de processos como craqueamento, reforma catalítica, hidrodessulfurização etc. Assim, eles serão utilizados posteriormente nas indústrias de segunda e terceira geração para gerar bens de consumo finais.

O processo de fracionamento começa com a destilação atmosférica. O óleo é pré-aquecido cerca de 300-400°C e segue para a coluna de destilação à pressão atmosférica, na qual cada estágio corresponde a uma diferente temperatura de condensação, fracionando a carga em diferentes cortes. As frações mais leves são extraídas no topo da coluna, enquanto as pesadas são coletadas no fundo. A Figura II.1 ilustra esta operação (SZKLO, 2012).

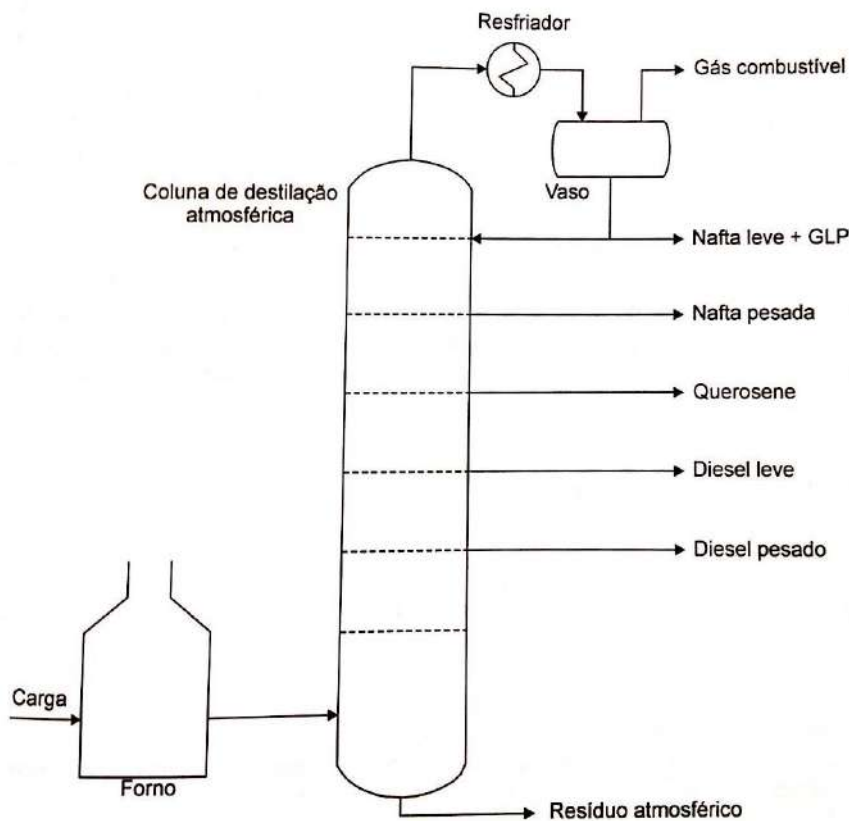


Figura II.1: Coluna de destilação atmosférica (SZKLO, 2012).

Cada refinaria está otimizada para determinados tipos de óleos crus e produtos. Sendo assim, as condições de operação da torre de destilação com cortes variáveis e os diferentes processos de integração energética dependem das propriedades do óleo e dos produtos (quantidade ou qualidade desejadas) (SKZLO, 2012).

Após a destilação atmosférica do óleo, a qual consiste em uma das etapas mais importantes do refino, faz-se necessária uma destilação a vácuo para o aproveitamento dos componentes menos voláteis. Ao final da destilação a vácuo, há um resíduo de vácuo que contém compostos do óleo em questão ainda mais pesados. A Tabela II.4 exemplifica os produtos obtidos a partir das diferentes frações do petróleo.

Tabela II.4: Produtos obtidos pelo processo de destilação atmosférica e a vácuo (THOMAS, 2001 *apud* SILVA, 2005).

| <b>Produtos da Unidade de Destilação do Petróleo</b> |                                  |                                       |
|--|----------------------------------|---------------------------------------|
| <b>Fração</b>  | <b>Faixa de Temperatura (°C)</b> | <b>Produtos Comerciais</b>            |
| Gás Liquefeito do Petróleo                           | -44 a 0                          | GLP                                   |
| Nafta Leve Atmosférica                               | 32 a 90                          | Gasolina                              |
| Nafta Pesada Atmosférica                             | 90 a 190                         | Petroquímica                          |
| Querosene  | 100 a 270                        | Querosene de Aviação                  |
| Gasóleo Leve Atmosférico                             | 270 a 320                        | Óleo Diesel                           |
| Gasóleo Pesado Atmosférico                           | 320 a 390                        | Combustível                           |
| Gasóleo Leve de Vácuo                                | 390 a 440                        | Lubrificantes                         |
| Gasóleo Pesado de Vácuo                              | 440 a 600                        | Carga de FCC, Lubrificantes e Asfalto |
| Resíduo Atmosférico                                  | Acima de 370                     | Gasóleo                               |
| Resíduo de Vácuo                                     | Acima de 600                     | Óleo Combustível e Lubrificantes      |

A destilação a vácuo é usada para separar o petróleo das suas frações mais pesadas, sendo capaz de fracionar o resíduo atmosférico, retirando do petróleo uma grande parte das frações lubrificantes de baixa e média viscosidade. As frações lubrificantes mais pesadas, de alta viscosidade e alto valor de mercado, porém, não são recuperadas pela destilação a vácuo, permanecendo no resíduo juntamente às resinas e aos asfaltenos (Figura II.2) (SILVA, 2005).

O vácuo é, na verdade, uma forma de permitir a destilação a temperaturas menores por meio da diminuição da pressão, de maneira que, conseqüentemente, a temperatura de ebulição das frações mais pesadas diminua também. Assim, evitam-se a degradação destes componentes e a coqueificação de hidrocarbonetos (SZKLO, 2012).

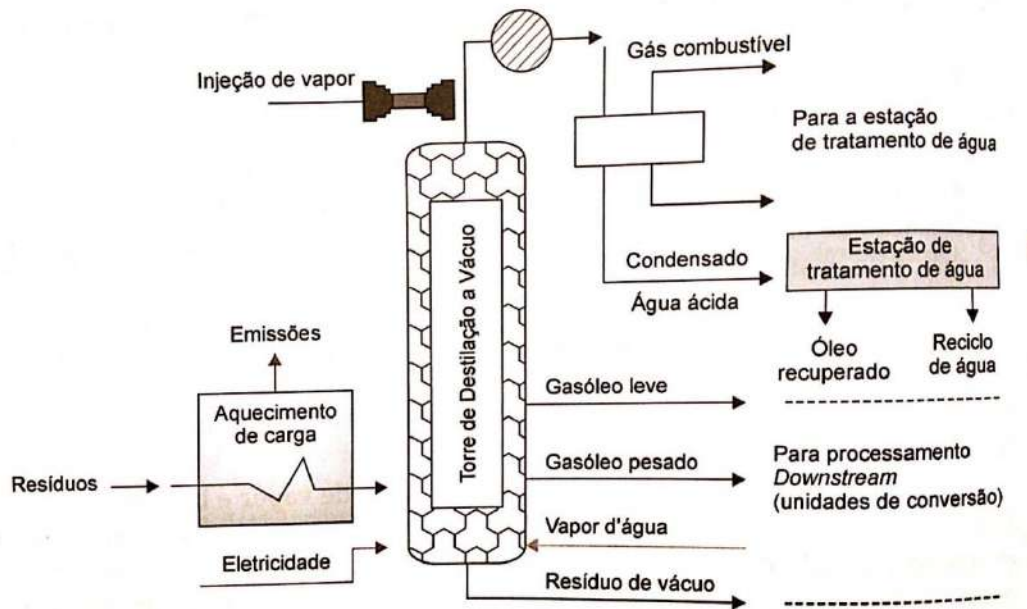


Figura II.2: Processo de destilação a vácuo (SZKLO, 2012).

O presente trabalho tem como um dos seus objetivos extrair asfaltenos contidos em um resíduo de vácuo de petróleo pesado nacional.

## II.2 ASFALTENOS

### II.2.1 Definição e Propriedades

Asfaltenos são uma fração do óleo insolúvel em hidrocarbonetos alifáticos como o n-heptano, mas solúvel em solventes aromáticos como tolueno, piridina, ou benzeno, como pode ser visto na Figura II.3. Como a definição é baseada em solubilidade, os asfaltenos representam uma classe de componentes (uma mistura de componentes de diferentes estruturas) com propriedades de solubilidade parecidas, e não uma substância pura com uma estrutura molecular bem definida. Isso dificulta a seleção de técnicas de caracterização e a escolha de processos capazes de lidar com materiais que contém asfaltenos (BOUHADDA *et al*, 2007).

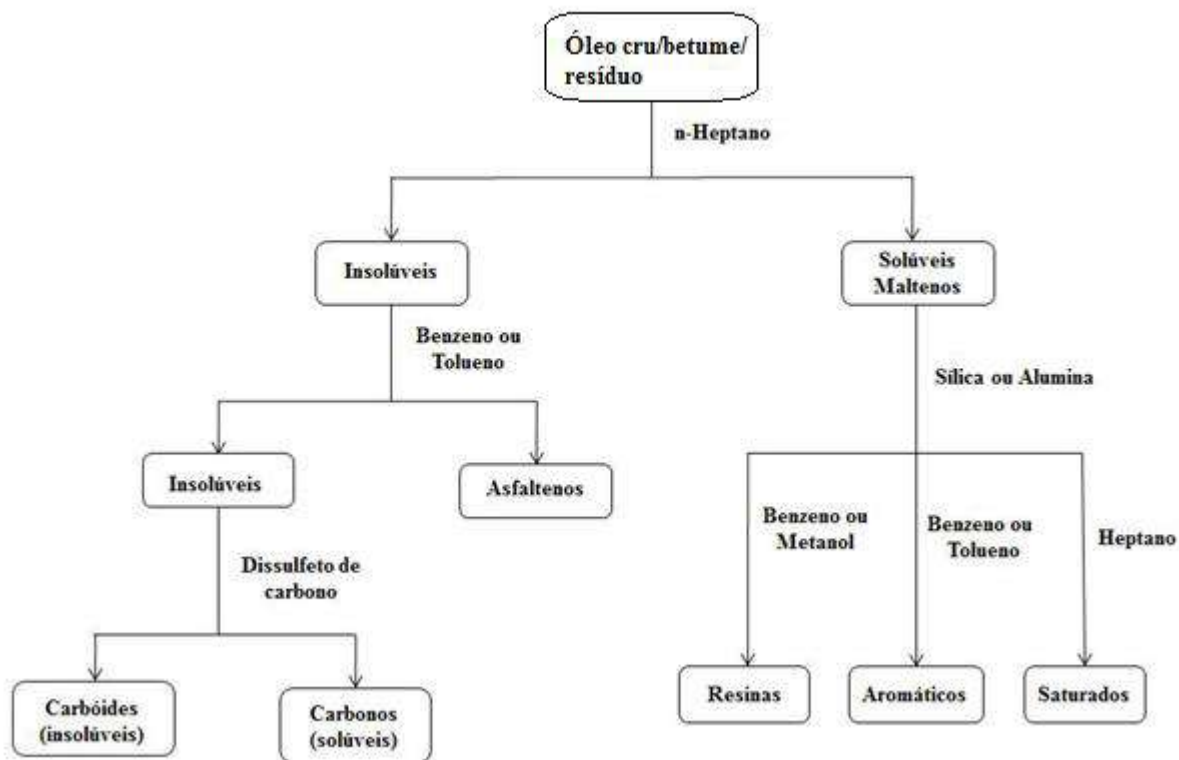


Figura II.3: Esquema de fracionamento para óleos crus, resíduos, betume ou óleo pesado (SPEIGHT, 2007).

Apesar de sua complexidade microscópica, moléculas asfálticas compreendem geralmente um núcleo aromático policondensado com cadeias de substituintes alquila e cicloalquila. Além disso, o núcleo aromático pode incluir heteroátomos, como nitrogênio, oxigênio, enxofre (SPEIGHT, 2007; BOUHADDA *et al*, 2007). A Figura II.4 mostra um modelo proposto na literatura para a estrutura molecular de um determinado asfalteno norte-americano.

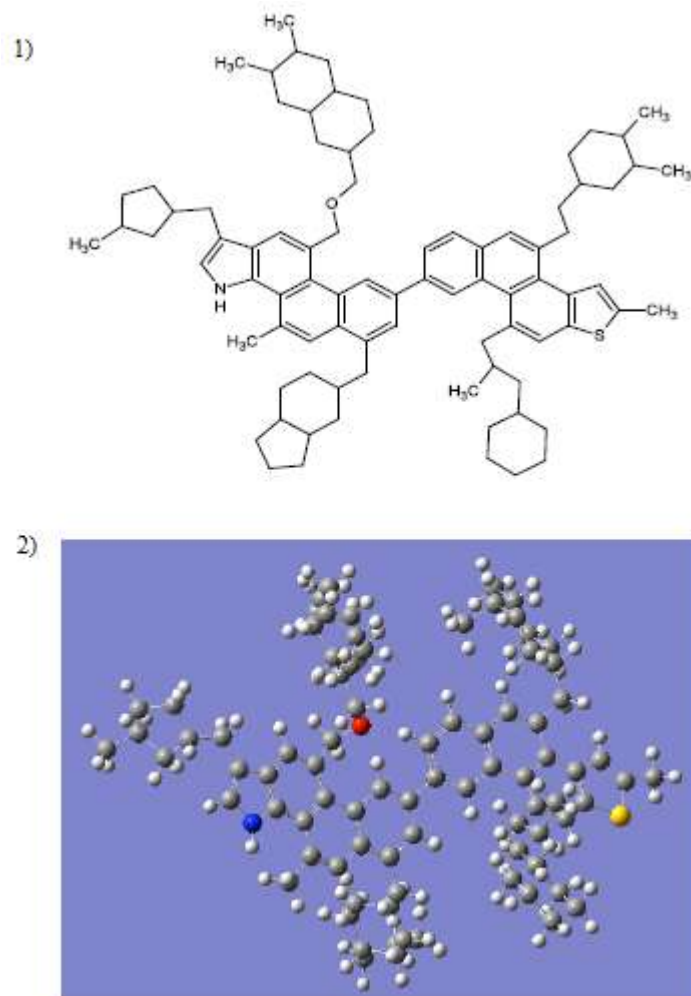


Figura II.4: 1) Estrutura representativa em 2D; 2) Estrutura representativa em 3D (BADU *et al*, 2012).

Ainda quanto aos heteroátomos presentes nos asfaltenos, tem-se que o conteúdo de oxigênio varia entre 0.3 e 4.9% p/p e o de enxofre, entre 0.3 e 9.7% p/p. O nitrogênio apresenta uma variação entre 0.6 e 3.3% p/p (QUINTERO, 2009). A Tabela II.5 mostra a análise elementar de quatro asfaltenos obtidos a partir de petróleo, fornecidos por Galbraith Laboratories, Knoxville, TN, assim como a proporção carbono-hidrogênio para cada um deles.

Tabela II.5: Fração mássica elementar para vários asfaltenos de petróleo (BADRE *et al*, 2006).

| <b>Amostra de asfaltenos</b> | <b>C</b> | <b>H</b> | <b>N</b> | <b>O</b> | <b>S</b> | <b>C:H</b> |
|------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|------------|
| UG 8                         | 81,07    | 7,11     | 1,02     | 1,6      | 8,94     | 1:1,045    |
| Athabasca                    | 77,03    | 8,01     | 1,27     | 3,0      | 8,18     | 1:1,1239   |
| Ven 20                       | 84,75    | 7,81     | 1,75     | 1,72     | 4,57     | 1:1,1098   |
| Denver City <sup>a</sup>     | 72,63    | 6,58     | 0,75     | 3,19     | 5,32     | 1:1.1080   |

<sup>a</sup> Depósito de tubulação

Heteroátomos, presentes nos anéis aromáticos policondensados, podem atribuir polaridade à molécula: a polarizabilidade de anéis aromáticos policondensados e a separação de cargas induzida pelos heteroátomos fazem com que moléculas de asfaltenos adjacentes se agreguem, enquanto as cadeias mais externas são repelidas pelas cadeias das outras moléculas, caracterizando uma das causas de agregação dos asfaltenos. Tal sistema de estruturas é consistente com o modelo de Yen, sugerido mais de 40 anos atrás, que também propôs empilhamento de sistemas de anéis aromáticos fundidos (ALLENSON *et al*, 2007).

Os asfaltenos podem ser definidos também como compostos de alta massa molar na faixa de  $5 \times 10^2$  a  $10^3$  kg/kmol, podendo, entretanto, chegar a  $10^4$  kg/kmol (SPEIGHT, 1999; SPEIGHT, 2001 *apud* SILVA, 2005). Dentre os vários métodos para a determinação da massa molar dos asfaltenos pode-se citar, por exemplo, os seguintes: espectrometria de massa, pressão de vapor osmótica, espalhamento de luz, cromatografia de permeação em gel, elevação do ponto de ebulição e diminuição do ponto de congelamento. Os resultados para estes métodos, porém, têm baixa reprodutibilidade, pois a massa molar depende do tipo de óleo, da sua origem, do procedimento metodológico e do solvente empregado no método. A Tabela II.6 exemplifica a variação da massa molar de asfaltenos obtida por diferentes técnicas (CARVALHO, 2012):

Tabela II.6: Variação da massa molar dos asfaltenos de acordo com a técnicas utilizada (CARVALHO, 2012).

| <b>Técnica</b>                      | <b>Massa Molar (g/mol)</b> |
|-------------------------------------|----------------------------|
| Espectrometria de Massa             | 500 a 1800                 |
| Pressão de Vapor Osmótica           | 1100 a 12000               |
| Espalhamento de Luz                 | 1000 a 4000                |
| Cromatografia de permeação em gel   | 1000 a 7200                |
| Elevação do ponto de ebulição       | 2500 a 4000                |
| Diminuição do ponto de congelamento | 600 a 6000                 |

Heteroátomos, ligações do tipo  $\pi$  (capazes de fazer interações Van der Waals  $\pi - \pi$  *stacking* ou  $\pi - \text{stacking}$ ), interações ácido-base e ligações de hidrogênio são todos os mecanismos ou fatores possíveis que podem contribuir para a agregação de moléculas de asfaltenos e para interações de asfaltenos com outros compostos polares, que formam agregados que precipitam no óleo (BARBOSA, 2011). A quantidade, constituição química e



estrutura física dos asfaltenos precipitados variam com o tipo de agente precipitante, pressão e temperatura (MULLINS, 2007).

A alta pressão no reservatório, os asfaltenos não se apresentam como moléculas individuais ou no máximo como nanoagregados no óleo cru. Por cerca de 70 anos, era tomado como verdade que resinas polares, atuando como surfactantes, estabilizavam os asfaltenos em solução. Contudo, MULLINS *et al* (2007) concluíram que as resinas não estão associadas com asfaltenos no reservatório e que dois parâmetros-chave para o controle da estabilidade de agregados de asfaltenos (micelas) no óleo cru são a razão de aromáticos/saturados e de resinas/asfaltenos. Quando essas razões diminuem, monômeros ou agregados de asfaltenos floculam e formam agregados maiores que podem depositar-se no sistema (KELLAND, 2009).

Quando a pressão diminui durante a produção de óleo, mas permanece acima daquela do ponto de bolha, a densidade do óleo diminui e o volume ocupado pelos componentes mais leves – com até 6 átomos de carbono – aumenta mais rapidamente que os componentes mais pesados menos compressíveis de 7 ou mais átomos de carbono na cadeia, incluindo aromáticos. Assim, uma maneira de controlar a deposição de asfaltenos é minimizar as quedas de pressão durante a produção (KELLAND, 2009). Outro fator importante é a mudança na composição do próprio óleo. Por exemplo, em operações de *gas lift*, a injeção de CO<sub>2</sub>, que é uma molécula apolar, pode acarretar a desestabilização de asfaltenos no óleo, tendo em vista o caráter polar desta fração do petróleo.

Apesar de não ser comum como problemas de parafinas ou incrustações, o impacto da deposição asfáltica é geralmente catastrófico. Ela pode causar danos ao reservatório, bloqueio de poços e tubulações e dificuldades de separação das frações desejáveis. Nos casos *offshore*, o custo de remediação de problemas inesperados com asfaltenos é excessivo. É imperativo que o comportamento de asfaltenos em sistemas de produção *offshore* seja conhecido já no estágio de desenvolvimento do projeto. Estratégias de controle e remediação adequadas devem ser incorporadas ao sistema desde o começo (MULLINS, 2007).

## **II.2.2 Evolução dos Modelos para Asfaltenos**

Em 1933, Nellensteyn propôs um esquema conceitual teórico de como seria a estrutura asfáltica no óleo: asfaltenos – hidrocarbonetos de alta massa molar – formariam um sistema

coloidal e seriam adsorvidos na sua superfície por componentes mais leves. Esta ideia era bastante precisa e revolucionária para a época e, apesar de ser muitas vezes questionada, persiste até os dias de hoje (SCHEU, 2002).

O modelo de Pfeiffer e Saal (1940) partia do princípio que os agregados de asfaltenos formam uma estrutura micelar, na qual resinas do petróleo interagem com os asfaltenos, estabilizando-os, conforme mostra a Figura II.5.

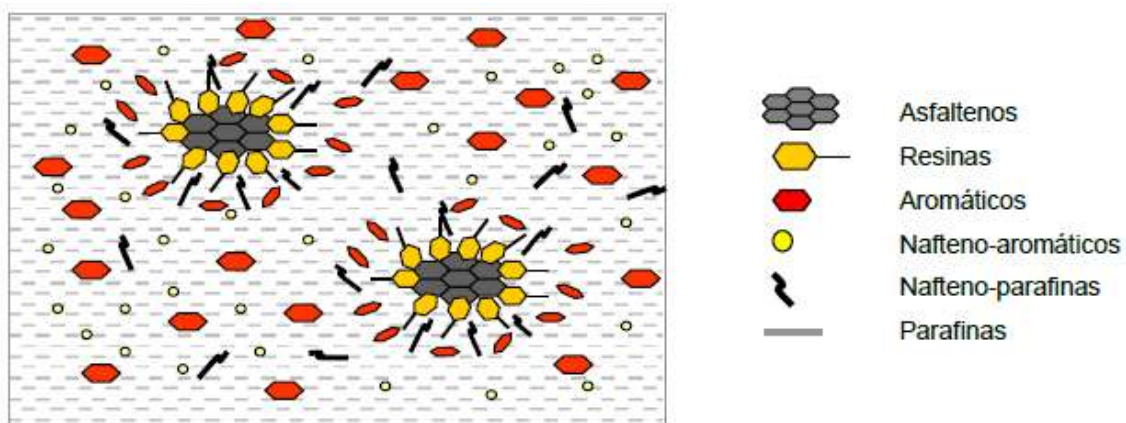


Figura II.5: Modelo proposto por Pfeiffer e Saal (PFEIFFER E SAAL, 1940).

Em 1967, Yen e Dickie propuseram um novo modelo para a estrutura asfáltica no óleo, no qual a estrutura micelar dos asfaltenos, na verdade, subdividia-se em diferentes níveis: unidades moleculares asfálticas mínimas; partículas – formadas por um conjunto de unidades elementares; micelas – formadas por várias partículas; etc. Dickie e Yen concluíram ainda que as resinas não apresentam tendência de agregação e que elas adsorvem sobre as partículas de asfaltenos, constituindo um fenômeno de peptização (CARVALHO, 2012).

Mais recentemente, Oliver C. Mullins (2010) reformulou o modelo de Yen. Neste modelo, que vem sendo amplamente aceito, os asfaltenos são dispersos no óleo bruto em três formas hierárquicas: moléculas (HPA – hidrocarboneto policíclico aromático), nanoagregados e *clusters* de nanoagregados. Ainda de acordo com esse modelo, as moléculas asfálticas têm uma massa molar média de 750 g/mol e os nanoagregados são formados por 6 moléculas. Os *clusters*, por sua vez, são compostos por até 8 nanoagregados de asfaltenos (ZUO, 2012). Entre outras conclusões, o estudo aponta que as resinas não são surfactantes para os nanoagregados de asfaltenos, salvo aquelas mais pesadas, o que já constitui uma grande diferença em relação aos modelos anteriores. Além disso, Mullins conclui que o número de anéis aromáticos

fundidos em uma molécula asfáltica, ou HPA, é de aproximadamente 7. A Tabela II.7 mostra os avanços feitos na área de asfaltenos nos últimos anos e a Figura II.6, a estrutura hierárquica dos asfaltenos de acordo com Mullins (2010).

Tabela II.7: Evolução dos modelos para asfaltenos e suas propriedades nos últimos anos (MULLINS, 2010).

| <b>Parâmetros</b>                                 | <b>Valores em 1998</b>              | <b>Valores em 2009</b>   | <b>Amplitude da Distribuição em 2009</b>                           |
|---|-------------------------------------|--|--|
| Massa molar Asfáltica                             | < 1000 a $10^9$ Da                  | 750 Da   | 400 a 1000   |
| Número de HPA* por molécula de asfaltenos         | 1 – 20                              | 1 é dominante  | Pequena fração molar com 0, 2, 3 anéis                             |
| Número de anéis por HPA asfáltico                 | 2 – 20                              | 7  | 4 – 10   |
| Número de HPA por nanoagregado de asfaltenos      | Desconhecido                        | 1  | -  |
| Número de agregação dos nanoagregados             | 10 – 100                            | < 10   | 4 - 10   |
| Concentração crítica de nanoagregado asfáltico    | 50 mg/L – 5 g/L                     | 100 mg/L   | 50 mg/L – 150 mg/L   |
| Concentração de formação de <i>cluster</i>        | Desconhecido                        | ~ 3 g/L  | 2 g/L – 5 g/L  |
| Tamanho do <i>cluster</i>                         | Desconhecido                        | 6nm para <i>clusters</i> pequenos                                    | Prováveis clusters maiores dependentes da temperatura e composição |
| Papel das resinas nos nanoagregados de asfaltenos | Varia entre “Nenhum” a “Necessário” | 15% dos nanoagregados no óleo são resinas. Resinas não surfactantes. | -  |
| Relação entre nanoagregado e <i>cluster</i>       | Desconhecido                        | Clusters consistem de nanoagregados                                  | -  |
| Relação entre nanoagregados em tolueno e óleo     | Desconhecido                        | Bastante similar em tamanho e composição                             | -  |

\*HPA: Hidrocarboneto Policíclico Aromático

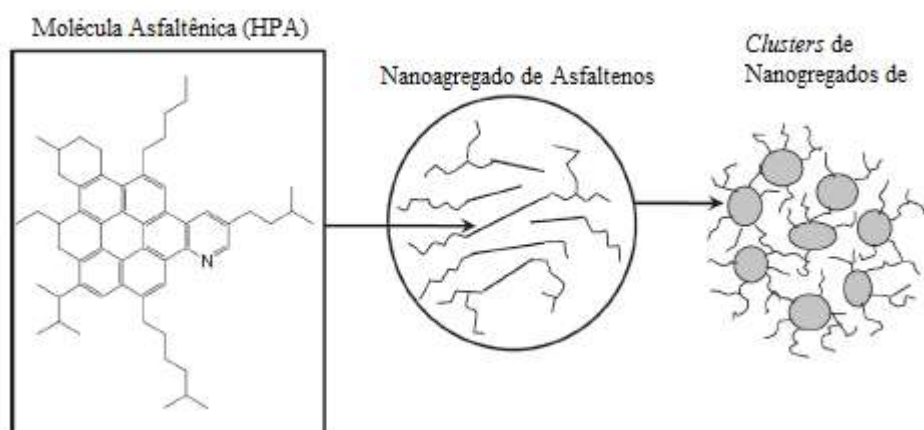


Figura II.6: Organização das estruturas de asfaltenos de acordo com o Modelo Modificado de Yen (Adaptado de MULLINS, 2010).

### II.2.3 Métodos de Extração

Existe uma certa dependência das propriedades químicas específicas dos asfaltenos quanto à origem do petróleo estudado e ao procedimento usado para a extração de asfaltenos, assim como o tipo de solvente usado, o fator de diluição, o tempo de contato e a temperatura também influenciam a quantidade de asfaleno extraída por um determinado procedimento (MULLINS, 2007; SPEIGHT, 2001).

Os mais diversos métodos e normas-padrão de extração de asfaltenos existentes na literatura usam normalmente solventes como o pentano, o heptano ou até mesmo uma mistura de solventes. Por exemplo, Ancheyta *et al* (2002) estudaram o efeito da relação solvente-óleo (S/O) em três diferentes óleos usando pentano e uma corrente de refinaria, de composição 40,9% *n*-C<sub>5</sub>; 30,5% *i*-C<sub>5</sub>; 3,4% C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> e 25,9% C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub>, como solventes. Para ambos os solventes, a quantidade de asfaltenos obtida se manteve constante para razões S/O maiores que 40 mL/g, apesar dos autores terem escolhido trabalhar com uma razão de 60 mL/g para evitar erros. Já em outro trabalho, Ancheyta *et al* (2004) estudaram a precipitação de asfaltenos, baseando-se na metodologia ASTM 3279, que usa heptano como solvente, e foi usada uma razão solvente-óleo de 60:1.

O aumento da relação solvente/carga, à temperatura constante, favorece um incremento na quantidade de asfaltenos precipitados. Porém há um limite no qual a precipitação é

estabilizada. Em proporções de solvente menores que 35% a quantidade de precipitado é praticamente nula (SPEIGHT, 2007).

Diferentemente dos estudos de extração de asfaltenos supracitados, Yong-Jun (2012), por exemplo, usou um resíduo atmosférico como ponto de partida, utilizando-se do método padrão SH/T 0226-92, para precipitar asfaltenos com heptano e tetrahidrofurano (YONG-JUN, 2012). A Tabela II.8 exemplifica e descreve normas existentes para a extração de asfaltenos, enquanto a Tabela II.9 apresenta métodos alternativos para extração de asfaltenos.

Uma das normas-padrão mais utilizadas é a IP-143 (*Institute of Petroleum*, 1989), a partir da qual mistura-se o petróleo com n-heptano para que os asfaltenos precipitem. Em seguida, há uma segunda lavagem também com heptano para garantir a ausência de maltenos. Após a realização de um processo de filtração para que sejam separados os asfaltenos precipitados, é realizada uma extração com tolueno (FIORIO, 2013).

A técnica utilizada neste trabalho, EQ/NP<sub>2</sub>, apresenta uma série de vantagens frente à norma de extração padrão IP-143: menor demanda de energia, por conta da ausência de aquecimento; de material, pois é empregada uma quantidade menor de solventes; de tempo, com menor número de etapas; e ausência de tolueno, um solvente tóxico.

Tabela II.8: Metodologias-padrão para extração de asfaltenos existentes na literatura (CENTENO *et al*, 2004).

| <b>Método</b>      | <b>Agente Precipitante</b>                             | <b>Aquecimento</b>  | <b>mL de floculante/g de amostra</b> | <b>Metodologia</b>  |
|--------------------|--|---|--------------------------------------|---|
| <b>ASTM D893</b>   | n-pentano comercial                                    | 65±5°C. Filtrar os sólidos usando 150mL de pentano à temperatura ambiente | 10                                   | Centrifugar a 600-700 rpm por 20min. Decantar até que sobre somente 3mL de solução no tubo. Centrifugar novamente sob as mesmas condições. Secar a ±105°por 30min.  |
| <b>ASTM D 2006</b> | n-pentano comercial                                    | Não requer tratamento   | 50                                   | Deixar em repouso durante 15h, filtrar e lavar com 10mL de pentano por três vezes.  |
| <b>Syncrude</b>    | n-pentano de grau analítico; benzeno de grau comercial | Aquecer para dissolver se for necessário                                  | 40mL de n-pentano; 1mL de benzeno    | Dissolver em benzeno, adicionar n-pentano e agitar por 5min. Deixar em repouso por 2 h. Filtrar a vácuo. Lavar a matriz onde se fez a o teste. Secar a 105°C.   |
| <b>ASTM D 2007</b> | n-pentano comercial                                    | Requer aquecimento para dissolver   | 10                                   | Adicionar n-pentano e agitar bem. Aquecer por alguns segundos até a dissolução. Deixar em repouso por 30 min. Lavar com 10-20 mL de n-pentano.  |
| <b>IP 143-77</b>   | n-heptano; tolueno                                     | Requer refluxo  | 100                                  | Adicionar n-heptano e refluxar durante 1 h. Resfriar durante 1,5-2,5 h. Filtrar sobre papel Whatman nº 42. Secar o papel de filtro com n-heptano quente durante 1 h. Refluxar com 30-60 mL de tolueno até os sólidos obtidos serem dissolvidos completamente. Evaporar o tolueno em um banho de água. Secar a 100-110°C por 30 min. |
| <b>ASTM D-3279</b> | n-heptano com pureza maior que 99%                     | Requer refluxo  | 100                                  | Adicionar n-heptano e refluxar durante 1 h. esfriar durante 1 h. Filtrar a vácuo. Lavar com 10mL de heptano por três vezes. Secar a 107°C durante 15 min.   |

Tabela II.9: Métodos alternativos para extração de asfaltenos (SILVA, 2013).

| <b>Amostra</b>                    | <b>Solvente</b>              | <b>Razão<br/>Amostra:Solvente<br/>(g:mL)</b> | <b>Referência</b>            |
|-----------------------------------|------------------------------|--|------------------------------|
| Resíduo de vácuo                  | n-heptano                    | 1:40   | Zajac <i>et al</i> (1994)    |
| Resíduo de vácuo                  | n-heptano                    | 1:30   | Rahimi e Gentzis (2003)      |
| Resíduo de vácuo                  | n-heptano                    | 1:20   | Sato (2005)                  |
| Resíduo de vácuo                  | n-heptano                    | 1:8  | Siskin <i>et al</i> (2006)   |
| Resíduo atmosférico               | n-heptano                    | 1:40   | Yasar <i>et al</i> (2007)    |
| Resíduo de vácuo                  | n-heptano                    | 1:50   | Gauthier <i>et al</i> (2008) |
| Resíduo de vácuo                  | n-heptano                    | 1:40   | Schabron e Rovani (2008)     |
| Resíduo de vácuo                  | n-heptano/tolueno            | 1:30   | Quintero <i>et al</i> (2007) |
| Óleo e resíduos atmosférico/vácuo | n-heptano                    | 1:20   | Rogel <i>et al</i> (2010)    |
| Resíduo atmosférico               | n-heptano e tetrahidrofurano | Método SH/T 0226-92                          | Yong-Jun <i>et al</i> (2012) |

## II.2.4 Métodos de Caracterização

### II.2.4.1 Ressonância Magnética Nuclear

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) está baseada na medida de absorção de radiação eletromagnética na região de radiofrequência aproximadamente entre 4 a 900 MHz. Os núcleos dos átomos estão envolvidos no processo de absorção e, para que o núcleo adquira o estado de energia requerido para ocorrer a absorção, é necessário submeter a amostra em um campo magnético intenso (SKOOG *et al*, 2009).

Dentre as vantagens da RMN  $^{13}\text{C}$  frente à RMN  $^1\text{H}$ , pode ser citado o fato que a RMN  $^{13}\text{C}$  fornece dados sobre o esqueleto das moléculas, em vez de dados sobre a periferia como na RMN  $^1\text{H}$ . Além disso, há menos superposições de picos nos espectros de  $^{13}\text{C}$  do que naqueles de  $^1\text{H}$  pela diferença no intervalo de deslocamentos químicos (SKOOG *et al*, 2009).

Técnicas espectroscópicas são poderosas ferramentas para a investigação de compostos complexos. Em particular, a espectroscopia de RMN é aplicada na exploração da natureza química das moléculas de asfalto e seus fragmentos de diversas formas, como por exemplo, Brown e Ladner, que usaram a ressonância magnética nuclear para estudar os conteúdos aromático e alifático associados de asfaltos e produtos de óleos pesados. Foi realizado um estudo similar, mas com a intenção de identificar as várias estruturas químicas representativas dos asfaltos, demonstrando que é possível deduzir parâmetros médios estruturais (FERGOUG *et al*, 2014).

#### **II.2.4.2 Difração de Raios-X**

A espectroscopia de raios-X baseia-se em medidas de emissão, absorção, espalhamento, fluorescência e difração da radiação eletromagnética. Quando a radiação X passa por uma amostra, o vetor elétrico da radiação interage com os elétrons para produzir espalhamento. O processo de difração resulta do espalhamento dos raios-X pelo ambiente ordenado em um cristal, e das interferências construtivas e destrutivas entre os raios espalhados, dado que as distâncias entre os centros de espalhamento são da mesma ordem de grandeza de comprimento de onda da radiação (SKOOG *et al*, 2009).

Quando um feixe de raios-X incide na superfície de um cristal a um ângulo  $\theta$ , parte dele é espalhado pela camada de átomos na superfície, enquanto a parte não-espalhada penetra na segunda camada de átomos. Assim, novamente uma fração é espalhada e o restante passa para a terceira camada e assim sucessivamente. O efeito cumulativo desses centros de espalhamento regularmente espaçados no cristal é a difração do feixe, da mesma forma como a radiação visível é difratada por uma rede de reflexão (SKOOG *et al*, 2009).

No que se refere às moléculas asfálticas, a análise por Difração de Raios-X fornece parâmetros estruturais importantes como a distância média intercadeia do agregado de asfaltos, distância interlaminar e fator de aromaticidade, etc (QUINTERO, 2009).



### **II.2.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Recentemente, alguns pesquisadores têm observado visualmente a microestrutura de asfaltenos fazendo uso de MEV (YONG-JUN, 2012).

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura permite observar a morfologia da superfície dos materiais por meio de imagens. As amostras não-metálicas precisam ser metalizadas para que se tornem condutoras e respondam ao bombardeamento de elétrons, passando a estarem eletricamente carregadas (CELIS, 2011).

Os princípios teóricos de funcionamento do MEV respaldam-se na interação entre elétrons e matéria. Ao bombardear-se a matéria com um feixe de elétrons (feixe primário), há o fenômeno de retroespalhamento, representado pelos elétrons primários, espalhados elasticamente, que são os responsáveis pela formação de contraste nas imagens de campo. Há também os elétrons secundários, mais abundantes, formados a partir de elétrons primários que perderam energia durante a sua trajetória. Estes dois tipos de elétrons são detectados como sinais para obtenção da imagem tridimensional e para o estudo da amostra (JUNIOR, 2004).

Atualmente, a maioria dos equipamentos de MEV têm acoplados detectores de raios-X, sendo a maioria destes últimos, detectores de EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva. Com este equipamento, obtém-se informações sobre a composição da amostra em determinados pontos de interesse. Assim, é possível observar variações na composição química dentro da faixa analisada (LIMA, 2013).

A partir desta técnica, então, é possível analisar a morfologia dos asfaltenos obtidos e observar características como porosidade - que pode estar relacionada com o arraste de resinas pela técnica de extração - e tamanho de partícula.

### **II.2.4.4 Análise Térmica - TG e DTG**

A análise térmica encontra-se inserida em uma grande variedade de áreas da ciência e tecnologia. Pela análise térmica, podem ser estudadas propriedades e características de determinados materiais como cinética de uma reação, composição de materiais, grau de cristalinidade etc. Como uma só técnica de análise térmica, em muitos casos, pode não ser

suficientemente útil para um estudo, assim é normal que sejam combinados, por exemplo, os resultados de DTA, análise térmica diferencial, e DSC, calorimetria exploratória diferencial, ou ainda combinados com FTIR para solucionar problemas de caracterização de materiais (JUNIOR, 2004).

A termogravimetria (TG) baseia-se na análise da variação de massa de uma amostra sob uma atmosfera controlada, em função do aumento controlado da temperatura. Assim, a análise termogravimétrica compreende reações de decomposição, oxidação e a processos físicos como vaporização, sublimação e dessorção, causando uma variação na massa do analito (SKOOG *et al*, 2009).

A técnica de DTG (termogravimetria derivativa) mede a velocidade de variação da massa em função da temperatura e é útil nos casos em que o tipo da amostra ou as condições experimentais levam a sobreposições no registro de TG.

#### **II.2.4.4 Análise Elementar**

A análise elementar é um método analítico que fornece o teor de cada elemento - carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, etc - presente em uma molécula. Tal medição se dá no equipamento da seguinte forma: a amostra é oxidada a 900°C em um ambiente de oxigênio puro que produz dióxido de carbono, monóxido de carbono, água, nitrogênio elementar e óxidos de nitrogênio. Em seguida, através de um forno a 750°C, um jato de gás inerte, por exemplo hélio, arrasta os gases, reduzindo-os com cobre aquecido, até uma câmara de mistura, na qual eles são levados a temperatura constante. Essa mistura resultante é posteriormente analisada ao passar por três detectores de condutividade térmica de precisão, com duas células-sensores cada (SKOOG *et al*, 2009).

A Análise Elementar permite que seja feito o cálculo da relação carbono/hidrogênio (C/H) da amostra, o que informa o grau de instauração ou saturação da amostra (QUINTERO, 2009 *apud* SPEIGHT, 2007).

# CAPÍTULO III – METODOLOGIA EXPERIMENTAL

## III.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Encontram-se listados a seguir os materiais e equipamentos empregados nos dois métodos de extração de asfaltenos utilizados neste trabalho:

- Ciclo-hexano: proveniente da VETEC Química Fina Ltda, grau de pureza: 99,5%.
- n-heptano: proveniente da VETEC Química Fina Ltda, grau de pureza: 99,5%.
- Resíduo de vácuo proveniente de um óleo pesado brasileiro fornecido pelo CENPES.
- Tolueno: proveniente da VETEC Química Fina Ltda, grau de pureza: 99,5%.
- Filtro à vácuo Vacuum brand, com bomba acoplada tipo Diaphragm Vacuum Pump, cuja vazão é de 1,7120 m<sup>3</sup>/h e pressão 9,0 mbar.
- Rotaevaporador Fisatom Brasil, modelo 802.
- Papel de filtro Whatman nº 42
- Balança analítica digital
- Placas de aquecimento
- Agitador magnético

## III.2 METODOLOGIAS

Para ambas as metodologias de extração de asfaltenos utilizadas neste trabalho, os balões foram pesados previamente a peso constante de acordo com o seguinte procedimento (segundo a norma ASTM 6560-00):

1. Mantidos em estufa a 80°C por 30 minutos;
2. Resfriados em dessecador por 30 minutos;
3. Pesagem dos balões.

Este passo-a-passo foi repetido até que se conseguisse uma diferença entre quaisquer duas pesagens de no máximo 0,1mg. Para que não houvesse alteração no peso dos balões, foram utilizados papéis limpos para manejá-los.

Outro procedimento necessário antes do início da extração é a fluidização do resíduo de vácuo, a qual é feita em estufa a temperatura em torno de 80°C para facilitar o manuseio e o preparo das amostras. A Figura III.1 esquematiza a metodologia experimental empregada.

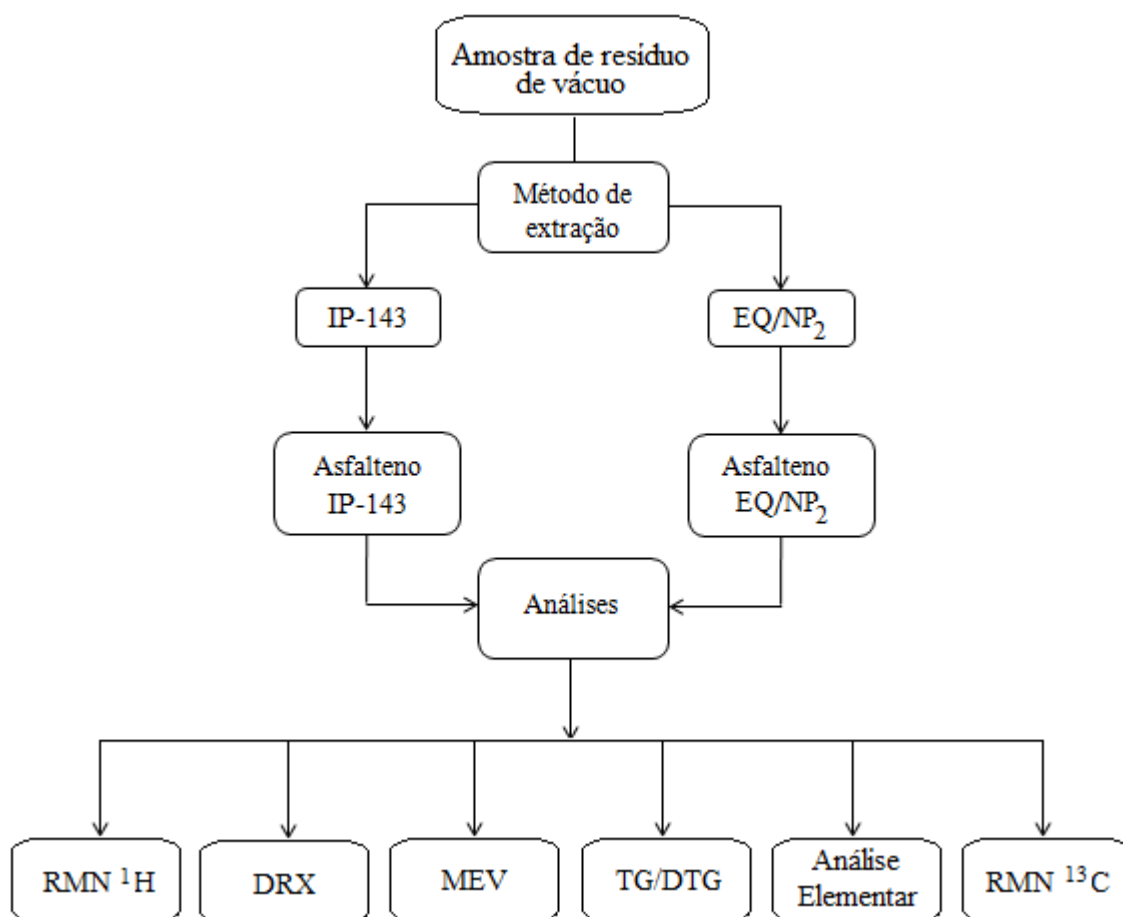


Figura III.1: Esquema da metodologia experimental empregada.

### III.2.1 Metodologias de Extração de Asfaltenos

Serão apresentadas a seguir as duas metodologias utilizadas neste trabalho, as quais foram objeto de estudo de comparação.

#### III.2.1.1 IP-143

A técnica IP-143 (*Institute of Petroleum of London –143*) é também conhecida como ASTM 6560-00 e é amplamente utilizada na literatura técnica.

Primeiramente, foram pesados, em média, 6g da amostra de resíduo de vácuo fluidizado diretamente nos balões a peso constante. Em seguida, foi adicionado no balão um volume de n-heptano igual a 30 vezes o peso da amostra e o sistema foi posto em refluxo por aproximadamente 1 hora e 30 minutos - primeira lavagem com n-heptano. Após esta etapa, os balões foram colocados em repouso, deixando-os no escuro por 1 hora e 30 minutos.

Posteriormente, é realizada a etapa de filtração a vácuo com papel de filtro, retendo e transferindo o material depositado no balão para o papel de filtro. O balão vazio é levado a uma estufa e utilizado posteriormente.

O papel de filtro foi então inserido em um extrator, que por sua vez, foi acoplado a um outro balão contendo o mesmo volume de n-heptano da primeira lavagem. Deste modo, deu-se início a um novo refluxo (segunda lavagem com n-heptano), cujo objetivo foi extrair os maltenos residuais do papel de filtro para o balão. Isso ocorreu de forma satisfatória quando as gotas caídas diretamente do papel apresentaram uma cor suficientemente clara, indicando então, que apenas asfaltenos encontravam-se no papel de filtro.

Finalizada a 2ª lavagem com n-heptano, trocou-se o balão contendo a mistura de maltenos com n-heptano pelo balão original, que fora posto na estufa, contendo 60 mL de tolueno. Procedeu-se, portanto, a extração dos asfaltenos do papel de filtro para o balão com tolueno, que foi dada como completa quando as gotas caídas diretamente do papel de filtro apresentaram uma cor suficientemente clara.

O conteúdo do balão foi em seguida rotaevaporado. O balão contendo os asfaltenos foi depois levado à estufa a 80°C por 30 minutos para que o tolueno residual evaporasse. Foi feita então a pesagem até peso constante do balão para o cálculo do teor de asfaltenos na amostra do resíduo de vácuo.

Para se recuperar os asfaltenos aderidos à parede do balão, foi adicionado tolueno para ressolubiliza-los e transferiu-se o líquido para uma placa de Petri, que foi levada à estufa a 115°C (temperatura superior à temperatura de ebulição do tolueno) por aproximadamente 30 minutos. Os asfaltenos foram raspados da placa de Petri, transferindo-os para um recipiente de vidro.

As etapas desta metodologia pode ser vista na Figura III.2.

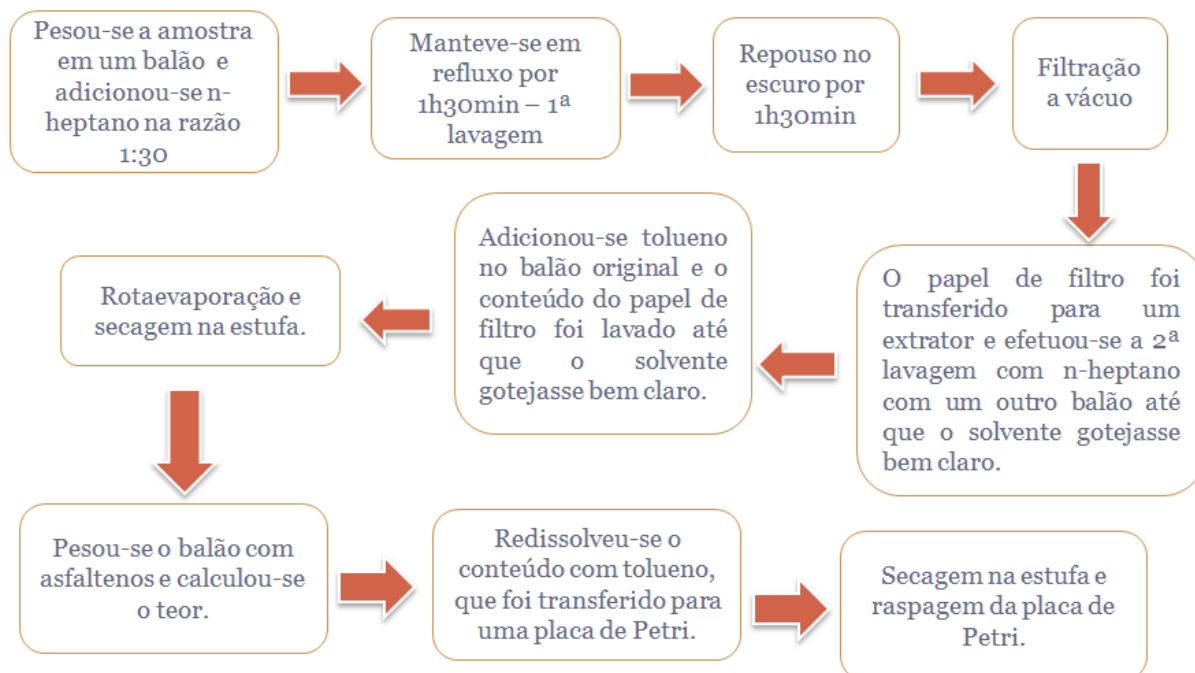


Figura III.2: Esquema da metodologia experimental empregada IP-143.

### III.2.1.2 EQ/NP<sub>2</sub>

Esta metodologia baseia-se na extração de asfaltenos por uma mistura de solventes naftênico (ciclohexano) e parafínico (n-heptano). A mistura é composta pela seguinte proporção: 85% parafínico; 15% naftênico. Depois de pesada a amostra de resíduo de vácuo em balança analítica digital, em média 5g, foi adicionado no balão um volume da mistura igual a 8 vezes o peso da amostra.

Em seguida, a mistura foi posta em agitação magnética por duas horas, período durante o qual o balão esteve coberto com papel-filme para evitar a volatilização dos solventes. Esta etapa se encontra ilustrada na Figura III.3.



Figura III.3: Etapa de agitação magnética do procedimento de extração.

O passo seguinte consistiu em filtrar a vácuo o conteúdo do balão, pesando o papel de filtro a ser usado nesta etapa previamente. O balão e o papel de filtro contendo a fração insolúvel foram levados à estufa a 80°C por 30 minutos, assim como no caso do método IP-143.

O balão e o papel de filtro foram pesados e, de posse do peso deles vazios e limpos, foi possível calcular, por diferença, o peso residual do balão e o peso dos asfaltenos no papel de filtro. Com a soma destes pesos, obtém-se o teor de asfaltenos na amostra de resíduo de vácuo.

Os asfaltenos extraídos, da mesma forma como no método IP-143, foram raspados do papel de filtro para um recipiente de vidro.

As etapas desta metodologia pode ser vista na Figura III.4.

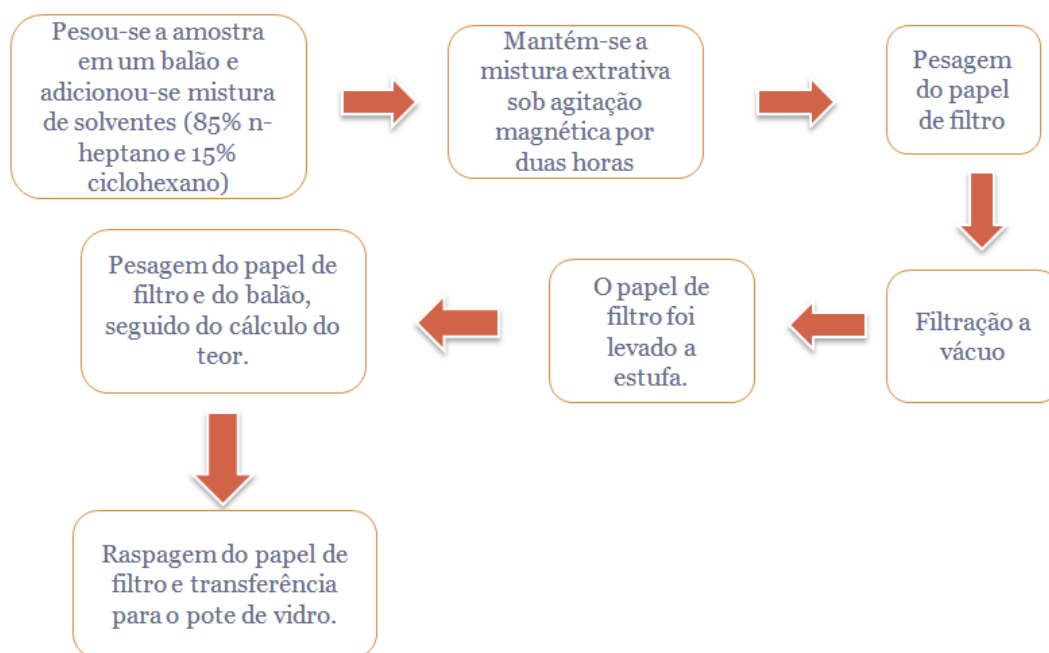


Figura III.4: Esquema da metodologia experimental empregada EQ/NP<sub>2</sub>.

### III.2.2 Caracterização dos Asfaltenos

Os asfaltenos extraídos da amostra de resíduo de vácuo de petróleo pesado nacional pelos dois métodos de extração foram caracterizados por diferentes técnicas, que se encontram listadas a seguir, juntamente com as especificações de cada equipamento e os procedimentos e condições de análise:

#### III.2.2.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN <sup>1</sup>H e RMN <sup>13</sup>C)<sup>(a)</sup>

O Espectrômetro de RMN <sup>1</sup>H utilizado foi o da Varian modelo INOVA de 500 MHz (11,7 T). As duas amostras, oriundas das duas diferentes técnicas de extração, foram dissolvidas na mistura e postas em tubos de ressonância de 5mm, operando com CDCl<sub>3</sub> + CCl<sub>4</sub>, a temperatura de 27°C, com uma frequência de observação de Hidrogênio de 299,95 MHz. O número de varreduras foi 128 e a sequência de pulso, s2. Os dados obtidos foram tratados no software “MestRe-C” utilizando a transformada de Fourier.



### **III.2.2.2 Difração de Raios-X (DRX)<sup>(b)</sup>**

A caracterização por Difração de Raios-X foi realizada em um difratômetro de marca Rigaku modelo Miniflex II com radiação de  $\text{CuK}\alpha$  a 30 kV e 15mA. Primeiramente, o intervalo analisado, para cada amostra, foi de  $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$  com passo de  $0,05^\circ$ , utilizando um tempo de contagem de 1 segundo por passo. Foram identificadas então as bandas de interesse e o intervalo analisado, reduzido para  $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$  com passo de  $0,03^\circ$ . As outras configurações para esta nova análise, porém, mantiveram-se iguais às anteriores. Os difratogramas obtidos a partir deste segundo ensaio foram manipulados no software “OriginPro 8”.

<sup>(a)</sup>Análise realizada no IQ/UFF; <sup>(b)</sup> TecH<sub>2</sub> – EQ/UFRJ

### **III.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)<sup>(c)</sup>**

O equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura usado foi da marca Jeol modelo JSM-6460LV. Para este ensaio, as amostras foram previamente metalizadas com ouro em um metalizador Emitech modelo K550 e analisadas a 20kV.

### **III.2.2.4 Termogravimetria/Termogravimetria Derivativa (TG/DTG)<sup>(d)</sup>**

As análises foram realizadas em um analisador termogravimétrico (TGA) da marca TA, modelo Q500, sob as seguintes condições: faixa de temperatura de 30 a 700 °C; razão de aquecimento de 10 °C/min; e sob atmosfera de N<sub>2</sub>.

### **III.2.2.5 Análise Elementar<sup>(e)</sup>**

O equipamento utilizado foi um analisador modelo Flash EA –1112 Series, da marca ThermoElectron Corporation. Nesta análise, a amostra é introduzida em um reator mantido a 900°C contendo óxido de cromo (agente oxidante) que na presença de oxigênio (gás de queima – 300mL/min, ultrapuro 6.0) oxida a amostra. O tempo de corrida é de 420 segundos e a calibração realizada com acetanilida e antropina.

<sup>(c)</sup>Laboratório Multi-usuário de Microscopia Eletrônica e Microanálise – COPPE/UFRJ;

<sup>(d)</sup>Laboratório de Tecnologia – IMA/UFRJ; <sup>(e)</sup>Laboratório de Caracterização Química - EQ/UFRJ.

## CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e comparados os resultados obtidos na parte experimental deste trabalho: primeiramente, o teor de asfaltenos obtido por cada um dos dois métodos de extração utilizados e, posteriormente, os resultados das caracterizações dos asfaltenos pelas técnicas já apresentadas.

### IV.1 TEOR DE ASFALTENO

Os resultados obtidos das extrações, no que diz respeito ao teor de asfaltenos da amostra de resíduo de vácuo estudada, são mostrados na Tabela IV.1. Estes valores foram obtidos fazendo-se a média de todos os ensaios extrativos.

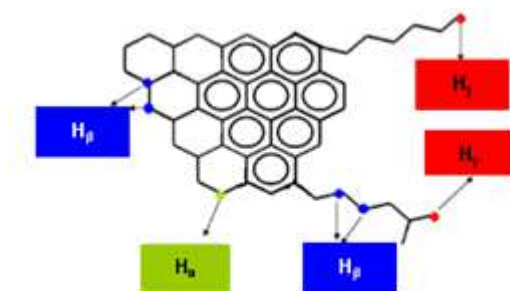
Tabela IV.1: Teor de asfaltenos final obtido das técnicas de extração.

| <b>Técnica de Extração</b> | <b>Teor de Asfaltenos (%)</b> |
|----------------------------|-------------------------------|
| IP-143                     | 9,56 ( $\pm$ 0,69)            |
| EQ/NP <sub>2</sub>         | 9,39 ( $\pm$ 1,59)            |

É possível afirmar que foram praticamente iguais os teores de asfaltenos obtidos pelas diferentes técnicas, indicando que o método alternativo é satisfatório na determinação desta propriedade quando comparado ao método padrão.

### IV.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO

A Figura IV.1 ilustra os diferentes tipos de hidrogênios existentes nas moléculas de asfaltenos, cuja proporção foi investigada através da análise do espectro de RMN <sup>1</sup>H. Os hidrogênios alfa (H  $\alpha$ ) são aqueles ligados a carbonos de anéis saturados condensados diretamente a carbonos aromáticos; os hidrogênios beta (H  $\beta$ ), aqueles ligados a carbonos saturados, mas que não estão ligados diretamente a carbonos aromáticos; e os hidrogênios gama (H  $\gamma$ ), aqueles ligados a metilas terminais ou em ramificações de sua estrutura (FIORIO, 2013). Entende-se por Hidrogênios Saturados Totais a soma dos Hidrogênios  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , enquanto que por Hidrogênios Aromáticos Totais, a soma dos monoaromáticos e diaromáticos.



FiguraIV.1: Estrutura asfáltica genérica e seus diferentes tipos de hidrogênios (CARAUTA, 2005).

De acordo com HASAN *et al* (1983), as faixas dos espectros para o próton de hidrogênio, no que diz respeito à análise de RMN de asfaltenos, se dividem em:

- Faixa 0,5 - 1 ppm: prótons de metilas parafínicas ou metilas  $\gamma$ ;
- Faixa 1 - 2 ppm: prótons ligados a naftênicos, metilênicos parafínicos, e metilas ou hidrogênios  $\beta$  metilínicos;
- Faixa 2 - 4 ppm: prótons ligados a carbonos saturados na posição  $\alpha$  em relação ao anel aromático;
- Faixa 0 - 4 ppm: hidrogênios saturados;
- Faixa 6 - 9 ppm: hidrogênios aromáticos.

Após a realização da caracterização por RMN  $^1\text{H}$ , foram obtidos os espectros com a aplicação de Transformada de Fourier utilizando o software “MestRe-C”. O espectro foi, em seguida, integrado com base nas faixas de deslocamento químico, seguido de normalização do valor destas integrais, de forma que a totalidade de hidrogênios correspondesse à soma de saturados e aromáticos (faixas 0 - 4 ppm e 6 - 9 ppm). Assim, calculou-se a proporção de cada tipo de hidrogênio na amostra. As Figuras IV.2 e IV.3 representam, respectivamente, os espectros de IP-143 e de EQ/NP<sub>2</sub> e a Tabela IV.2, os teores finais já normalizados.

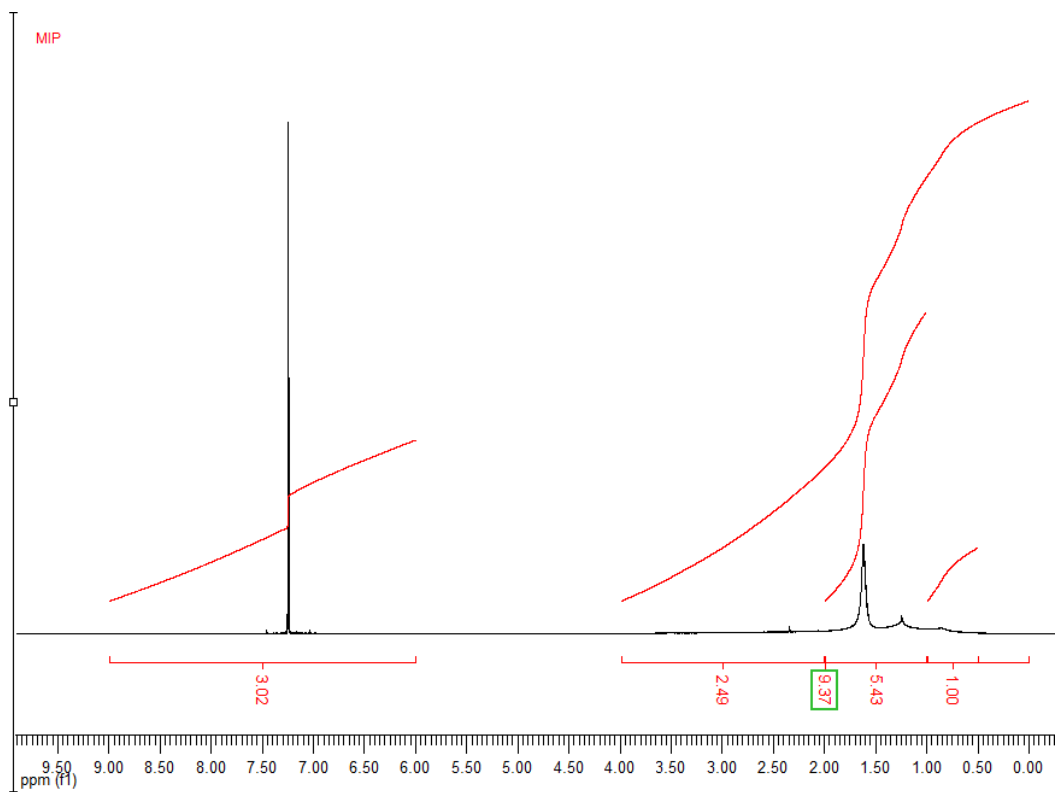


Figura IV.2: Espectro integrado de RMN  $^1\text{H}$  para a amostra extraída por IP-143.

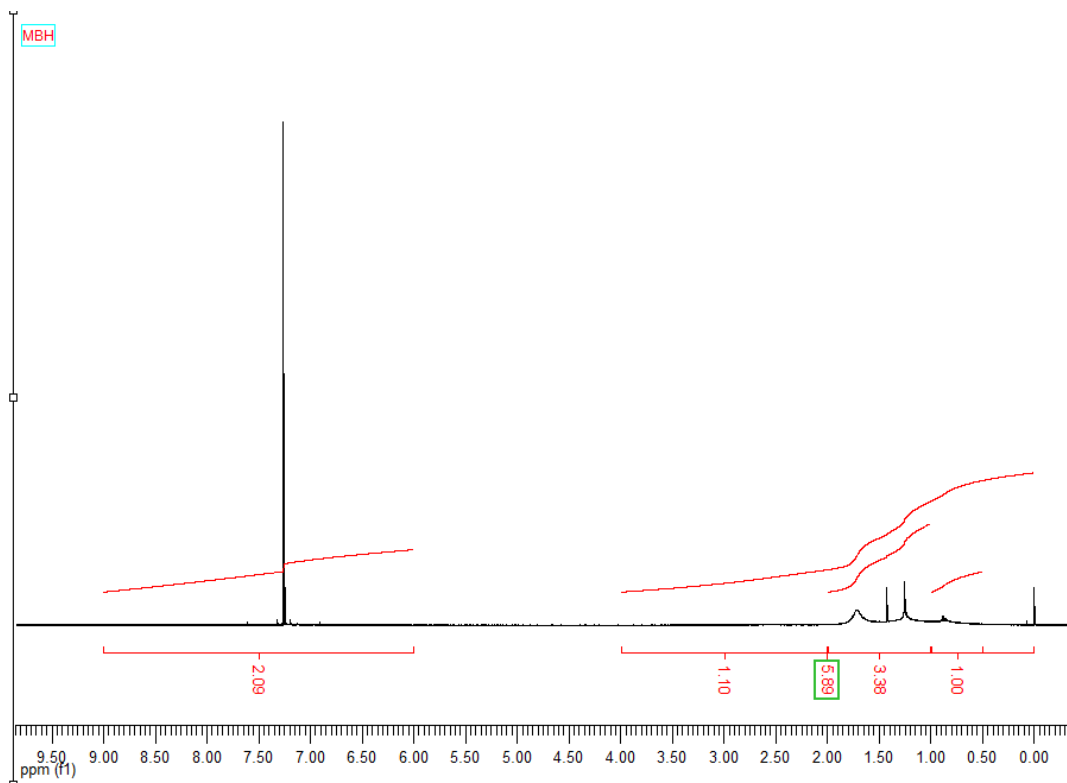


Figura IV.3: Espectro integrado de RMN  $^1\text{H}$  para a amostra extraída por EQ/NP<sub>2</sub>.

Tabela IV.2: Análise de RMN <sup>1</sup>H de amostras de asfaltenos.

| Tipo de Hidrogênio | Deslocamento Químico (ppm) | Porcentagem (%) |                    |
|--------------------|----------------------------|-----------------|--------------------|
|                    |                            | IP-143          | EQ/NP <sub>2</sub> |
| γ                  | 0,5 - 1                    | 8.1%            | 12.5%              |
| β                  | 1 - 2                      | 43.8%           | 42.3%              |
| α                  | 2 - 4                      | 20.1%           | 13.7%              |
| Saturados          | 0 - 4                      | 75.7%           | 73.8%              |
| Aromáticos         | 6 - 9                      | 24.3%           | 26.2%              |

Pela análise da tabela acima, observa-se que não há diferença significativa entre os teores dos hidrogênios β, mas uma diferença significativa para os hidrogênios α e γ. A técnica EQ/NP<sub>2</sub> resultou em um teor maior de hidrogênios γ ao passo que a técnica IP-143 apresentou maior proporção de hidrogênios α. Isso pode indicar uma maior substituição dos anéis aromáticos policondensados de asfaltenos extraídos por EQ/NP<sub>2</sub>, um maior grau de ramificação dessas cadeias ou presença de resinas e maltenos. No geral, os asfaltenos obtidos pela metodologia padrão IP-143 apresentaram um teor de hidrogênios saturados (75,7%) ligeiramente maior que os asfaltenos obtidos empregando a metodologia EQ/NP<sub>2</sub>.

Em outro trabalho, no qual foi utilizada a mesma amostra de resíduo de vácuo, SILVA (2013) constatou, assim como neste trabalho, uma porcentagem maior de hidrogênios aromáticos para o método EQ/NP<sub>2</sub> (30,7%) em comparação com o IP-143 (27,8%). Além disso, ainda de acordo com SILVA (2014), o teor de hidrogênios saturados para o IP-143 (72,2%) foi ligeiramente maior que o EQ/NP<sub>2</sub> (69,3%), consoante com o presente trabalho, apesar da faixa de deslocamento químico para este tipo de hidrogênio ser ligeiramente diferente: 0,2 - 4,5 ppm.

### IV.3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO

As Figuras IV.4, IV.5, IV.6 e IV.7 representam os espectros integrados de RMN <sup>13</sup>C. Os dois primeiros espectros referem-se aos asfaltenos da técnica EQ/NP<sub>2</sub> e os dois seguintes, aos da IP-143.

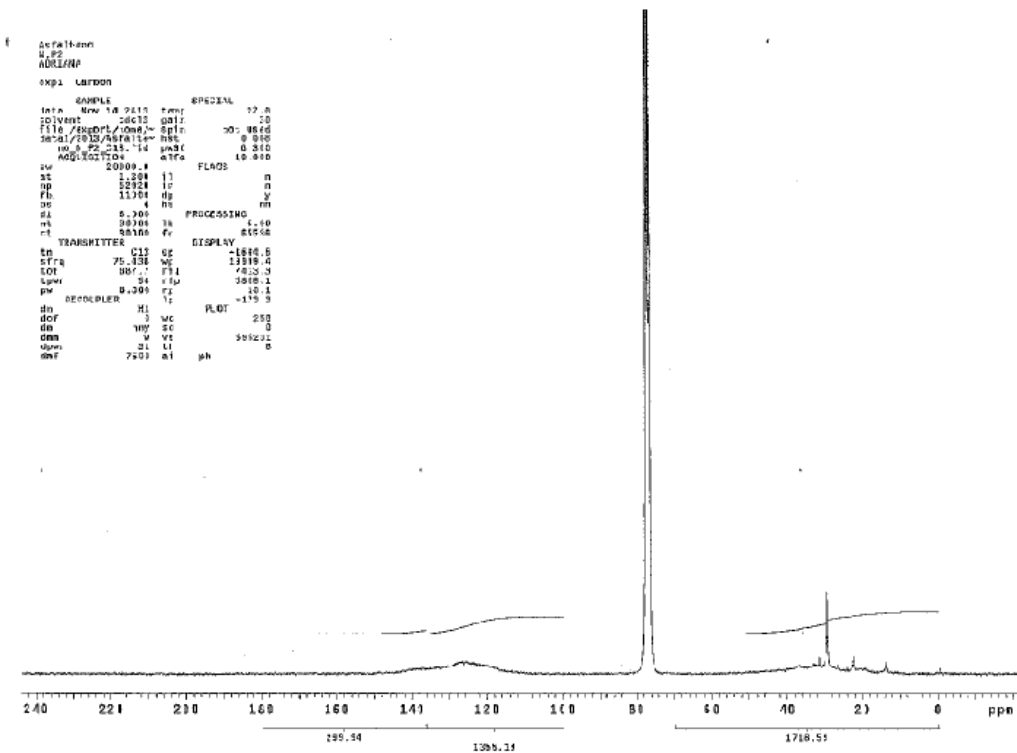


Figura IV.4: Espectro integrado de RMN <sup>13</sup>C de asfaltenos EQ/NP<sub>2</sub>, referente aos carbonos saturados e aromáticos.

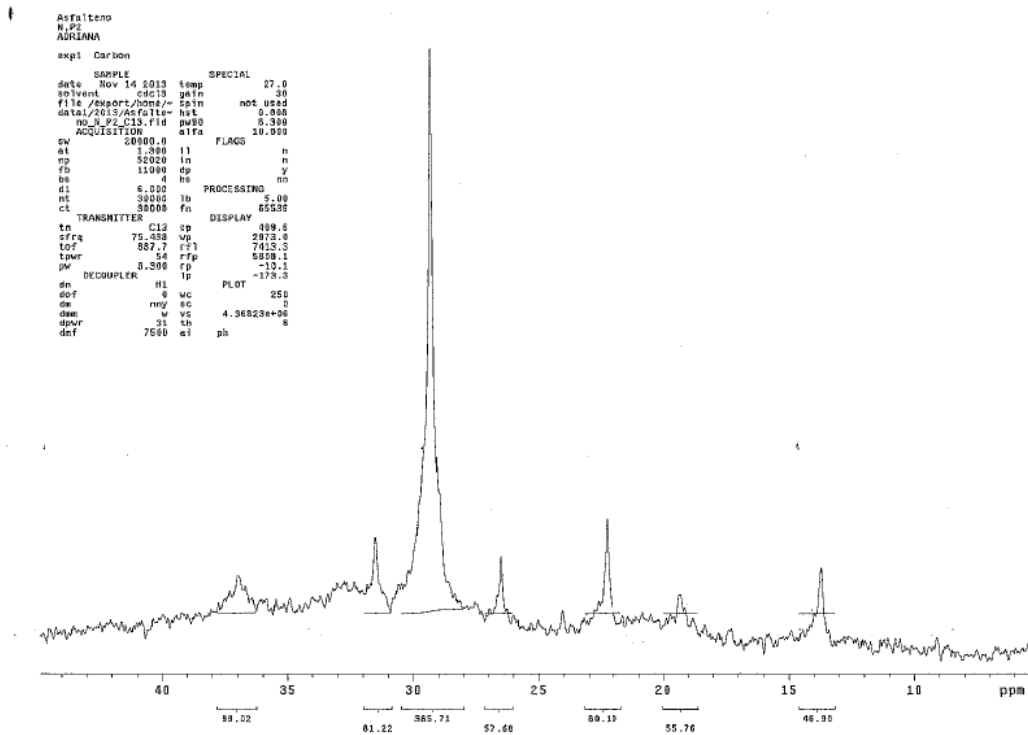


Figura IV.5: Espectro de RMN <sup>13</sup>C de asfaltenos da técnica EQ/NP<sub>2</sub>, referente aos carbonos saturados.

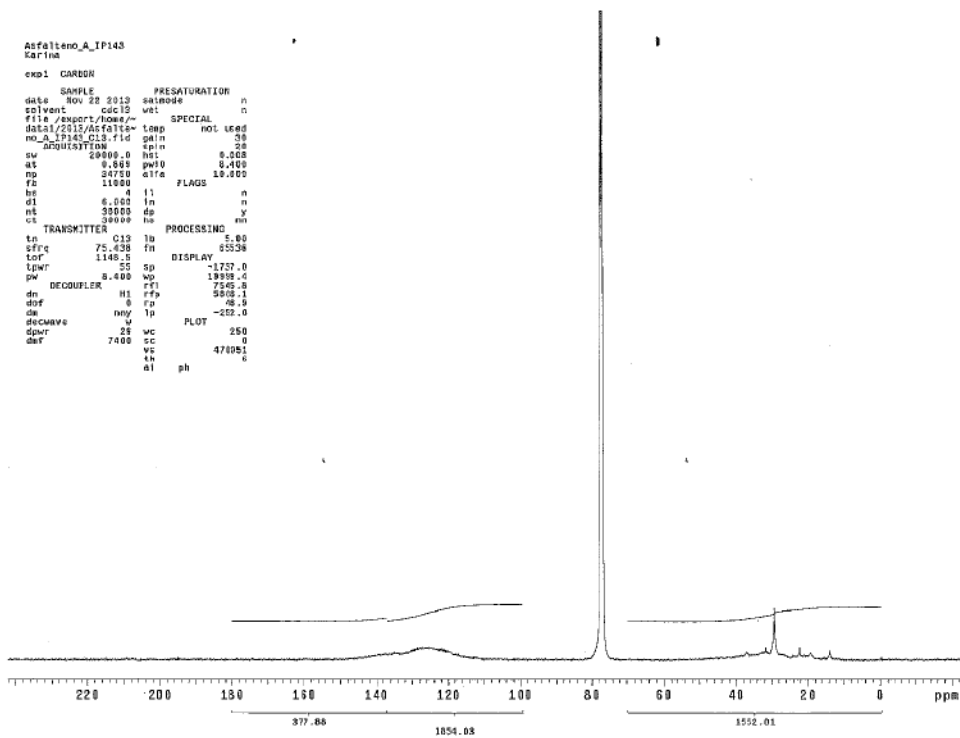


Figura IV.6: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de asfaltenos da técnica IP-143, referente aos carbonos aromáticos e saturados.

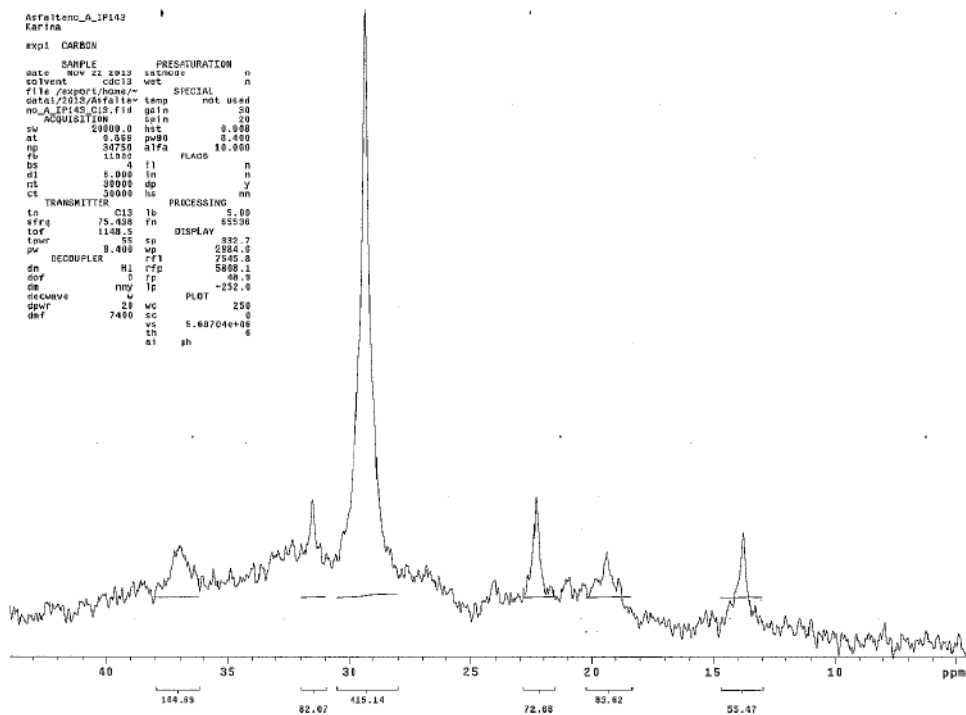


Figura IV.7: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de asfaltenos da técnica IP-143, referente aos carbonos saturados.

A Tabela IV.3 explicita os tipos de carbono identificados no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  e os seus respectivos valores de deslocamento químico.

Tabela IV.3: Dados de RMN- $^{13}\text{C}$  de asfaltenos.

| Técnica de Extração | Carbonos Totais (%)     |                        | Carbonos Saturados (%) |                      |                         |                      |                      |                      |                      |
|---------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|                     | C <sub>Aromáticos</sub> | C <sub>Saturados</sub> | C <sub>37ppm</sub>     | C <sub>32,5ppm</sub> | C <sub>31/29,7ppm</sub> | C <sub>26,5ppm</sub> | C <sub>22,7ppm</sub> | C <sub>19,7ppm</sub> | C <sub>14,1ppm</sub> |
| IP-143              | 49,1                    | 50,9                   | 2,9                    | 2,4                  | 11,4                    | 1,7                  | 2,4                  | 1,6                  | 1,4                  |
| EQ/NP <sub>2</sub>  | 59,0                    | 41                     | 2,8                    | 2,2                  | 11,0                    | -                    | 1,9                  | 2,2                  | 1,5                  |

A técnica EQ/NP<sub>2</sub> apresentou maior proporção de carbonos aromáticos, mas que não se traduz necessariamente em uma maior extração de asfaltenos. Esta maior proporção pode ter sido encontrada devido à presença de resinas e maltenos na amostra, tal fato que também pode ser observado no aumento da porcentagem de C<sub>19,7</sub> e C<sub>14,1</sub>. As proporções relativas aos tipos de carbonos alifáticos foram parecidas entre as duas amostras, com exceção do C<sub>22,7ppm</sub> e C<sub>19,7ppm</sub>.

#### IV.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os difratogramas de Difração de Raios-X para asfaltenos apresentam, a princípio, três bandas, podendo apresentar uma quarta banda que nem sempre é possível ser vista, a Banda 11, como pode ser visto na Figura IV.8 (QUINTERO, 2009).



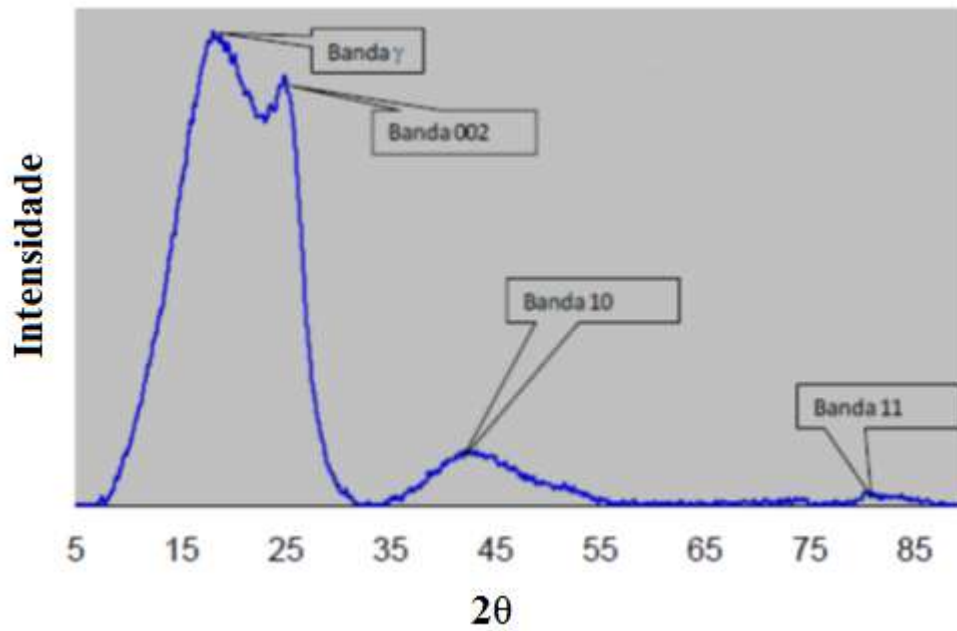


Figura IV.8: Difratograma típico de asfaltenos (NAVARRO *et al.*, 2004; QUINTERO, 2009).

Com os dados fornecidos pela análise de DRX, foram construídos os difratogramas para as duas metodologias de extração. Tais difratogramas foram suavizados e sobrepostos no software “OriginPro 8”, como mostra a Figura IV.9.

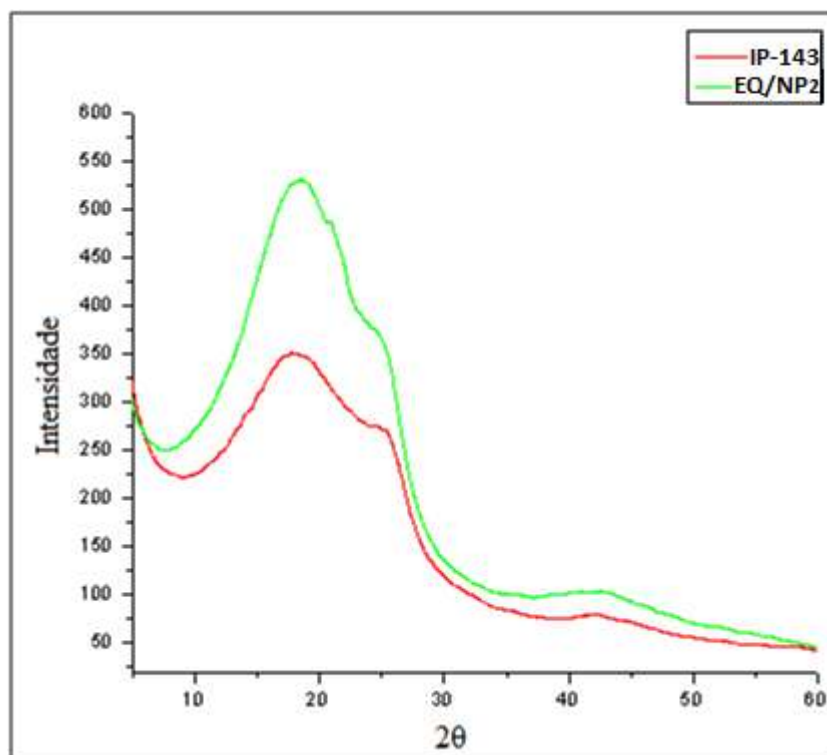


Figura IV.9: Difratogramas de asfaltenos extraídos por diferentes técnicas.

Pela análise dos difratogramas sobrepostos, verificou-se que eles se assemelham, de maneira que não houve variação dos picos em relação ao ângulo  $2\theta$ . Por outro lado, a intensidade do difratograma da amostra de asfalto proveniente da metodologia EQ/NP<sub>2</sub> se mostrou claramente maior que a da técnica extrativa padrão, IP-143. Isso pode estar relacionado a uma maior quantidade de resinas e maltenos que foram extraídos juntamente com os asfaltos, indicando uma menor seletividade da técnica EQ/NP<sub>2</sub>. Como amostras cristalinas resultam em difratogramas com picos bem definidos, a análise de DRX evidencia o caráter amorfo desses asfaltos.

#### **IV.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

Foram tomadas 4 imagens de cada amostra, ampliadas em 50x, 100x, 200x e 2000x. A Figura IV.10 apresenta as análises ampliadas em 100x e 2000x para ambas as amostras.

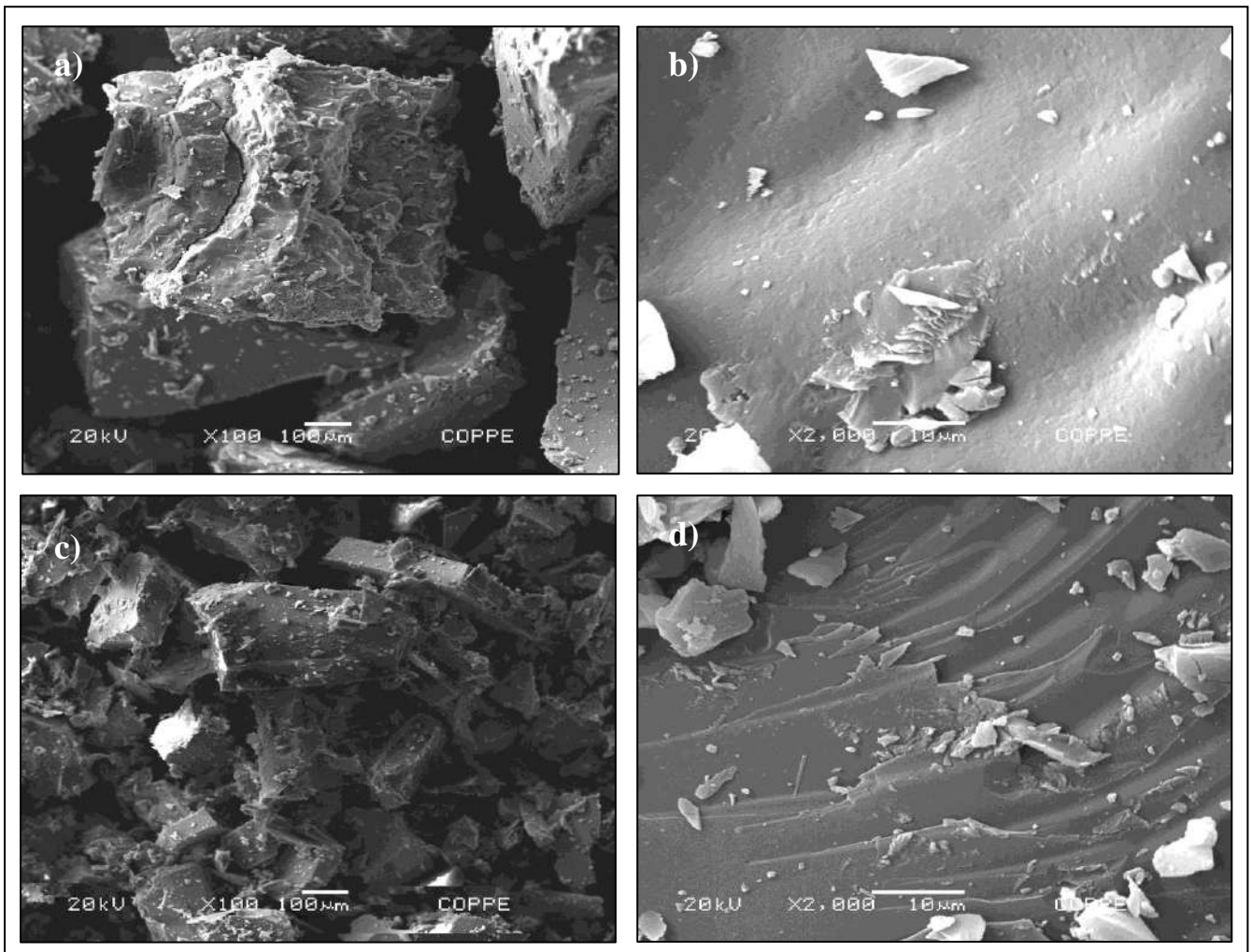


Figura IV.10: Micrografias de MEV: a) asfaltenos EQ/NP<sub>2</sub> ampliado 100x; b) asfaltenos EQ/NP<sub>2</sub> ampliado 2000x; c) asfaltenos IP-143 ampliado 100x; d) asfaltenos IP-143 ampliado 2000x.

Dentre as diferenças nas imagens relativas aos procedimentos de extração, pode-se citar a cor ou tonalidade, a superfície e o tamanho das partículas. Visualmente, a técnica EQ/NP<sub>2</sub> apresentou estruturas mais claras. Segundo JUNIOR (2004), os pontos mais altos da amostra têm geralmente a maior capacidade de emissão e detecção de elétrons secundários, isto é, as regiões proeminentes da amostra têm grande capacidade de emissão de elétrons e irão aparecer claras na imagem, enquanto os pontos de menor capacidade de emissão serão mais escuros. Não obstante, isso é corroborado pela própria superfície dos asfaltenos EQ/NP<sub>2</sub>, que se mostra visivelmente mais irregular ou rugosa, característica melhor observada na ampliação de 200x (Figura IV.11).

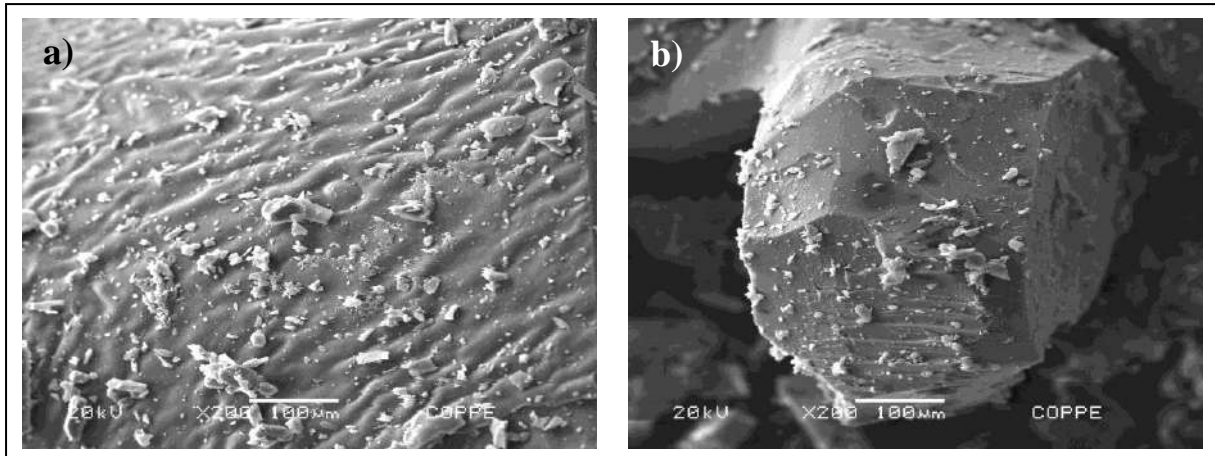


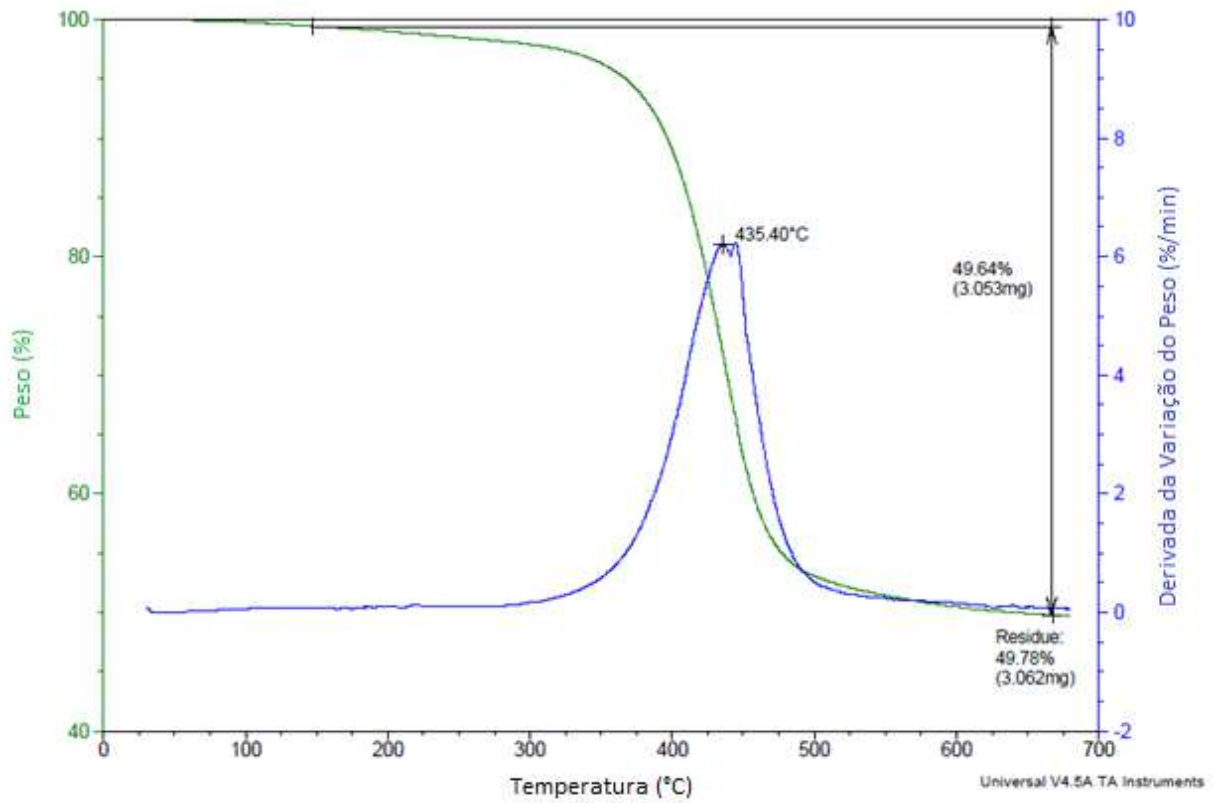
Figura IV. 11: a) asfaltenos EQ/NP<sub>2</sub> ampliado em 200x; b) asfaltenos IP-143 ampliado em 200x.

A porosidade maior da amostra EQ/NP<sub>2</sub> provém das resinas e maltenos que foram co-precipitadas com os asfaltenos (SILVA, 2013; CELLIS, 2011; YONG-JUN *et al*, 2012).

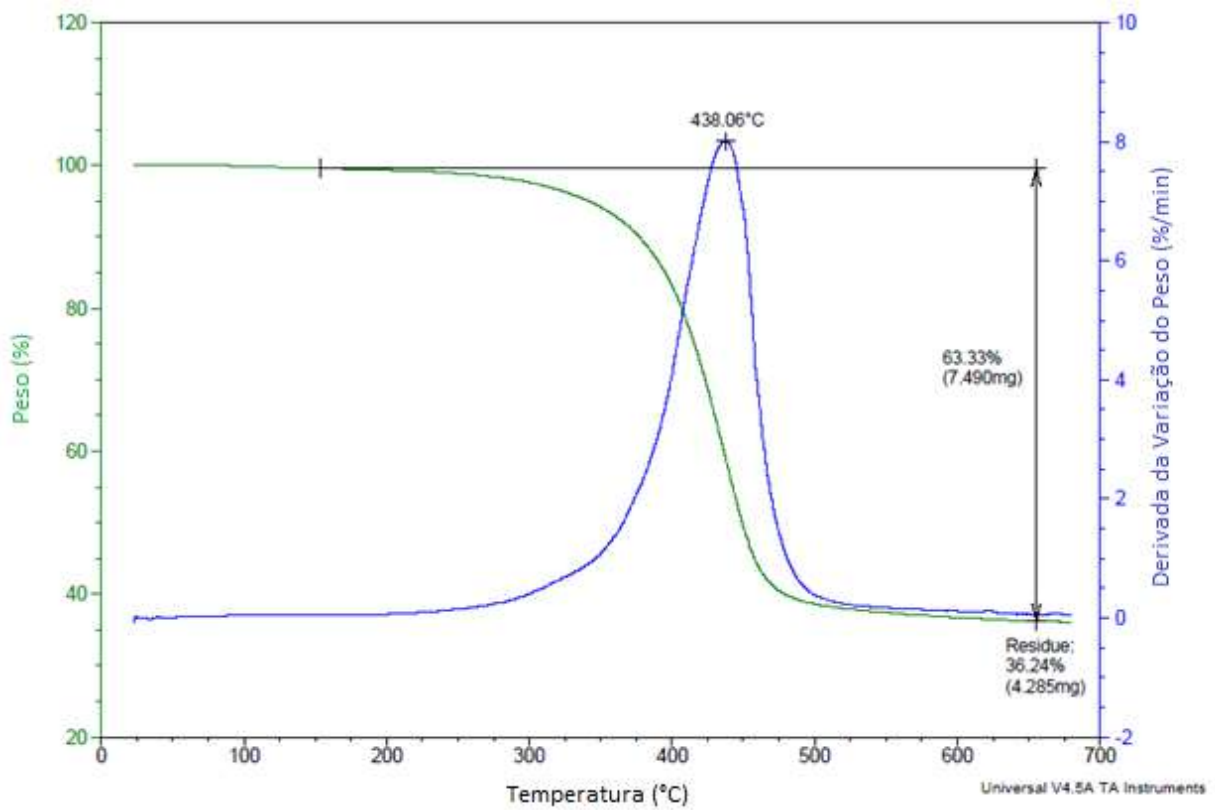
Registrou-se menor tamanho de partículas nas imagens da técnica IP-143, como ilustram, por exemplo, as Figuras IV.11a) e IV.11b). Ambas as amostras possuem pequenos grânulos aderidos à superfície das partículas.

#### IV.6 TERMOGRAVIMETRIA (TG/DTG)

Os termogramas dos asfaltenos obtidos com as técnicas padrão e alternativa estão representados, respectivamente nas Figuras IV.12 e IV.13 e na Tabela IV.3 são mostrados os dados termogravimétricos extraídos dos respectivos termogramas.



FiguraIV.12: Termograma dos asfaltenos, técnica IP-143.



FiguraIV.13: Termograma dos asfaltenos, técnica EQ/NP<sub>2</sub>.

Tabela IV.4: Dados termogravimétricos de asfaltenos.

| <b>Técnica</b>     | <b>Perda de Massa* (%)</b> | <b>T<sub>máx Deriv.</sub> (°C)</b> | <b>Resíduo (%)</b> |
|--------------------|----------------------------|------------------------------------|--------------------|
| EQ/NP <sub>2</sub> | 63,33                      | 438,06                             | 36,24              |
| IP-143             | 49,64                      | 435,40                             | 49,78              |

\* O critério “perda de massa” foi avaliado no intervalo entre 200°C e 650°C

Os termogramas são caracterizados por um único pico de degradação. A temperatura na qual houve a maior taxa de degradação foi bastante semelhante para os dois métodos e diferiu em menos de 3°C.

A amostra IP-143 exibiu perda de aproximadamente metade de sua massa, enquanto a amostra extraída pela metodologia alternativa EQ/NP<sub>2</sub> perdeu mais da metade da sua massa (63,33%). A menor quantidade de resíduo de EQ/NP<sub>2</sub> indica uma menor propensão desta amostra à formação de coque.

O ensaio de RMN <sup>1</sup>H, por exibir maior teor de hidrogênios  $\gamma$  para a técnica EQ/NP<sub>2</sub>, sustenta a possibilidade de existência de um maior número de cadeias laterais longas saturadas ligadas aos anéis aromáticos policondensados. Isso pode ter relação com a menor quantidade de resíduo para esta amostra, uma vez que esta característica também está relacionada a um menor grau de condensação dos anéis policondensados e à menor propensão à formação de coque.

O resultado de RMN <sup>13</sup>C, que apresentou maior teor de carbonos aromáticos para a técnica EQ/NP<sub>2</sub>, estaria, a princípio, em discordância com o menor resíduo obtido na análise termogravimétrica pela mesma técnica. No entanto, isto pode ser explicado pelo fato dos resultados de RMN <sup>13</sup>C estarem mascarados por resinas que, por serem moléculas menores, têm menor tendência à formação de coque e levaram a um menor resíduo.

#### **IV.7 ANÁLISE ELEMENTAR**

A análise elementar é a técnica utilizada para obtenção da porcentagem mássica de C, H e N nas amostras, o que possibilita a determinação da quantidade de heteroátomos e a relação

C/H. A Tabela IV.5 mostra os resultados obtidos pela análise elementar das amostras IP-143 e EQ/NP<sub>2</sub>.

Tabela IV.5: Análise elementar das amostras IP-143 e EQ/NP<sub>2</sub>

| <b>Amostra</b>     | <b>N (%m/m)</b> | <b>C (%m/m)</b> | <b>H (%m/m)</b> | <b>Relação molar C/H</b> |
|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------------|
| IP-143             | 1,4 ± 0,4       | 86,2 ± 0,3      | 7,8 ± 0,1       | 0,91                     |
| EQ/NP <sub>2</sub> | 1,1 ± 0,2       | 86,5 ± 0,1      | 8,8 ± 0,09      | 0,81                     |

O elevado teor de carbono em relação ao hidrogênio, média de 86,3% e 8,3% respectivamente, indica um maior grau de insaturação e condensação dos carbonos.

O teor de nitrogênio encontrado se mantém praticamente o mesmo entre as duas técnicas empregadas, e a relação C/H encontra-se dentro da faixa esperada para asfaltenos, como sugerido por Speight (2007). Os resultados obtidos são similares àqueles encontrados por Quintero (2009).

A relação C/H obtida pela técnica padrão IP-143 foi maior que aquela encontrada pela técnica alternativa EQ/NP<sub>2</sub>. Tal fato sugere maior condensação dos anéis aromáticos e menor substituição desses núcleos para os asfaltenos extraídos pela metodologia padrão. Este resultado corrobora o maior percentual de coque formado na análise termogravimétrica desses asfaltenos.

## CAPÍTULO V – CONCLUSÕES

A partir dos resultados alcançados neste trabalho, no que diz respeito ao teor de asfaltenos extraídos da amostra de resíduo de vácuo, conclui-se que a metodologia alternativa EQ/NP<sub>2</sub> poderia substituir o método padrão, pois os teores calculados foram muito semelhantes. Dentre as vantagens que a técnica alternativa oferece, pode-se citar o menor tempo de extração, a ausência de aquecimento, e menor quantidade de solvente necessária, o que se traduz em menores custos com energia e material. Além disso, a técnica EQ/NP<sub>2</sub> não utiliza tolueno, substância tóxica presente no método padrão IP-143.

No que diz respeito à análise de RMN <sup>1</sup>H, a proporção de hidrogênios saturados e aromáticos mostrou-se bastante parecida para ambas às amostras. A maior diferença foi observada na proporção de hidrogênios α (6,4%). Já na RMN <sup>13</sup>C, os asfaltenos obtidos pelo método alternativo EQ/NP<sub>2</sub> mostraram possuir um conjunto maior de anéis aromáticos policondensados, característica evidente pela maior proporção de carbonos aromáticos para este método (59,0%).

A caracterização por Difração de Raios-X esclareceu a semelhança dos difratogramas obtidos com aqueles típicos de asfaltenos e não se verificou mudança no ângulo 2θ de aparição das bandas entre as diferentes técnicas. A intensidade das bandas foi maior para a técnica EQ/NP<sub>2</sub>.

A análise de MEV revelou que os asfaltenos obtidos com a técnica EQ/NP<sub>2</sub> apresentam maior porosidade em relação aos obtidos com a IP-143, que é um indicativo da co-precipitação de resinas no processo de extração desses asfaltenos. Este resultado está de acordo com a maior intensidade das bandas do difratograma dos asfaltenos obtidos com a técnica EQ/NP<sub>2</sub>.

Já no que diz respeito à Termogravimetria, ambas as amostras apresentaram curvas termogravimétricas e picos de degradação parecidos. A amostra da metodologia alternativa EQ/NP<sub>2</sub> apresentou menor quantidade de resíduo final, ou seja, menor tendência à formação de coque. Esse resultado se deve à existência de resinas e maltenos na amostra, que foram arrastadas pela técnica EQ/NP<sub>2</sub>, e podem ser responsáveis por mascarar o teor de carbonos aromáticos de RMN <sup>13</sup>C.



Conclui-se que o método alternativo EQ/NP<sub>2</sub>, apesar de promissor, conta com o arraste de uma certa quantidade de resinas juntamente com os asfaltenos e necessita ainda ser otimizada.

## CAPÍTULO VI – SUGESTÕES

- Tendo em vista seu caráter vantajoso, é altamente aconselhável que se estudem melhorias na técnica EQ/NP<sub>2</sub>, principalmente no que tange a co-precipitação de resinas. Por exemplo, podem ser estudadas novas proporções de solventes naftênico/parafínico diminuindo a proporção do solvente naftênico, maior tempo de contato dos asfaltenos com a mistura de solventes sob agitação magnética ou então realizar uma segunda lavagem com n-heptano.
- Caracterizar os asfaltenos extraídos utilizando-se outras análises como Fluorescência de Raios-X ou Espectroscopia de Massa por Dessorção de Laser, para um maior detalhamento das diferenças entre as técnicas alternativa e padrão.
- Fazer uso da MEV acoplada de Espectroscopia de Energia Dispersiva, de modo a identificar quimicamente os grãos aderidos na superfície das partículas de asfalto.

## CAPÍTULO VII – BIBLIOGRAFIA

ALLENSON, S.; AKBARZADEH, K.; HAMMAMI, A.; KHARRAT, A.; ZHANG, D.; CREEK, J.; KABIR, S.; JAMALUDDIN, A.; MARSHALL, A. G.; RODGERS, R. P.; MULLINS, O. C.; SOLBAKKEN, T. Asphaltenes – Problematic but Rich in Potential. **Oilfield Review**, 2007.

ANCHEYTA, J.; CENTENO, G.; TREJO, F.; MARROQUÍN, G.; GARCÍA, J. A.; TENORIO, E.; TORRES, A. Extraction and Characterization of Asphaltenes from Different Crude Oils and Solvents. **Energy & Fuels**. V. 16, p. 1121 - p. 1127, 2002.

ANCHEYTA, J; TREJO, F; CENTENO, G. Precipitation, Fractionation and Characterization of Asphaltenes from Heavy and Light Crude Oils. **Fuel**. V. 83 p. 2169 – p. 2175, 2004.

BADRE, S.; GONCALVES, C. C.; NORINAGA, K.; GUSTAVSON, G.; MULLINS, O. C. Molecular size and weight of asphaltene and asphaltene solubility fractions from coals, crude oils and bitumen. **Fuel**. V. 85 p. 1 – p. 11, 2006.

BADU, S.; PIMIENTA, I.S.O.; ORENDT, A.M.; PUGMIRE, R. J.; FACELLI, J. C. Modeling of Asphaltenes: Assessment of Sensitivity of <sup>13</sup>C SSNMR to Molecular Structure. **Energy & Fuels**, 26 (4), p. 2161 – p. 2167, 2012.

BARBOSA, L.S.N.S. **Extração, Caracterização e Estudos de Inibição de Asfaltenos Oriundos de Diferentes Depósitos**, Projeto de Final de Curso, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

BOUHADDA, Y.; BORMANN, D.; SHEU, E.; BENDEDOUCH, D.; KRALLAFA, A.; DAAOU, M.; Characterization of Algerian Hassi-Messaoud asphaltene structure using Raman spectrometry and X-ray diffraction. **Fuel**. V. 86, p. 1855 - p. 1864, 2007.

BROWN, L. D. Flow Assurance: A  $\pi^3$  Discipline. **Offshore Technology Conference**, 2002.

CAMARGO, R.M.T. Deepwater Flow Assurance in Brazil: a 20 Year Tale. **10<sup>th</sup> Annual International Conference Petroleum Phase Behavior and Fouling**. Rio de Janeiro, 2009.

CARAUTA, A.N.M.; CORREIA, J.C.G.; SEIDL, P.R.; SILVA, D.M. Conformational search and dimerization study of average structures of asphaltenes. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**. V. 755, p. 1 - p. 8, 2005.

CARVALHO, M.C.N. **Estudo da Interação Asfalteno-Inibidor de Agregação Por Métodos de Dinâmica Molecular e Funcional de Densidade**, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

CELIS, C. A. G. **Valoração dos Produtos Ultrapesados Provenientes da Destilação Molecular do Petróleo**. Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2011.

CENTENO, G.; TREJO, F.; CARLO, A. Precipitación de Asfaltenos del Crudo Maya en un Sistema a Presión. **Sociedade Química do México**. V. 48, p. 179 - p. 188, 2004.

FERGOUG, T.; BOUHADDA, Y.; Determination of Hassi-Messaoud Asphaltene Aromatic Structure from  $^1\text{H}$  &  $^{13}\text{C}$  NMR Analysis. **Fuel**. V. 115 p. 521 – p. 526, 2014.

FIORIO, P. G. P. **Estudo da Extração Seletiva e da Estabilização de Asfaltenos Obtidos de Petróleos Pesados e Extrapesados**. Projeto de Final de Curso EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, 2013.

HASSAN, M. U.; ALI, M. F.; BUKHARI, A. Structural Characterization of Heavy Saudi Arabian Crude by N.M.R. Spectroscopy. **Fuel**. V.62, p. 518 - p. 523, 1983.

Institute of Petroleum, **Determination of asphaltenes (heptane insolubles) in crude petroleum and petroleum products**, IP 143/01 - ASTM 6560-00.

JUNIOR, S. V. C. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. Artliber Editora, São Paulo, SP 2004.

JUNIOR, C. S. S. **Tecnologia de Óleos Pesados e Ultrapesados**, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

KELLAND, M. A. **Production Chemicals for the Oil and Gas Industry**. 1a.ed. CRC Press: [s.n.], v72, 2009.

LIMA, V. S. **Avaliação da Influência de Asfaltenos e Resinas na Estabilidade de Emulsões de Petróleo do Tipo Água em Óleo**, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

MARTINS, C. **Introdução da Concorrência e Barreira à Entrada na Atividade de Refino de Petróleo no Brasil**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.

MOREIRA, F.S. **Alternativas Tecnológicas Para a Maximização da Produção de Olefinas Leves a Partir de Petróleos Pesados**, Projeto Final de Curso, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

MULLINS, O. C.; SHEU, E. Y.; HAMMAMI, A.; MARSHALL, A. G. **Asphaltene, Heavy Oils and Petroleomics**. Springer, 2007.

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**. V. 21, p. 2785 - p. 2794, 2007.

NAVARRO, L.; ÁLVAREZ, M.; GROSSO, J. L.; NAVARRO, U.; Separación y Caracterización de Resinas y Asfaltenos Provenientes del Crudo Castilla. Evaluación de Su Interacción Molecular. **CT&F Ciencia, Tecnología y Futuro**. V. 2 (5), p. 53 - p. 67, 2004.

PFEIFFER J.; SAAL R. Asphaltic Bitumen as Colloid System. **Journal of Physical Chemistry**. V. 44, n. 2, p. 139 - p. 149, 1939.

QUINTERO, L. C. N. **Fracionamento e Análise de Asfaltenos Extraídos de Petróleos Brasileiros**, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

MULLINS, O. C. The Modified Yen Model. **Energy & Fuels**. V. 24, n1, p. 2179 - p. 2207, 2010.

RAMOS, A. C. S. **Asfaltenos em Petróleo Brasileiro: Agregação em Solventes Aromáticos, Desenvolvimento de Aditivos e Estabilização das Emulsões**, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2001.

SCHEU, E.Y. Petroleum Asphaltene Properties, Characterization, and Issues. **Energy and Fuels**, 16, p. 74 - p. 82, 2002.

SEIDL, P.R.; SILVA, F.B.; GUIMARÃES, M.J.O.C.; COSTA, M.P.M.; NASSER, S. Selective extraction of asphaltene from Brazilian heavy oils by solvent blends, **PETROPHASE**, 2010.

SILVA, R.C. **A Geração de Estruturas de Asfaltenos de Resíduo de Vácuo a Partir de Dados Analíticos**, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

SILVA, F. B. *et al.* Extração Seletiva de Constituintes de Petróleos Pesados Brasileiros, **Petro & Química**, 2010.

SILVA, F. B. **Extração, Caracterização e Estabilização de Asfaltenos Oriundos de Petróleos Médio, Pesado e Extrapesado**, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

SILVA, F. B.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; SEIDL, P. R.; GARCIA, M. E. F. Extraction and Characterization (Compositional and Thermal) of Asphaltenes From Brazilian Vacuum Residues. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**. V. 7 (3), p. 107 - p. 118, 2013.

SPEIGHT, J. G. The Chemical and Physical Structure of Petroleum: Effects on Recovery Operations. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v22, p3, 1999.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of petroleum analysis**. John Wiley & Sons, 2001.

SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 4a. ed., Taylor and Francis, Boca Raton, 2007.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

SZKLO, A. S.; ULLER, V. C.; BONFÁ, M. H. **Fundamentos do Refino do Petróleo - Tecnologia e Economia**. 3ª ed. Editora Interciência, 2012.

THOMAS, J. E. **Fundamentos da Engenharia de Petróleo**. 2a. ed. [S.l.]: Interciência Ltda, 2004.

WANG, J.; BUCKLEY, J. S.; FAN, T. Evaluating crude oils by SARA analysis. **SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium**, 2002.

[www.petrobras.com.br](http://www.petrobras.com.br), acessado em janeiro de 2014.

YEN, T. F. Present Status of the Structure of Petroleum Heavy Ends and its Significance to Various Technical Applications. **Am. Chem. Meet. Reprints F**, p. 102 - p. 114, 1961.

YONG-JUN, L. Microstructure Characterization of Asphaltenes from Atmospheric Residue Before and After Hydroprocessing. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**. V. 40 (9), 2012.

ZUO, J. Y.; MULLINS, O.C.; MISHRA, V.; GARCIA, G.; DONG, C.; ZHANG, D. Asphaltene Grading and Tar Mats in Oil Reservoirs. **Energy & Fuels**. V. 26, p. 1670 – p. 1680, 2012.