



**ANÁLISE DO DESEMPENHO DE
DIFERENTES CLASSES DE PRODUTOS
NATURAIS NO PROCESSO DE
ESTABILIZAÇÃO/FLOCULAÇÃO DE
ASFALTENOS**

Milena Marques Moreno

Projeto de Final de Curso

Orientadoras:

Professora Maria José de Oliveira C. Guimarães, D.Sc.

(Escola de Química/UFRJ)

Professora Claudia Regina Elias Mansur, D.Sc.

(Instituto de Macromoléculas/UFRJ)

Janaina Izabel da Silva de Aguiar, M.Sc.

(Instituto de Macromoléculas/UFRJ)

Março de 2014

ANÁLISE DO DESEMPENHO DE DIFERENTES CLASSES DE
PRODUTOS NATURAIS NO PROCESSO DE
ESTABILIZAÇÃO/FLOCULAÇÃO DE ASFALTENOS

Milena Marques Moreno

Projeto Final de Curso submetido ao corpo docente da Escola de Química,
como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenharia
Química.

Aprovado por:

Fernanda Barbosa da Silva, D.Sc.
Escola de Química – EQ/UFRJ

Tatiana Simões Loureiro, M.Sc.
Instituto de Macromoléculas – IMA/UFRJ

José André Cavalcanti da Silva, D.Sc.
CENPES/PETROBRAS

Orientado por:

Maria José de Oliveira C. Guimarães, D.Sc.
Escola de Química – EQ/UFRJ

Claudia Regina Elias Mansur, D. Sc.
Instituto de Macromoléculas – IMA/UFRJ

Janaina Izabel da Silva de Aguiar, M.Sc.
Instituto de Macromoléculas – IMA/UFRJ

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Março de 2014

Ficha Catalográfica

Moreno, Milena Marques.

Análise do desempenho de diferentes classes de produtos naturais no processo de estabilização/floculação de asfaltenos / Milena Marques Moreno / Rio de Janeiro: EQ/ 2014.

xi, 66.

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

Orientadoras: Maria José de O.C. Guimarães e Cláudia Regina Elias Mansur e Janaina Izabel da Silva de Aguiar.

1. asfaltenos. 2. produtos naturais. 3. estabilizantes e floculantes. 4. Monografia (Graduação-UFRJ/EQ) 5. Maria José de O.C. Guimarães e Cláudia Regina Elia Mansur e Janaina Izabel da Silva de Aguiar I. Título.

Dedico este trabalho ao eterno companheiro João Pedro Cruz Alves que esteve sempre ao meu lado, e será sempre lembrado por seu sorriso e sua alegria contagiante. Obrigada por tudo!

AGRADECIMENTOS

-Aos meus pais, Damião Moreno e Evanice Oliveira e às minhas irmãs, Manuela e Marcela Moreno por todo o amor, carinho e apoio incondicional em todos os meus anos de vida.

-Ao meu companheiro Robert Hoffmann por suas palavras de incentivo constantes, por estar presente, mesmo de longe, nos momentos mais difíceis e pelo amor e carinho de sempre.

-Aos amigos de graduação Jocarla da Silva Rogério, Lucas da Paz e Érika Teixeira pela parceria que vêm dando certo há anos.

-Ao querido Gabriel Ventura pelo apoio de sempre e pela descontração nos momentos difíceis.

-À aluna de doutorado Janaina pela orientação durante toda a elaboração deste Projeto.

-À professora Cláudia Elias pelo apoio e pela orientação no Projeto.

-À Professora Maria José pela orientação no Projeto Final e na Iniciação Científica.

-Aos colaboradores do LMCP pela ajuda na utilização dos equipamentos e recursos dos laboratórios.

-Aos demais amigos e familiares que estiveram presentes durante toda a minha jornada até a graduação.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para conclusão do curso de Engenharia Química

ANÁLISE DO DESEMPENHO DE DIFERENTES CLASSES DE PRODUTOS NATURAIS NO PROCESSO DE ESTABILIZAÇÃO/FLOCULAÇÃO DE ASFALTENOS

Milena Marques Moreno
Março, 2014

Orientadoras: Prof. Maria José de O.C. Guimarães, D.Sc.

Prof. Claudia Regina Elias Mansur, D.Sc.

Janaina Izabel da Silva de Aguiar, M.Sc.

Durante diversas fases do processamento do petróleo, mudanças nas condições do meio podem causar a precipitação de asfaltenos, componentes da fração pesada do óleo, causando enormes prejuízos à indústria. Para solucionar o problema, pode-se adicionar dispersantes, que favoreçam a estabilidade dos asfaltenos no meio, ou floculantes que provoquem a precipitação para posterior remoção dos asfaltenos. A utilização de produtos naturais na síntese destes aditivos se torna uma opção interessante tendo em vista a atual preocupação ambiental, além de terem menor custo que os aditivos comerciais. Baseada nestas questões, foi testada uma metodologia que permite avaliar a eficiência de produtos naturais como estabilizantes/floculantes de asfaltenos por meio de testes de precipitação em soluções de n-heptano e tolueno, usando a técnica de espectrometria na região de ultravioleta (UV-Vis). Os asfaltenos foram extraídos de resíduo asfáltico de um petróleo pesado e caracterizados por fluorescência de raios-X, espectroscopia de infravermelho (FTIR), análise elementar e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono (RMN - ^{13}C). Os resultados das análises permitiram a avaliação e comparação do comportamento dos asfaltenos na presença e ausência dos produtos naturais. Dentre eles, a capsaicina apresentou comportamento de estabilizante, mantendo uma quantidade de asfaltenos oito vezes maior em solução, enquanto o óleo de lima comportou-se como floculante de asfaltenos em concentrações de n-heptano entre 15 - 40%.

Março de 2014

ÍNDICE

1 - Introdução	1
2 - Objetivos	2
2.1 - Objetivos Específicos	2
3 - Revisão Bibliográfica	3
3.1 - Asfaltenos	3
3.1.1 - Problemas Associados aos Asfaltenos	6
3.1.2 - Deposição Asphaltênica	7
3.1.3 - Inibidores e Floculantes de Asfaltenos	9
3.1.4 - Desafios e Objetivos de Novos Inibidores	13
3.2 - Óleos Naturais	14
3.2.1 - Óleo de Abacate	15
3.2.2 - Óleo de Buriti	16
3.2.3 - Óleo de Copaíba	16
3.2.4 - Óleo de Cravo (Botão e Talo)	16
3.2.5 - Óleo de Funcho Doce	17
3.2.6 - Óleo de Laranja (Doce e Amarga)	18
3.2.7 - Óleo de Lima	18
3.2.8 - Óleo de Menta Piperita	19
3.2.9 - Capsaicina	19
4 - Materiais e Métodos	20
4.1 - Produtos Químicos	20
4.2 - Equipamentos	20
4.3 - Metodologia	23
4.3.1 - Extração de asfaltenos	23
4.3.2 - Caracterização dos asfaltenos	25
4.3.2.1 - Fluorescência de raios-x	25
4.3.2.2 - Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	25
4.3.2.3 - Análise elementar	26

4.3.2.4 - Espectrometria de ressonância magnética nuclear de carbono	26
4.3.3 - Teste de precipitação de asfaltenos	26
4.3.3.1 - Teste de solubilidade dos óleos	28
4.3.3.2 - Avaliação dos óleos naturais por espectroscopia de UV-Vis	28
4.3.3.3 - Avaliação dos produtos naturais como dispersantes/floculantes por meio do teste de precipitação dos asfaltenos	29
5 - Resultados e Discussão	30
5.1 - Extração de Asfaltenos	30
5.2 - Caracterização	30
5.2.1 - Fluorescência de raios-x	30
5.2.2 - Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	31
5.2.3 - Análise elementar	33
5.2.4 - Espectrometria de ressonância magnética nuclear de carbono	34
5.3 - Teste de precipitação de asfaltenos	35
5.3.1 - Determinação do comprimento de onda para análises de espectroscopia UV	35
5.3.2 - Teste de precipitação de asfaltenos	39
5.4 - Teste de solubilidade dos óleos	41
5.5 - Avaliação dos óleos naturais por espectroscopia de UV-Vis	41
5.5.1 - Varredura dos óleos puros	41
5.5.2 - Comportamento dos óleos em soluções de n-heptano/tolueno	42
5.6 - Avaliação dos produtos naturais como dispersantes/floculantes de asfaltenos	44
5.6.1 - Óleo de Abacate	44
5.6.2 - Óleo de Buriti	45
5.6.3 - Óleo de Copaíba	46
5.6.4 - Óleo de Cravo (Botão e Talo)	47
5.6.5 - Óleo de Funcho Doce	48

5.6.6 - Óleo de Laranja (Doce e Amarga)	49
5.6.7 - Óleo de Lima	50
5.6.8 - Óleo de Menta Piperita	51
5.6.9 - Capsaicina	51
6 - Conclusões	53
7 - Sugestões	54
8 - Referências Bibliográficas	55
Anexo I - Fórmulas Moleculares dos Produtos Naturais	61
Anexo II - Número CAS e Preço dos Produtos Naturais	63
Anexo III - Porcentagens de Asfaltenos e Desvio Padrão dos Testes de Precipitação	64

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Definição de asfaltenos e resinas de acordo com a solubilidade	3
Figura 2 - Modelo em duas dimensões de uma molécula de asfalteno	4
Figura 3 - Modelo de Yen para asfaltenos	5
Figura 4 - O modelo de Yen modificado	6
Figura 5 - Tubulação obstruída por asfaltenos	7
Figura 6 - Fórmula geral dos compostos anfifílicos derivados do alquil-benzeno	9
Figura 7 - Mecanismo proposto para a interação entre a molécula de asfalteno e o DBSA	10
Figura 8 - Representação esquemática da interação entre asfaltenos e o PSS	12
Figura 9 - Óleo de Abacate	15
Figura 10 - Óleo de Cravo	17
Figura 11 - Óleo de Laranja	18
Figura 12 - Óleo de Menta Piperita	19
Figura 13 - Evaporador rotatório IKA RV 05 Basic	24
Figura 14 - Espectro de FTIR da amostra de asfaltenos	31
Figura 15 - Espectro de RMN de ¹³ C dos asfaltenos	34
Figura 16 - Curvas obtidas em leitor óptico de 2 mm	35
Figura 17 - Curvas obtidas em leitor óptico de 5 mm	36
Figura 18 - Curvas de absorbância x concentração de asfaltenos obtidas em leitor de 2 mm	37
Figura 19 - Curvas de absorbância x concentração de asfaltenos obtidas em leitor de 5 mm	37
Figura 20 - Curva de calibração de asfaltenos em 850 nm com leitor óptico de 2 mm	39
Figura 21 - Teste de precipitação de asfaltenos (branco)	40
Figura 22 - Curvas de UV-Vis dos óleos	41
Figura 23 - Absorbância dos óleos em 850 nm em diferentes proporções de n-heptano/tolueno	42
Figura 24 - Absorbância em 850 nm dos óleos e dos asfaltenos em diferentes proporções de n-heptano/tolueno	43

Figura 25 - Teste de precipitação dos asfaltenos em presença do óleo de abacate	44
Figura 26 - Teste de precipitação dos asfaltenos em presença do óleo de buriti	45
Figura 27 - Teste de precipitação dos asfaltenos em presença do óleo de copaíba	46
Figura 28 - Teste de precipitação dos asfaltenos em presença dos óleos de cravo	47
Figura 29 - Teste de precipitação dos asfaltenos em presença do óleo de funcho doce	48
Figura 30 - Teste de precipitação dos asfaltenos em presença dos óleos de laranja	49
Figura 31 - Teste de precipitação dos asfaltenos em presença do óleo de lima	50
Figura 32 - Teste de precipitação dos asfaltenos em presença do óleo de menta	51
Figura 33 - Teste de precipitação dos asfaltenos em presença da capsaicina	52

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Produtos químicos	21
Tabela 2 - Equipamentos	22
Tabela 3 - Materiais utilizados	23
Tabela 4 - Análise de fluorescência de raios-x	31
Tabela 5 - Grupamentos esperados para o espectro de FTIR dos asfaltenos	32
Tabela 6 - Composição elementar (%) da amostra das amostras de asfaltenos e resinas	33
Tabela 7 - Coeficientes de determinação linear (R^2)	38

1 - Introdução

O petróleo ainda é uma das substâncias de maior consumo por parte da sociedade moderna. Ele fornece não somente as matérias-primas necessárias à produção de plásticos e outros produtos sintéticos como também é uma das principais fontes de energia para processos diversos, como aquecimento, transporte, processos industriais, entre outros. Derivado do latim, a palavra petróleo se refere a hidrocarbonetos encontrados em rochas sedimentares, na forma de gases, líquidos, semissólidos ou sólidos (DEP UNICAMP WEBSITE, 2013).

Do ponto de vista químico, o petróleo se apresenta como uma mistura extremamente complexa de hidrocarbonetos contendo também oxigênio, nitrogênio, enxofre, além de alguns metais, como níquel e vanádio (SPEIGHT, 2007).

Os componentes principais do petróleo podem ser classificados de acordo com a sua solubilidade e, dentre eles, destacam-se os asfaltenos, que são compostos insolúveis em hidrocarbonetos leves, como n-heptano, e solúveis em tolueno e benzeno (PEDERSEN et al., 2007). Eles fazem parte da fração mais pesada do petróleo, o resíduo de fundo do processo de destilação a vácuo (resíduo de vácuo).

A principal motivação do estudo dos asfaltenos é devido a sua desestabilização quando ocorrem alterações nas condições de pressão, temperatura e composição do óleo, o que provoca a sua agregação e consequente deposição. Essa deposição pode ocorrer em diversas fases do processamento do óleo, causando prejuízos à indústria (GARSHOL, 2005).

Para solucionar problemas relacionados à deposição asfáltica, pode-se adicionar aditivos que funcionam como inibidores de precipitação (ou estabilizantes de asfaltenos) ou ainda flocculantes, que atuam de maneiras distintas e que serão abordados mais adiante.

Em paralelo a essa questão, existe atualmente uma grande preocupação ambiental em relação aos processos químicos e, portanto, a síntese de

estabilizantes ou floculantes de asfaltenos a partir de produtos naturais renováveis se mostra uma opção interessante quando comparada aos aditivos sintéticos utilizados comercialmente, como o ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA).

Para avaliar o desempenho de produtos naturais na estabilização ou floculação de asfaltenos, foi proposta uma metodologia baseada em análises de espectroscopia de UV-Vis.

Os assuntos relacionados aos asfaltenos, a sua deposição e aditivos, bem como a apresentação dos produtos naturais utilizados neste projeto são abordados na revisão bibliográfica deste documento.

2 - Objetivos

Este Projeto teve como principal objetivo a avaliação do comportamento de diferentes classes de produtos naturais na estabilização/floculação de asfaltenos.

2.1 - Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste projeto foram os seguintes:

- Extração de asfaltenos a partir de amostras de resíduo asfáltico de um petróleo pesado.
- Caracterização dos asfaltenos por fluorescência de raios-X, espectroscopia de infravermelho (FTIR), análise elementar e por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono (RMN - ^{13}C).
- Determinação de um comprimento de onda para avaliação do teor de asfaltenos em solução por espectroscopia de UV-Vis e posterior construção de uma curva de calibração de absorvância versus concentração de asfaltenos.

- Avaliação da absorvância dos produtos naturais utilizados no comprimento de onda selecionado.
- Análise comparativa do teor de asfaltenos presentes em solução, na presença ou ausência dos produtos naturais em soluções de tolueno, com diferentes concentrações de n-heptano.

3 - Revisão Bibliográfica

3.1 - Asfaltenos

O petróleo consiste em uma mistura complexa de hidrocarbonetos que podem ser divididos de acordo com diversos critérios, como a polaridade. Por esta forma, podem ser divididos em asfaltenos, resinas, aromáticos e saturados. Os asfaltenos fazem parte da fração mais pesada desta mistura, o resíduo de vácuo do processo de fracionamento do óleo (QUINTERO et al., 2007).

A identidade química dos asfaltenos ainda é obscura, por isso eles são comumente definidos de acordo com a sua solubilidade. A definição utilizada por Mullins (2009), por exemplo, considera que os asfaltenos são os componentes do óleo cru insolúveis em n-heptano e solúveis em tolueno. A Figura 1 mostra os principais componentes do petróleo classificados de acordo com a sua solubilidade.

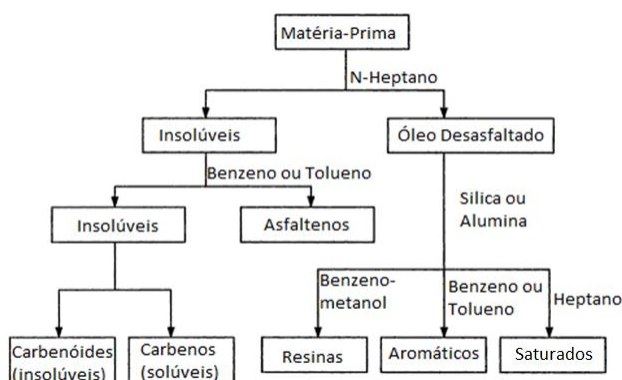


Figura 1 - Definição de asfaltenos e resinas de acordo com a solubilidade (PEDERSEN e CHRISTENSEN , 2007)

Estudos mostram que asfaltenos são constituídos por núcleos poliaromáticos com cadeias alifáticas e heteroátomos, como nitrogênio, oxigênio e enxofre, além de alguns metais como vanádio, níquel e ferro (OSTLUND et al., 2004). Um esquema para representar a sua molécula em duas dimensões é mostrado na Figura 2.

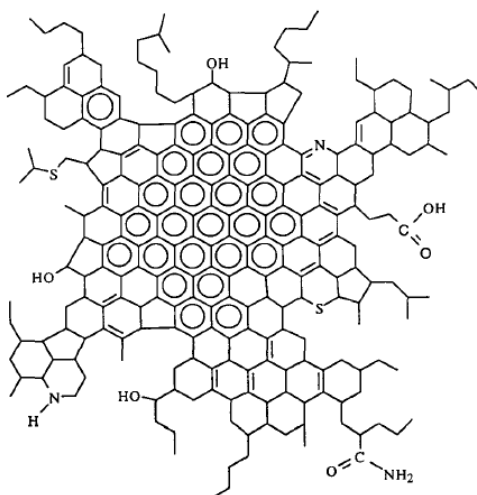
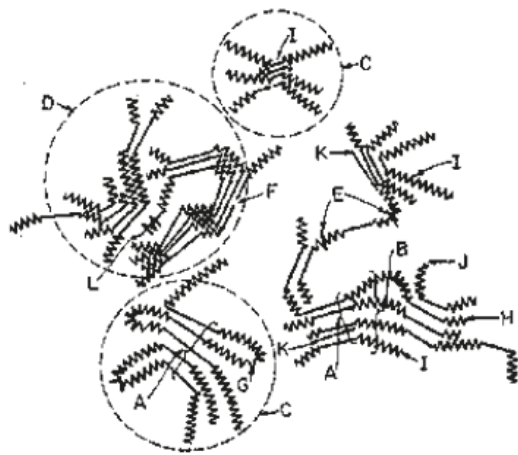


Figura 2 - Modelo em duas dimensões de uma molécula de asfateno (MURGICH et al., 1995)

Para tentar entender a estrutura química dos asfaltenos e como eles interagem entre si, as suas propriedades são estudadas de diversas formas, incluindo estrutura molecular, propriedades coloidais, propriedades interfaciais, reatividade química, entre outras. Desta forma, é possível propor modelos estruturais, como o de Teh Fu Yen (1967), que contribuiu com uma imagem hierárquica dos asfaltenos, relacionando estruturas de diferentes comprimentos entre si (Figura 3). As linhas retas mais longas representam os núcleos de anéis policondensados, enquanto que as em ziguezague são as cadeias alifáticas. O modelo de Yen é útil até os dias de hoje para muitos dos contribuintes no campo de análise de asfaltenos (MULLINS, 2009).



A. Cristalitos	B. Cadeias
C. Partícula	D. Micela
E. Ligação fraca	F. Fenda e abertura
G. Aglomerado Intramolecular	H. Aglomerado Intermolecular
I. Resina	J. Camada única
K. Petroporfirina	L. Metal

Figura 3- Modelo de Yen para asfaltenos (MULLINS, 2009)

Estudos mais recentes apresentam, não apenas modelos para a molécula de asfalto, mas também como as moléculas interagem entre si, formando nanoagregados de moléculas e mais externamente, *clusters* de nanoagregados (MULLINS, 2009).

O modelo de Yen modificado (2009) propõe uma molécula de asfalto predominante, composta por um único hidrocarboneto policíclico aromático, de tamanho moderado, substituídos por alcanos periféricos. Essas moléculas podem formar nanoagregados asfálticos, que, de acordo com suas análises, teriam número de agregação girando em torno de seis moléculas. A parte periférica destes nanoagregados é composta principalmente por alcanos, e eles podem formar grupos maiores ou *clusters* de nanoagregados. Estes *clusters*, no entanto, não são muito maiores que os próprios nanoagregados, tendo número de agregação em torno de oito (MULLINS, 2009). A Figura 4 mostra um esquema deste modelo.

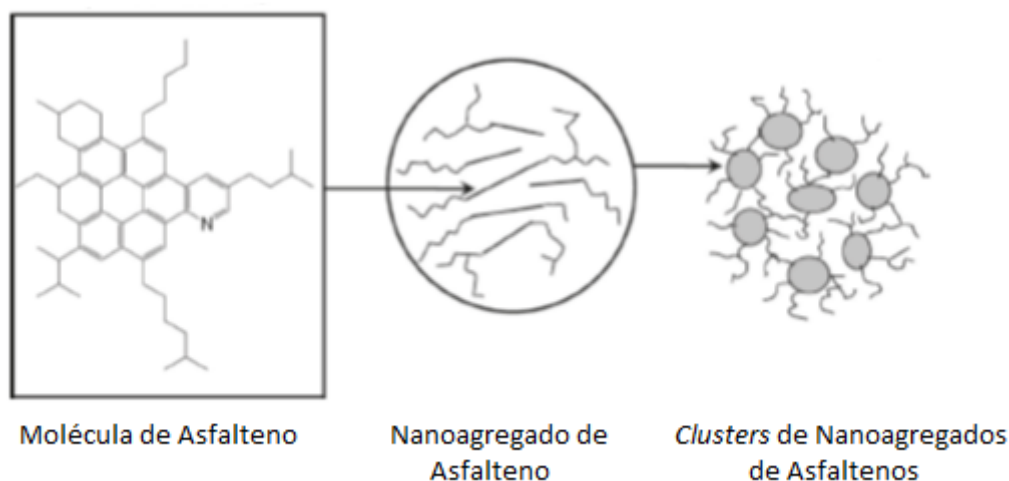


Figura 4 - O modelo de Yen modificado (MULLINS, 2009)

3.1.1 - Problemas Associados aos Asfaltenos

O estudo de asfaltenos é de grande interesse para a indústria do petróleo, uma vez que há uma série de complicações causadas pela sua presença em instalações de processamento.

Um dos problemas causados por asfaltenos é que, por aquecimento, eles podem formar coques, que tendem a desativar catalisadores de craqueamento (RAJAGOPAL e SILVA, 2004).

Outro atributo dos asfaltenos é o de dificultar o escoamento nas linhas de produção ao aumentar a viscosidade e a densidade do líquido, além de estabilizar emulsões óleo-água (IDRIS, 2013).

Asfaltenos também possuem alta resistência ao craqueamento, portanto são frequentemente culpados pelo decréscimo da taxa de produção dos destilados de petróleo. Além disso, eles possuem componentes metálicos, o que torna difícil a sua biodegradação, tornando o seu descarte um problema (GARSHOL, 2005).

Porém, a maior parte dos problemas associados aos asfaltenos está relacionada a sua capacidade de formar agregados maiores e se depositar. Depósitos de asfaltenos podem levar à obstrução do poço (Figura 5), a

restrições de fluxo em tubulações, linhas de fluxo e instalações de produção, incrustação de válvulas de segurança no fundo do poço e ao acúmulo de sólidos em tanques de armazenamento (GARSHOL, 2005).



Figura 5 - Tubulação obstruída por asfaltenos (HERIOT-WATT UNIVERSITY, 2008)

O impacto econômico dos problemas causados por asfaltenos é bastante considerável. No início dos anos 80, foi estimado que a deposição asfáltica tivesse causado uma perda de produção de petróleo de cerca de 3000 barris por dia, e o bloqueio dos dutos por poucos dias poderia custar aproximadamente meio milhão de dólares. A natureza econômica destes problemas associados aos asfaltenos tem motivado inúmeras investigações sobre o assunto (MAQBOOL, 2011).

Portanto, faz-se necessário um estudo mais aprofundado sobre a formação de depósitos de asfaltenos e soluções econômicas e ambientalmente adequadas para resolver este problema.

3.1.2 - Deposição Asfáltica

A estabilidade dos asfaltenos, assim como seus mecanismos de precipitação, são objetos de muita discussão na literatura. Numerosos modelos baseados em análises de microscopia têm sido propostos para prever a precipitação asfáltica (NABZHR et al., 2005).

O modelo termodinâmico assume que o processo de precipitação é termodinamicamente reversível. Isso pode ocorrer uma vez que as partículas de asfaltenos podem se dispersar e se estabilizar no óleo. A dissolução completa de asfaltenos em alguns solventes orgânicos como o tolueno suporta essa hipótese (NABZAHR et al., 2005).

Outra hipótese é o modelo coloidal, que afirma que os asfaltenos são partículas sólidas suspensas no óleo cru e estabilizadas por resinas presentes no petróleo. Quando as moléculas de resinas adsorvidas são dissolvidas em solução, as partículas de asfaltenos sofreriam agregação para formar partículas maiores pelas forças atrativas de Van der Waals. Este conceito é baseado principalmente em experimentos com titulação, que demonstram que, quando o equilíbrio da adsorção de resinas-sólidos (asfaltenos) em fase líquida é perturbado pela adição de solventes parafínicos leves, as partículas asfálticas floculam irreversivelmente (NABZAHR et al., 2005).

Apesar de haver muita discussão a respeito de como são estabilizados os asfaltenos, acredita-se que estes são desestabilizados de sua condição normal por variações de temperatura, composição e pressão, às quais são submetidos durante o processamento do óleo (IDRIS et al., 2013). Essas variações causam a sua instabilidade e posterior precipitação, provocando uma série de prejuízos já citados anteriormente.

Existem muitos procedimentos que podem ser utilizados com o objetivo de remover ou prevenir a formação de depósitos de asfaltenos durante os processos de produção, transporte e refino de petróleo, dentre os quais se destacam a remoção mecânica, o uso de técnicas de ultrassom, lavagem por solventes, remoção por fluídos quentes ou vapor de água e por adição de inibidores e dispersantes (JUNIOR et al., 2005).

A utilização de inibidores (ou estabilizantes) de asfaltenos torna-se uma opção interessante em relação às demais, uma vez que é de fácil aplicação, não requer pausas na produção e tem custo relativamente menor que outras técnicas (JUNIOR et al., 2005).

3.1.3 - Inibidores e Floculantes de Asfaltenos

Um dos estudos pioneiros sobre inibidores de asfaltenos com completa identificação dos constituintes envolvidos é o de Chang e Fogler (1993) que demonstraram a importância de compostos anfífilicos na estrutura de estabilizantes de asfaltenos (RAMOS et al., 2001).

Com o objetivo de estudar o mecanismo de interação entre asfaltenos e resinas, Chang e Fogler (1993) executaram um estudo sistemático com uma série de moléculas de polaridades e estruturas químicas bem definidas. Utilizaram para isso compostos anfífilicos derivados do alquil-benzeno para estudar a peptização de asfaltenos em solventes alifáticos (Figura 6).

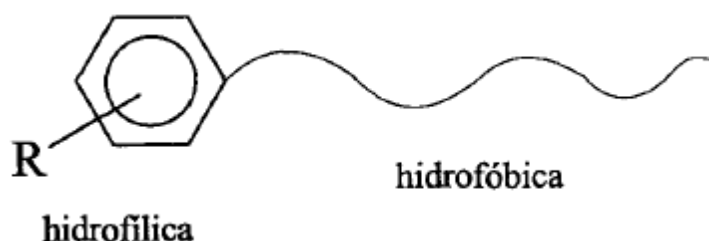


Figura 6 - Fórmula geral dos compostos anfífilicos derivados do alquil-benzeno. R=-OH;-OR;-COOR, entre outros (MOREIRA et al., 1998)

Tanto a polaridade do grupo R quanto o comprimento da cadeia alifática (parte hidrofóbica) que se encontra ligada ao anel aromático são primordiais à estabilização de asfaltenos. Ainda, se houver um substituinte polar adicional na estrutura destes compostos, sua capacidade de estabilizar asfaltenos pode aumentar. Neste caso, os compostos fenólicos e os sulfonados apresentaram melhores resultados (MOREIRA et al., 1998).

A estabilização proporcionada por estes compostos aos asfaltenos pode ser atribuída a interações do tipo ácido-base entre as suas partes polares, enquanto a cadeia alifática do anfífilico impede a aproximação de novas moléculas de asfalto por impedimento estérico, evitando assim a agregação e posterior depósito de asfaltenos (GONZÁLEZ e MIDDEA, 1991).

Hashimi et al (2012) mostraram esse mecanismo utilizando o ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) como inibidor (Figura 7). Em concentração

suficiente, a parte polar do DBSA se aproxima das moléculas de asfaltenos por interações do tipo ácido-base, enquanto a sua longa cadeia alifática impede a aproximação de outras moléculas.

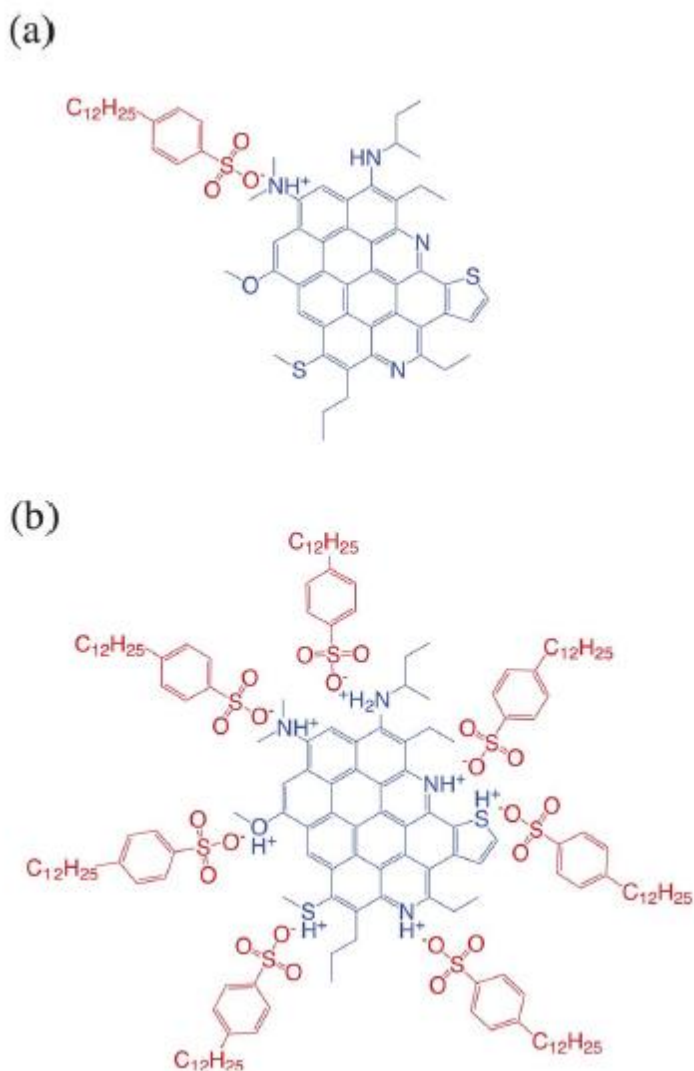


Figura 7 - Mecanismo proposto para a interação entre as moléculas de asfaltenos e o DBSA em concentração baixa (a) e em concentração ideal para evitar a formação de agregados (b) (HASHIMI et al., 2012)

Floculantes, diferentemente de inibidores, atuam na separação de partículas mediante a formação de precipitados. Eles entram em contato com as moléculas, aderindo-as. São mantidas juntas por interações físicas fracas, e uma vez aderidas, levam à separação de fase (JONES et al., 2009).

O estudo de flocculantes pode ser bastante útil para determinados processos, como o de desasfaltação, que consiste na remoção de material asfáltico presente em resíduos de petróleo. Outra forma de contribuição de flocculantes poderia ser na melhora de qualidade dos óleos pesados. Uma redução da quantidade de asfaltenos representa um maior valor de mercado para estes óleos (LIMA et al., 2010).

Estudos realizados por Hu e Guo (2001) mostraram que a quantidade de asfaltenos precipitados diminui com o aumento da cadeia alifática dos flocculantes. Este resultado era esperado, pois apenas as moléculas maiores de asfaltenos são precipitadas por meio de flocculantes contendo longas cadeias. Além disso, eles descobriram que há uma diminuição da quantidade de precipitados com o aumento da temperatura (MANSUR et al., 2012).

Lima et al (2010) também destacaram o papel de polímeros, como o policardanol e o poliestireno sulfonado, como flocculantes de asfaltenos. Enquanto monômero, o cardanol apresenta-se como um composto anfifílico, e foi verificado que possui propriedades que o tornam um bom dispersante de asfaltenos. Já o policardanol induz a deposição dos asfaltenos, atuando como um flocculante. Destacou-se ainda que os polímeros devam possuir grupos polares capazes de apresentar uma forte interação com os asfaltenos e ainda possuir uma solubilidade similar (LIMA et al., 2010).

O mecanismo da flocculação provocada por estes polímeros pode ser explicado pela formação de agregados que possuem uma polaridade final maior do que a dos asfaltenos, devido à interação de um número limitado de grupamentos polares do polímero com os asfaltenos, deixando o restante das moléculas expostas à parte externa destes agregados (LIMA et al., 2010).

Lima et al (2010) estudaram a utilização de policardanol e poliestireno sulfonado (PSS) como flocculantes de asfaltenos. A Figura 8 mostra a interação entre o PSS e os asfaltenos.

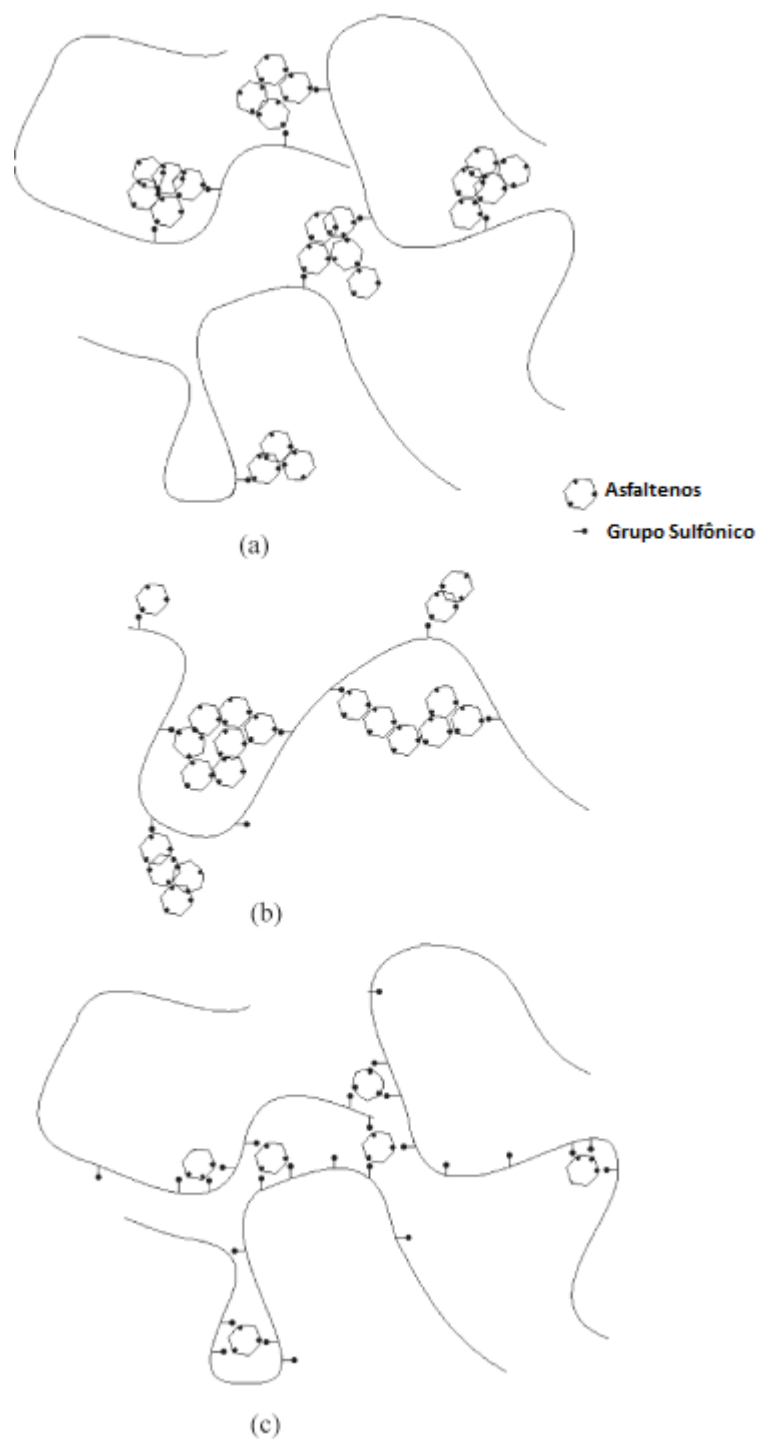


Figura 8 - Representação esquemática da interação entre asfaltenos e o PSS em (a) concentração alta de polímeros contendo poucos grupos polares, (b) baixa concentração de polímeros contendo alto teor de grupos polares e (c) alta concentração de grupos polares de PSS solúveis em relação ao sítio de interação dos asfaltenos (LIMA et al., 2010)

Este estudo mostrou que nos casos das Figuras 8 (a) e 8 (b), o sistema apresentou baixa concentração de grupos polares de PSS em relação à concentração dos sítios de interação dos asfaltenos, provocando agregação. No caso da Figura 8 (c), esta situação se inverte, causando a dispersão dos asfaltenos. Com isso, foi concluído que, a quantidade de grupos polares presentes nos polímeros possui maior influência na agregação ou dispersão dos asfaltenos que a própria concentração do polímero em si (LIMA et al., 2010).

3.1.4 - Desafios e Objetivos de Novos Inibidores

Historicamente, a opção mais comum para tratamento da deposição asfáltica costumava ser a remoção por meio de solventes aromáticos, tais como xileno e tolueno. No entanto, foi notado que é mais rentável implementar uma estratégia preventiva para a deposição dos asfaltenos, particularmente em poços de produção, onde os custos com a intervenção e protelação na produção de óleo superam significativamente os custos de um tratamento químico (DUNLOP, 2003).

Especialistas do setor preveem que um número crescente de estudos será direcionado à tecnologia de aditivos para contornar os problemas de garantia de escoamento relacionados aos asfaltenos, principalmente para operações em águas profundas. Desta forma, este setor do mercado tem atraído alguns dos principais programas de pesquisa e desenvolvimento (P&D), propondo novas formulações para inibição de deposição asfáltica, com o objetivo de atender as demandas do mercado (DUNLOP, 2003).

Com isso, membros dos diversos setores de empresas ligadas à garantia de escoamento, além de outros especialistas do assunto, propuseram uma lista de objetivos que são primordiais aos novos inibidores (DUNLOP, 2003), tais como:

- Alto desempenho na inibição de asfaltenos

- Apresentar amplo espectro de ação
- Facilidade no manuseio
- Baixo impacto ambiental
- Registro químico existente
- Promover produção de ativos
- Ser rentável

3.2 - Óleos Naturais

Óleos naturais são obtidos de matérias-primas encontradas na natureza, podendo ser de origem vegetal, animal ou mineral. Eles podem ser encontrados na sua forma original ou extraídos por diferentes técnicas de obtenção (INSTITUTE OF NATIONAL MEDICINES, 2004).

Dentre eles, destacam-se os óleos vegetais e suas propriedades peculiares, os quais possuem uma série de aplicações em diversas áreas da indústria, como por exemplo, alimentícia, farmacêutica, produtos de higiene pessoal, cosméticos, tintas, combustíveis, entre outros.

O seu uso em outras aplicações tem sido de grande interesse por parte dos pesquisadores, principalmente por serem produtos biodegradáveis, renováveis, na sua maioria não nocivos aos seres humanos e que podem apresentar custo relativamente baixo em relação a outros produtos sintéticos (ERHAN, 2005).

A crescente preocupação ambiental e a chamada “química verde” buscam minimizar o impacto da atividade química no meio ambiente. Logo, a possível utilização de inibidores e floculantes de origem vegetal se torna uma opção interessante em relação aos inibidores utilizados comercialmente, que além de serem tóxicos, apresentam um custo significativo na produção, a tal ponto de uma redução na concentração de uso desses inibidores de 1000 ppm

para 200 ppm gerar uma economia de U\$2,5 milhões anuais (AKBARZADEH et al., 2007).

Neste projeto, foram selecionados produtos naturais, de origem vegetal, com diferentes componentes, que foram avaliados como inibidores ou floclulantes de asfaltenos. A seguir serão descritas mais detalhadamente os 10 óleos naturais e a capsaicina que foram utilizados neste estudo.

As fórmulas dos componentes majoritários de cada matéria-prima podem ser encontradas no Anexo I e os seus preços no Anexo II.

3.2.1 - Óleo de Abacate

O óleo de abacate (Figura 9) é um óleo de tom marrom esverdeado obtido por pressurização de abacate desidratado (ASH, 2004). É usado principalmente como fonte de alimento, lubrificante e na indústria de cosméticos, onde é valorizado pelo seu suposto poder regenerativo e hidratante (ROBERTS, 2011).

Este óleo é constituído principalmente por ácidos graxos, como o ácido oléico (56-78 %), ácido palmítico (10-20 %), ácido linoléico (10-15 %) e ácido palmitoléico (4-9 %) (GUNSTONE, 2011).



Figura 9 - Óleo de Abacate (JENNEL, 2012)

3.2.2 - Óleo de Buriti

O óleo de buriti possui uma tonalidade amarelada, sendo extraído por compressão mecânica das sementes do buriti (AQUINO, 2012). Ele é conhecido por ser hidratante, antioxidante e anti-inflamatório, sendo usado principalmente nas indústrias de cosméticos e farmacêutica (ORGANICS & NATURE WEBSITE, 2008).

Este produto contém principalmente ácido oléico (cerca de 70 %), ácido palmitoléico (cerca de 20 %) e ácido linoléico (cerca de 5 %) (AQUINO et al, 2012).

3.2.3 - Óleo de Copaíba

O óleo de copaíba se apresenta como um líquido incolor a levemente amarelado, com odor característico do bálsamo de copaíba e sabor levemente amargo, aromatizado e apimentado. É um óleo volátil obtido por destilação a vapor do bálsamo de copaíba (INSTITUTE OF NATIONAL MEDICINES, 2004). É bastante utilizado na área medicinal por suas propriedades anti-inflamatórias, como antibiótico e ainda no combate ao câncer (ÓLEO DE COPAÍBA WEBSITE, 2010).

É constituído por alfa- e beta-cariofileno, l-cadineno e outros sesquiterpenos (BURDOCK, 2005).

3.2.4 - Óleo de Cravo (Botão e Talo)

Óleo de cravo de botão (Figura 10) é encontrado sob a forma de um líquido de coloração amarelada ou incolor, com um odor e sabor acentuados, por vezes picante. É um óleo volátil obtido da destilação a vapor de botões secos das flores do cravo. Pode escurecer e se tornar mais espesso com o tempo, pela exposição com o ar (INSTITUTE OF NATIONAL MEDICINES, 2004). Consiste em 60-90 % eugenol, eugenil acetato, cariofileno e outros componentes minoritários (WENQIAN et al., 2007).

O óleo de cravo do talo tem aparência de líquido amarelado a castanho claro com odor e sabor similares ao óleo obtido do botão. É o líquido volátil obtido por destilação a vapor de talos secos da *Eugenia caryophyllata* (INSTITUTE OF NATIONAL MEDICINES, 2004). Contém 90-95 % de eugenol, com pouco ou nenhum eugenil acetato e outros componentes minoritários (FERQUIMA WEBSITE, 2012).

O principal componente do óleo de cravo é o eugenol, que é utilizado principalmente em perfumarias, na indústria de alimentos, além de seu uso medicinal como antisséptico e anestésico (JADHAV et al., 2004).



Figura 10 - Óleo de Cravo (BOLDSKY WEBSITE, 2012)

3.2.5 - Óleo de Funcho Doce

Óleo de funcho doce (ou erva-doce) apresenta-se como um líquido incolor ou amarelo pálido com odor e sabor característicos de erva-doce. É obtido por destilação a vapor da fruta madura e seca (INSTITUTE OF NATIONAL MEDICINES, 2004). Este óleo tem uso principalmente na culinária e na medicina, no tratamento de males intestinais, além de ser usado em formulações de cosméticos.

O óleo é constituído principalmente por limoneno (20-25 %), fenchona (7-10 %) e trans-anetol (4-6 %) (PARTHASARATHY, 2008).

3.2.6 - Óleo de Laranja (Doce e Amarga)

O óleo de laranja doce apresenta-se como um líquido de coloração amarelo intenso ou laranja, com o odor e sabor característico da parte externa da parte fresca e doce da casca da laranja. É um óleo volátil obtido pela compressão, sem uso de calor, da casca da fruta madura da *Citrus sinensis* (INSTITUTE OF NATIONAL MEDICINES, 2004). É constituído em sua grande maioria por d-limoneno (>90 %). O restante é composto basicamente por constituintes de odor (RAMINGTON, 2006).

O óleo de laranja amarga (Figura 11) ocorre como um líquido amarelo pálido ou marrom amarelado, com um odor característico aromático. É um óleo volátil obtido por compressão a frio da casca da fruta de *Citrus aurantium* (INSTITUTE OF NATIONAL MEDICINES, 2004). Assim como o óleo de laranja doce, é constituído primariamente por d-limoneno.

O limoneno é muito utilizado na perfumaria e em produtos de limpeza por sua fragrância. Também é um solvente ecologicamente amigável e eficiente, sendo, desta forma, muito utilizado como removedor de adesivos e manchas (EPA WEBSITE, 1994).



Figura 11 - Óleo de Laranja (VULCAN WEBSITE, 2012)

3.2.7 - Óleo de Lima

Óleo de lima pode ter aparência de líquido amarelado, marrom esverdeado ou verde que frequentemente apresenta uma separação cerosa e possui um odor de casca de lima fresca. É obtido por compressão da casca ou da fruta inteira (INSTITUTE OF NATIONAL MEDICINES, 2004). Largamente

utilizado em produtos de beleza. Óleo adstringente, antisséptico, desinfetante, bactericida, entre outras propriedades (FERQUIMA WEBSITE, 2013).

É composto principalmente por limoneno (39.9-94.4 %), gama-terpineno (até 21.5%) e/ou beta-pineno (até 19.2 %) e/ou sabineno (até 19.6 %) (LOTA et al., 2002).

3.2.8 - Óleo de Menta Piperita

O óleo de menta ou hortelã-pimenta (Figura 12) se apresenta como um líquido incolor ou amarelo pálido, com um forte e penetrante odor de hortelã. É o óleo essencial obtido pela destilação a vapor de partes frescas da planta *Mentha piperita* (INSTITUTE OF NATIONAL MEDICINES, 2004). O óleo é bastante utilizado para fins medicinais, como no tratamento de doenças estomacais, descongestionamento nasal e como analgésico (KEIFER et al., 2007).

Os seus componentes principais são mentol (40-50 %) e mentona (20-25 %). Outros componentes que podem ser encontrados são metil acetato, 1,8-cineola, limoneno, beta-pineno e beta cariofileno (SCHMIDT et al., 2009).



Figura 12 - Óleo de Menta Piperita (MANNAN FRAGRANCES WEBSITE, 2013)

3.2.9 - Capsaicina

A capsaicina (8-metil-N-vanilil-trans-6-nonenamida) é o principal componente ativo da pimenta, seguido da dihidrocapsaicina, nordihidrocapsaicina, homodihidrocapsaicina, homocapsaicina, entre outros, os

quais são chamados capsaicinóides. Os capsaicinóides são componentes químicos que dão às pimentas sua ardência característica e têm atraído grande atenção devido as suas extensas propriedades farmacológicas, como as atividades de analgesia, anticancerígena, anti-inflamatória, antioxidante e anti-obesidade (LUO et al., 2011).

O método mais comum de recuperação da capsaicina é por extração sólido-líquido, com a utilização de solventes como hexano, clorofórmio e etanol (TAPIA et al., 1993).

Analisando a estrutura química deste composto (Anexo I), pode-se verificar que dentre os produtos naturais, este se destaca por possuir uma molécula formada por um anel aromático, substituído por uma longa cadeia alifática. Este é um composto anfifílico e, segundo o modelo de Chang e Fogler (1993), este tipo de estrutura possui um papel importante na inibição da deposição asfáltica.

4 - Materiais e Métodos

4.1 - Produtos Químicos

Na Tabela 1 são mostrados os produtos químicos utilizados neste trabalho.

4.2 - Equipamentos

Os equipamentos utilizados na parte experimental deste trabalho estão listados na Tabela 2.

Tabela 1 - Produtos químicos

Produto Químico	Procedência	Propriedades
Clorofórmio Deuterado	Vetec Química Fina Ltda	Pureza: 99,8 % (P.A.) Densidade: 1,47 kg /L (20 °C)
n-Heptano	Vetec Química Fina Ltda	Pureza: 99,5 % (P.A.) Densidade: 0,68 kg/L (20 °C)
Tolueno Seco	Vetec Química Fina Ltda	Pureza: 99,5 % (P.A.) Densidade: 0,87 kg/L (20 °C)
Óleo de Abacate	World's Natural Fragancies (WNF)	Densidade: 0,910 - 0,923 kg/L (20 °C)
Óleo de Buriti	Mapric	Densidade: 0,885 - 0,909 kg/L (20 °C)
Óleo de Copaíba	Ferquima	Densidade: 0,900 - 0,980 kg/L (20 °C)
Óleo de Cravo (Botão)	Ferquima	Densidade: 1,038 - 1,060 kg/L (20 °C)
Óleo de Cravo (Talo)	Ferquima	Densidade: 1,041 - 1,059 kg/L (20 °C)
Óleo de Funcho Doce	Ferquima	Densidade: 0,953 - 0,973 kg/L (20 °C)
Óleo de Laranja Amarga	Ferquima	Densidade: 0,840 - 0,860 kg/L (20 °C)
Óleo de Laranja Doce	Ferquima	Densidade: 0,830 - 0,860 kg/L (20 °C)
Óleo de Lima	Ferquima	Densidade 0,850 - 0,880 kg/L (20 °C)
Óleo de Menta Piperita	Ferquima	Densidade: 0,890 - 0,910 kg/L (20 °C)
Capsaicina	Galena	Pureza: 95 %
Resíduo Asfáltico	REDUC/Petrobras	-----

Tabela 2 - Equipamentos

Equipamento	Marca/Modelo	Especificações
Agitador Magnético	IKA Ceramag Midi	Rotação: 0 - 1200 rpm
Analizador CHNO	Perkin-Elmer 2400	-----
Balança Digital	Explorer OHAUS	Precisão: 0,0001 g
Banho de Circulação	Thermo Haake DC10	-----
Bomba de Vácuo	New Pump	Vácuo máx.: 650 mmHg
Centrífuga	BOECO Germany C-28A	Rotação máx.: 6000 rpm
Espectrômetro de RMN	Varian Mercury 300	-----
Espectrômetro de FTIR	Varian 3100 Excalibur Series	Com acessório de refletância total atenuada.
Espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva	Shimadzu 720	-----
Espectrofotômetro de UV-Vis	Varian Cary 50	Com sonda externa e leitores de 2 mm e 5 mm de caminho óptico
Rotaevaporador	IKA RV 05 Basic	Rotação: 46 - 260 rpm Aquecimento: Amb-225 °C

Além destes equipamentos, alguns materiais especiais foram também utilizados neste trabalho (Tabela 3).

Tabela 3 - Materiais utilizados

Material	Marca	Especificações
Cartucho de extração	Whatman, Schleicher and Schuell	Diâmetro interno: 94 mm
Papel de filtro	Qualitativo Nalgon	Diâmetro: 18,5 cm Porosidade: 3 µm
Tubos de centrífuga	-----	Plástico com tampas. Capacidade: 15 mL

4.3 - Metodologia

4.3.1 - Extração de Asfaltenos

Para a realização da extração de asfaltenos foi feita uma adaptação da norma IP-143 (INSTITUTE OF PETROLEUM, 2004). 30 g de resíduo asfáltico de petróleo foram misturados em uma garrafa âmbar a 1 L de n-heptano, sob agitação magnética, por 24 horas. O objetivo dessa mistura foi precipitar os asfaltenos, deixando apenas as resinas em solução, admitindo que elas façam parte da fração do resíduo solúvel em n-heptano, diferentemente dos asfaltenos.

A mistura foi filtrada utilizando papel de filtro, mantendo o sistema a vácuo com auxílio de uma bomba. O precipitado contendo asfaltenos foi separado e colocado em um cartucho de extração. A extração foi realizada em extrator do tipo soxhlet. No balão foi adicionado 1L de n-heptano e a extração foi mantida até que o solvente passasse límpido pelo cartucho, com o objetivo de purificar os precipitados, separando, assim, as frações de resinas e outros resíduos ainda adsorvidos às partículas de asfaltenos.

Após a extração das resinas, utilizou-se o mesmo extrator, porém desta vez com tolueno como solvente, com o objetivo de solubilizar os asfaltenos presente no cartucho. A extração foi mantida até que todo o asfalto fosse extraído e o solvente saísse límpido do cartucho.

A solução de asfaltenos em tolueno foi então submetida à rotaevaporação à temperatura de aproximadamente 70°C, sob vácuo, com evaporador rotatório (Figura 13). O solvente evaporado foi recuperado por destilação em um balão.



Figura 13 - Evaporador rotatório IKA RV 05 Basic (HONSE, 2011)

Os asfaltenos foram então colocados em um recipiente de vidro do tipo pirex, coberto com papel alumínio para evitar a sua oxidação. O recipiente foi deixado em uma capela até a evaporação total do solvente. Os asfaltenos foram então recolhidos com auxílio de uma espátula e mantidos em frasco vedado e coberto com papel alumínio.

4.3.2 - Caracterização dos asfaltenos

4.3.2.1 - Fluorescência de raios-X

O método de fluorescência de raios-X é muito utilizado para determinação qualitativa e quantitativa de todos os elementos da Tabela Periódica com números atômicos superiores ao do Sódio (SKOOG et al., 2001).

Em um tubo de raios-X, os elétrons produzidos em um cátodo são acelerados até um ânodo metálico (branco) mediante a um potencial elevado (100 kV). Na colisão, parte da energia do feixe de elétrons se converte em raios-X. A absorção de raios X produz íons excitados eletronicamente que voltam ao seu estado fundamental mediante a transições que envolvem elétrons dos níveis de maior energia. Assim, se produz um íon excitado com uma camada vazia. Depois de um breve período o íon volta ao seu estado fundamental através de uma série de transições eletrônicas caracterizadas pela emissão de radiação X (fluorescência), o que caracteriza cada elemento, podendo assim ser identificado (SKOOG et al., 2001).

Foi utilizado o aparelho EDX-720 (Shimadzu) sob vácuo, com amostras isentas de água.

4.3.2.2 - Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A amostra de asfaltenos foi submetida à análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por meio da técnica de filme vazado em célula de KBr. Tolueno seco foi utilizado como solvente para o preparo das soluções de asfaltenos, sendo evaporado posteriormente. A faixa de varredura para a análise foi de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} , à temperatura ambiente, com o objetivo de identificar os principais grupos presentes em suas cadeias.

4.3.2.3 - Análise elementar

Foi determinado o teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio (CHN) e oxigênio com o auxílio do analisador de CHN EA Flash 1112 Series (Thermo Finnigan) com injetor de sólidos. As análises foram feitas em triplicata, com cerca de 2,5 mg de material por análise. A determinação seguiu a norma ASTM D5291 (American Standard Test Method).

4.3.2.4 - Espectrometria de ressonância magnética nuclear de carbono

Análises de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (RMN - ^{13}C) foram realizadas com o intuito de determinar o teor de carbonos aromáticos nos asfaltenos e resinas. As soluções preparadas correspondem a, aproximadamente, 0,1 % p/v de asfaltenos ou de resinas em clorofórmio deuterado. Para a análise foi utilizada frequência correspondente a 75 MHz, tubos de 5 mm e temperatura de 30 °C. Os limites de integração do espectro selecionados foram de 0 - 70, referente aos carbonos alifáticos, e de 110 - 170 para carbonos aromáticos (HONSE, 2011).

4.3.3 - Teste de precipitação de asfaltenos

Para avaliar a eficiência dos diferentes óleos usados neste trabalho e da capsaicina como dispersantes ou floculantes de asfaltenos foi realizado o teste de precipitação destes asfaltenos.

Este teste é baseado em produzir uma desestabilização dos asfaltenos dispersos em mistura de solventes. Quando quantidades variadas de n-heptano são adicionadas ao sistema asfaltenos/tolueno, por exemplo, os asfaltenos anteriormente estabilizados podem sair de solução e precipitar. A concentração de asfaltenos remanescentes em solução pode ser obtida pela medida da absorbância em espectrômetro de ultravioleta-visível, com o auxílio de uma curva-padrão (MANSUR et al., 2009).

A absorvância é uma propriedade diretamente proporcional à concentração da substância, que pode ser descrita pela lei de Lambert-Beer, dada pela Equação 1 (INGLE e CROUCH, 1988)

$$A = \epsilon bc \quad (\text{Equação 1})$$

Onde: A é a absorvância em um determinado comprimento de onda; ϵ é a absorvidade molar (L/mol.cm); b é o caminho óptico (cm) e c é a concentração da amostra (mol/L).

A absorvidade molar é característica de uma substância e indica a quantidade de luz que é absorvida num determinado comprimento de onda por um mol de substância (CUSTODIO et al., 2000)

Para definir qual o comprimento de onda que seria utilizado nos testes de precipitação de asfaltenos foram preparados 5,00 mL de soluções contendo 0,01 %, 0,02 %, 0,03 %, 0,04 %, 0,05 %, 0,06 %, 0,07 %, 0,08 %, 0,09 %, 0,10 %, 1,00 % e 2,00 % p/v de asfaltenos em tolueno. Estas soluções ficaram em repouso por 24 horas, devidamente vedadas e protegidas da luz com o auxílio de papel alumínio.

Foi feita uma varredura em espectro de UV-Vis de cada solução. Foram utilizados 550 nm, 600 nm, 650 nm, 700 nm, 750 nm, 800 nm, 850 nm e 900 nm de comprimento de onda, pois a leitura em comprimentos menores apresentou muitos desvios. Foram selecionados leitores do tipo sonda com caminhos ópticos de 2 mm e 5 mm para as análises.

Após a definição do comprimento de onda, foi construída a curva de calibração da intensidade de absorção em função da concentração de asfaltenos em solução. Para isto foram preparadas soluções de asfalto em tolueno de 0,01 %, 0,02 %, 0,03 %, 0,04 %, 0,05 %, 0,06 %, 0,07 %, 0,08 %, 0,09 % e 0,10 % (p/v). Para cada solução foram feitas cinco leituras de absorvância no espectrômetro de UV-Vis e então calculado o valor médio. Com estes valores foi possível construir a curva de calibração.

Inicialmente, um teste em branco foi realizado, ou seja, um teste de precipitação de asfaltenos na ausência dos aditivos (óleos e capsaicina), a fim de se determinar a relação heptano/tolueno em que ocorreria a precipitação dos asfaltenos. Para tanto, soluções de 1% p/v de asfaltenos em tolueno foram preparadas em um balão de 10 mL. O balão foi completado com tolueno e a solução foi deixada em repouso por 24 horas.

Desta solução mãe, foram retiradas nove alíquotas de 1,00 mL cada e distribuídas em tubos de ensaios. Cada tubo recebeu 9,00 mL de uma mistura de n-heptano e tolueno, de modo a se obter concentrações de 0 %, 15 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 70 %, 80 % e 90 % de n-heptano. As novas soluções foram deixadas em repouso por 24 horas.

Os tubos de ensaio foram centrifugados por 30 minutos com rotação de 3000 rpm para decantação dos asfaltenos precipitados. Foram feitas leituras pontuais no comprimento de onda selecionado anteriormente, do sobrenadante de cada tubo, utilizando o leitor de 2 mm de caminho óptico.

4.3.3.1 - Teste de solubilidade dos óleos

Antes da realização dos testes de precipitação dos asfaltenos em presença dos aditivos (óleos naturais e capsaicina) foi avaliada a solubilidade destes aditivos nos mesmos solventes utilizados neste estudo. Para tanto, estes aditivos foram submetidos a um teste de solubilidade em n-heptano e em tolueno. Cerca de 0,5 mL de cada óleo foi misturado a 4,5 mL de n-heptano e tolueno puros, e a sua solubilidade foi avaliada após 24 horas.

4.3.3.2 - Avaliação dos óleos naturais por espectroscopia de UV-Vis

Amostras de aproximadamente 5 mL de cada óleo puro foram analisadas por espectroscopia de UV-Vis, na faixa de 550 nm a 900 nm, utilizando um leitor de 2 mm de caminho óptico.

Para caracterizar o comportamento dos óleos em presença dos solventes utilizados foram realizadas também leituras dos mesmos em diferentes concentrações de n-heptano e tolueno, no comprimento de onda selecionado no item 4.3.3.

Em um balão volumétrico de 5,00 mL foram pesados 0,25 g de um dos óleos utilizados e então o balão foi completado com tolueno.

Em cada um dos 10 tubos de centrífuga foi inserido 0,5 mL da solução de um dos óleos para cada teste. Após, foram adicionados 9mL de misturas de n-heptano e tolueno em diferentes proporções, de modo que a concentração final de n-heptano fosse 0 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 70 %, 80 % e 90 % em cada tubo.

Todas as dispersões ficaram em repouso por 24 horas, centrifugadas por 30 minutos a 3000 rpm e então foram submetidas à análise de espectroscopia de UV-Vis no comprimento de onda selecionado, utilizando leitor com caminho óptico de 2 mm.

4.3.3.3 - Avaliação dos produtos naturais como dispersantes/floculantes por meio do teste de precipitação dos asfaltenos

Em um balão de 10 mL foram pesados 0,5 g de cada aditivo (óleos naturais e capsaicina). Ao balão foram acrescentados 0,1 g de asfaltenos e o restante foi avolumado com tolueno. A mistura foi deixada em repouso por 24 horas protegida com papel alumínio.

Foram separadas alíquotas de 1,00 mL de cada mistura em uma série de nove tubos de ensaio. Em cada tubo, foram adicionadas misturas de n-heptano em tolueno de modo que, ao final, as concentrações fossem de 0 %, 15 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 70 %, 80 % e 90 % de n-heptano. As soluções foram deixadas em repouso por 24 horas vedadas e cobertas por papel alumínio.

Os tubos de ensaio foram centrifugados por 30 minutos com rotação de 3000 rpm para decantação do depósito de asfalteno. O sobrenadante de cada

tubo foi analisado por espectroscopia de UV-Vis no comprimento de onda selecionado, com leitor de caminho óptico de 2 mm.

Para cada solução dos testes de precipitação foram feitas cinco leituras de absorvância utilizando o espectrômetro de UV-Vis. Estas medidas foram convertidas em porcentagem de asfaltenos, cujos valores e desvio padrão estão mostrados no Anexo III.

5 - Resultados e Discussão

5.1 - Extração de Asfaltenos

Dos 30 g de resíduo asfáltico utilizado para extração de asfaltenos, foram recuperados 11,15 g de asfaltenos para análise, representando em torno de 37% do total.

Spiecker et al (2003), realizaram um estudo onde asfaltenos foram extraídos de diversas fontes de óleo cru, encontrando uma porcentagem de 7-15% em peso. Esta menor porcentagem é natural, uma vez que, neste trabalho, os asfaltenos foram extraídos diretamente da fração do petróleo que é mais rica em asfaltenos, o resíduo asfáltico. Além disso, a quantidade de asfaltenos presente em cada óleo varia com a sua procedência, sendo maior nos óleos pesados.

5.2 - Caracterização

5.2.1 - Fluorescência de raios-X

Estudos mostram que, além de núcleos poliaromáticos, os asfaltenos também possuem heteroátomos em sua composição, como por exemplo, nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S), além de metais como vanádio (V), fósforo (P), cobre (Cu), ferro (Fe) e níquel (Ni) (OSTLUND et al., 2004). Pela técnica de fluorescência de raios-x foi possível quantificar a presença de alguns destes elementos em amostras de asfaltenos presentes no resíduo asfáltico.

Os resultados das análises encontram-se mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 - Análise de fluorescência de raios-x

	S (%)	P (%)	V (%)	Ni (%)	Fe (%)	Cu (%)
Asfaltenos	96,50	2,60	0,63	0,15	0,08	0,04

Verifica-se que a Tabela 4 representa os valores percentuais de cada elemento em relação ao total de elementos identificados pela técnica de fluorescência. Portanto, a porcentagem de enxofre não é em relação à massa total de amostra, já que não se leva em consideração as quantidades de carbono e hidrogênio que influenciam diretamente na composição elementar.

Existem uma série de problemas relacionados à presença de enxofre no óleo. Um alto teor de enxofre pode causar o comprometimento de processos na refinaria, corrosão de equipamentos, desativação de catalisadores, além da questão da poluição ambiental. Percebe-se pela análise que os asfaltenos são frações ricas em enxofre, o que torna ainda mais importante o seu estudo.

5.2.2 - Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 14 apresenta o resultado da análise de espectroscopia de infravermelho (FTIR) dos asfaltenos extraídos.

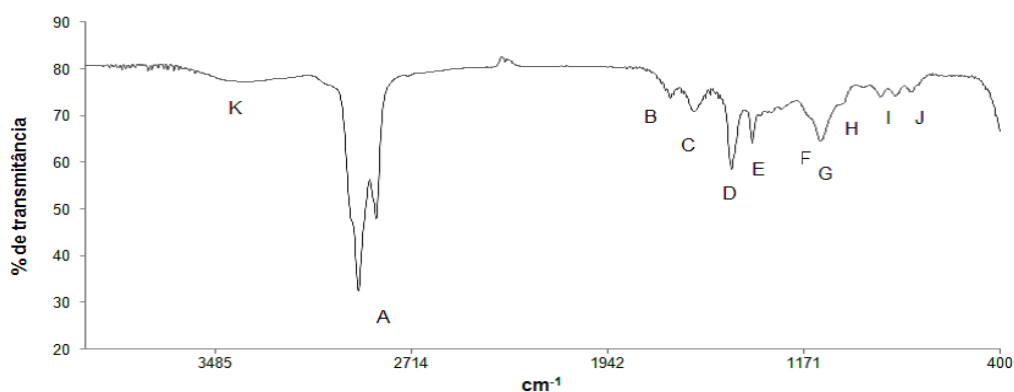


Figura 14 - Espectro de FTIR da amostra de asfaltenos

A Tabela 5 mostra os grupamentos correspondentes a cada pico encontrado no espectro.

Tabela 5 - Grupamentos esperados para o espectro de FTIR dos asfaltenos (BUENO, 1990; DOUDA et al., 2004; PETROVA et al., 2011; SHADLE et al., 1988)

Sigla	Comprimento de Onda (cm⁻¹)	Grupamento
A	2921 e 2853	CH ₂ e CH ₃
B e K	1700 e 3000-3500	COOH
C	1600	C=C
D	1455	CH ₃
E	1370	CH ₃
F e G	1000-1300	Oxigênios contidos em éter ou estruturas cíclicas
H	1030	C ₂ S=O
I e J	730 e 870	Hidrogênios de anéis aromáticos

Avaliando o espectro e os grupamentos esperados em cada pico, pode-se verificar que estão de acordo com a estrutura prevista para asfaltenos, ou seja, a presença marcante de ligações alifáticas (CH₂ e CH₃), notando-se a presença de hidrogênios pertencentes aos núcleos poliaromáticos, além de outros heteroátomos que fazem parte de sua estrutura, como oxigênio e enxofre.

5.2.3 - Análise elementar

O resultado da análise da composição elementar das amostras de asfaltenos encontra-se mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição elementar (%) da amostra de asfaltenos

Elemento	% da composição nos asfaltenos
Carbono	83,3
Hidrogênio	7,4
Nitrogênio	0,6
Oxigênio	1,2
Total (CHNO)	92,5

Espera-se que quanto maior for a relação C/H de um composto, maior a sua aromaticidade e maior o teor de instauração e condensação dos carbonos. Para o cálculo desta relação, divide-se o valor percentual de carbono e hidrogênio por seus respectivos pesos atômicos. Neste caso, verifica-se que esta relação para asfaltenos foi de 0,94. O resultado encontrado é compatível com o observado na literatura. Quintero et al. (2007) encontraram uma relação C/H de 0,96 em média dentre as amostras de asfaltenos analisadas, enquanto Rodrigues et al. (2008) obtiveram uma relação de 0,99. Estas relações variam de acordo com a amostra de asfaltenos selecionada, como pode-se observar no resultado encontrado por Ferreira et al (2011), cuja relação C/H foi de 0,85 para uma de suas amostras, indicando que a mesma apresentou menor aromaticidade em relação aos outros estudos.

5.2.4 - Espectrometria de ressonância magnética nuclear de carbono

Para a análise de ressonância magnética nuclear de carbono (RMN - ^{13}C), foram utilizados os limites de 110-170 ppm para a faixa correspondente aos carbonos aromáticos e 0,0-70,0 ppm para carbonos alifáticos (HONSE, 2011). O espectro obtido pode ser visto na Figura 15.

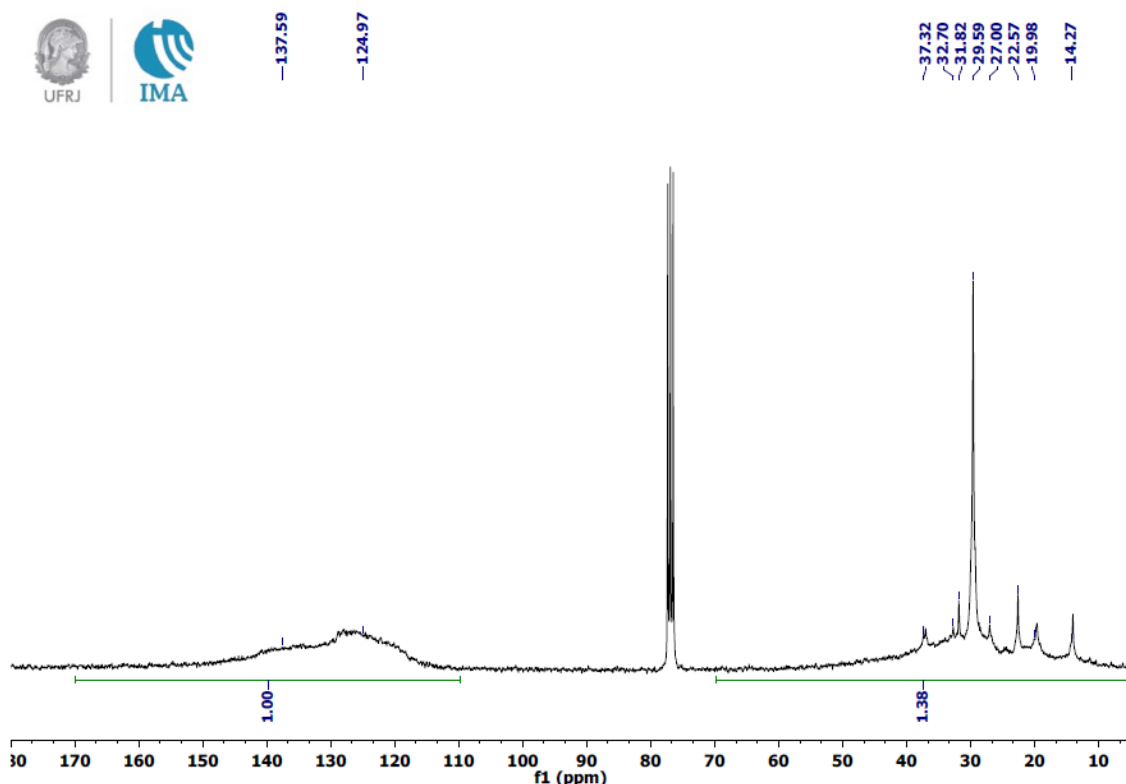


Figura 15 - Espectro de RMN de ^{13}C dos asfaltenos

O teor de carbonos aromáticos encontrado em asfaltenos, desta forma, foi de 42%. Este valor está de acordo com outros estudos que apontam para uma porcentagem em torno de 50% (MULLINS, 2009). Além disso, os picos encontrados nesta faixa do espectro indicam a presença de carbonos aromáticos substituídos por alquilas e carbonos aromáticos ligados a carbonos em junção de três anéis (HASSAN et al., 1983), o que é esperado de acordo com o modelo da molécula de asfalteno (Figura 2).

Além de carbonos aromáticos, nota-se a presença de carbonos alifáticos. Como visto anteriormente, os núcleos poliaromáticos dos asfaltenos possuem cadeias alifáticas periféricas em sua estrutura. Logo, a presença deste tipo de carbono também era esperada.

5.3 - Teste de precipitação dos asfaltenos

5.3.1 - Determinação do comprimento de onda para análises de espectroscopia UV

Para cada solução contendo asfaltenos em tolueno em diferentes proporções (0,01 %, 0,02 %, 0,03 %, 0,04 %, 0,05 %, 0,06 %, 0,07 %, 0,08 %, 0,09 %, 0,10 %, 1,00 % e 2,00 %) foram feitas varreduras de absorbância em comprimentos de onda de 550 nm, 600 nm, 650 nm, 700 nm, 750 nm, 800 nm, 850 nm e 900nm, para leitores de 2 mm e 5 mm de caminho óptico. Os gráficos obtidos estão mostrados nas Figuras 16 (2 mm) e 17 (5 mm).

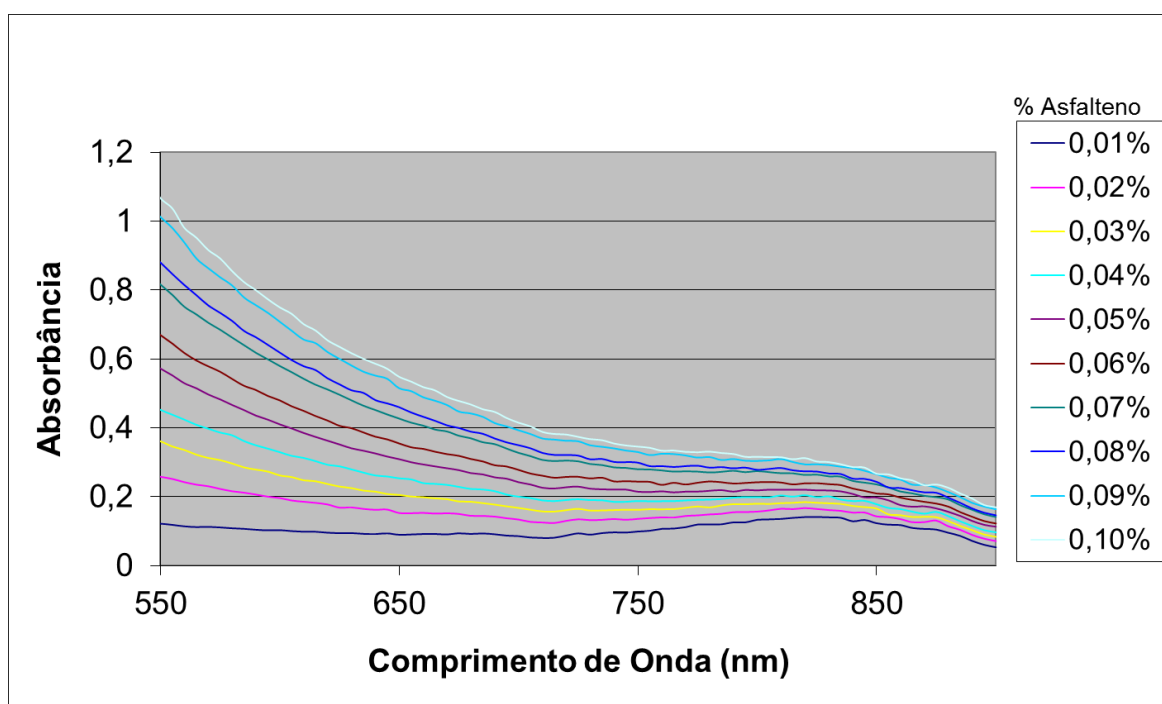


Figura 16 - Curvas obtidas em leitor óptico de 2 mm

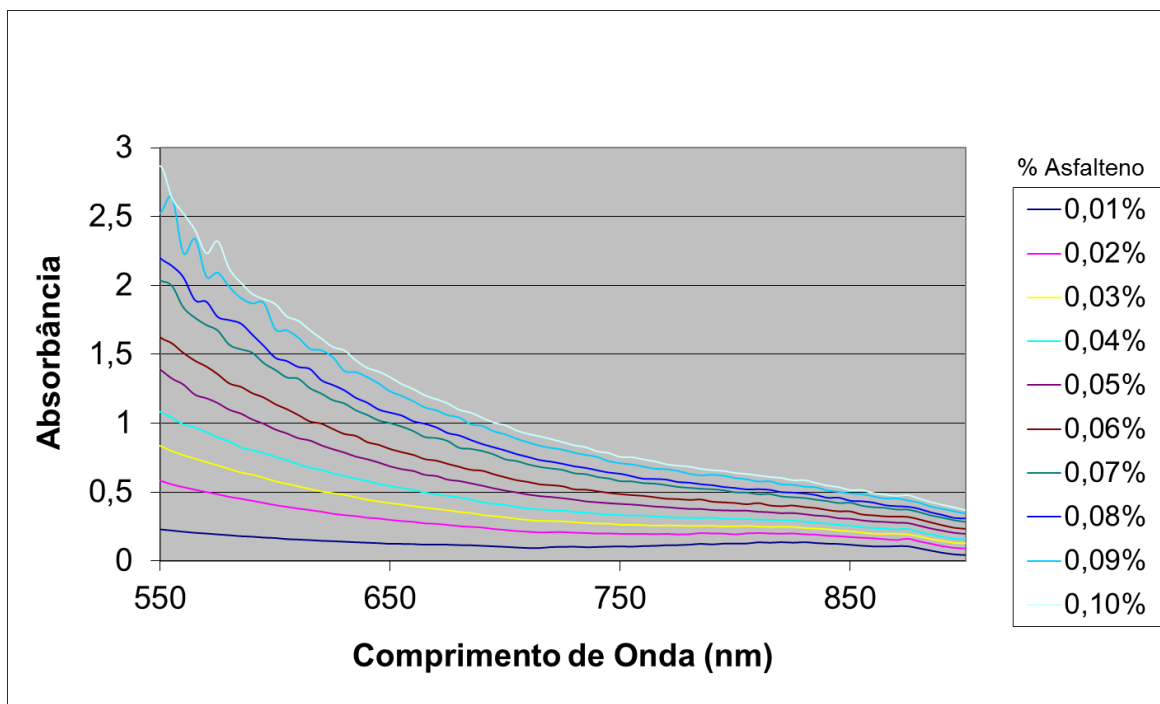


Figura 17 - Curvas obtidas em leitor óptico de 5 mm

Nota-se que nestas Figuras (16 e 17) foram omitidas as absorbâncias de 1,00 % e 2,00 % que apresentaram valores extremamente altos em relação à faixa de 0,01-0,1 %. Isto foi feito para melhor observação da diferença das curvas nesta faixa de concentração.

Para determinar qual o comprimento de onda deve ser utilizado para medir a concentração de asfaltenos no meio foram plotados os valores de absorbância em função da concentração de asfaltenos. Este procedimento foi feito para cada comprimento de onda utilizando o caminho óptico de 2 mm (Figura 18) e 5 mm (Figura 19). A partir dos pontos foi inserida uma reta de tendência e calculado os coeficientes de determinação linear (R^2) que são mostrados na Tabela 7.

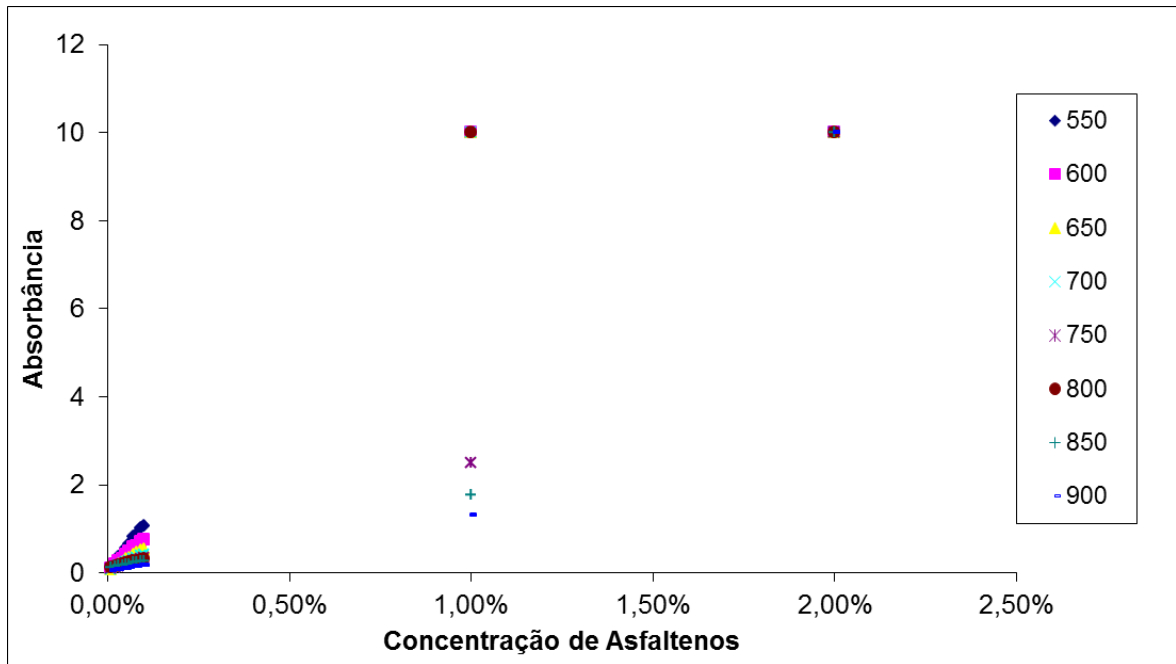


Figura 18 - Curvas de absorbância x concentração de asfaltenos obtidas em leitor de 2 mm

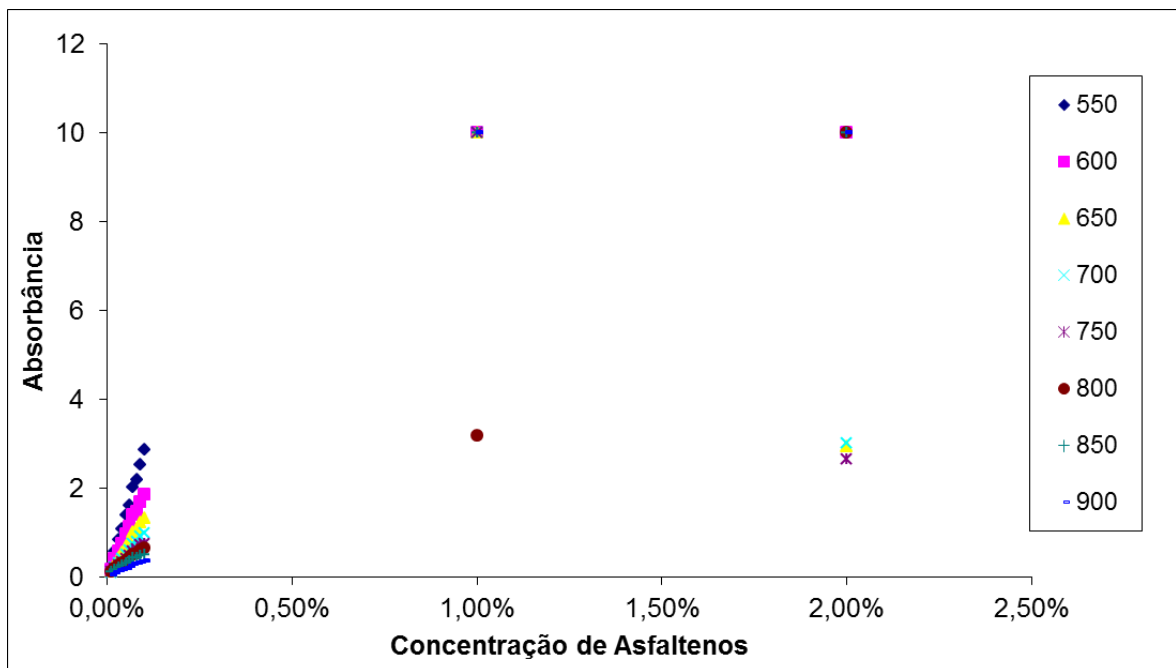


Figura 19 - Curvas de absorbância x concentração de asfaltenos obtidas em leitor de 5 mm

Tabela 7 - Coeficientes de determinação linear (R^2)

Comprimento de Onda (nm)	R^2 (2 mm)	R^2 (5 mm)
550	0,8738	0,8449
600	0,8746	0,8664
650	0,8745	0,3312
700	0,8742	0,3554
750	0,9449	0,3278
800	0,8736	0,9677
850	0,9069	0,8744
900	0,8833	0,8742

Como o objetivo foi correlacionar a absorvância com a concentração de asfaltenos no meio, quanto mais linear for a reta, ou seja, quanto mais próximo o R^2 for de 1, mais eficiente é o comprimento de onda para fazer esta relação. Baseado nisto, o leitor óptico de 2 mm foi selecionado para realização dos testes de precipitação dos asfaltenos, devido aos melhores valores de R^2 obtidos.

Analisando a Tabela 7, pode-se verificar que a relação mais linear, para o leitor óptico de 2 mm foi o correspondente ao comprimento de 750 nm. Porém, para o mesmo comprimento de onda, o R^2 foi considerado insatisfatório no leitor óptico de 5 mm. Portanto, o comprimento selecionado foi o de 850 nm, por apresentar o segundo valor mais próximo de 1,0 para R^2 , além de apresentar um coeficiente satisfatório para o leitor óptico de 5 mm. Além disso, o comprimento de onda selecionado está de acordo com resultado obtido por Mansur et al (2009), que mostraram que para valores de comprimento de onda maiores ou menores, os respectivos valores de absorvância caíam abaixo da escala do dispositivo e poderiam sofrer desvio da Lei de Lambert-Beer (Equação 1).

Uma vez selecionado o comprimento de onda de 850 nm, foi feita uma curva de calibração utilizando somente as concentrações de 0,01 % a 0,1 %, que abrangem as concentrações dos testes de precipitação. Os pontos com o R² são mostrados na Figura 20.

A relação entre absorvância (Abs) e porcentagem de asfaltenos (% asf) é dada pela Equação 2:

$$\text{Abs} = 1,4216 * (\% \text{asf}) + 0,0191 \quad (\text{Equação 2})$$

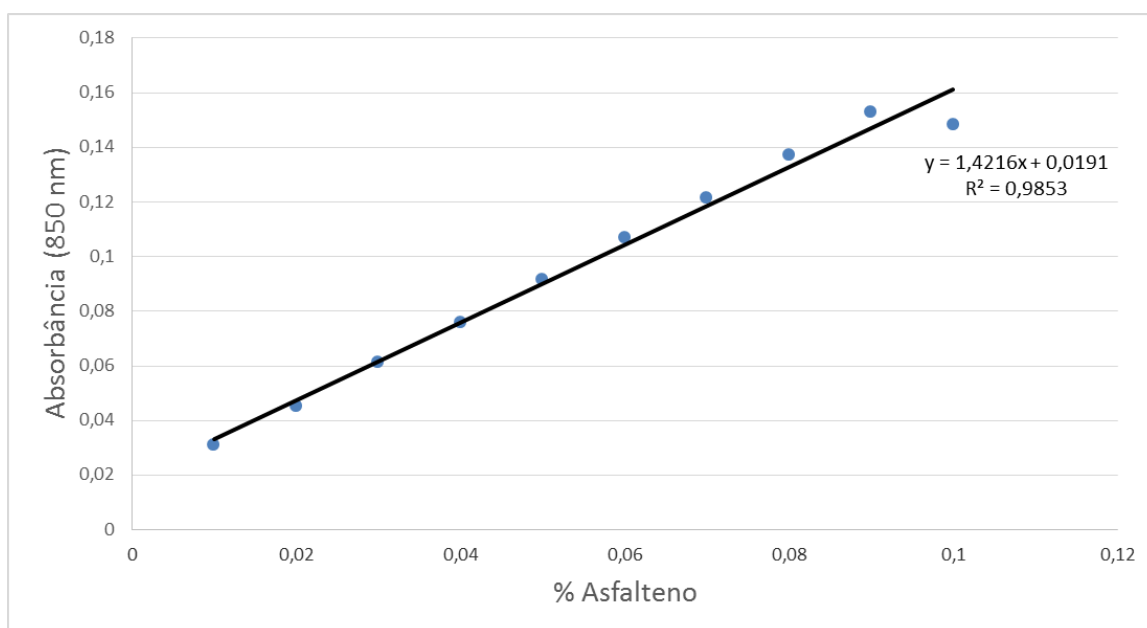


Figura 20 - Curva de calibração de asfaltenos em 850 nm com leitor óptico de 2 mm

5.3.2 - Teste de precipitação de asfaltenos

Para poder avaliar o desempenho dos produtos naturais no processo de estabilização/floculação é necessário antes realizar o teste em branco, ou seja, a avaliação do comportamento dos asfaltenos com diferentes concentrações (0 %, 15 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 70 %, 80 % e 90 %) do agente precipitante, n-heptano, para fins de comparação. O resultado do teste de precipitação é mostrado na Figura 21.

A Figura 21 mostra o comportamento dos asfaltenos com o acréscimo percentual de n-heptano. Quanto maior volume de solvente precipitante, menor a absorbância da solução e, conseqüentemente, menor o teor de asfaltenos em solução, de acordo com a Equação 2.

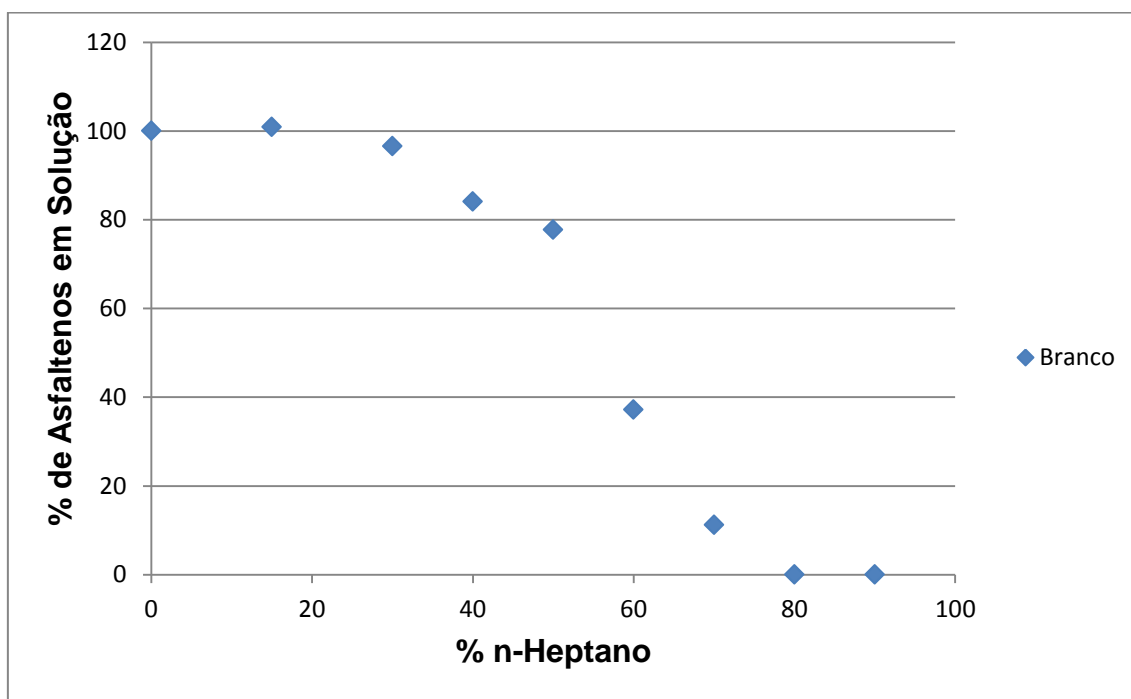


Figura 21 - Teste de precipitação de asfaltenos (branco)

Estudos anteriores mostraram outros aspectos da precipitação de asfaltenos em meio a solventes parafínicos. Algumas técnicas medem o ponto de *onset*, ou seja, o ponto a partir do qual nota-se a precipitação de agregados de asfaltenos. Sousa et al (2001) verificaram que o ponto de *onset* se dá a uma relação n-heptano/tolueno de 1,4, o que equivale a uma porcentagem de cerca de 58% de n-heptano em uma mistura em que se considere apenas estes dois componentes. O ponto de *onset* é uma medida dependente do tipo de óleo utilizado, porém, verifica-se que este resultado está coerente com a metodologia utilizada neste estudo, uma vez que se observa uma maior queda da quantidade de asfaltenos em solução em concentrações entre 50 e 60% de n-heptano.

Esta análise (branco) permitiu a comparação do comportamento dos asfaltenos em presença dos diferentes óleos, como também avaliar em cada situação o aumento ou decréscimo do teor de asfaltenos em solução, para classificá-los assim em inibidores de deposição (ou estabilizantes) ou floculantes de asfaltenos.

5.4 - Teste de solubilidade dos óleos

Todos os óleos utilizados neste estudo e a capsaicina foram solúveis tanto em tolueno como em n-heptano. Este resultado está de acordo com o esperado devido a grande maioria dos óleos naturais possuírem um forte caráter apolar associado às suas longas cadeias alifáticas e carbonos aromáticos presentes em sua estrutura.

5.5 - Avaliação dos óleos naturais por espectroscopia de UV-Vis

5.5.1 - Varredura dos óleos puros

A caracterização dos óleos por espectroscopia de UV-Vis na região entre 550 nm a 900 nm está mostrada na Figura 22.

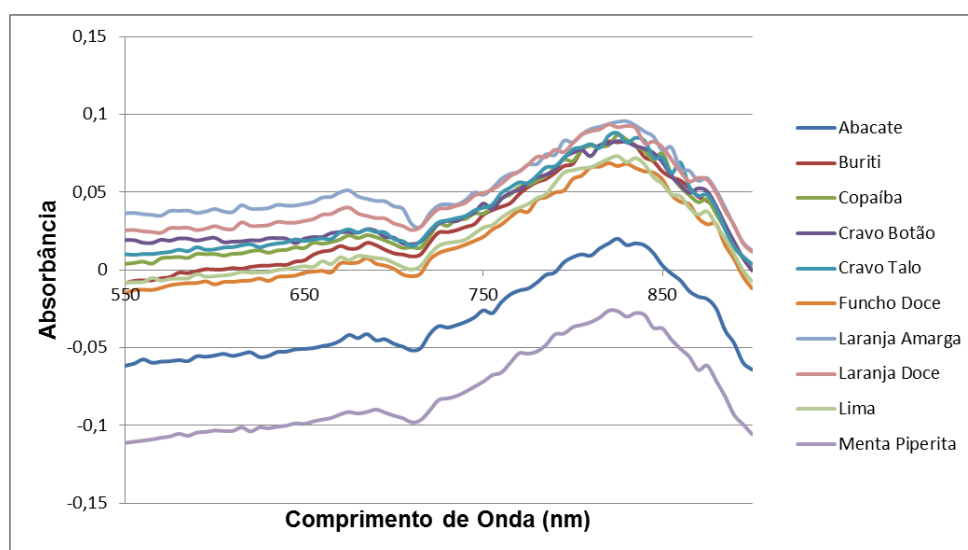


Figura 22 - Curvas de UV-Vis dos óleos

Pode-se perceber que dentro do intervalo estudado, a faixa de 750 nm a 850 nm possui as maiores absorbâncias entre produtos naturais. Apesar disso, estes valores são pequenos em relação à absorbância dos asfaltenos (Figura 16).

5.5.2 - Comportamento dos óleos em soluções de n-heptano/tolueno

O comportamento dos óleos em soluções contendo n-heptano (0 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 70 %, 80 % e 90 %) em tolueno no comprimento de onda selecionado (850 nm) encontra-se na Figura 23. Uma comparação com o comportamento dos asfaltenos nestas mesmas condições, na concentração utilizada neste estudo (0,1% p/v) é mostrada na Figura 24.

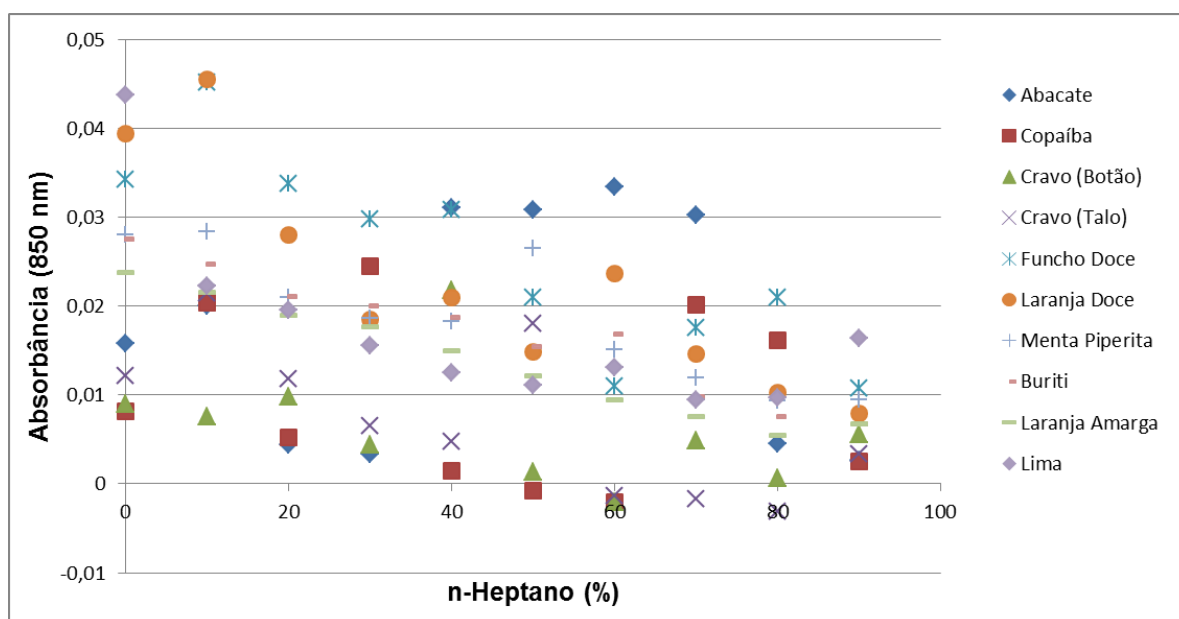


Figura 23 - Absorbância dos óleos em 850 nm em diferentes proporções de n-heptano/tolueno

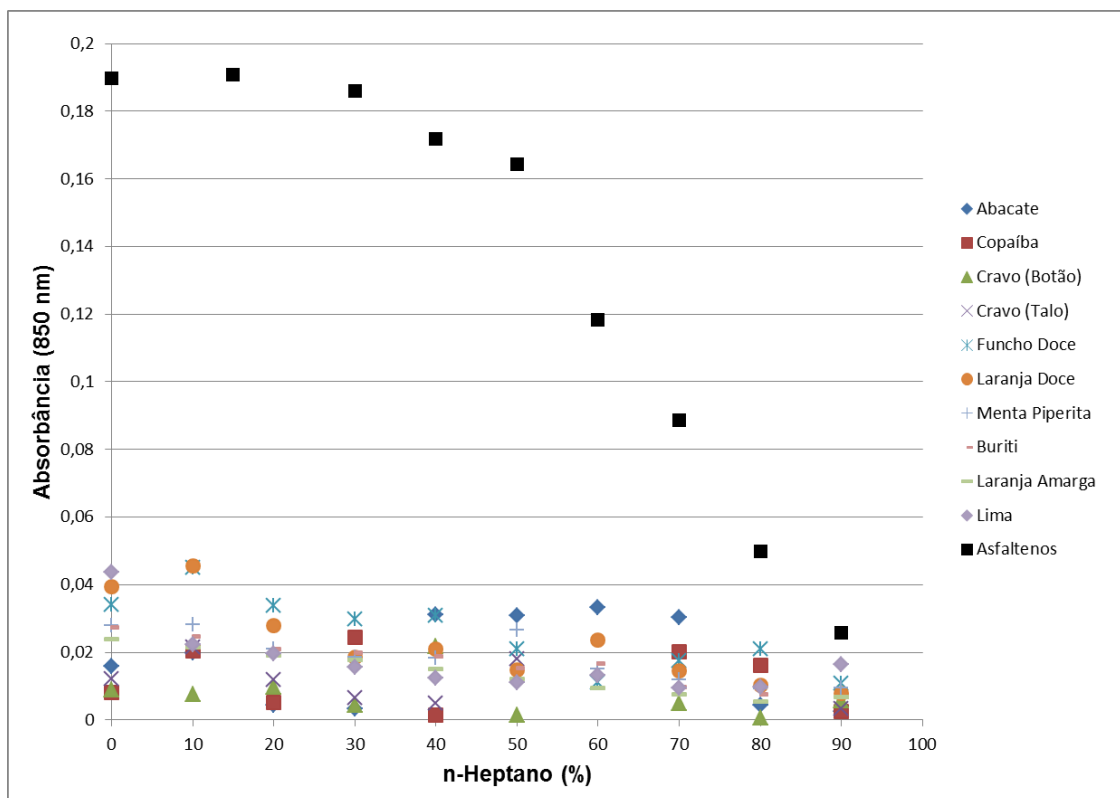


Figura 24 - Absorbância em 850 nm dos óleos e dos asfaltenos em diferentes proporções de n-heptano/tolueno

Pela Figura 23 percebe-se que nem todos os óleos seguem uma tendência de comportamento com o acréscimo do percentual de n-heptano. Isso pode ser explicado pelo fato de que os óleos são misturas de diversas estruturas e cada componente pode interagir de uma forma diferente com o solvente.

Na Figura 24 observa-se a diferença de absorbância dos asfaltenos em relação aos óleos em solução. Constata-se que a absorbância dos asfaltenos é superior a dos óleos para este comprimento de onda (850 nm). É possível observar que, para 90% de n-heptano no meio, a absorbância dos asfaltenos é próxima a dos produtos naturais. No entanto, ao se verificar o teor de asfaltenos em solução para concentrações altas de n-heptano (Figura 21), pode ser observado que o mesmo é muito próximo de zero, dessa forma a subtração da absorbância dos produtos naturais nestas condições não é necessária para conduzir o teste.

5.6 - Avaliação dos produtos naturais como dispersantes/floculantes de asfaltenos

O teor de asfaltenos presentes em solução foi avaliado em presença dos diferentes produtos naturais e comparado com o resultado sem a presença dos mesmos (Figura 21).

5.6.1 - Óleo de Abacate

A Figura 25 mostra o teste de precipitação com e sem a presença do óleo de abacate.

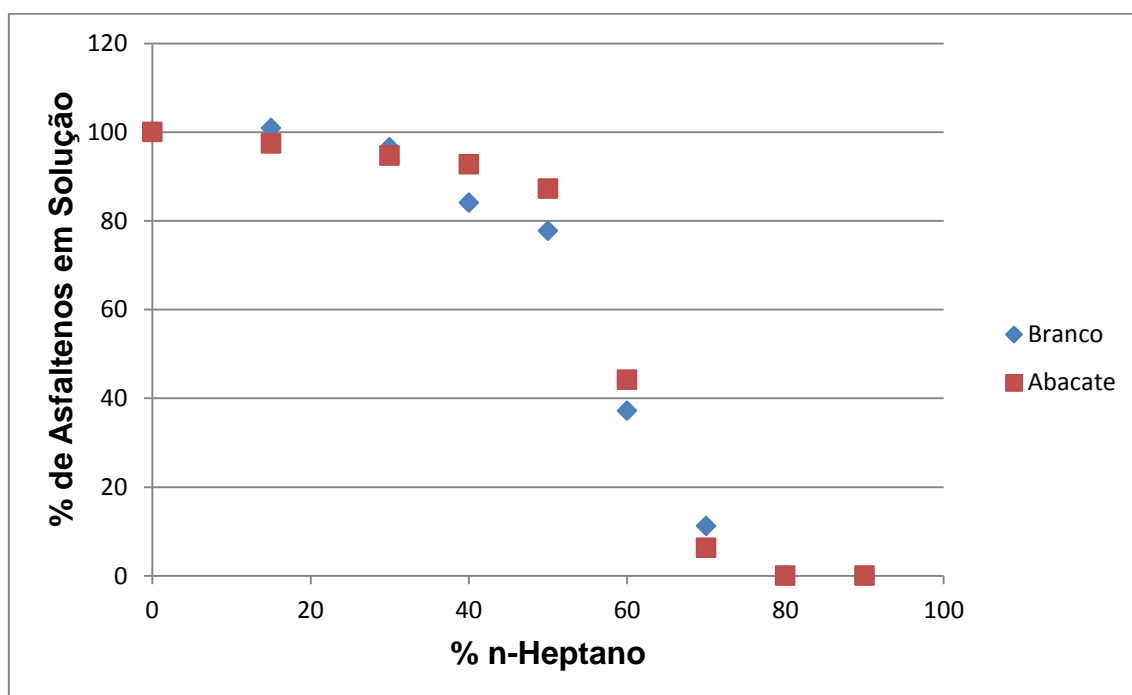


Figura 25 - Teste de precipitação dos asfaltenos em presença do óleo de abacate

A presença do óleo de abacate em solução trouxe pouca ou nenhuma interferência no comportamento dos asfaltenos, não podendo ser considerado como floculante ou inibidor de sua deposição.

Analisando-se os principais componentes do óleo de abacate (Anexo I), pode ser observado que os mesmos são ácidos graxos que se caracterizam por ter uma longa cadeia alifática e um grupamento ácido. Chang e Fogler (1993) destacaram a importância de se ter um composto anfifílico com a presença de um anel aromático para a interação com os asfaltenos. No caso dos ácidos graxos, que contêm longas cadeias alifáticas e pouca insaturação, o seu comportamento é predominantemente hidrofóbico, e isso pode explicar a não interação deste produto no comportamento dos asfaltenos.

5.6.2 - Óleo de Buriti

O resultado do teste de precipitação dos asfaltenos em presença e na ausência do óleo de buriti é mostrado na Figura 26.

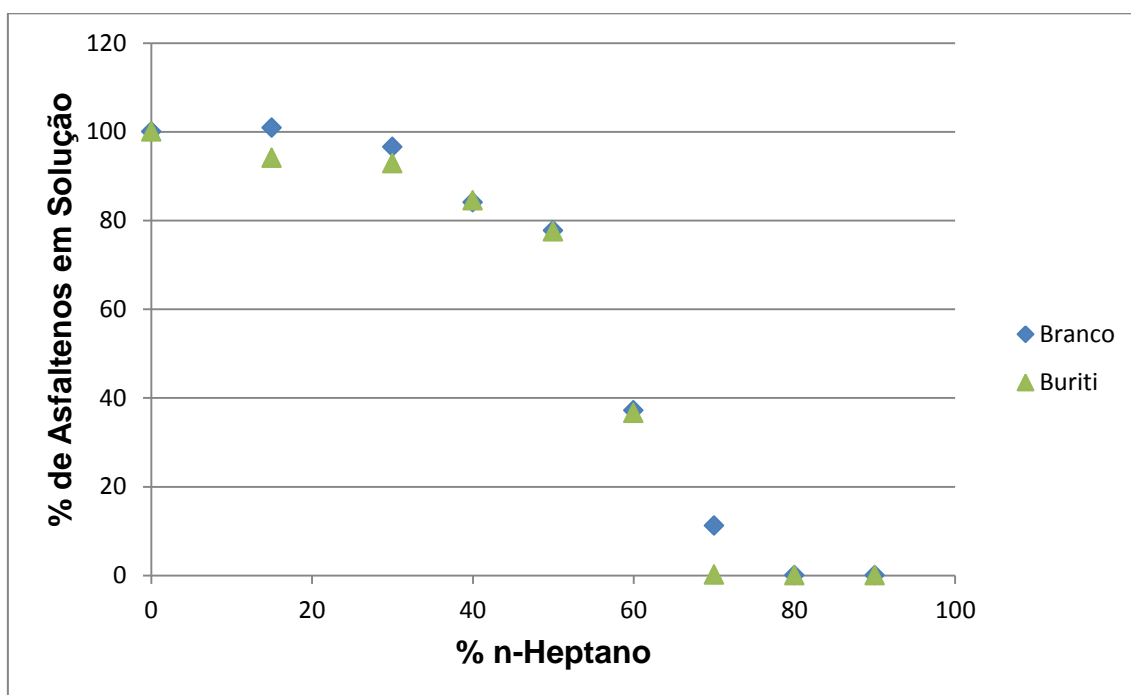


Figura 26 - Teste de precipitação dos asfaltenos em presença do óleo de buriti

Por sua composição ser semelhante ao óleo de abacate, pode ser verificado que o óleo de buriti também não apresenta influência significativa no comportamento dos asfaltenos em solução, reforçando a ideia de que os ácidos graxos não trazem grande interação com as moléculas asfálticas.

5.6.3 - Óleo de Copaíba

O resultado do teste de precipitação dos asfaltenos em presença e na ausência do óleo de copaíba é mostrado na Figura 27.

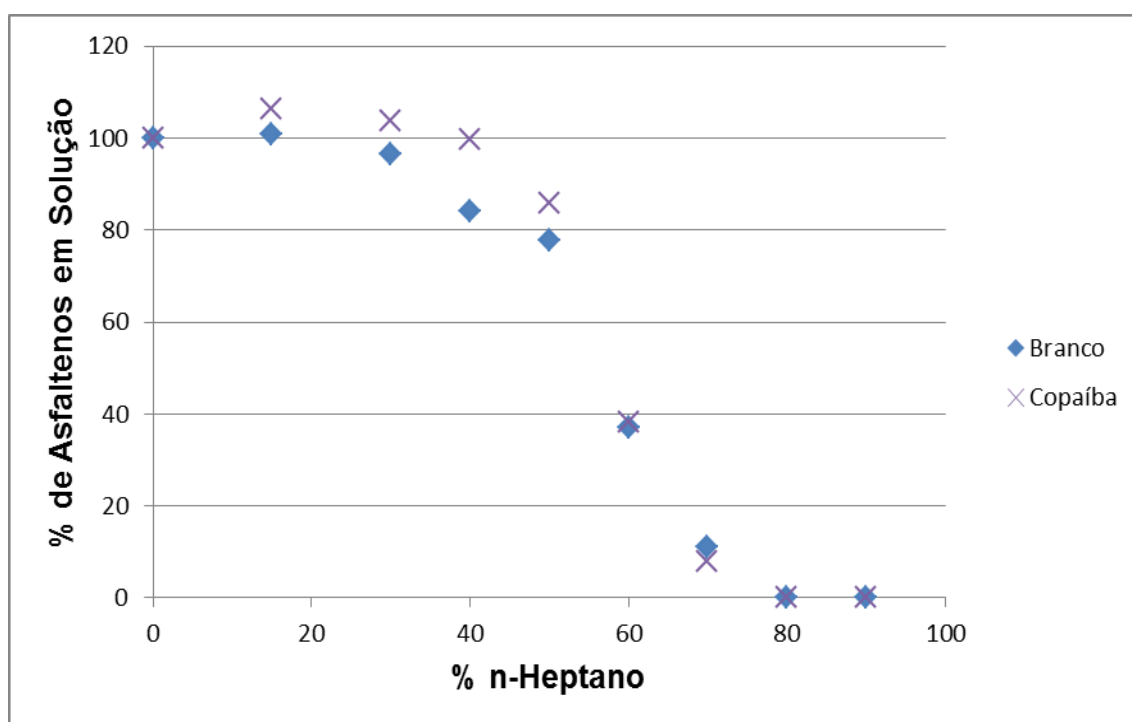


Figura 27 - Teste de precipitação dos asfaltenos em presença do óleo de copaíba

Analisando-se a Figura 27, pode ser observado que, apesar da pouca diferença entre a solução com e sem o óleo, no geral, para concentrações baixas de n-heptano, os asfaltenos foram mais solúveis em presença do óleo.

O óleo de copaíba é constituído principalmente por sesquiterpenos (BURDOCK, 2005) e, por serem compostos cíclicos com duplas ligações, já se assemelham aos núcleos cíclicos insaturados presentes nos asfaltenos, o que aumentou a sua capacidade de interação. Isto pode explicar o retardo no início da precipitação dos asfaltenos, ou seja, o óleo de copaíba apresentou um fraco carácter dispersante.

5.6.4 - Óleo de Cravo (Botão e Talo)

Os testes de precipitação dos asfaltenos em presença dos óleos extraídos do cravo, tanto oriundo do botão como do talo, são mostrados na Figura 28.

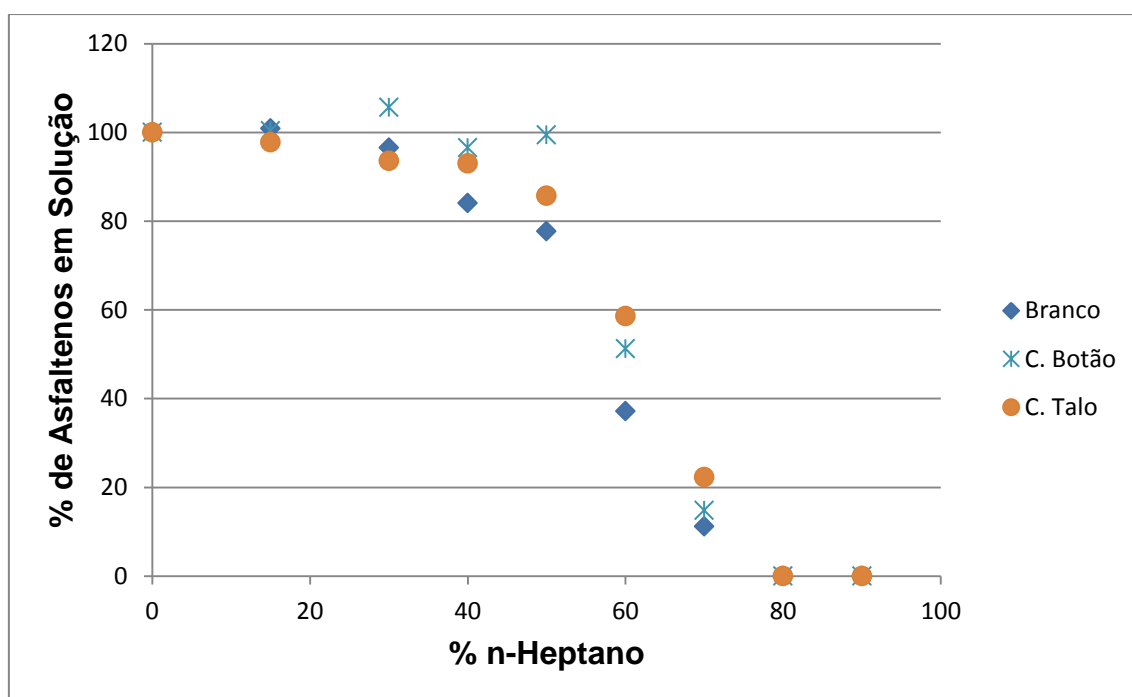


Figura 28 - Teste de precipitação dos asfaltenos em presença dos óleos de cravo

Avaliando-se o desempenho dos óleos de cravo, pode ser verificado que também resultam em uma maior solubilidade dos asfaltenos em soluções de heptano/tolueno, sendo a sua influência maior que a do óleo de copaíba.

Este comportamento particular dos óleos de cravo está de acordo com o esperado, pois comparando as suas composições com os demais óleos naturais, pode-se perceber que são os únicos a apresentar um composto fenólico como seu constituinte majoritário, o eugenol (~90 %).

Em relação à estrutura prevista por Chang e Fogler (1993) para inibidores de asfaltenos, o eugenol não apresenta uma longa cadeia alifática, o que não favorece a dispersão dos agregados dos asfaltenos. No entanto, a presença do composto fenólico com curta cadeia alifática já foi o suficiente para melhorar a dispersão dos asfaltenos no meio.

5.6.5 - Óleo de Funcho Doce

O teste de precipitação dos asfaltenos em presença do óleo de funcho doce é mostrado na Figura 29.

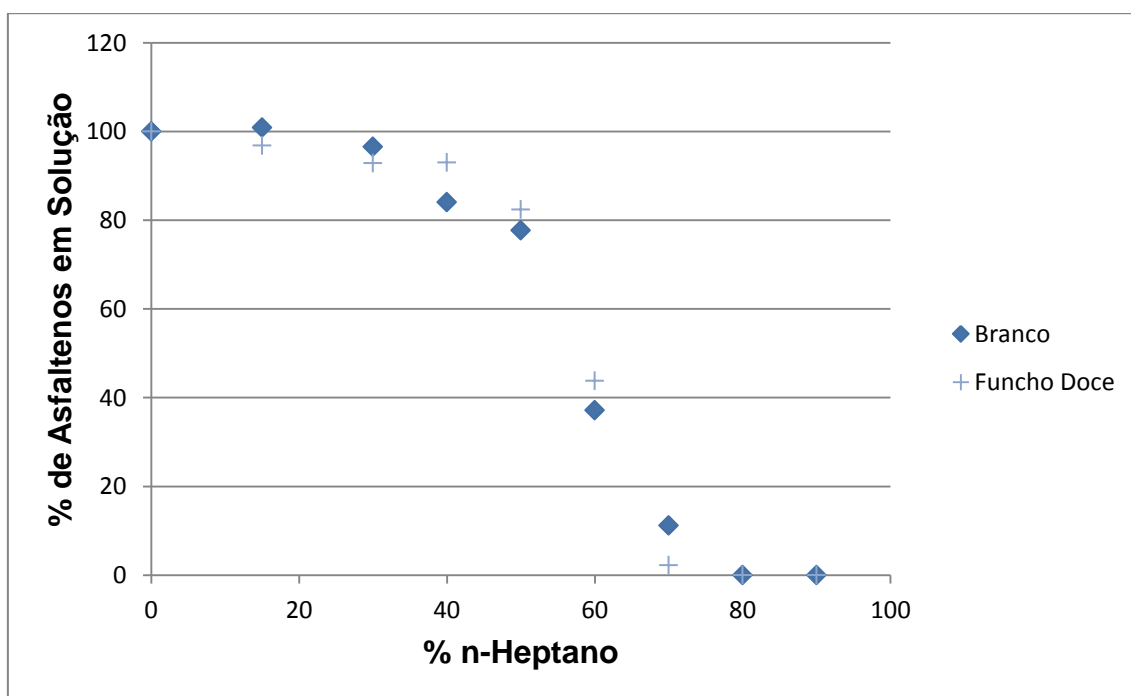


Figura 29 - Teste de precipitação dos asfaltenos em presença do óleo de funcho doce.

Tal como observado em outros testes, o óleo de funcho doce teve pouca influência no comportamento dos asfaltenos em solução.

Apesar de possuir um composto aromático em sua composição, o trans-anetol, este componente se encontra em baixa concentração (4-6 %), e por isso não influencia consideravelmente a interação com os asfaltenos. O seu componente majoritário, o limoneno, não possui atributos que o configurariam como inibidor/estimulante de deposição.

5.6.6 - Óleo de Laranja (Doce e Amarga)

Os testes de precipitação dos asfaltenos em presença dos óleos de laranja estão mostrados na Figura 30.

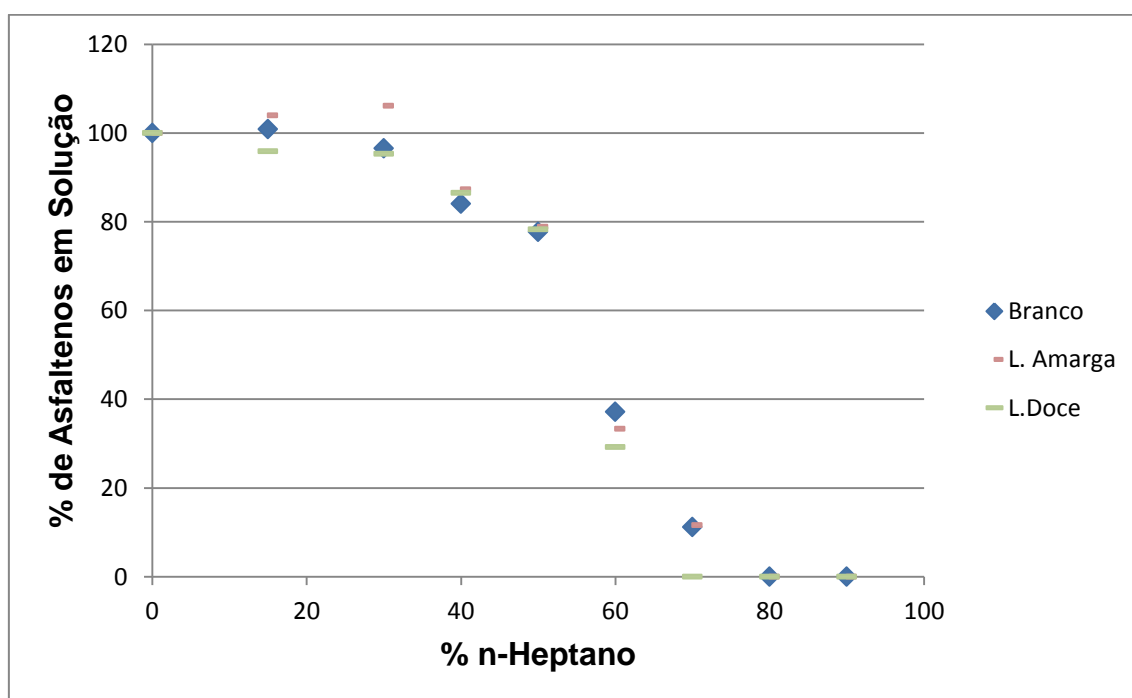


Figura 30 - Testes de precipitação dos asfaltenos em presença dos óleos de laranja

Os óleos de laranja, assim como o óleo de funcho, possuem como componente majoritário o limoneno, portanto, apresentou um comportamento

similar a este óleo, não possuindo também uma influência significativa no teor de asfaltenos em solução.

5.6.7 - Óleo de Lima

O teste de precipitação dos asfaltenos em presença do óleo de lima é mostrado na Figura 31.

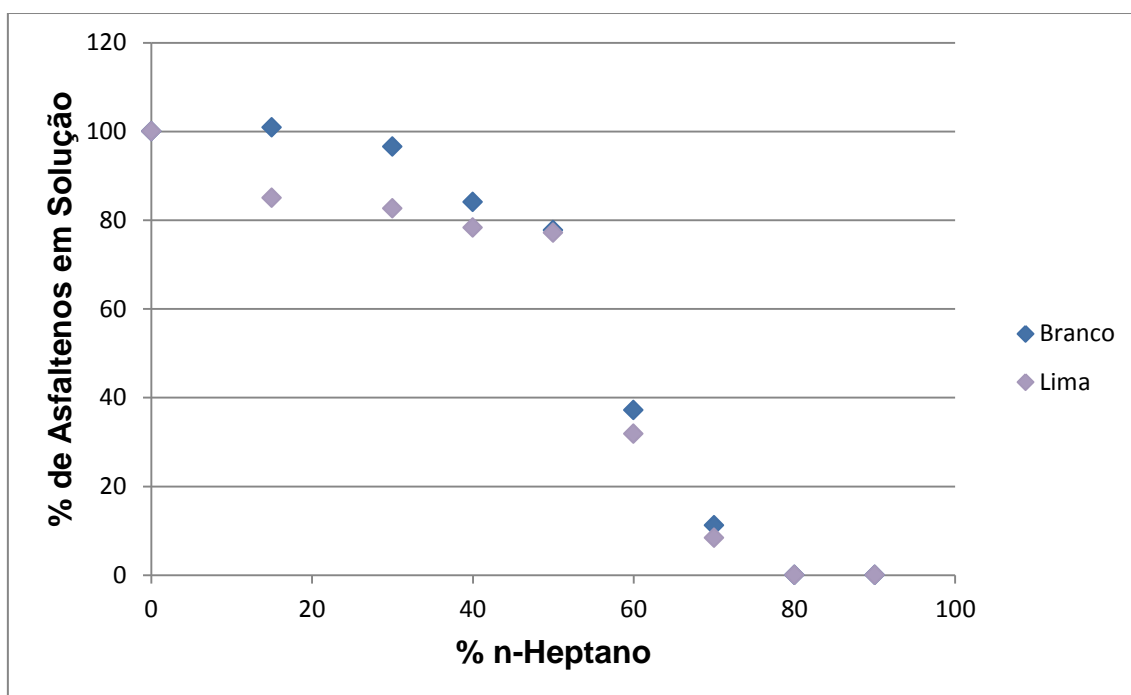


Figura 31 - Teste de precipitação dos asfaltenos em presença do óleo de lima

Assim como os óleos de laranja, o principal constituinte do óleo de lima é o limoneno, porém em menor quantidade. Além do limoneno, o óleo de lima possui outros compostos cíclicos não aromáticos, que podem ter tido influência na floculação dos asfaltenos mesmo em pequenas porcentagens de n-heptano.

5.6.8 - Óleo de Menta Piperita

O teste de precipitação dos asfaltenos em presença do óleo de menta piperita é mostrado na Figura 32.

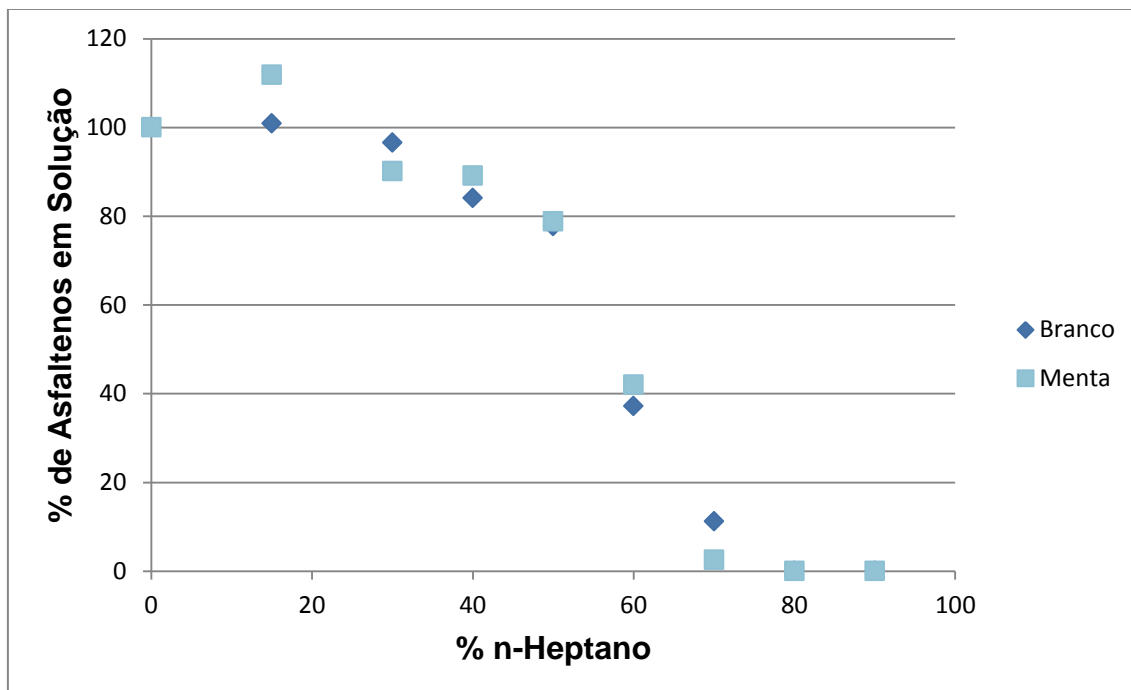


Figura 32 - Teste de precipitação dos asfaltenos em presença do óleo de menta

O óleo de menta é composto principalmente pelo mentol e pela mentona, um álcool e uma cetona cíclicos com seis carbonos, porém não aromáticos, o que não gerou interação suficiente para apresentar resultado no comportamento de solubilidade dos asfaltenos.

5.6.9 - Capsaicina

O teste de precipitação dos asfaltenos em presença da capsaicina é mostrado na Figura 33.

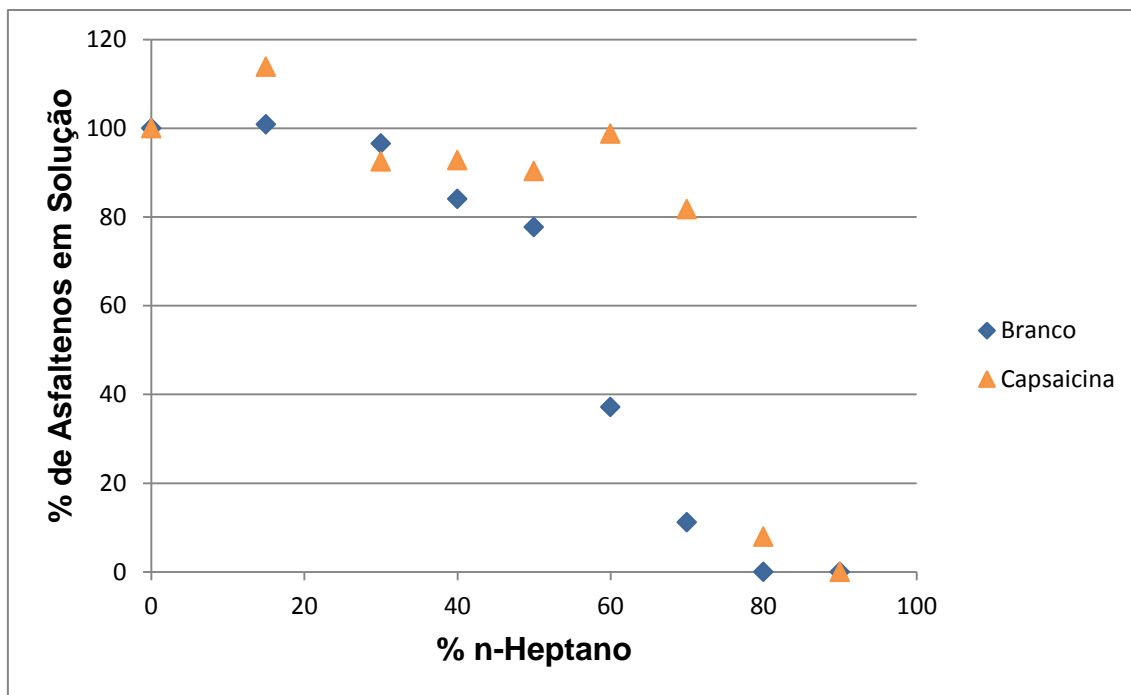


Figura 33 - Teste de precipitação dos asfaltenos em presença da capsaicina

Analisando a Figura 33 pode-se perceber que a capsaicina traz o melhor desempenho entre os produtos naturais testados. Ela é capaz de manter um teor de asfaltenos em solução três vezes maior para uma concentração de 60 % de n-heptano e cerca de oito vezes maior para a concentração de 70 % em relação ao branco, conferindo assim uma maior dispersão dos asfaltenos em solução.

O efeito dispersante da capsaicina pode ser observado nas porcentagens de 40 a 80 % de n-heptano. Porém, para a condição mais severa testada (90 % de n-heptano) a capsaicina não apresentou nenhuma interferência, onde o efeito do solvente foi maior, causando a precipitação dos asfaltenos. Apesar disso, a capsaicina pode ser considerada como um bom dispersante, com melhor desempenho do que alguns dispersantes comerciais (AGUIAR, 2013).

O bom desempenho da capsaicina na estabilização dos asfaltenos está de acordo com o esperado já que este composto é uma substância anfifílica,

formada por um anel fenólico substituído por uma longa cadeia alifática que ainda traz um heteroátomo de nitrogênio em sua cadeia. Este tipo de estrutura, como foi mostrado, possui papel fundamental na síntese de inibidores de deposição asfáltica.

6 - Conclusões

Através de uma adaptação da norma IP-143 foi possível extrair asfaltenos a partir de um resíduo asfáltico de um petróleo pesado, com uma recuperação de 37% p/p. O asfaleno extraído foi caracterizado, apresentando alto teor de enxofre, presença de metais, carbonos alifáticos e elevada aromaticidade.

Foi possível avaliar a eficiência de diferentes classes de produtos naturais utilizando as análises de UV-Vis de soluções contendo asfaltenos em tolueno e n-heptano, na presença e na ausência de aditivos.

Foi mostrado neste trabalho que o comprimento de onda ideal para a leitura das absorvâncias das soluções de asfaltenos é o de 850 nm por apresentar boa linearidade da relação absorvância x concentração de asfaltenos em caminhos ópticos de 2 mm e 5 mm na análise por espectrometria de UV-Vis.

No comprimento de onda selecionado, verificou-se que não é necessário descontar a absorvância dos óleos naturais em n-heptano/tolueno por apresentarem um valor baixo em comparação à absorvância dos asfaltenos.

Nos testes de precipitação houve destaque para os óleos de cravo (talo e botão) que tiveram comportamento de estabilizantes de asfaltenos, mantendo-os em solução mesmo para concentrações altas de n-heptano. Esse comportamento pode ser atribuído ao eugenol presente nestes óleos, um composto fenólico responsável pela interação com os asfaltenos.

O produto natural que mais inibiu a deposição asfáltica foi a capsaicina, que possui estrutura similar ao modelo proposto por Chang e

Fogler (1993) para estabilizantes, contendo uma parte hidrofílica formada por um anel fenólico substituído e uma longa cadeia alifática hidrofóbica.

O óleo de lima apresentou um leve comportamento de floculante de asfaltenos mesmo em pequenas quantidades percentuais de n-heptano.

Em presença dos demais óleos naturais, os testes de precipitação mostraram um teor de asfaltenos em solução ligeiramente menor ou muito similar ao comportamento sem aditivos, o que sugere que não há uma interação significativa entre estes compostos.

7 - Sugestões

Como sugestões para trabalhos futuros, lista-se:

- Utilização de asfaltenos oriundos de outras fontes para comparação dos resultados e estudo da influência da sua composição na interação com os aditivos;
- Modificação das concentrações dos aditivos utilizados nos testes de precipitação para avaliar os seus efeitos na estabilização ou floclação dos asfaltenos;
- Utilização de outros óleos naturais como aditivos;
- Modificação da estrutura química dos principais componentes dos produtos naturais com o intuito de melhorar a sua eficiência como aditivos.
- Otimização da metodologia utilizada na análise de desempenho dos produtos naturais que apresentaram comportamentos de estabilizantes/floculantes de asfaltenos, como a capsaicina e o óleo de lima.
- Avaliação econômica do uso da capsaicina em um processo industrial.

8 - Referências Bibliográficas

AGUIAR, J. I. S. Desenvolvimento de novas metodologias para análise de frações pesadas de petróleo. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia e Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2013.

AKBARZADEH, K; HAMMAMI, A; KHARRAT, A; ZHANG, D; ALLENSON, S; CREEK, J; KABIR, S; JAMALUDDIN, A; MARSHAL, A. G; RODGERS, R. P; MULLINS, O. C; SOLBAKKEN, T. Asphaltenes - Problematic but Rich in Potential. *Oilfield Review*, p.22-43, 2007.

AQUINO, J. S. Refining of Buriti Oil (*Mauritia flexuosa*) Originated from the Brazilian Cerrado: Physicochemical, Thermal-Oxidative and Nutritional Implications. *Journal of Brazilian Chemical Society*, v.23, p.212-219, 2012.

ASH, M. *Handbook of Green Chemicals*. Synapse Information Resources Inc., 2ªEd., 2004.

BUENO, A. *Manual de Espectroscopia Vibracional*. MacGraw-Hill Ltda, p. 456-462, 1990.

BURDOCK, G. A. *Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients*, CRC Press, 5ªEd., 2005.

CUSTODIO, R; KUBOTA, L. T; ANDRADE, J. C. *Lei dos Processos de Absorção da Radiação*. Chemkeys, 2000.

CHANG, C. L; FOGLER, H. S. Asphaltene Stabilization in Alkyl Solvents using Oil-soluble Amphiphiles. *Soc. Pet. Eng., SPE*, v.25185, p.339-349, 1993.

DOUDA, J; LLANOS, M. E; ALVAREZ, R; BOLAÑOS, J. N. Structure of Maya asphaltene-resin complexes through the analysis of Soxhlet extracted fractions. *Energy & Fuels*, v. 18, p. 736-742, 2004.

DUNLOP, J. Novel High Performance Additives for Asphaltene Control in Oil Production Operations. *RSC/EOSCA Chemistry in the Oil Industry VIII*, 2003.

ERHAN, S. Z. *Industrial Uses of Vegetable Oils*. AOCS Press, 2005.

FERREIRA, S. R; CALADO, L. S; HONSE, S. O; MANSUR, C. R. E; LUCAS, E. F. E. Extração e caracterização de subfrações de asfaltenos de petróleo. 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, p. 4989-4994, 2011.

GARSHOL, T. A. Investigation of Asphaltene Precipitation Mechanisms on the Gyda Field. Norwegian University of Science and Technology, 2005.

GONZÁLEZ, G; MIDDEA, A. Colloids Surface, v.21, p.207-217, 1991.

GUNSTONE, F. D. Vegetable Oils in Food Technology. Wiley-Blackwell, 2ªEd., 2011.

HASHIMI, S. M; ZHONG, K. X; FIROOZABADI, A. Acid-Base Chemistry Enables Reversible Colloid-to-Solution Transition of Asphaltenes in Non-polar Systems. Soft Matter, v.8, p.8778-8785, 2012.

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

HERIOT-WATT UNIVERSITY. Wax, Asphaltenes, Pour Points, 2008.

HONSE, S. O. Influência de subfrações asfálticas sobre a estabilização de emulsões de petróleo. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros, IMA/UFRJ, 2011.

HU, Y. F; GUO, T. M. Fluid Phase Equilib, v.192, p.13-25, 2001.

IDRIS, M; OKORO, L. N. A Review on the Effects of Asphaltenes on Petroleum Processing. Eur. Chem. Bull, v.2, p.393-396, 2013.

INGLE, J. D. J; CROUCH, S. R. Spectrochemical Analysis, Prentice Hall, New Jersey, 1988.

INSTITUTE OF NATIONAL MEDICINES. Food Chemical Codex. The National Academies Press, 5ª Ed., 2004.

INSTITUTE OF PETROLEUM OF LONDON. Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products, v.1, IP-143, 2004.

JADHAV, B. K; KHANDELWAL, K. R; KETKAR, A. R; PISAL, S. S. Formulation and evaluation of mucoadhesive tablets containing eugenol for the treatment of periodontal diseases. Drug Dev Ind Pharm, v.30, p.195-203, 2004.

JENNEL. What's in Avocado Oil. Product & Ingredients, 2012.

JONES, R. G; WILKS, E. S; METANOMSKI, W. V; KAHOVEC, J; HESS, M; STEPTO, R; KITAYAMA, T. Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature. RSC Publishing, 2^aEd., 2009.

JUNIOR, L. C. R; FERREIRA, M. S; RAMOS, A. C. S. Inhibition of Asphaltene Precipitation in Brazilian Crude Oils Using New Oil Soluble Amphiphiles. Journal of Petroleum Science & Engineering, v.51, p. 26-36, 2005.

KEIFER, D; ULBRICHT C; BRAMS, T. R. Peppermint (*Mentha x piperita*): An Evidence-Based Systematic Review by the Natural Standard Research Collaboration. J. Herbal Pharmacotherapy, v.7, p.91-143, 2007.

LIMA, A. F; MANSUR, C. R. E; LUCAS, E. F; GONZÁLEZ, G. Polycardanol or Sulfonated Polystyrene as Flocculants for Asphaltene Dispersions. Energy & Fuels, v.24, p.2369-2375, 2010.

LOTA, M. L; SERRA, D. R; TOMI, F; JACQUEMOND, C; CASANOVA, J. Volatile Components of Peel and Leaf Oils of Lemon and Lime Species. J. Agric. Food Chem, v.50, p.796-805, 2002.

LUO, X. J; PENG, J; LI, Y. J. Recent Advances in the Study on Capsaicinoids and Capsinoids. Eur J Pharmacol., v.1, p.1-7, 2011.

MANSUR, C. R. E; GUIMARÃES, A. R. S.; GONZÁLEZ, G.; LUCAS, E. F. Determination of the onset of asphaltene precipitation by visible ultravioleta spectrometry and spectrofluorimetry. Analytical Letters, v. 42, n. 16, 2009.

MANSUR, C. R. E; MELO, A. R; LUCAS, E. F. Determination of Asphaltene Particle Size: Influence of Flocculant, Additive and Temperature. Energy & Fuels, v.26, p.4988-4994, 2012.

MAQBOOL, T. Understanding the Kinetics of Asphaltene Precipitation from Crude Oils. Dissertação de Doutorado em Engenharia Química, The University of Michigan, 2011.

MOREIRA, L. F. B; GONZÁLEZ, G; LUCAS, E. F. Estudo da Interatividade entre Macromoléculas Asfálticas e Compostos Estabilizantes: LCC e Cardanol. Polímeros: Ciência e Tecnologia, p.46-54, 1998.

MULLINS, O. C. The Modified Yen Model. Energy & Fuels, v.24, p. 2179–2207, 2009.

MURGICH, J; RODRIGUES, J; ARRAY, Y. Asphaltene and Wax Deposition. International Symposium on Colloid Chemistry in Oil Production, Rio de Janeiro, 1995.

NABZHR, L; AGUILERA, M. E; RAJOUR, Y. Experimental Study on Asphaltene Induced Formation Damage. Inst. Francias du Pétrole, SPE 93062, 2005.

ÖSTLUND, J. A; NYDÉN, M; FOGLER, H. S; HOLMBERG, K. Functional Groups in Fractionated Asphaltenes and the Adsorption of Amphiphilic Molecules. Colloids and Surface: A Physicochemical Engineering Aspects, v.234, p.95-102, 2004.

PARTHASARATHY, V. A. Chemistry of Spices, CABI, 2008.

PENDERSEN, K. S; CHRISTENSEN, P. L. Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids. CRC Press, 2007.

PETROVA, L. M; ABBAKUMOVA, N. A; FOSS, T. R; ROMANOV, G. V. Structural features of asphaltene and petroleum resin fractions. Petroleum Chemistry, v. 51, n. 4, p. 252-256, 2011.

QUINTERO, L. C. N; SEIDL P. R; TASIC, L; LEAL, K. Z; MENEZES, S. M. C; NUNES, E. C. A. Caracterização de Subfrações de Asfaltenos de Resíduos de Vácuo Obtidas Usando Misturas Heptano-Tolueno (Heptol). 4º PDPETRO, 4-1-0187-1– 1, 2007.

RAJAGOPAL, K; SILVA, S. M. C. An Experimental Study of Asphaltene Particle Sizes in n-Heptane-Toluene Mixtures by Light Scattering. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v.21, p.601-609, 2004.

RAMINGTON, J. P. The Science And Practice of Pharmacy. Lippincott Williams & Wilkins, 21ª Ed., 2006.

RAMOS, A. C. S; HARAGUCHI, L; NOTRISPE, F. R; LOH, W; MOHAMED, R. S. Interfacial and Colloidal Behavior of Asphaltenes Obtained from Brazilian Crude Oils. Journal of Petroleum Science and Engineering, v.32, p.201-216, 2001.

ROBERTS, A. Why Is Avocado Oil Good For The Skin. Livestrong Foundation, 2011.

RODRIGUES, F. H. S; TASIC, L; SEIDL, P. R. Aplicação da ressonância magnética nuclear (RMN) em estudos de asfaltenos. XVI Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp, 2008.

SCHMIDT, E; BAIL, S; BUCHBAUER, G; STOILOVA, I; ATANASOVA, T; STOYANOVA, A; KRASTANOV, A; JIROVETZ, L. Chemical Composition, Olfactory Evaluation and Antioxidant Effects of Essential Oil from *Mentha x piperita*. *Nat. Prod. Commun.*, v.4, p.1107-1112, 2009.

SHADLE, L. J; NEILLT, P.H; GIVEN, P. H. Dependence of liquefaction behavior on cial characteristics. *Fuel*, v. 67, p. 1465-1476, nov. 1988.

SKOOG, D. A; HOLLER, F. J; NIEMAN, T. A. Princípios de Análise Instrumental. Mc Graw Hill, 5ªEd., 2001.

SOUSA, M, A; GONZÁLEZ, G; LUCAS, E, F. Estudo da interação asfalteno-resina em diferentes sistemas-modelo. 1º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, p.278, 2001.

SPEIGHT, J. The Chemistry and Technology of Petroleum. CRC Press, 4ªEd., 2007.

SPIECKER, P. M; GAWRIS, K. L; KILPATRICK, P. K. Aggregation and solubility of asphaltenes and their subfractions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.267, p.178-193, 2003.

TAPIA, J. C; GARCIA, R; ESCAMILLA, E. M; CALVA, C; ROCHA, J. A. Capsaicin Recovery from a Cell Culture Broth. *Ind. Eng. Chem. Research*, v.32, p.2242-2246, 1993.

WENQIAN, G; SHUFEN, L; RUIXIANG, Y. Comparison of Essential Oils of Clove Buds Extracted With Supercritical Carbon Dioxide and Three Other Traditional Extraction Methods. *Food. Chem*, v.101, p.1558-1564, 2007.

YEN, T. F; DICKIE, J. P. Macrostructures of Asphaltic Fractions by Various Instrumental Methods. *Anal Chem*, v. 39, p. 1847-1852, 1967.

ASTM Website < <http://www.astm.org/>> Acessado em Setembro de 2013.

Boldsky Website <<http://www.boldsky.com/health/wellness/2012/clove-oil-benefits-030187.html>> Acessado em Agosto de 2013.

Dep Unicamp Website <<http://www.dep.fem.unicamp.br/drupal/?q=node/27>>
Acessado em Outubro de 2013.

EPA Website <<http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDS/factsheets/3083fact.pdf>>
Acessado em Agosto de 2013.

Ferquima Website <<http://www.ferquima.com.br>> Acessado em Agosto de 2013.

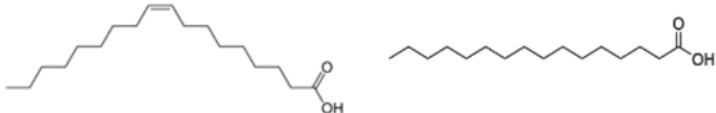
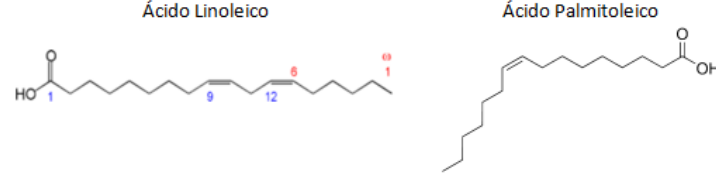
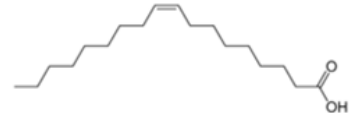
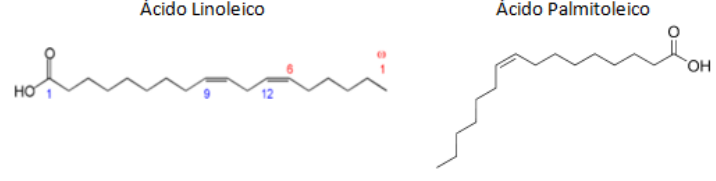
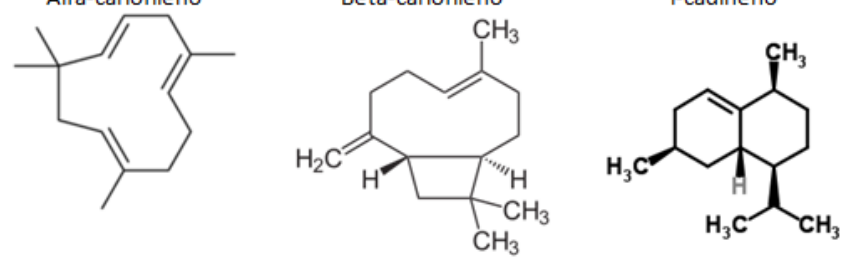
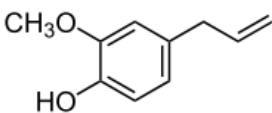
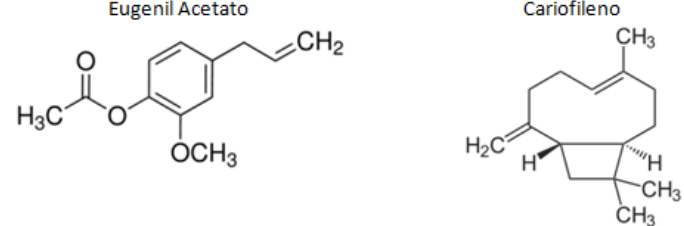
Mannan Fragrances Website < <http://pkenterprises.tradeindia.com/peppermint-oil-920165.html>> Acessado em Agosto de 2013.

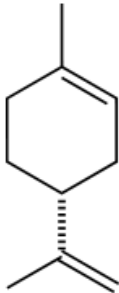
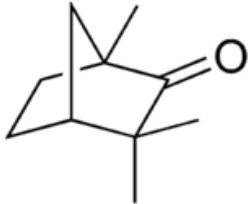
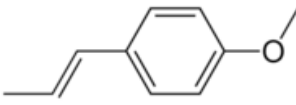
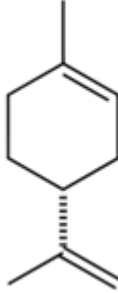
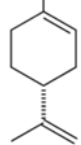
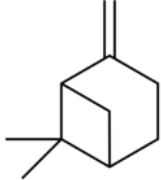
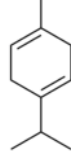
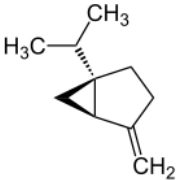
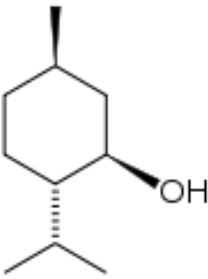
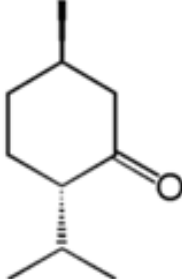
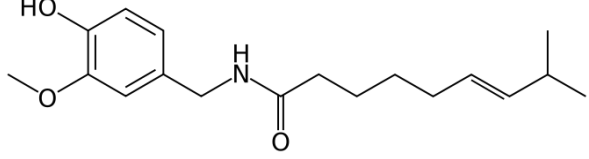
Óleo de Copaíba Website <<http://www.oleodecopaiba.com.br/informacoes/oleo-de-copaiba-indicacoes>> Acessado em Agosto de 2013.

Organics & Nature Website <http://www.organics-nature.com/index.php?option=com_content&view=article&view=article&id=157&idItemid=132>
Acessado em Agosto de 2013.

Vulcan Website < <http://www.vulcantermite.com/destructive-pests/orange-oil-and-drywood-termites/>> Acessado em Agosto de 2013

Anexo I - Fórmulas Moleculares dos Produtos Naturais.

Produto	Fórmula dos Principais Componentes
Óleo de Abacate	<p style="text-align: center;">Ácido Oleico Ácido Palmítico</p>  <p style="text-align: center;">Ácido Linoleico Ácido Palmítico</p> 
Óleo de Buriti	<p style="text-align: center;">Ácido Oleico</p>  <p style="text-align: center;">Ácido Linoleico Ácido Palmítico</p> 
Óleo de Copaíba	<p style="text-align: center;">Alfa-cariofileno Beta-cariofileno l-cadineno</p> 
Óleo de Cravo (Botão e Talo)	<p style="text-align: center;">Eugenol</p>  <p style="text-align: center;">Eugenil Acetato Cariofileno</p> 

<p>Óleo de Funcho Doce</p>	<p>Limoneno</p> 	<p>Fenchona</p> 	<p>Trans-anetol</p> 
<p>Óleo de Laranja (Doce e Amarga)</p>	<p>Limoneno</p> 		
<p>Óleo de Lima</p>	<p>Limoneno</p>  <p>Beta-pineno</p> 	<p>Gama-terpineno</p>  <p>Sabineno</p> 	
<p>Óleo de Menta Piperita</p>	<p>Mentol</p> 		<p>Mentona</p> 
<p>Capsaicina</p>			

Fonte: Google Images.

Anexo II - Número CAS e Preço dos Produtos Naturais

Produto	CAS	Preço (R\$/L)
Óleo de Abacate	8024-32-6	R\$60,00/L
Óleo de Buriti	394239-67-9	R\$124,90/L ^a
Óleo de Copaíba	8013-97-6	R\$90,00/L
Óleo de Cravo (Botão e Talo)	8000-34-8 (Botão) 8015-98-3 (Talo)	R\$460,00/L (Botão) R\$240,00/L (Talo)
Óleo de Funcho Doce	8006-84-6	R\$820,00/L
Óleo de Laranja (Doce e Amarga)	8008-57-9 (Doce) 68916-04-1 (Amarga)	R\$60,00/L (Doce) R\$220,00/L (Amarga)
Óleo de Lima	8008-26-2	R\$240,00/L
Óleo de Menta Piperita	8006-90-4	R\$310,00/L
Capsaicina	404-86-4	R\$242,00/g ^b

Fonte: Ferquima. a) Fonte: Mundo dos Óleos. b) Fonte: Sigma-Aldrich.

Anexo III - Porcentagens de Asfaltenos e Desvio Padrão dos Testes de Precipitação

	% n-heptano	% Asfalteno				Mediana	Desvio Padrão	
Branco	0	99,64862	100	100	100,4392	100,7028	100	0,413901367
	15	102,1083	101,5812	100,8785	100,5271	100,8785	100,8785	0,638318357
	30	97,80386	96,39833	96,57402	96,04694	96,66186	96,57402	0,662055718
	40	84,09993	83,6607	83,8364	84,09993	84,18778	84,09993	0,220490889
	50	78,38996	77,95074	77,6872	76,45736	76,80874	77,6872	0,804159843
	60	35,78481	36,1362	37,19034	37,27819	37,36604	37,19034	0,734969629
	70	11,18802	11,18802	11,18802	10,7488	11,36372	11,18802	0,229073488
	80	0	0	0	0	0	0	0
	90	0	0	0	0	0	0	0
Capsaicina	0	100	100,3233	100	100,2425	100	100	0,157541772
	15	113,9006	113,9814	114,2238	113,4157	113,5773	113,9006	0,323268895
	30	92,484	92,32236	91,67583	92,484	92,72645	92,484	0,397568173
	40	93,37299	92,80727	93,04972	92,484	92,40318	92,80727	0,401654285
	50	90,38275	90,38275	90,86765	91,02929	90,05948	90,38275	0,395921921
	60	98,62611	98,78774	99,35346	97,97957	99,35346	98,78774	0,573175898
	70	81,73531	82,46266	81,73531	81,00795	80,7655	81,73531	0,672776084
	80	7,383462	7,787548	8,110817	7,949182	8,59572	7,949182	0,444127228
	90	0	0	0	0	0	0	0
Abacate	0	100,287	99,04333	99,52166	100,574	100	100	0,610325297
	15	97,42168	96,56067	97,51735	96,27367	97,61301	97,42168	0,61480755
	30	94,69389	94,31122	94,69389	94,78956	95,26789	94,69389	0,342270249
	40	93,22914	92,84647	92,27247	92,1768	92,75081	92,75081	0,433152771
	50	88,11887	87,16219	87,25786	87,16219	87,7362	87,25786	0,425693248
	60	44,36508	44,17374	44,26941	43,88674	42,8344	44,17374	0,625141174
	70	6,379298	6,187963	6,28363	4,944286	6,28363	6,28363	0,602780813
	80	0	0	0	0	0	0	0
	90	0	0	0	0	0	0	0
Buriti	0	100,2848	99,81013	100	99,90507	100	100	0,177605823
	15	94,20901	94,01914	93,9242	94,20901	94,11407	94,11407	0,12377919
	30	93,16473	92,87993	93,0698	91,74072	91,64578	92,87993	0,7444932
	40	84,52571	85,19025	85,19025	84,52571	84,05104	84,52571	0,490544949
	50	77,40564	77,88031	77,50057	77,50057	77,40564	77,50057	0,196859966
	60	36,58388	37,81803	37,81803	36,39402	36,48895	36,58388	0,731055795
	70	0,129111	0,034176	-0,06076	0,224045	1,078454	0,129111	0,458248591
	80	0	0	0	0	0	0	0
	90	0	0	0	0	0	0	0

	% n-heptano	% Asfalteno					Mediana	Desvio Padrão
Copaíba	0	100,2093	100,1674	100	99,95814	99,83258	100	0,154922697
	15	106,3202	105,6505	106,1528	106,1946	106,7806	106,1946	0,404292409
	30	103,8507	103,3903	103,6414	103,3485	103,5996	103,5996	0,203764695
	40	99,74887	100,0419	99,91629	99,58144	99,58144	99,74887	0,204194125
	50	85,93648	86,22947	86,14576	85,7272	85,93648	85,93648	0,197654723
	60	38,12637	38,08452	38,12637	38,0008	37,70781	38,08452	0,176092719
	70	7,833716	8,126706	7,917427	8,419696	8,001138	8,001138	0,228487737
	80	0	0	0	0	0	0	0
C. Botão	0	100,3999	99,92002	100	99,84005	100,16	100	0,221927076
	15	100,4799	100,3999	100,08	100,16	100,5598	100,3999	0,207015245
	30	106,0782	105,9983	105,6784	105,6784	105,4384	105,6784	0,261611492
	40	96,72094	96,24108	95,92117	96,56099	96,56099	96,56099	0,319907867
	50	99,04028	100,3199	98,9603	99,44016	99,84005	99,44016	0,568343133
	60	51,13407	51,69391	50,57423	51,21405	51,53396	51,21405	0,432171729
	70	14,98448	14,82453	14,74455	14,98448	14,5846	14,82453	0,169656766
	80	0	0	0	0	0	0	0
C. Talo	0	100	100,397	100,3176	100	100	100	0,197717882
	15	97,53843	97,93546	97,93546	97,77665	97,77665	97,77665	0,16273267
	30	93,32995	93,56816	93,64757	94,28281	93,40935	93,56816	0,376652942
	40	93,01232	93,01232	93,17113	92,29768	92,53589	93,01232	0,370747603
	50	85,3894	85,31	85,70703	86,26286	86,18346	85,70703	0,439966179
	60	58,39156	58,868	58,62978	58,47097	59,10621	58,62978	0,29390731
	70	22,42091	21,94448	21,94448	22,34151	22,73853	22,34151	0,338755066
	80	0	0	0	0	0	0	0
Funcho	0	100,5789	99,32456	100	100,5789	99,80702	100	0,535506462
	15	96,81578	96,91227	96,71929	96,6228	97,00876	96,81578	0,152566563
	30	92,76313	92,85962	92,95612	92,85962	92,85962	92,85962	0,068229841
	40	93,24559	92,85962	92,37717	93,43857	93,05261	93,05261	0,407098366
	50	82,43853	82,72801	81,95608	82,53503	82,05257	82,43853	0,327218823
	60	44,13138	44,03489	43,45594	43,84191	43,35945	43,84191	0,343867569
	70	2,254043	2,447026	2,832992	2,254043	2,06106	2,254043	0,292673412
	80	0	0	0	0	0	0	0
90	0	0	0	0	0	0	0	

	% n-heptano	% Asfalteno				Mediana	Desvio Padrão
L. Amarga	0	99,92507	100,3746	99,96254	100,2997	100	0,208596126
	15	103,4468	103,4093	104,1586	103,9713	104,271	0,40124266
	30	106,1202	105,9284	106,0243	106,9835	106,5039	0,434288735
	40	87,32022	86,55287	87,2243	88,56715	87,99164	0,771531699
	50	79,16716	78,30389	79,26308	78,49573	78,8794	0,415891992
	60	33,12636	33,22227	33,41411	33,31819	33,51003	0,151660205
	70	12,02432	11,54473	11,54473	11,64065	12,21616	0,307836595
	80	0	0	0	0	0	0
L.Doce	0	100,8177	100	100,1022	100	99,59115	0,445531189
	15	96,01374	95,91153	95,09383	95,80931	96,01374	0,38651765
	30	94,88941	94,78719	95,29825	95,80931	96,01374	0,543744065
	40	86,81467	86,50803	86,50803	86,81467	85,58813	0,503853696
	50	78,4333	77,92224	78,33108	78,63772	77,92224	0,318337044
	60	30,08708	29,26939	29,47381	28,45169	29,26939	0,585380476
	70	0	0	0	0	0	0
	80	0	0	0	0	0	0
Lima	0	100,7343	100	100,1001	99,89987	99,89987	0,349573346
	15	85,13293	84,93267	85,0328	85,0328	84,96605	0,076837448
	30	82,64445	82,54432	82,4442	82,64445	82,74458	0,114163672
	40	78,07193	78,43907	78,43907	78,20544	78,30556	0,157611329
	50	77,07065	77,17078	77,10403	77,67142	77,8383	0,357139381
	60	31,8461	31,67922	31,8461	31,71259	31,87947	0,090177134
	70	8,649738	8,349354	8,38273	8,38273	8,416106	0,121719685
	80	0	0	0	0	0	0
Menta	0	100	100,2762	99,17155	100	98,98744	0,569672979
	15	112,5189	111,6904	112,3348	111,8745	111,8745	0,350517927
	30	90,15059	90,15059	88,86189	89,32214	90,15059	0,602210215
	40	89,32214	89,32214	89,13804	89,04599	88,76984	0,22920394
	50	79,10453	78,55223	78,82838	78,82838	78,82838	0,195268635
	60	42,00817	41,91612	42,19228	42,37638	41,82407	0,221687002
	70	2,518502	2,518502	2,886704	2,518502	2,794654	0,179439492
	80	0	0	0	0	0	0
90	0	0	0	0	0	0	