



Estudo da Extração Seletiva de Asfaltenos por Método Alternativo

Lucas da Paz Nogueira Branco

Projeto de Final de Curso

Orientadores:

Peter Rudolf Seidl, Ph. D.

Maria José de O. C. Guimarães, D. Sc.

Julho de 2015

ESTUDO DA EXTRAÇÃO SELETIVA DE ASFALTENOS POR MÉTODO ALTERNATIVO

Lucas da Paz Nogueira Branco

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

Aprovado por:

Jackeline da Silva Coelho Oliveira, D. Sc.

Paula Gonçalves Prestes Fiorio, M. Sc.

Magali Lee Cotrim, M. Sc.

Orientado por:

Peter Rudolf Seidl, Ph. D.

Maria José de O. C. Guimarães, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Julho de 2015

Branco, Lucas da Paz Nogueira.

Estudo da Extração Seletiva de Asfaltenos por Método Alternativo/Lucas da Paz Nogueira Branco. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2015.

xii, 56p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2015.

Orientadores: Peter Rudolf Seidl e Maria José de O.C. Guimarães.

1. Asfaltenos. 2. Petróleo. 3. Extração. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Peter Rudolf Seidl, Ph. D. e Maria José de O. C. Guimarães, D. Sc. I. Estudo da Extração Seletiva de Asfaltenos por Método Alternativo.

“Se vi mais longe, foi por estar de pé sobre ombros de gigantes”.

(Isaac Newton)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, pois sem Ele, eu não teria caminhado 0,01% na minha jornada de vida.

Aos meus pais, Cesar e Rosimar, por todo amor, carinho e dedicação que expressaram durante minha vida. Faltaria papel no mundo para eu expressar toda a gratidão que tenho e orgulho que sinto de vocês, então pararei aqui mesmo.

Ao meu irmão, Isaac, por todo seu companheirismo, descontração e ajuda.

À minha namorada Bianca Almeida, que esteve sempre ao meu lado nos momentos de alegria e tristeza, que sempre me incentivou e que é um grande exemplo quando o assunto é dedicação, superação e/ou garra. Eu te amo!

Aos meus orientadores, Peter Seidl e Maria José Guimarães, por todo o conhecimento transmitido e pela paciência e dedicação com a qual me orientaram ao longo da faculdade.

A todos que trabalham e que já trabalharam no laboratório LAMPQ, especialmente Rafaela, Fernanda, Paula, Érika, Yasmin, Alex e Carlos, pois além de toda seriedade no trabalho e conhecimento compartilhado, proporcionaram e ainda proporcionam ótimos e marcantes momentos de alegria e descontração.

Ao Nelson e Simone, que me ajudaram muito com as análises de RMN ¹H.

À Magali Cotrim, Albérico Ricardo, Marcelo Goldberg e Murray Gray, que me deram oportunidades profissionais que me fizeram evoluir muito, não apenas profissionalmente, mas principalmente socialmente.

Aos meus parentes e amigos, que sempre foram, são e serão fundamentais para a meu progresso.

A você que lê esse trecho, pois está de alguma forma expressando interesse em um trabalho que foi realizado com bastante suor e dedicação.

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

ESTUDO DA EXTRAÇÃO SELETIVA DE ASFALTENOS POR MÉTODO ALTERNATIVO

Lucas da Paz Nogueira Branco

Julho, 2015

Orientadores: Prof. Peter Rudolf Seidl, Ph. D.

Prof.^a Maria José de O. C. Guimarães, D. Sc.

Asfaltenos vêm despertando interesse e atenção mundialmente por serem responsáveis por diversos problemas nas etapas de exploração, transporte e refino do petróleo, devido, principalmente à sua forte tendência à associação. A incorporação de óleos não convencionais, normalmente com altos teores de asfaltenos, para os mercados de energia apresenta importantes desafios para a indústria do petróleo, exigindo crescentes investimentos em novas tecnologias. A natureza complexa das moléculas de asfaltenos é a principal dificuldade encontrada no estudo de tecnologias que visam amenizar o impacto causado pela precipitação destas moléculas. Há, portanto, uma grande necessidade do estudo da estrutura química das moléculas de asfaltenos. Neste trabalho, asfaltenos foram extraídos de um resíduo de vácuo proveniente de um óleo pesado pela metodologia padrão IP-143 e por uma metodologia alternativa, a EQ/NPx. A caracterização das amostras asfálticas por RMN ¹H, juntamente com as informações quantitativas de asfaltenos extraídos, resultou em importantes informações sobre a estrutura das moléculas de asfaltenos extraídas e estabeleceu uma comparação da qualidade das amostras resultantes das duas técnicas. A metodologia alternativa apresenta potencial para substituição da técnica padrão de extração de asfaltenos (IP-143) por demandar menos tempo de extração, ser mais econômica, por não utilizar solventes aromáticos e por ter mantido a qualidade das amostras extraídas.

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

ASPHALTENE SELECTIVE EXTRACTION STUDY BY AN ALTERNATIVE METHOD

Lucas da Paz Nogueira Branco

July, 2015

Advisors: Prof. Peter Rudolf Seidl, Ph. D.
Prof.^a Maria José de O.C. Guimarães, D. Sc.

Asphaltenes have attracted interest and attention worldwide because they are responsible for many problems in the stages of exploration, transport and oil refining, mainly due to its strong tendency to associate and precipitate. The incorporation of non-conventional oils, usually with great asphaltene content, for energy markets represents significant challenges for the oil industry, requiring increasing investments in new technologies. The complex nature of the asphaltene molecules is the main difficulty in the study of technologies that aim to mitigate the impact caused by the precipitation of those molecules. Therefore, there is a great need for the study of the chemical structure of the asphaltene molecules. In this work, asphaltenes were extracted from a heavy oil vacuum residue by the standard method IP-143 and by an alternative method, EQ/NP_x. The characterization of the asphaltenic samples by ¹H NMR, along with quantitative information from the extracted asphaltenes resulted in significant information about the asphaltene molecules structure and established a comparison of the quality of the resulting samples provided from each technique. The alternative methodology has the potential to replace the standard technique (IP-143) because it demands less extraction time, is more economical, does not use aromatic solvents and because it showed that it can keep the quality of the extracted samples.

Sumário

Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas.....	xii
Lista de Siglas e Abreviaturas.....	xii
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
I.1 CONTEXTO E MOTIVAÇÃO	1
I.2 OBJETIVOS	2
I.3 ORGANIZAÇÃO DO TEXTO.....	3
CAPÍTULO II – REVISÃO DA LITERATURA	4
II.1 PETRÓLEO	4
II.2.1 DEFINIÇÃO E ORIGEM	4
II.2.2 COMPOSIÇÃO E CONSTITUINTES DO PETRÓLEO	5
II.2.2.1 Hidrocarbonetos	7
II.2.2.2 Não Hidrocarbonetos.....	8
II.2.3 CLASSIFICAÇÃO DO PETRÓLEO	10
II.2.4 ÓLEOS NÃO CONVENCIONAIS.....	12
II.2 ASFALTENOS	14
II.2.1 DEFINIÇÃO DE ASFALTENOS.....	14
II.2.2 EVOLUÇÃO DOS MODELOS DE ASFALTENOS	18
II.2.3 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE ASFALTENOS.....	21
II.2.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE ASFALTENOS	25
CAPÍTULO III – METODOLOGIA EXPERIMENTAL	28
III.1 MATERIAIS UTILIZADOS	28
III.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	28
III.3 METODOLOGIAS EMPREGADAS	29
III.3.1 EXTRAÇÃO DE ASFALTENOS	30
III.3.1.1 Método IP-143.....	30
III.3.1.2 Método Alternativo - EQ/NP _x	32
III.3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ASFALTENOS	34
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
IV.1 TEOR DE ASFALTENOS NOS EXPERIMENTOS	35
IV.1.1 PRIMEIRA SEÇÃO DE EXPERIMENTOS.....	35
IV.1.2 SEGUNDA SEÇÃO DE EXPERIMENTOS.....	37
IV.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO.....	40

CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	45
IV.1 CONCLUSÕES.....	45
IV.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	46
CAPÍTULO VI – REFERÊNCIAS	47

Lista de Figuras

Figura I.1 - Deposição de asfaltenos em tubulação (MULLINS, 2008).....	2
Figura II.1 - Constituição do petróleo (Adaptado de FARAH, 2013).....	7
Figura II.2 - (a) Estrutura representativa de uma molécula de asfalteno segundo o modelo “Continental”. (b) Estrutura representativa de uma molécula de asfalteno segundo o modelo “Arquipélago” (KELLAND, 2009).....	16
Figura II.3 - Tipos de interações contribuintes para a agregação de asfaltenos. Azul: ácido-base e ligação de hidrogênio; vermelho: metal ligante; laranja: hidrofóbica; verde: empilhamento aromático (GRAY, 2011).	17
Figura II.4 - Estado dos asfaltenos no petróleo segundo Pfeifer e Saal (MULLINS et al., 2010).....	19
Figura II.5 - Estrutura hierárquica do asfalteno proposta por Yen (MULLINS et al., 2010).	20
Figura II.6 - Modelo modificado de Yen (MULLINS et al., 2010).	21
Figura II.7 - Faixa do Parâmetro de Solubilidade para solventes e não - solventes (Adaptado de WIEHE e KENNEDY, 2000).	22
Figura II.8 - Característica molecular dos asfaltenos precipitados pela adição de alcanos (LONG, 1981).	23
Figura III.1 - Diagrama simplificado da metodologia empregada neste trabalho.	29
Figura III.2 - Esquema de obtenção de asfaltenos pelo Método IP-143.....	31
Figura III.3 - Segunda etapa de extração com n-heptano durante extração por método IP-143.	32
Figura III.4 - Extração de asfaltenos pelo método EQ/NPx.	34
Figura IV.1 - Porcentagem de asfaltenos na amostra extraídos pelas misturas de solventes parafínicos (n-pentano, n-hexano e n-heptano) com ciclohexano utilizadas nas extrações (método EQ/NPx).....	36
Figura IV.2 - Porcentagem de asfaltenos na amostra extraídos pelas misturas de solventes na primeira e segunda seção (método EQ/NPx).....	38
Figura IV.3 - Comportamento dos asfaltenos retidos no balão volumétrico/filtro durante os experimentos da 2ª seção.....	39
Figura IV.4 - Molécula representativa de asfalteno com seus diferentes tipos de hidrogênios (CARAUTA, 2005).	40
Figura IV.5 - Percentuais dos diferentes hidrogênios obtidos nas extrações da primeira seção com os solventes parafínicos: (a) n-pentano, (b) n-hexano, (c) n-heptano.....	42
Figura IV.6 - Percentuais dos diferentes hidrogênios obtidos nas extrações da segunda seção.	43

Lista de Tabelas

Tabela II.1 - Frações típicas do petróleo (THOMAS, 2001).....	5
Tabela II.2 - Composição elementar média de um óleo cru típico (THOMAS, 2001)	6
Tabela II.3 - Critérios adotados para a classificação quanto ao grau API (ANP, 2013)	10
Tabela II.4 - Composição média dos asfaltenos (THOMAS, 2001)	15
Tabela II.5 - Regiões de deslocamento químico de interesse em RMN ¹ H (adaptado de HASSAN et al., 1983).....	27
Tabela III.1 - Características da amostra utilizada e do óleo provedor da amostra (QUINTERO, 2009).....	28
Tabela IV.1 - Parâmetros de solubilidade, em (MPa) ^{1/2} , das misturas de solventes parafínicos (n-pentano, n-hexano e n-heptano) com ciclohexano utilizadas nas extrações (método EQ/NPx).....	36
Tabela IV.2 - Porcentagem de asfaltenos na amostra extraídos pelas misturas de solventes parafínicos (n-pentano, n-hexano e n-heptano) com ciclohexano utilizadas nas extrações (método EQ/NPx).....	36
Tabela IV.3 - Parâmetros de solubilidade dos solventes utilizados em cada experimento da segunda seção e teores de asfaltenos da amostra obtidos para cada experimento.....	38
Tabela IV.4 - Comportamento dos asfaltenos retidos no balão volumétrico/filtro durante os experimentos da 2ª seção.....	39

Lista de Siglas e Abreviaturas

ANP	Agência Nacional do Petróleo
A/S	Razão amostra/solvente
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials Standards</i>
C5	Fração asfáltica de n-pentano
C7	Fração asfáltica de n-heptano
CENPES	Centro de Pesquisas da Petrobras
E&P	Exploração e Produção de Petróleo
EQ/NP _x	Metodologia de extração seletiva naftênico-parafínico
HPA	Hidrocarboneto Policíclico Aromático
IP-143	Metodologia padrão para extração de asfaltenos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
RMN ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
RV	Resíduo de Vácuo
TGA/DTG	Análise Termogravimétrica

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

I.1 CONTEXTO E MOTIVAÇÃO

Com o constante aumento na demanda por petróleo e seus derivados, há uma crescente motivação para o aumento da exploração de petróleos não convencionais, uma vez que as reservas dos convencionais não estão sendo suficientes para suprir as necessidades humanas. Essas provavelmente representarão uma pequena porção do total de reservas de petróleo disponíveis em um futuro próximo.

O refino de óleos não convencionais requer uma maior complexidade de equipamentos e produz menores proporções de produtos com alto valor agregado, como gás liquefeito de petróleo, gasolina, querosene e óleo diesel, quando comparado com o refino de óleos convencionais (SANTOS, 2006).

Ainda como desvantagem, o refino desse tipo de óleo favorece a produção de resíduos, pois apresenta uma maior quantidade de hidrocarbonetos de elevada massa molar, heteroátomos, e metais contaminantes, concentrados principalmente nas frações pesadas (FIORIO, 2015).

Os asfaltenos, principais componentes desses resíduos, são definidos como o grupo de substâncias que precipitam do óleo cru quando misturado com alcanos, como o n-heptano e que são solúveis em solventes aromáticos, como tolueno. Como representados na Figura I.1, eles podem precipitar como resultado de mudanças na temperatura, pressão ou composição do óleo; mudanças estas que podem ocorrer em qualquer ponto durante a produção, transporte ou refino do óleo (FOGLER et al., 2013).

Devido à sua forte tendência à associação, os asfaltenos são importantes agentes formadores de depósitos (RAMOS, 2001), sendo ainda responsáveis por outros impactantes problemas na refinaria, tais como a corrosão de equipamentos e envenenamento de catalisadores.

Métodos corretivos e preventivos são utilizados para amenizar o impacto causado pela precipitação e deposição de asfaltenos. Dentre esses métodos, a utilização de inibidores de deposição de asfaltenos, que são compostos químicos de papel preventivo, vem ganhando uma grande importância no cenário de pesquisa atual. Porém, a dificuldade encontrada nos estudos sobre a deposição de asfaltenos e

formulações de inibidores de deposição se encontra na natureza complexa das moléculas de asfaltenos. Toda essa complexidade, fez com que a estrutura química dessas moléculas ainda não tenha sido completamente conhecida, mesmo após décadas de pesquisa.



Figura I.1 - Deposição de asfaltenos em tubulação (MULLINS, 2008).

O estudo da extração de asfaltenos em óleos não convencionais é extremamente necessário, visto que diferentes parâmetros utilizados na extração podem alterar a estrutura química das substâncias precipitadas (SEIDL et al., 2004).

Com a caracterização das amostras extraídas, um melhor entendimento da estrutura química dos asfaltenos pode ser alcançado, possibilitando um maior conhecimento de suas propriedades. Dessa forma, o comportamento dessas moléculas seria mais bem entendido em processos de produção, processamento e transporte de petróleo, facilitando assim o desenvolvimento de tratamentos e produtos químicos, fundamentais para se evitar o fenômeno de precipitação.

I.2 OBJETIVOS

I.2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo geral o estudo de uma técnica alternativa de extração de asfaltenos (EQ/NPx) e a avaliação de sua possível capacidade de substituir a metodologia IP-143, que é a técnica padrão, sem que haja perda de qualidade de informações obtidas.

I.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extrair asfaltenos de um resíduo de vácuo proveniente de um petróleo nacional a partir do método padrão IP-143 e de um método alternativo que utiliza blendas de solventes naftênicos e parafínicos;
- Caracterizar os asfaltenos extraídos pelos diferentes métodos de extração por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H);
- Comparar resultados quantitativos e qualitativos entre asfaltenos extraídos pelos métodos acima citados;
- Avaliar o envelhecimento da amostra de resíduo de vácuo e sua influência nas características dos asfaltenos extraídos;
- Avaliar a possibilidade de utilização do método alternativo de extração de asfaltenos de forma a facilitar o processo sem perda de qualidade das amostras, quando comparado ao método padrão.

I.3 ORGANIZAÇÃO DO TEXTO

Este trabalho está estruturado em seis capítulos. O capítulo I, já apresentado, contém a introdução, os objetivos do trabalho e sua organização de texto. O capítulo II mostra a revisão bibliográfica necessária para contextualizar o tema, abordando conceitos sobre petróleo e asfaltenos, tais como extração e caracterização desses. No capítulo III encontra-se descrita a metodologia experimental empregada na extração e caracterização de asfaltenos. O capítulo IV apresenta e discute os resultados obtidos nos experimentos, enquanto que o capítulo V expõe as conclusões resultantes das análises dos resultados obtidos e as sugestões para continuação do trabalho.

As referências bibliográficas se encontram no Capítulo 6. O Apêndice contém tabelas com dados experimentais do teor de diferentes tipos de hidrogênio resultantes da análise de RMN ^1H para os asfaltenos extraídos.

CAPÍTULO II – REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo apresenta uma breve revisão da literatura sobre assuntos relacionados a este trabalho, com o objetivo de identificar as oportunidades de contribuição deste estudo.

II.1 PETRÓLEO

II.2.1 DEFINIÇÃO E ORIGEM

A *American Society for Testing and Materials*, ASTM, por meio da norma D4175-09a (2010), define o petróleo como “uma mistura de ocorrência natural, consistindo predominantemente em hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados e outros elementos”.

Trata-se de uma mistura de gases, líquidos e sólidos cujas características variam grandemente de acordo com o seu campo produtor. Em geral, o petróleo é inflamável à temperatura ambiente e as suas propriedades físico-químicas apresentam grandes variações, como por exemplo, sua densidade relativa, que varia de 0,75 a 1 (FARAH, 2013). Apresenta, também, cheiro característico, podendo ser fortemente desagradável por consequência dos compostos sulfurados presentes, e seu aspecto pode variar desde muito fluido e claro até muito viscoso e escuro.

Dentre as diversas teorias sobre a origem do petróleo, a mais aceita é que o petróleo seria oriundo de substâncias orgânicas, restos de animais e vegetais, principalmente microfauna, plânctons e microflora, que teriam se depositado em grandes quantidades no fundo de mares e lagos, sofrendo transformações químicas ao longo de milhares de anos pela ação de temperatura, pressão, pouca oxigenação e bactérias.

Por estar submetido ao peso exercido pelos sedimentos, às forças geológicas e à diferença de densidade com relação à água salgada, o petróleo formado tende a não permanecer na rocha matriz geradora, migrando através das rochas mais permeáveis à sua passagem ou de fissuras existentes nessas rochas, produzidas por deslizamentos das

camadas (THOMAS, 2001). Essa migração procederia até que o petróleo encontrasse uma armadilha, as rochas reservatório, que são porosas e armazenam o mesmo. Estas são cobertas por uma camada impermeável, que impede a constante migração do petróleo, as rochas selantes, formando assim uma jazida petrolífera.

II.2.2 COMPOSIÇÃO E CONSTITUINTES DO PETRÓLEO

Pelo fato de possuir diversos compostos químicos, torna-se muito difícil a separação do petróleo em componentes puros ou misturas de composição conhecida. Normalmente, este é separado em frações de acordo com a faixa de ebulição dos compostos. A Tabela II.1 mostra as frações típicas obtidas do petróleo.

Tabela II.1 - Frações típicas do petróleo (THOMAS, 2001)

Fração	Temperatura de Ebulição (°C)	Composição Aproximada
Gás Residual	-	C ₁ – C ₂
GLP	Até 40	C ₃ – C ₄
Gasolina	40 - 175	C ₅ – C ₁₀
Querosene	175 - 235	C ₁₁ – C ₁₂
Gasóleo leve	235 - 305	C ₁₃ – C ₁₇
Gasóleo pesado	305 - 400	C ₁₈ – C ₂₅
Lubrificantes	400 - 510	C ₂₆ – C ₃₈
Resíduo	Acima de 510	C ₃₈₊

Um petróleo com uma maior densidade é mais suscetível a produzir frações mais pesadas, com uma quantidade maior de resíduos, assim como um petróleo com uma menor densidade possui uma maior capacidade de produção de frações mais leves.

As características de cada óleo, como cor, viscosidade, densidade, acidez, teor de enxofre, variam para cada reservatório em que o óleo é extraído. Apesar disso, todos os petróleos produzem análises elementares semelhantes às dadas na Tabela II.2.

Tabela II.2 - Composição elementar média de um óleo cru típico (THOMAS, 2001)

Elemento	Porcentagem mássica
Carbono	83,0 a 87,0
Hidrogênio	11,0 a 14,0
Enxofre	0,06 a 8,0
Nitrogênio	0,11 a 1,7
Oxigênio	0,10 a 2,00
Metais (Fe, Ni, V etc.)	até 0,3

A alta porcentagem de carbono e hidrogênio existente no petróleo indica que os principais constituintes do mesmo são os hidrocarbonetos. A presença de enxofre, nitrogênio e oxigênio está relacionada principalmente a compostos orgânicos contendo heteroátomos, que em sua maioria são encontrados em frações mais pesadas do petróleo. O enxofre ainda pode estar presente na forma inorgânica como gás sulfídrico (H_2S) e enxofre elementar (S^0). Os metais estão presentes tanto nos compostos orgânicos acima citados, como asfaltenos, quanto em sais de ácidos orgânicos.

De forma geral, os constituintes do petróleo podem ser divididos em duas grandes classes (Figura II.1):

- hidrocarbonetos propriamente ditos;
- não hidrocarbonetos: asfaltenos, resinas, compostos organometálicos, compostos oxigenados, compostos nitrogenados e compostos sulfurados.

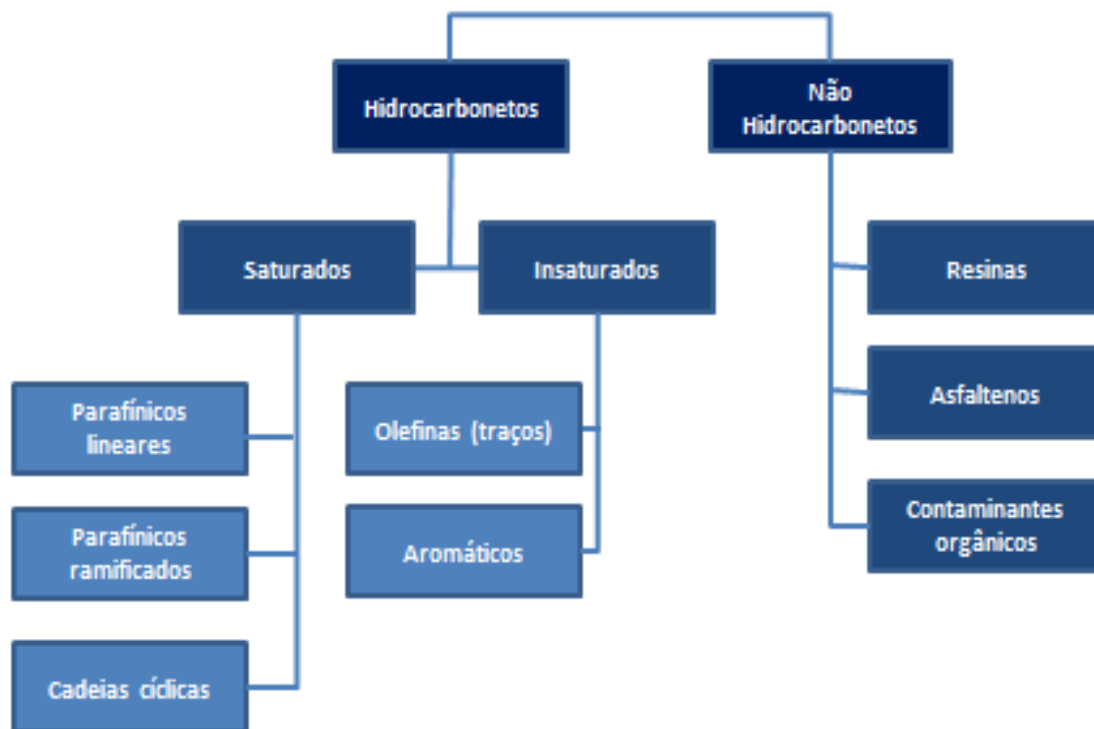


Figura II.1 - Constituição do petróleo (Adaptado de FARAH, 2013).

II.2.2.1 Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos são compostos orgânicos formados apenas por carbono e hidrogênio. O teor destes no petróleo pode variar entre 70%, em petróleos pesados, com elevado teor de frações asfálticas e de contaminantes, e 97%, em petróleos com elevado teor de frações leves (SPEIGHT, 2001). De acordo com a natureza de suas ligações químicas em sua estrutura, podem ser classificados como saturados e insaturados.

- **Saturados:** Compostos apenas com ligações simples. Esta definição engloba os alcanos (também chamados de parafinas), com ou sem ramificações, que são hidrocarbonetos com fórmula geral C_nH_{2n+2} e os cicloalcanos (também chamados de naftênicos), que apresentam uma ou mais cadeias cíclicas.
- **Insaturados:** Compostos com pelo menos uma ligação dupla ou tripla entre carbonos. Esta definição engloba os compostos aromáticos, que são hidrocarbonetos que contêm um ou mais anéis benzênicos e também as olefinas,

que apresentam cadeia aberta, e por serem de natureza instável, são encontradas em pequenas quantidades dentro do petróleo.

Os hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, olefínicos e aromáticos apresentam diferentes propriedades, tais como densidade, ponto de ebulição, razão molar carbono-hidrogênio. A proporção de cada estrutura de hidrocarboneto dentro do petróleo se reflete diretamente na característica do mesmo, influenciando no seu processamento, transporte e utilização.

II.2.2.2 Não Hidrocarbonetos

Os não hidrocarbonetos presentes no petróleo são geralmente compostos orgânicos constituídos de carbono, hidrogênio e elementos como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais. Entre esses compostos, estão listados os asfaltenos e resinas, que pelo fato de serem importantes constituintes do óleo combustível e asfalto, não são considerados contaminantes; e outros compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organometálicos, considerados contaminantes.

➤ Resinas e asfaltenos

São compostos de estrutura complexa policíclica aromática ou nafteno-aromática contendo heteroátomos (S, N, O e metais), sendo importantes constituintes de frações pesadas e residuais do petróleo. Cerca de 50% do enxofre, 80% do nitrogênio e mais de 80% do níquel e vanádio que ocorrem em um petróleo se concentram nessas frações (SPEIGHT, 2001).

Esses compostos apresentam elevada relação carbono/hidrogênio, elevada massa molecular, baixa volatilidade e alta polaridade, constituindo-se em unidades básicas de agregados moleculares com maior número, os asfaltenos, e de menor número, as resinas. As resinas não são estáveis e apresentam menor polaridade do que os asfaltenos, sendo responsáveis pela sua dispersão no petróleo (FARAH, 2013).

➤ Compostos sulfurados

O enxofre é o terceiro átomo mais abundante encontrado no petróleo, ocorrendo nas seguintes formas: mercaptanos, sulfetos, polissulfetos, benzotiofenos, moléculas policíclicas contendo ainda nitrogênio e oxigênio, gás sulfídrico e enxofre elementar.

Os compostos sulfurados estão presentes em todos os tipos de petróleo e, em geral, quanto maior a densidade do petróleo, maior o seu teor de enxofre. Esses compostos são responsáveis pela corrosividade dos produtos de petróleo, além de serem, em muitos casos, venenos de catalisadores de processos de transformação. São compostos tóxicos e, por combustão, produzem SO_2 e SO_3 , gases poluentes da atmosfera, os quais em meio aquoso formam H_2SO_3 e H_2SO_4 , compostos corrosivos.

➤ Compostos nitrogenados

O nitrogênio está presente no petróleo em um valor médio de 0,1% em massa, concentrando-se mais nas frações mais pesadas e residuais do petróleo. Os compostos nitrogenados estão presentes no petróleo na forma de piridinas, quinolinas, pirróis, indóis, carbazóis, podendo estar presente também, em pequena escala, na forma de NH_3 , após transformação por hidrocrackeamento.

Esses compostos são responsáveis, de um modo geral, pelo envenenamento de catalisadores, além da formação de depósitos e alteração na coloração de derivados de petróleo, quando se degradam por mudanças de temperatura.

➤ Compostos oxigenados

Os compostos oxigenados ocorrem no petróleo em formas complexas, como ácidos carboxílicos, fenóis, cresóis, ésteres, amidas, cetonas e benzofuranos. Os ácidos carboxílicos e fenóis são os principais contribuintes para a acidez do petróleo.

De forma geral, os compostos oxigenados são os principais causadores da acidez, corrosividade, coloração, odor e formação de depósitos das frações de petróleo.

➤ Compostos organometálicos

Os compostos organometálicos tendem a se concentrar nas frações mais pesadas e ocorrem em complexos orgânicos. São também responsáveis pela contaminação de catalisadores durante o refino do petróleo.

A presença de metais é, em geral, maior em petróleos que apresentam maiores teores de asfaltenos, devido à sua maior ocorrência nas estruturas desses últimos. Os metais de maior ocorrência no petróleo são o níquel e vanádio.

II.2.3 CLASSIFICAÇÃO DO PETRÓLEO

Um dos métodos mais utilizados para classificar o petróleo é quanto à sua densidade, segundo uma gradação que vai desde os óleos mais leves (menos densos) até os óleos mais pesados (mais densos). Essa classificação foi desenvolvida pelo Instituto Americano de Petróleo (API - American Institute of Petroleum). Quanto maior é o grau API de um petróleo, menos denso é este, sendo capaz de gerar maior quantidade de frações leves e tendo, portanto, um maior valor comercial.

O grau API é calculado a partir da Equação II.1, onde a gravidade específica é a razão entre a densidade específica do material e a da água à mesma temperatura (15,6°C) (SZKLO, 2005).

$$^{\circ}API = \left[\frac{141,5}{\textit{gravidade específica}} \right] - 131,5 \quad (\text{II.1})$$

Os critérios utilizados para a classificação em graus API são mostrados na Tabela II.3:

Tabela II.3 - Critérios adotados para a classificação quanto ao grau API (ANP, 2013)

Classificação do petróleo	°API
Extraleve	> 40,0
Leve	40,0 > °API > 33,0
Médio	33,0 > °API > 27,0
Pesado	27,0 > °API > 19,0
Extrapesado	19,0 > °API > 15,0
Asfáltico	< 15,0

Outra forma de classificação do petróleo é a divisão de acordo com o tipo de hidrocarboneto predominante. Segundo Farah (2013), o petróleo pode ser dividido em seis classes:

- **Classe parafínica:** nessa classe estão os óleos leves (maior do que 35 °API). Apresentam teor de resinas e asfaltenos inferior a 10% em massa e viscosidade relativamente baixa. Possuem baixo ou baixíssimo valor de teor de enxofre. Como exemplos de petróleos nacionais nessa classe são citados os petróleos Baiano, Golfinho e alguns petróleos nordestinos.
- **Classe parafínica-naftênica:** óleos com baixo teor de resinas e asfaltenos, baixo teor de enxofre e teor de aromáticos entre 25 e 40% em massa. Apresentam valores de viscosidade e densidade maiores do que na classe parafínica, mas ainda moderados. No Brasil, inclui alguns óleos nordestinos e do pré-sal.
- **Classe naftênica:** originam-se da alteração bioquímica de óleos parafínicos e parafino-naftênicos. Apresentam baixo teor de enxofre e teor de menos de 20% em massa de parafínicos.
- **Classe aromática intermediária:** são óleos pesados (densidade superior a 0,85), contendo teor moderado de asfaltenos e resinas e teor de enxofre acima de 1% em massa. No Brasil, estão nessa classe alguns óleos da Bacia de Campos, como o Bicudo.
- **Classe aromática-naftênica:** originam-se de processos de degradação de óleos parafínicos e parafínico-naftênicos, podendo apresentar mais do que 25% em massa de resinas e asfaltenos. Encontrados na África Ocidental.
- **Classe aromática-asfáltica:** são óleos também oriundos de processos de biodegradação, gerando óleos pesados e viscosos. Apresentam teor de asfaltenos e resinas entre 30 e 60% em massa e teor de enxofre entre 1 e 6% em massa. Encontrados no Canadá Ocidental, Venezuela e Sul da França. No Brasil, inclui alguns óleos de campos terrestres do Espírito Santo e do Nordeste.

II.2.4 ÓLEOS NÃO CONVENCIONAIS

Com a redução da oferta de petróleos leves, a procura por petróleos pesados no mercado internacional vem aumentando consideravelmente. Recentes descobertas de novos campos de petróleo, em várias partes do mundo, indicam que tem prevalecido a ocorrência de óleos com alta viscosidade. Esses óleos, chamados de não convencionais, podem ser definidos como aqueles que comumente são explorados e produzidos fora das condições tecnológicas usuais, a custos mais elevados, de qualidade inferior e explorado em áreas de difícil acesso ou remotas.

Além de um baixo grau API, esses óleos podem apresentar as seguintes características específicas: elevada acidez naftênica, assim como elevado teor de enxofre, de naftênicos/aromáticos, de nitrogênio, metais pesados e asfaltenos, características que trazem dificuldades no processamento e desvalorização comercial.

Os petróleos não convencionais podem ser tratados e divididos em três grupos (HENRIQUES JÚNIOR et al., 2007):

➤ Óleos Pesados

São os que apresentam alta densidade ou baixo grau API, em geral abaixo de 20°, baixo fator de recuperação e longa ou baixa curva de depleção. Ocorrem principalmente em profundidades rasas nas margens de bases de produção. Podem ser classificados como:

- Xisto betuminoso: rocha sedimentar rica em material orgânico contendo quantidades variáveis de óleo. Concentram-se na China, Estônia, EUA, Austrália e Brasil, sendo empregado comercialmente nos dois primeiros países. A utilização desse recurso, portanto, encontra resistência frente ao alto custo de produção e à questões ambientais.
- Areias betuminosas: são o betume e óleo extra-pesado (apresentam grau API menor que 10°), produtos que derivam de óleos convencionais que migraram para profundidades rasas às margens de bases geológicas onde se degradaram pela ação do tempo e bacteriológica. São encontrados principalmente no oeste do Canadá, leste da Venezuela e Sibéria. No Canadá, a exploração de betume ocorre por meio de mineração a céu aberto, mas a produção é também

fortemente afetada pelo alto custo de produção e à questões ambientais. Na Venezuela, os óleos são encontrados a profundidades maiores, necessitando de aquecimento na extração, aumentando o custo. Outro fator que oferece resistência à exploração nesse último país é a inibição de investimentos estrangeiros pelo governo.

- Óleos Pesados (exceto os extra-pesados): são os óleos com grau API abaixo de 20°. Apresentam depósitos com baixo fator de recuperação, lenta depleção e ocorrem em regiões de profundidades rasas nas margens de bases de produção. Os principais países produtores são a Venezuela, os Estados Unidos, o Canadá, o Iraque, o México e os países do Leste Europeu.

➤ **Óleos de Grandes Profundidades**

Avanços na tecnologia de plataformas flutuantes de exploração e produção de petróleo permitiram o aumento progressivo na exploração de laminais d'água mais profundas, antes limitadas às rasas devido às restrições impostas pelas plataformas fixas. A diferença entre a exploração em águas profundas e os processos convencionais se deve a necessidade de habilidades tecnológicas e operacionais nas atividades de E&P; apresenta perfil de produção distinto; operar com unidades flutuantes; as técnicas de recuperação são limitadas; a geologia apresenta características próprias; e a exploração se encontra em estágio menos maduro. Todos estes pontos aumentam os riscos e as incertezas (HENRIQUES JÚNIOR et al., 2007). As principais prospecções em águas profundas têm se dado no Brasil, Angola, Golfo do México e Nigéria.

➤ **Óleos de Regiões Polares**

Apesar de não ser classificado como um óleo extra-pesado, o petróleo das regiões polares é considerado um óleo não convencional em função da falta de conhecimento sobre as regiões, causando problemas como dificuldade de acesso às mesmas, além das condições climáticas hostis destes ambientes. Em termos geológicos, estas regiões não são muito promissoras, exceto pelo campo de Prudhoe no Alasca que está praticamente exaurido.

A utilização de óleos não convencionais ainda enfrenta diversos empecilhos que vão desde aspectos econômicos/comerciais e políticos até fatores ambientais. Porém, juntamente com o fato de que a oferta de óleos convencionais não vem sendo suficiente para cobrir as necessidades do mundo atual, há um consenso que a participação efetiva dos óleos não convencionais tende a aumentar, diante da evolução tecnológica e de redução de custos.

Uma grande parcela do volume das reservas brasileiras é formada por óleos não convencionais, mostrando claramente a importância da pesquisa com o objetivo de facilitar e minimizar custos da produção, transporte e refino desse tipo de óleo além da mitigação de riscos ambientais. Por isso, o resíduo de vácuo utilizado nesse trabalho foi proveniente de um óleo pesado brasileiro, fornecido pelo CENPES.

II.2 ASFALTENOS

II.2.1 DEFINIÇÃO DE ASFALTENOS

Os asfaltenos são misturas complexas de moléculas compostas de anéis poliaromáticos condensados, cadeias alifáticas, anéis naftênicos, heteroátomos, como o nitrogênio, oxigênio, enxofre e metais como ferro e vanádio (MURGICH, 2002). Correspondem às frações insolúveis em hidrocarbonetos parafínicos, como n-heptano, mas solúvel em hidrocarbonetos aromáticos, como tolueno (SPEIGHT, 2006).

Os asfaltenos não têm sua composição química totalmente conhecida, mas são estabelecidos como uma macromolécula de alta massa molecular, tipicamente entre 500 e 1500 g/mol, e natureza predominantemente aromática e de alta polaridade formada por anéis aromáticos policondensados, com substituições naftênicas e alquílicas e cadeias alifáticas laterais, apresentando em menor proporção grupos funcionais ácidos e básicos que contêm heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre além de metais (níquel, vanádio, ferro) que podem estar dispersos por toda a molécula (BODUSZYNSKI e ALTGELT, 1994; LEÓN et al., 2001).

A quantidade de asfaltenos no petróleo varia com a rocha formadora do qual provêm, a profundidade do poço, a densidade API do petróleo, e a concentração de

enxofre (CREEK et al., 2009). A composição do asfaleno também varia de acordo com o tipo de óleo no qual este está em equilíbrio, embora os valores médios dos percentuais em massa dos elementos constituintes possam ser mostrados na Tabela II.4.

Tabela II.4 - Composição média dos asfaltenos (THOMAS, 2001)

Elemento	Percentual (%)
Carbono	76 – 86
Hidrogênio	7,3 – 8,5
Enxofre	5 – 9
Nitrogênio	1,3 – 1,4
Oxigênio	0,7 – 1,2
Metais	0,1 – 0,2

Em 2006, Speight estudou a composição elementar de 57 tipos de asfaltenos de diferentes países e observou que normalmente as quantidades de carbono e hidrogênio variam numa faixa estreita, 79-88% e 7,4-11% respectivamente, com relações H/C entre 1,00 e 1,56. Para os heteroátomos, a maior variação entre os diferentes tipos de óleos encontra-se no conteúdo de oxigênio e enxofre, em que o oxigênio varia entre 0,3 e 4,9% e o enxofre entre 0,3 e 9,7%. O nitrogênio apresenta uma variação entre 0,6 e 3,3%.

A estrutura das moléculas de asfaltenos e o tamanho do sistema de anéis aromáticos que o constituem foram sempre um tópico de grande discussão nos estudos referentes a esses compostos. Até hoje, uma estrutura química para os asfaltenos não foi elucidada, sendo os principais modelos atribuídos aos asfaltenos os do tipo “continental” e tipo “arquipélago” (Figura II.2). O modelo continental propõe a existência de um grande núcleo aromático condensado, com alguns anéis naftênicos e substituintes alquilas (GROENZIN e MULLINS, 2000), e o modelo arquipélago propõem estruturas baseadas em pequenas agrupações aromáticas e naftênicas, unidas por cadeias alquilas (SPEIGHT e ANDERSEN, 1999), contendo possivelmente pontes polares de heteroátomos. Em 2012, Mullins et al. indicaram que a estrutura molecular dominante para moléculas de asfaltenos é do tipo “Continental” com um sistema de anel aromático por molécula, e a massa molecular mais provável é de aproximadamente 750 g/mol.

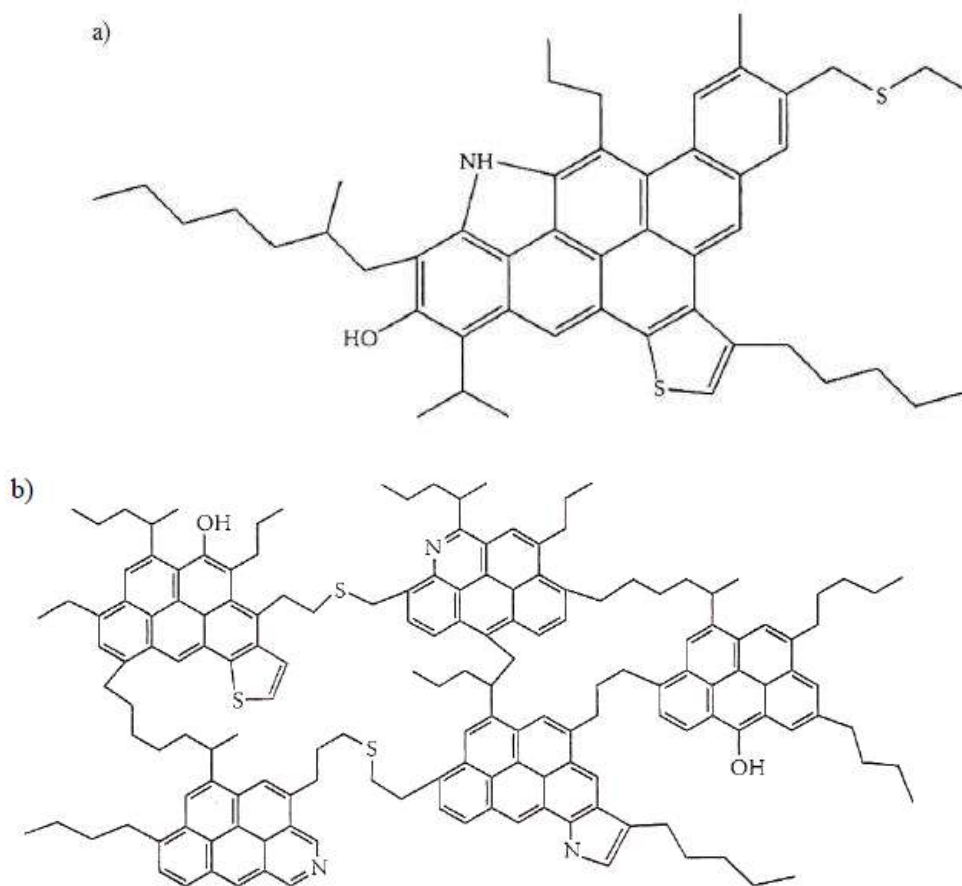


Figura II.2 - (a) Estrutura representativa de uma molécula de asfalto segundo o modelo “Continental”. (b) Estrutura representativa de uma molécula de asfalto segundo o modelo “Arquipélago” (KELLAND, 2009).

Uma das frações normalmente obtidas durante o processamento do petróleo é o Resíduo de Vácuo (RV). Essa fração, além de possuir uma elevada concentração de asfaltos, apresenta geralmente características como: alta relação atômica carbono/hidrogênio (de 0,73 a 0,87), alta porcentagem em peso de enxofre, nitrogênio e oxigênio (de 6,9 a 7,3%) e alto teor de aromáticos (SPEIGHT, 2006). Como já mencionado, o presente trabalho estudará a separação de asfaltos a partir de uma amostra de resíduo de vácuo proveniente de um óleo nacional.

Mesmo em baixas concentrações, os asfaltos apresentam tendência a agregar e precipitar, ocasionando vários danos à indústria do petróleo, como a redução da permeabilidade da rocha reservatório e a obstrução de linhas e tubulações de

escoamento, comprometendo a eficácia dos métodos de recuperação do óleo (SILVA, 2013).

A agregação dos asfaltenos se processa por meio da associação das partículas dos mesmos com consequente crescimento desses agregados, os quais levam à precipitação. O poder solubilizante da fase líquida em relação aos asfaltenos se torna insuficiente para mantê-los em solução e as partículas de asfaltenos passam, então, de um estado de aglomeração, ao estado de grãos de precipitado.

Alguns tipos de interações intermoleculares, como forças de dispersão, interações polares e ligações de hidrogênio foram sugeridas como possíveis contribuintes para a agregação dos asfaltenos (Figura II.3). Apesar de que muitos pesquisadores acreditem que as interações Van der Waals sejam o tipo predominante entre asfaltenos durante sua agregação e precipitação, outros tipos de interação, como as ligações de hidrogênio, interações ácido-base e metais ligantes não devem ser ignoradas (FOGLER, 2013).

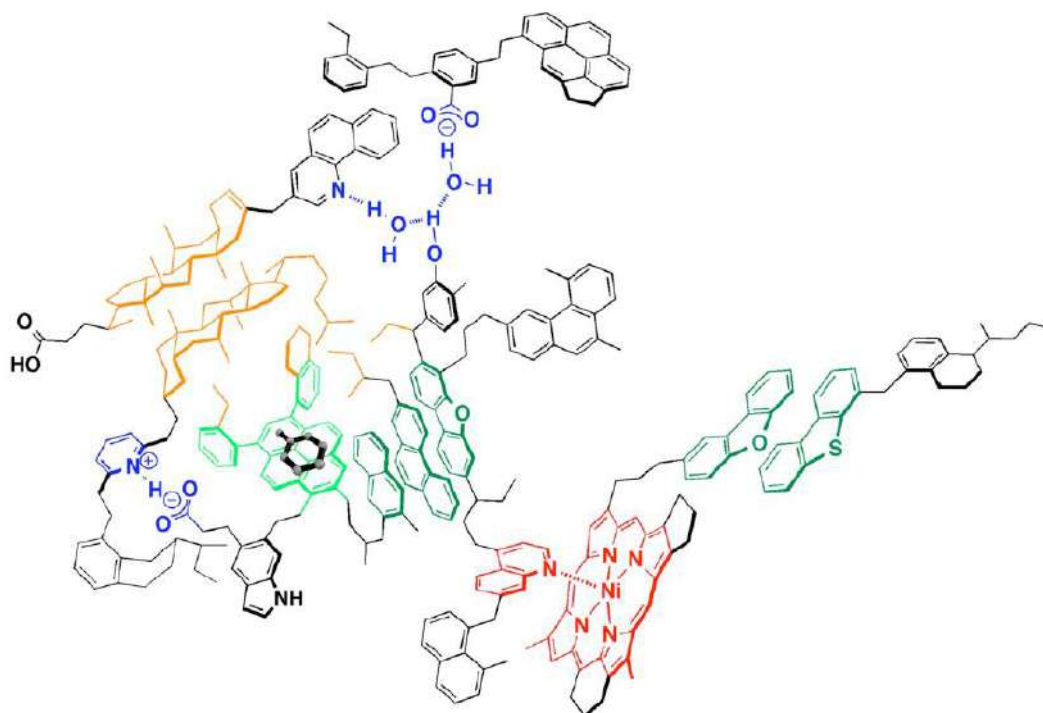


Figura II.3 - Tipos de interações contribuintes para a agregação de asfaltenos. Azul: ácido-base e ligação de hidrogênio; vermelho: metal ligante; laranja: hidrofóbica; verde: empilhamento aromático (GRAY, 2011).

Os asfaltenos também podem formar coque quando aquecidos e concentrar heteroátomos, como nitrogênio, que podem desativar os catalisadores utilizados nos processos de conversão (SILVA, 2013).

Atualmente já se sabe que o teor total de asfaltenos no óleo não é um bom parâmetro para avaliar a forma como irão afetar o comportamento dos catalisadores, porém a análise de suas propriedades tornou-se essencial para que se possa antecipar a extensão dos problemas que eles podem ocasionar (LEYVA et al., 2013).

II.2.2 EVOLUÇÃO DOS MODELOS DE ASFALTENOS

Ao longo dos anos, foram estudadas não só propriedades e características de diversos tipos de asfaltenos, como também propuseram modelos que justificassem a forma como se dava a agregação desses compostos. Os modelos mais conhecidos estão dispostos no texto abaixo em ordem crescente em relação ao ano de publicação.

➤ Modelo de Pfeifer e Saal (1939)

Este modelo (Figura II.4), criado em 1939 pelos pesquisadores Pfeifer e Saal, considera que os asfaltenos coexistem e interagem com macromoléculas presentes no petróleo, como as resinas, e formam um núcleo de micelas estabilizadas, processo conhecido como peptização. Esse processo se dá devido à elevada polidispersão dos asfaltenos, que garante o início da formação de nanoagregados dos mesmos a partir das frações moleculares menos solúveis, enquanto que as frações mais solúveis (resinas) garantem a finalização do crescimento do nanoagregado gerando, portanto, uma suspensão coloidal estável (GARRETO, 2011).

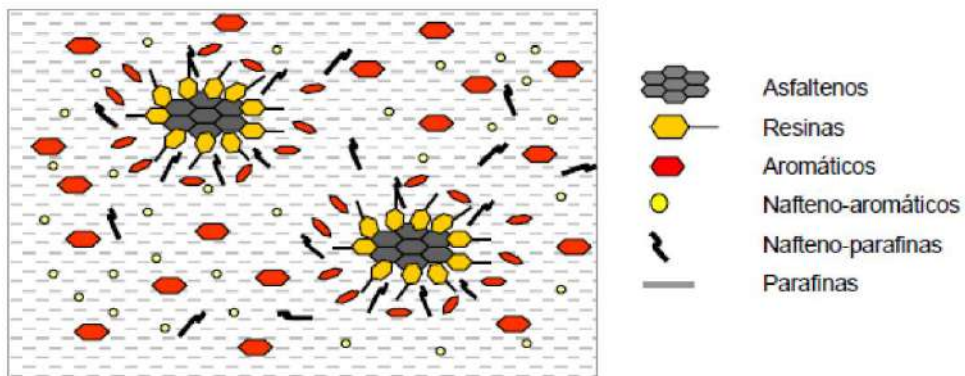


Figura II.4 - Estado dos asfaltenos no petróleo segundo Pfeifer e Saal (MULLINS et al., 2010)

O modelo de Pfeifer e Saal ainda é bastante questionado pelos pesquisadores, visto que ainda não foi comprovado o fato de que as resinas são responsáveis pela dispersão dos asfaltenos no óleo.

➤ Modelo de Yen (1967)

Em 1967, o professor Teh Fu Yen modificou o campo de estudo dos asfaltenos ao apresentar um trabalho no qual as propriedades para estruturas de asfaltenos, em diferentes escalas e ordens de grandeza, foram consideradas. Apesar de, naquela época, inúmeros debates relacionados às propriedades dos asfaltenos terem acontecido, o trabalho de Yen foi revolucionário. A incerteza na massa molecular de asfaltenos, por exemplo, era enorme. Os cientistas não só discordavam uns dos outros quando se tratava da ordem de grandeza dessa propriedade, como eram poucos que chegavam a um valor fixo para a mesma. O modelo de Yen foi muito utilizado desde sua criação até cerca de 2010, por considerar propriedades estruturais de fases distintas de asfaltenos. A Figura II.5 ilustra esse modelo (MULLINS et al., 2010).

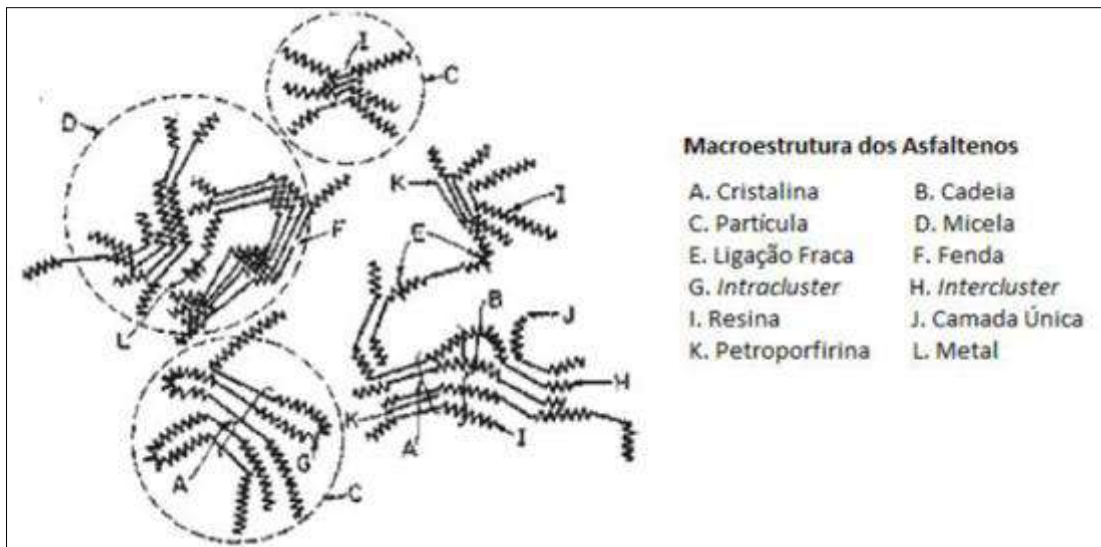


Figura II.5 - Estrutura hierárquica do asfaleno proposta por Yen (MULLINS et al., 2010).

➤ Modelo de Yen Modificado

Devido à grande evolução sofrida na ciência dos asfaltenos, um novo modelo, que considera todas as modificações realizadas ao longo dos anos, foi apresentado por Mullins. O modelo de Yen modificado trata de forma hierárquica estruturas e propriedades de asfaltenos, considerando a estrutura da molécula dos asfaltenos, os nanoagregados de asfaltenos e os clusters de nanoagregados de asfaltenos (MULLINS et al., 2010).

A estrutura molecular dos asfaltenos contém um hidrocarboneto policíclico aromático (HPA) rodeado por alcanos em sua periferia. Com um número de agregação próximo de 6, moléculas de asfaltenos se juntam para formar os nanoagregados de asfaltenos, onde uma certa desorganização dos alcanos na periferia é observada. Os nanoagregados de asfaltenos podem formar clusters de nanoagregados, com um número de agregação próximo de 8 (Figura II.6).



Figura II.6 - Modelo modificado de Yen (MULLINS et al., 2010).

II.2.3 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE ASFALTENOS

A escolha da metodologia para a extração de asfaltenos é de extrema importância para sua posterior caracterização, visto que a quantidade e o tipo de asfaltenos extraídos estão diretamente relacionados com o método de extração utilizado (MOREIRA, 1998). A quantidade e a composição dos asfaltenos obtidos dependem não só do tipo de solvente escolhido, mas também da relação entre quantidade de solvente e de amostra de óleo, do tempo de contato do solvente com a amostra, da temperatura e da pressão utilizadas na extração, e ainda, do tipo de óleo no qual o asfalteno é proveniente.

O parâmetro de solubilidade (Equação II.2) mede a interação em materiais condensados e fornece um fácil método numérico para uma predição rápida desse grau de interação. O método mais comum constitui-se em dissolver o material em diversos solventes com parâmetros de solubilidade conhecidos. Neste caso, o parâmetro de solubilidade do material é igual ao parâmetro de solubilidade do solvente no qual este apresentar maior interação/solubilização (HILDEBRAND et al., 1970).

$$\delta = \gamma * V^{1/2} \quad (\text{II.2})$$

onde:

δ = parâmetro de solubilidade de Hildebrand;

γ = tensão superficial;

V = volume molar do solvente.

O petróleo pode ser visto como um sistema multicomponente, constituído de macromoléculas asfálticas dispersas em uma mistura de componentes variados (GARRETO, 2011).

O principal objetivo da aplicação do parâmetro de solubilidade em petróleos é prever a solubilidade ou afinidade entre os componentes das frações pesadas e seus meios. Como tal, eles foram aplicados ao estudo de betume, frações de petróleo e asfaltenos (ACEVEDO et al., 2010).

Wiehe e Kennedy (2000) observaram que os asfaltenos de diferentes petróleos podem iniciar a precipitação em um intervalo restrito de parâmetro de solubilidade. Dessa forma, é possível utilizar o parâmetro de floculação dos asfaltenos como um valor constante e referencial para a precipitação. O parâmetro de solubilidade da mistura de petróleo com floculante (0,1g de óleo para cada 25 mL de solução) está situado em uma faixa entre $15,95 \text{ (MPa)}^{1/2}$ e $18,20 \text{ (MPa)}^{1/2}$. A Figura II.7 apresenta as faixas de parâmetro de solubilidade de petróleos em solventes e não solventes (floculantes).

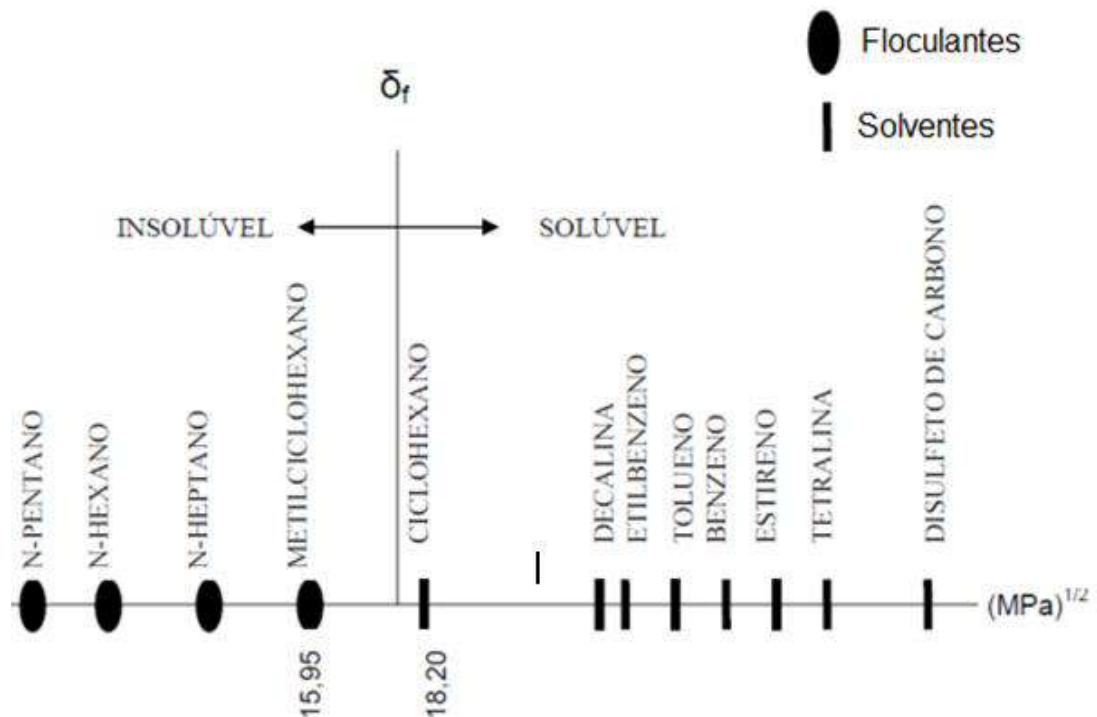


Figura II.7 - Faixa do Parâmetro de Solubilidade para solventes e não-solventes (Adaptado de WIEHE e KENNEDY, 2000).

Devido à sua solubilidade, diferentes frações asfálticas podem ser obtidas a partir de um mesmo óleo, já que os asfaltenos são insolúveis em hidrocarbonetos como

propano, n-pentano, n-hexano e n-heptano (RAMOS, 2001). As subclasses de asfaltenos mais relatadas na literatura são as obtidas por n-pentano, designada de C5, e n-heptano, designada de C7. A fração solúvel nesses solventes é chamada de maltenos.

O diagrama hipotético que representa as características dos asfaltenos precipitados em C5 e C7 está representado na Figura II.8, onde pode-se observar que a massa molar, a polaridade e aromaticidade dos precipitados de asfaltenos geralmente aumentam com o número de carbonos do alcano utilizado na precipitação (MAIA FILHO, 2010). Em resumo, pode-se concluir que aumentando a cadeia do floculante, precipita-se uma menor quantidade de asfaltenos, com maior massa molar e maior polaridade (LONG, 1981).

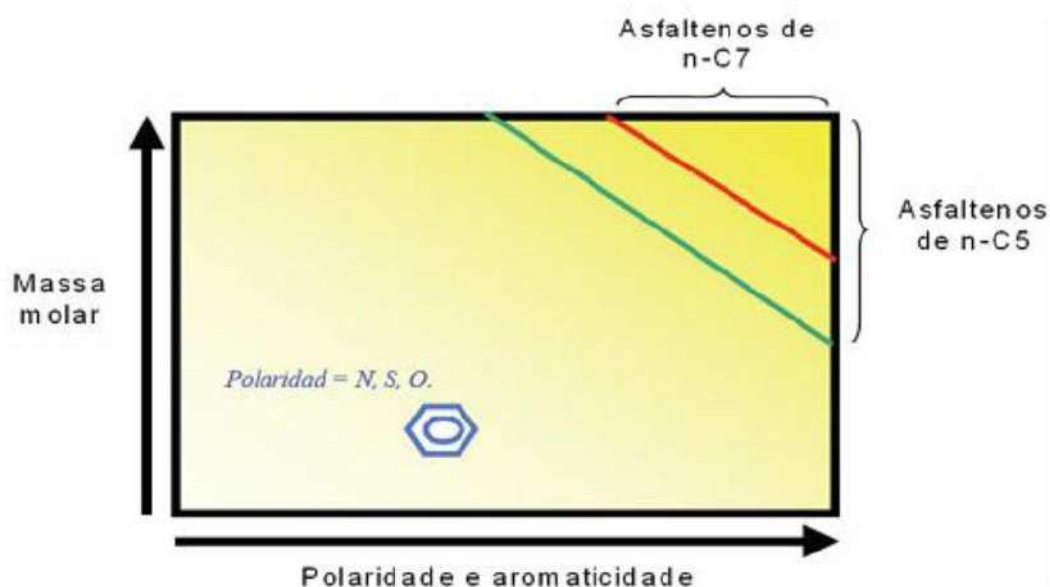


Figura II.8 - Característica molecular dos asfaltenos precipitados pela adição de alcanos (LONG, 1981).

O trabalho de Kokal e Sayegh (1995) confirmou essa teoria. Eles realizaram consecutivas extrações de asfaltenos variando a origem do óleo e o agente precipitante utilizado e perceberam que os asfaltenos precipitados com n-heptano apresentam uma maior polaridade e, conseqüentemente maior quantidade de heteroátomos em relação aos asfaltenos precipitados com n-pentano.

Dentre as diversas metodologias que existem para a extração de asfaltenos, a mais utilizada na literatura é a metodologia IP-143 (ASTM 6560-00). Nesta técnica, um agente floculante (como n-heptano ou n-pentano) é adicionado em excesso à amostra utilizada (óleo ou resíduo), forçando assim a precipitação dos asfaltenos que estavam

anteriormente em solução. Em seguida, uma filtração a vácuo é realizada e o asfalto precipitado permanece retido no papel de filtro, sendo submetido a uma nova extração com o mesmo agente flocculante, a fim de garantir que todos os maltenos se mantenham solubilizados em n-heptano e que no conteúdo do papel de filtro estejam retidos somente os asfaltos. A última etapa consiste em uma extração com tolueno, que é realizada até que o solvente apareça límpido. Como os asfaltos são solúveis em tolueno, estes podem ser recuperados após a rotoevaporação completa desse solvente.

Além da metodologia padrão IP-143, outras técnicas alternativas têm sido utilizadas por diferentes autores para a extração de asfaltos.

Zajac et al., em 1994, extraiu asfaltos de uma amostra de resíduo de vácuo proveniente de um petróleo mexicano utilizando n-heptano em uma razão amostra/solvente (A/S) de 1g:40 mL, agitando a mistura por 18 horas sob atmosfera de nitrogênio e solubilizando o asfalto obtido em tolueno.

Em 2000, Groenzin e Mullins utilizaram n-heptano para extrair asfaltos de quatro tipos diferentes de óleo da seguinte forma: a amostra foi agitada com n-heptano a quente e filtrada. A torta foi solubilizada em tolueno e precipitada novamente com n-heptano.

Rahimi e Gentzis, em 2003, extraíram asfaltos de um resíduo de vácuo proveniente do óleo Cold Lake com n-pentano em uma A/S de 1g:30 mL levando a solução a um banho ultra-sônico por 45 minutos, deixando a solução de repouso por uma noite, repetindo o banho ultra-sônico, desta vez por 15 minutos e finalmente, filtrando a solução.

Em 2005, Sato et al. utilizaram n-heptano para a extração em três resíduos de vácuo. A A/S utilizada foi de 1g:20 mL. A solução foi agitada por uma hora a 100 °C em uma autoclave e posta em repouso, à temperatura ambiente, por uma noite. O precipitado foi lavado com n-heptano por mais duas vezes e seco.

Em 2006, Siskin et al. utilizaram uma amostra de resíduo de vácuo e n-heptano, com uma A/S de 1g:8 mL para obterem asfaltos. A agitação foi mantida por 16 horas à temperatura ambiente e depois, filtrada.

Yasar et al., em 2007, utilizaram resíduos atmosféricos de óleos turcos e n-heptano, com uma A/S de 1g:40 mL agitando a solução por uma hora a 60 °C e depois resfriando com agitação por 4 horas. A solução foi filtrada após repouso de uma noite e os asfaltos obtidos foram lavados com n-heptano a quente em um extrator de Soxhlet e depois solubilizado em tolueno.

Shkalikov et al., em 2010, utilizaram óleo cru, variando o solvente precipitante (n-heptano, n-pentano, n-hexano) e com uma A/S de 1g:40 mL para obter asfaltenos. A solução foi centrifugada por 15 minutos e o precipitado passou por uma lavagem com os solventes utilizados até que estes tivessem apresentado uma coloração transparente ao escorrer pela amostra obtida.

Em 2013, Fogler et al. utilizaram n-heptano com uma A/S de 1:25 (mL/mL) para extrair asfaltenos de duas amostras de óleo cru. Para cada experimento, a mistura foi agitada por 24 horas e depois centrifugada a 3500 rpm por uma hora. Os asfaltenos obtidos foram lavados com n-heptano por 24 horas em um extrator Soxhlet e depois secos em um forno a 75 °C.

Como pode ser visto, muitos são os métodos alternativos ao IP-143 para extração dos asfaltenos. Este trabalho utiliza um novo método EQ/NP_x e compara com a metodologia padrão IP-143 para que possa possivelmente substituí-lo devido as vantagens apresentadas.

II.2.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE ASFALTENOS

Por causa de sua complexidade química, a estrutura e o estado natural dos asfaltenos ainda são desconhecidos, e, por isso, são temas para debates e especulações (FOGLER, 2013). Uma vez que não é possível obter a representação de uma estrutura única para os asfaltenos, nem ter sua massa molecular e propriedades físicas definidas, o emprego de um conjunto de técnicas analíticas capazes de fornecer parâmetros médios que representam a natureza química de asfaltenos mostra-se necessário (RAMOS, 2001).

Muitos pesquisadores têm caracterizado os asfaltenos com métodos físicos como as técnicas de infravermelho, ressonância magnética nuclear (RMN ¹H e RMN ¹³C), raios-X, espectroscopia de massa, ultracentrifugação, microscopia eletrônica de varredura (MEV), osmometria da pressão de vapor, cromatografia de exclusão por tamanho, análise termogravimétrica (TGA/DTG), análise elementar, absorção atômica, dentre outras (SILVA, 2013).

Os asfaltenos podem ser caracterizados segundo a sua estrutura química, o que pode estabelecer relações entre o comportamento destes e seus aspectos químico-estruturais, ou segundo a sua massa molar média, que é o único parâmetro físico-

químico que pode ser utilizado em modelagens termodinâmicas de precipitação de asfaltenos (BARBOSA, 2011).

A caracterização dos asfaltenos segundo a sua estrutura química facilita a compreensão do fenômeno de agregação do mesmo e o do seu comportamento em diferentes solventes e, por isso, este foi o método de caracterização escolhido neste trabalho. A técnica utilizada foi a ressonância magnética nuclear de hidrogênio, tendo sido possível obter a porcentagem de hidrogênios saturados e aromáticos da amostra, descobrindo-se assim informações importantes sobre a estrutura das moléculas dos constituintes extraídos. Outro fator que influenciou nesta escolha é que a técnica já é consolidada pela literatura para a caracterização de moléculas de asfalto.

II.2.4.1 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H)

A ressonância magnética nuclear (RMN ^1H) fornece importantes aspectos da caracterização estrutural das moléculas. Esta técnica parte do princípio de que os núcleos que possuem momento dipolo magnético não nulo ($\text{spin} \neq 0$) comportam-se como pequenos ímãs. A aplicação de um campo magnético afeta os níveis de energia de spin, permitindo observar, em ressonância, os espectros resultantes das transições entre estes níveis (DONOSO, 2003).

Ao submeter à amostra a um campo magnético intenso (a partir da excitação com radio-frequência específica) os núcleos de hidrogênio que apresentam momento magnético nuclear, entram em ressonância com a radiofrequência aplicada a esta amostra, que absorve a energia eletromagnética em frequências características para cada núcleo da molécula que está sendo analisada. É registrado, então, um espectro de radiofrequência versus absorção.

A técnica de RMN ^1H é atualmente, um dos métodos mais apropriados para a caracterização do petróleo, fornecendo informações qualitativas e quantitativas. Essa técnica fornece parâmetros moleculares confiáveis sobre as características dos anéis aromáticos e as cadeias alifáticas das estruturas asfálticas (SPEIGHT, 1999).

Na Tabela II.5 pode-se observar que os espectros para o próton de hidrogênio se dividem em faixas específicas. Estas regiões são integradas e normalizadas. Assim, as áreas relativas aos hidrogênios alifáticos, polares e aromáticos dos asfaltenos correspondem ao percentual de tipos de hidrogênio presentes no asfalto analisado (PESARINI, 2008).

Tabela II.5 - Regiões de deslocamento químico de interesse em RMN ^1H (adaptado de HASSAN et al., 1983)

Tipo de Hidrogênio	Faixa de deslocamento químico (ppm)	Assinalamento
Hsat	0,5 – 4,0	Hidrogênios saturados
H α	2,0 – 4,0	Ligados a carbonos saturados na posição α em relação ao anel aromático
H β	1,0 – 2,0	Ligados a metilênicos parafínicos e naftênicos ou hidrogênios β metilínicos
H γ	0,5 – 1,0	Hidrogênios de metilas parafínicas e metilas γ
Har	6,0 – 9,0	Hidrogênios aromáticos

CAPÍTULO III – METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritos os materiais, equipamentos e métodos empregados no desenvolvimento deste trabalho.

III.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Os reagentes e os materiais empregados estão listados abaixo:

- Ciclohexano: proveniente da VETEC Química Fina Ltda, P.A. ACS;
- n-heptano: proveniente da VETEC Química Fina Ltda, 99.5% P.A.;
- n-hexano: proveniente da VETEC Química Fina Ltda, 95% P.A.;
- n-pentano: proveniente da VETEC Química Fina Ltda, 99% P.A.;
- Resíduo de vácuo proveniente de um óleo pesado brasileiro fornecido pelo CENPES.

O resíduo de vácuo corresponde à fração ou corte mais pesado da unidade de destilação, sendo a corrente de fundo da destilação a vácuo. A amostra empregada no trabalho foi obtida do resíduo da destilação a vácuo da unidade piloto do CENPES, e assim como o óleo provedor deste resíduo, tem suas características mostradas na Tabela III.1.

Tabela III.1 - Características da amostra utilizada e do óleo provedor da amostra (QUINTERO, 2009)

Teor de asfaltenos do resíduo de vácuo (%)	Teor de asfaltenos do óleo provedor (%)	Grau API do óleo provedor
9-11	3	19,7

III.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Os equipamentos utilizados neste trabalho estão listados abaixo:

- Agitador mecânico IKA, modelo RN 20 DZM-n;
- Balança analítica Metler Toledo AE 163, com precisão de 0,1 mg;
- Banho de resfriamento Nova Ética – N480;

- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) Varian Mercury Vx 300 MHz;
- Evaporador rotativo Fisatom Brasil, modelo 802;
- Filtro a vácuo Vacuum Brand, com bomba acoplada tipo Diaphragm Vacuum Pump, cuja vazão é de 1,7120 m³/h e pressão 9,0 bar.

III.3 METODOLOGIAS EMPREGADAS

A metodologia experimental empregada neste trabalho está esquematizada na Figura III.1, sendo dividida em duas etapas: extração e caracterização de asfaltenos. A primeira etapa consistiu na extração de asfaltenos de uma amostra de resíduo de vácuo de um óleo proveniente da Bacia de Campos. Esse processo foi realizado através de duas técnicas, a metodologia padrão IP-143 e uma metodologia alternativa que utiliza misturas de solventes naftênicos com parafínicos (EQ/NPx).

Na segunda etapa, os asfaltenos foram caracterizados por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H). A partir dessa análise foi realizada a comparação composicional e estrutural das amostras de asfaltenos obtidas.

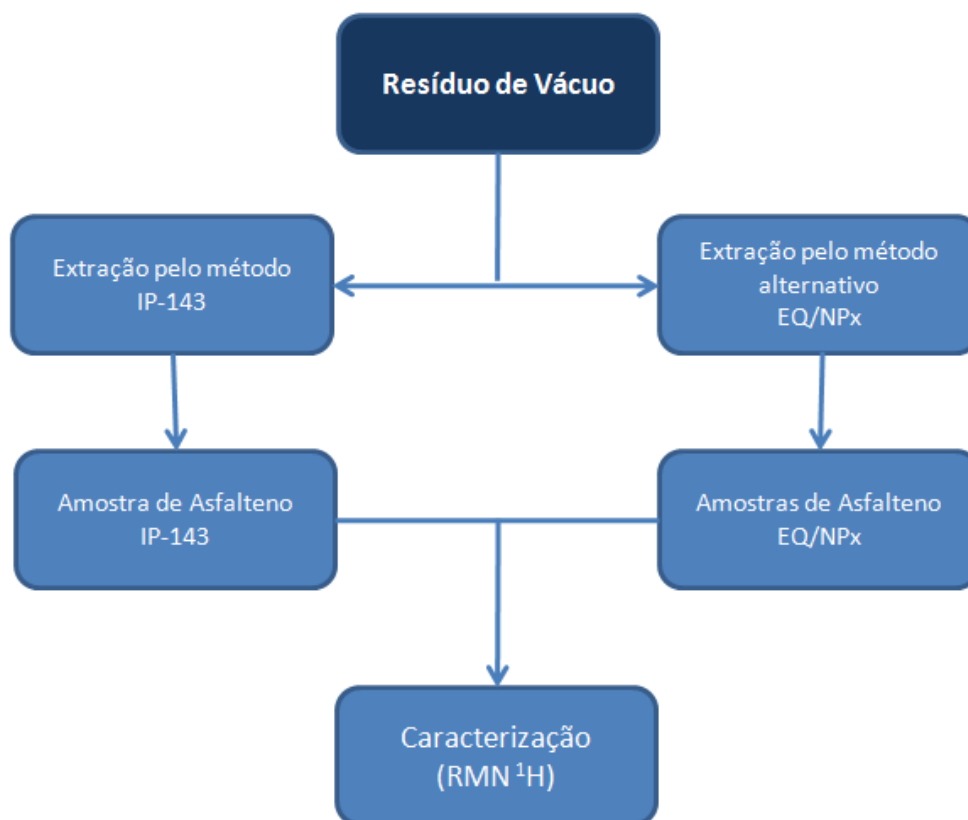


Figura III.1 - Diagrama simplificado da metodologia empregada neste trabalho.

III.3.1 EXTRAÇÃO DE ASFALTENOS

Os asfaltenos foram extraídos de um resíduo de vácuo, que é uma amostra considerada rica em asfaltenos. Por ser muito viscoso à temperatura ambiente, o resíduo de vácuo foi aquecido em estufa a $80^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ por cerca de quarenta minutos até a fluidez e homogeneizado antes da retirada da amostra.

Todos os balões utilizados nas extrações foram levados a peso constante. Este procedimento consiste em inserir cada balão na estufa, a uma temperatura de 100°C , por um período de 30 minutos e em seguida, retirá-los da mesma acondicionando-os em um dessecador, com sílica gel, pelo mesmo período de tempo para que então possam ser pesados. O procedimento é repetido até que a diferença entre duas pesagens de cada balão seja de cerca 0,002 g, evitando-se assim, erros nas análises quantitativas das amostras extraídas.

III.3.1.1 Método IP-143

O IP-143 é uma metodologia para extração de asfaltenos amplamente utilizada pela literatura, principalmente pelo fato de ter sido padronizada pelo Institute of Petroleum of London – (Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products – vol.1 IP – 143, ASTM 6560-00). O processo está descrito na Figura III.2.

Na primeira extração, foram pesados cerca de 2 gramas da amostra no balão de fundo chato e foi adicionado o n-heptano P.A. na razão de 30 mL para cada 1 g de amostra. Os balões foram adaptados aos condensadores, aquecidos até que o solvente entrasse em ebulição e então o sistema foi mantido em refluxo por 60 minutos.

O balão foi tampado e protegido da luz por um período de 90 a 150 minutos, contados a partir do término do refluxo. Este período de repouso tem objetivo de favorecer a precipitação de asfaltenos.

A amostra contida no balão foi filtrada com um papel de filtro (Whatman nº 42), que foi reservado para posterior utilização. O filtrado era composto por n-heptano e constituintes solúveis no mesmo (maltenos). O mesmo foi levado para processo de rotoevaporação para a recuperação do solvente.

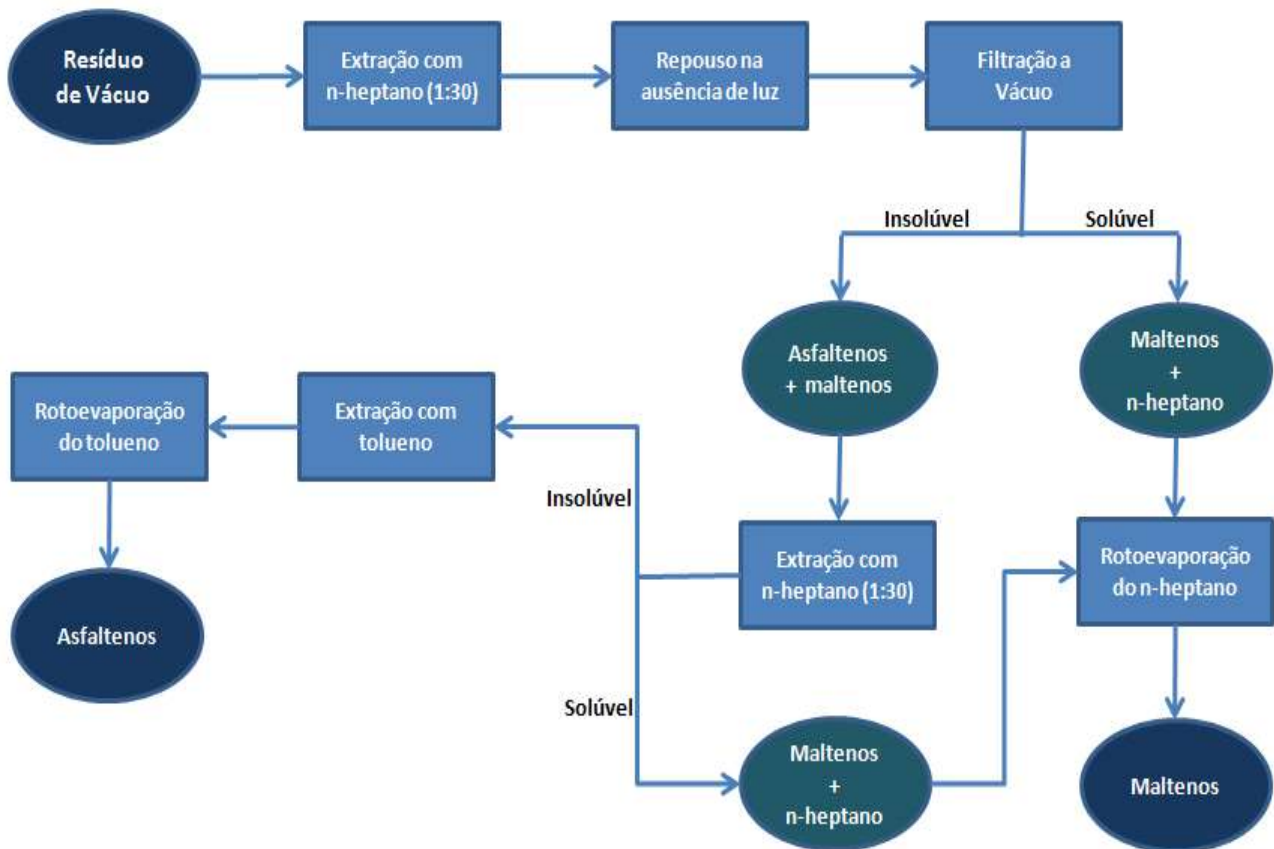


Figura III.2 - Esquema de obtenção de asfaltenos pelo Método IP-143.

Na segunda extração, o sólido retido no papel de filtro foi inserido em um extrator e em outro balão foram adicionados 100 mL de n-heptano que foi conectado ao conjunto extrator/condensador (Figura III.3). O sistema foi novamente aquecido e o refluxo mantido até que o solvente gotejasse incolor pelo papel de filtro, isto é, sem a presença de constituintes solúveis em n-heptano. Desta forma, estes foram removidos da mistura.

Após essa etapa, este balão foi substituído pelo primeiro, que teve 60 mL de tolueno adicionado. O refluxo foi reiniciado até que todos os asfaltenos contidos no papel de filtro tivessem sido transferidos para o balão (gotejamento incolor do papel).

Após o resfriamento do sistema à temperatura ambiente, a mistura foi rotoevaporada para a recuperação do tolueno e o balão contendo asfaltenos foi levado a peso constante. A amostra contida no balão foi raspada com ajuda de uma espátula e armazenada em frascos de vidro âmbar, em atmosfera de nitrogênio.

O teor de asfaltenos na amostra é calculado utilizando a Equação III.1:

$$\% \text{ Asfaltenos} = \frac{Mb}{Mt} * 100 \quad (\text{III.1})$$

onde:

Mt - massa total de amostra utilizada

Mb - massa da fração insolúvel retida no balão



Figura III.3 - Segunda etapa de extração com n-heptano durante extração por método IP-143.

III.3.1.2 Método Alternativo - EQ/NPx

Esta técnica foi desenvolvida pelo grupo do Professor Peter Seidl e colaboradores (MOURA et al., 2009; SILVA et al., 2010; SILVA et al., 2011; SEIDL et al., 2011; SILVEIRA et al., 2011; NAVARRO et al., 2012) e está sendo testada como uma metodologia alternativa ao IP-143.

A metodologia baseia-se na utilização de misturas de um solvente naftênico com um parafínico, em proporções adequadas, com o objetivo de extrair seletivamente os constituintes de um resíduo de vácuo ou de um petróleo. Dessa forma, são extraídas as frações solúveis das amostras utilizadas (como as resinas), mantendo-as em solução e é

precipitada a fração sólida que seria composta pelos asfaltenos, obtida após uma etapa de filtração a vácuo.

Alguns dos parâmetros utilizados neste trabalho, para esse método, foram determinados por Moura et al. (2009) em seus experimentos com ensaio de solubilidade de um resíduo de vácuo. Foi definido como solvente naftênico padrão, o ciclohexano, pela melhor facilidade de filtração e quantificação dos asfaltenos no final do experimento. Outros parâmetros também definidos foram a utilização de temperatura ambiente e a proporção de resíduo de vácuo/ solvente de 1:8 (g de resíduo de vácuo/ mL de solvente).

Para a realização de cada experimento utilizando esse método alternativo, foram adicionados dois gramas do resíduo de vácuo e a mistura de solventes em um balão de fundo chato 250 mL (Figura III.4). A proporção de solventes (naftênico: parafínico) foi variada durante os experimentos, tal como o solvente parafínico utilizado (pentano, hexano ou heptano).

A mistura resultante foi mantida sob agitação magnética por um período de duas horas e então foi realizada uma filtração a vácuo, com papel de filtro Whatman nº 42. Para a lavagem do balão, uma solução contendo a mistura de solventes na mesma proporção naftênico: parafínico utilizada na extração foi utilizada, sendo também filtrada no mesmo papel de filtro.

Ao final da filtração, o balão foi levado a peso constante para quantificação da fração retida nas paredes do balão. O papel de filtro foi levado à estufa e depois de seco foi raspado com o auxílio de uma espátula a fim de remover a fração insolúvel, que foi transferida para um frasco de vidro, em atmosfera de nitrogênio.

O teor de asfaltenos na amostra é calculado utilizando a Equação III.2:

$$\% \text{ Asfaltenos} = \frac{M_b + M_f}{M_t} * 100 \quad (\text{III.2})$$

onde:

M_t - massa total de amostra utilizada

M_b - massa da fração insolúvel retida no balão

M_f - massa da fração insolúvel retida no papel de filtro

Dentre as principais vantagens desse método frente ao IP-143, pode-se destacar:

- Menor tempo total de extração;
- Não utilização de solventes aromáticos, que possuem alta toxicidade;
- Menor gasto com energia, já que é realizado à temperatura ambiente;
- Necessidade de menor volume de solventes para cada extração;



Figura III.4 - Extração de asfaltenos pelo método EQ/NPx.

III.3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ASFALTENOS

Para a caracterização qualitativa dos asfaltenos extraídos, foi utilizada a técnica de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H).

O equipamento utilizado foi o Varian Mercury 300 MHz e as amostras foram dissolvidas em clorofórmio deuterado (CDCl_3) e inseridas em tubos de ressonância de 5mm. As condições de análise foram:

- Tempo de Aquisição: 1,9s
- Delay: 5,0s
- Temperatura: 40°C
- Número de aquisições: 100

Os dados obtidos foram tratados no software Mestre C utilizando a transformada de Fourier.

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais e a discussão do processo de extração de asfaltenos pelas técnicas de blendas de solventes (EQ/NPx) e IP-143, assim como a caracterização das amostras obtidas.

Os experimentos foram feitos em duas seções: a primeira, durante o primeiro semestre do ano de 2013 e a segunda, 18 meses mais tarde. Dessa forma, foi possível avaliar a influência do tempo nos resultados, já que a mesma amostra de resíduo de vácuo foi utilizada.

IV.1 TEOR DE ASFALTENOS NOS EXPERIMENTOS

O resíduo de vácuo estudado é altamente solúvel em solvente naftênico à temperatura ambiente e pouco solúvel em solventes parafínicos, principalmente por terem um alto teor de asfaltenos e resinas. Para promover uma extração seletiva dos asfaltenos, o parâmetro de solubilidade das misturas utilizadas na técnica EQ/NPx foi monitorado. Este parâmetro foi calculado de acordo com a Equação IV.1, utilizada para misturas de dois solventes.

$$\delta_{mistura} = \delta_1 \phi_1 + \delta_2 \phi_2 \quad (IV.1)$$

onde:

δ_x = parâmetro de solubilidade de Hidelbrand para o solvente x;

ϕ_x = fração volumétrica do solvente x na mistura.

IV.1.1 PRIMEIRA SEÇÃO DE EXPERIMENTOS

Na primeira seção de experimentos foram realizadas extrações utilizando o método alternativo EQ/NPx. O tipo de solvente parafínico foi variado (n-pentano, n-hexano e n-heptano) e utilizado em diversas proporções com o solvente naftênico (ciclohexano).

Os parâmetros de solubilidade das misturas de solventes utilizadas nas extrações estão dispostos na Tabela IV.1. Os teores de asfaltenos extraídos em cada mistura de solventes estão dispostos na Tabela IV.2 e na Figura IV.1.

Tabela IV.1 - Parâmetros de solubilidade, em (MPa)^{1/2}, das misturas de solventes parafínicos (n-pentano, n-hexano e n-heptano) com ciclohexano utilizadas nas extrações (método EQ/NPx)

Proporção solvente parafínico/ciclohexano	n-pentano	n-hexano	n-heptano
75/25	15,08	15,38	15,68
85/15	14,85	15,19	15,53
95/5	14,62	15,00	15,38

Tabela IV.2 - Porcentagem de asfaltenos na amostra extraídos pelas misturas de solventes parafínicos (n-pentano, n-hexano e n-heptano) com ciclohexano utilizadas nas extrações (método EQ/NPx)

Proporção solvente parafínico/ciclohexano	n-pentano	n-hexano	n-heptano
75/25	4,54 (± 0,83)	1,87 (± 0,46)	1,69 (± 0,14)
85/15	13,59 (± 0,22)	6,63 (± 1,7)	4,77 (± 0,52)
95/5	18,34 (± 1,19)	8,37 (± 0,47)	7,82 (± 0,49)

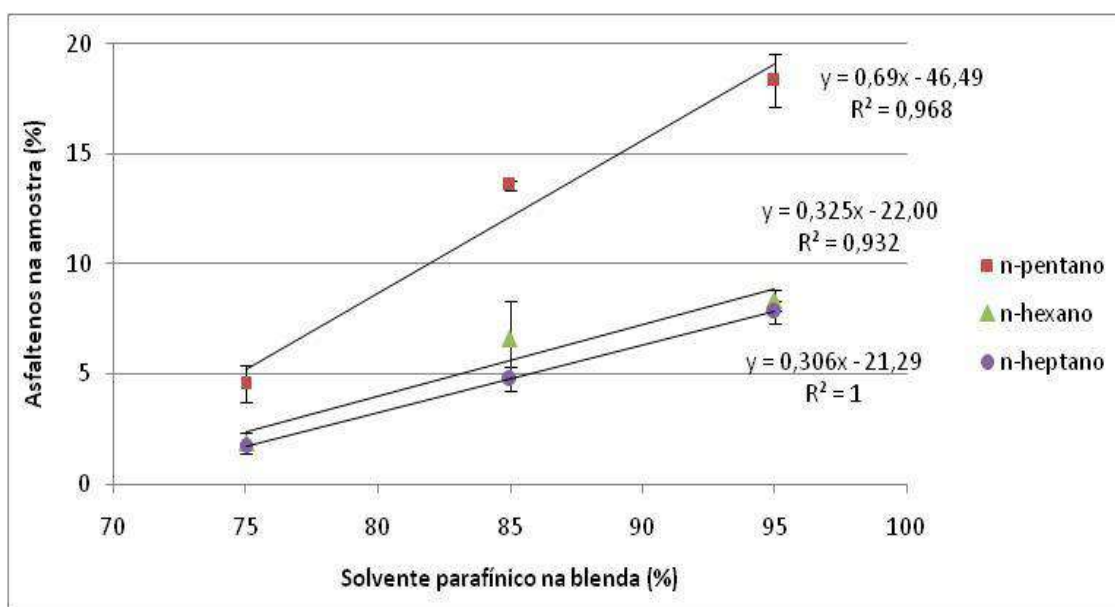


Figura IV.1 - Porcentagem de asfaltenos na amostra extraídos pelas misturas de solventes parafínicos (n-pentano, n-hexano e n-heptano) com ciclohexano utilizadas nas extrações (método EQ/NPx).

Analisando os dados dispostos, é possível notar que quanto menor o parâmetro de solubilidade da mistura utilizada na técnica EQ/NPx, maior é a massa de asfaltenos obtidos no processo de extração. Como o n-pentano possui menor parâmetro de solubilidade que o n-hexano ou n-heptano (HILDEBRAND et al., 1970) e o valor desse parâmetro aumenta com o aumento da cadeia carbônica do solvente parafínico, é possível afirmar que quanto menor for a cadeia carbônica do solvente parafínico utilizado, maior será a quantidade de asfaltenos extraídos. Essa hipótese é confirmada por Long (Figura II.8), mostrando que para extrações com n-pentano, asfaltenos menos polares e com menores massas molares também são precipitados, o que não ocorre nas extrações com n-heptano, que só precipita os asfaltenos com maior polaridade e massa molar. Ainda em relação ao parâmetro de solubilidade dos solventes, como o ciclohexano tem um parâmetro superior aos solventes parafínicos testados, naturalmente a quantidade de asfaltenos extraídos aumenta com a diminuição da proporção deste solvente na mistura.

De acordo com as retas de tendência traçadas na Figura IV.1, é possível notar que o coeficiente angular destas fica maior com a diminuição da cadeia carbônica do solvente parafínico utilizado na extração, isto é, o n-pentano apresenta uma maior sensibilidade para aumento da quantidade de asfaltenos extraídos com uma maior proporção de solvente parafínico. Essa sensibilidade diminui conforme a cadeia carbônica do solvente parafínico aumenta.

IV.1.2 SEGUNDA SEÇÃO DE EXPERIMENTOS

Na segunda seção de experimentos, realizada cerca de dezoito meses após a primeira, com a mesma amostra de resíduo de vácuo, foram realizadas extrações utilizando o método IP-143 e o método alternativo EQ/NPx. O solvente parafínico utilizado foi apenas o n-pentano, sendo utilizado em diversas proporções com o solvente naftênico (ciclohexano).

A justificativa do uso de apenas n-pentano como solvente parafínico se deu pela alta sensibilidade deste solvente em relação ao teor de asfaltenos precipitados quando a razão volumétrica solvente parafínico/solvente naftênico é alterada, facilitando assim comparações com os experimentos da primeira seção ao evitar resultados muito próximos uns dos outros.

Os teores de asfaltenos extraídos em cada mistura de solventes estão dispostos na Tabela IV.3 assim como os dados dos parâmetros de solubilidade de cada mistura de solventes utilizada nessa seção.

Tabela IV.3 - Parâmetros de solubilidade dos solventes utilizados em cada experimento da segunda seção e teores de asfaltenos da amostra obtidos para cada experimento

Proporção n-pentano/ciclohexano	Parâmetro de solubilidade da mistura de solventes (MPa) ^{1/2}	Asfaltenos na amostra (%)
80/20	14,96	13,87 (± 0,55)
85/15	14,85	17,85 (± 0,27)
90/10	14,73	19,44 (± 0,93)
95/5	14,62	24,66 (± 0,78)

Assim como na primeira seção de experimentos, quanto menor o parâmetro de solubilidade da mistura de solventes, maior foi a quantidade de asfaltenos extraídos, porém, nessa seção, os teores de asfaltenos na amostra se apresentaram maiores, mesmo utilizando a mesma proporção de n-pentano/ciclohexano. A Figura IV.2 compara graficamente o teor de asfaltenos na amostra com diferentes proporções de n-pentano/ciclohexano na primeira e segunda seção.

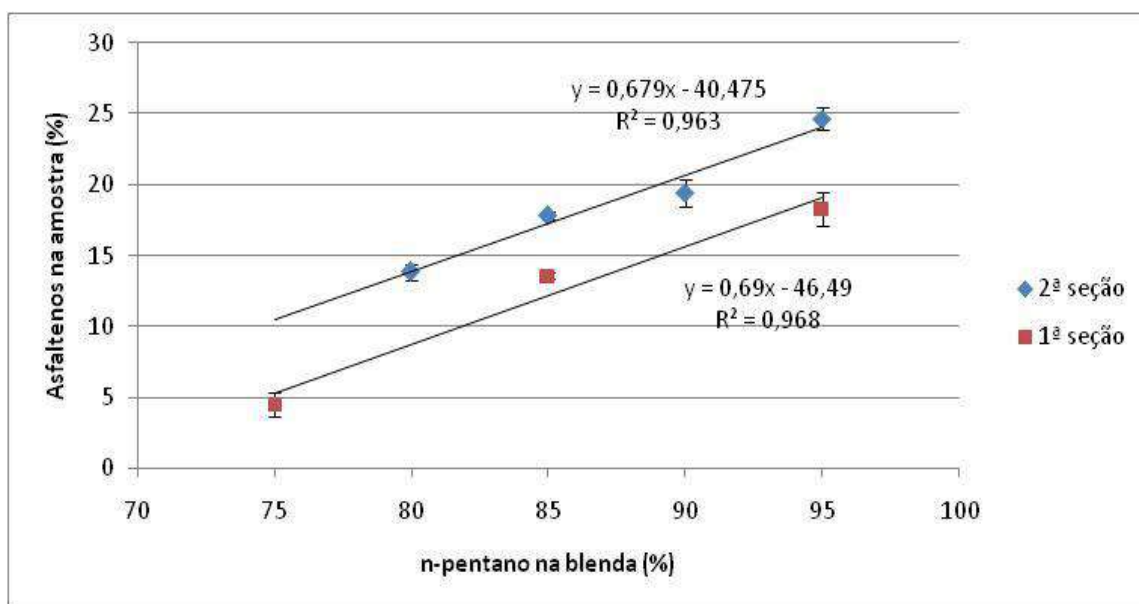


Figura IV.2 - Porcentagem de asfaltenos na amostra extraídos pelas misturas de solventes na primeira e segunda seção (método EQ/NP_x).

A análise das retas de tendência traçadas a partir dos resultados dos experimentos das duas seções indica que as mesmas apresentaram comportamentos bastante semelhantes. Fazendo a sobreposição das duas retas, pode-se afirmar que as mesmas são praticamente paralelas, pois geram um ângulo menor que 1° entre si. Esse fato indica que a metodologia experimental foi seguida de forma similar nas duas seções, apontando então para uma possível mudança composicional da amostra de resíduo de vácuo.

A Tabela IV.4 apresenta, juntamente com a Figura IV.3, o comportamento de adesão das moléculas de asfaltenos no balão volumétrico durante os experimentos.

Tabela IV.4 - Comportamento dos asfaltenos retidos no balão volumétrico/filtro durante os experimentos da 2ª seção

Proporção n-pentano/ciclohexano	Asfaltenos retidos no filtro (g)	Asfaltenos retidos no balão (g)	Asfaltenos retidos no filtro (%)	Asfaltenos retidos no balão (%)
80/20	0,20 (± 0,01)	0,08 (± 0,01)	71,1 (± 2,3)	28,9 (± 2,3)
85/15	0,26 (± 0,02)	0,09 (± 0,02)	73,5 (± 4,8)	26,5 (± 4,8)
90/10	0,22 (±0,02)	0,17 (± 0,01)	56,9 (± 1,7)	43,1 (± 1,7)
95/5	0,16 (± 0,01)	0,33 (± 0,02)	32,8 (± 2,8)	67,2 (± 2,8)

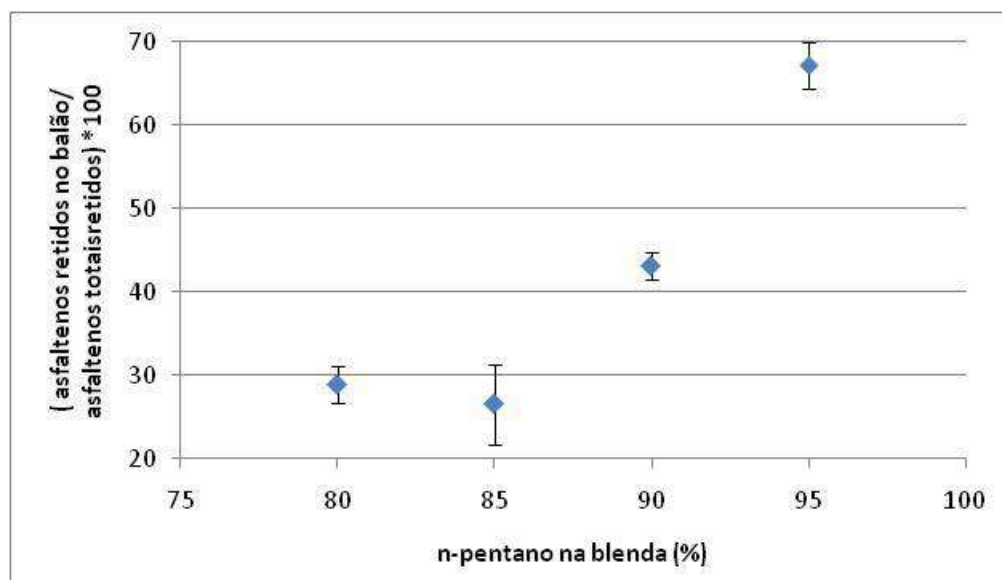


Figura IV.3 - Comportamento dos asfaltenos retidos no balão volumétrico/filtro durante os experimentos da 2ª seção.

Conforme já descrito na Equação III.2, o teor de asfaltenos em cada experimento depende da quantidade de asfaltenos retidos no filtro e também da quantidade que fica retida dentro do balão. É possível afirmar que há uma tendência da contribuição de asfaltenos retidos no balão volumétrico aumentar à medida que a porcentagem de pentano na mistura aumente, sugerindo que uma classe de compostos, dentro da porção insolúvel nos experimentos, tenha mais afinidade com a sílica do que outras, aumentando a necessidade de caracterização das amostras. Quando o objetivo da extração é apenas gerar uma grande quantidade de asfaltenos para posterior estudo da ação de inibidores de deposição, por exemplo, o estudo dessa característica de afinidade com os materiais torna-se crucial.

Para os experimentos utilizando a técnica padrão IP-143, o teor de asfaltenos da amostra foi 10,6 ($\pm 0,5$)%, sugerindo que asfaltenos de menor massa molar ou mais apolares não tenham sido precipitados, também reforçando a necessidade de caracterização dos asfaltenos extraídos.

IV.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO

Os parâmetros moleculares obtidos pela RMN ^1H geram importantes informações sobre as estruturas dos asfaltenos e dessa forma, pode-se verificar a influência do método da extração nas estruturas encontradas. Os diferentes tipos característicos de hidrogênios em uma molécula de asfalto podem ser vistos na Figura IV.4.

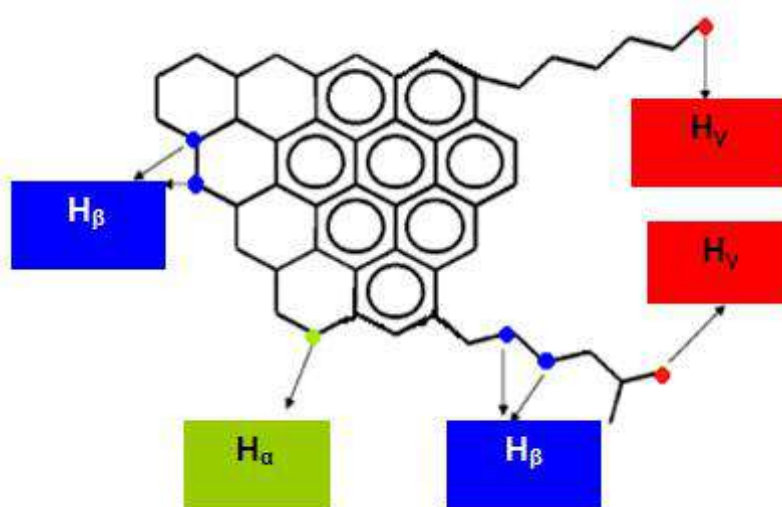
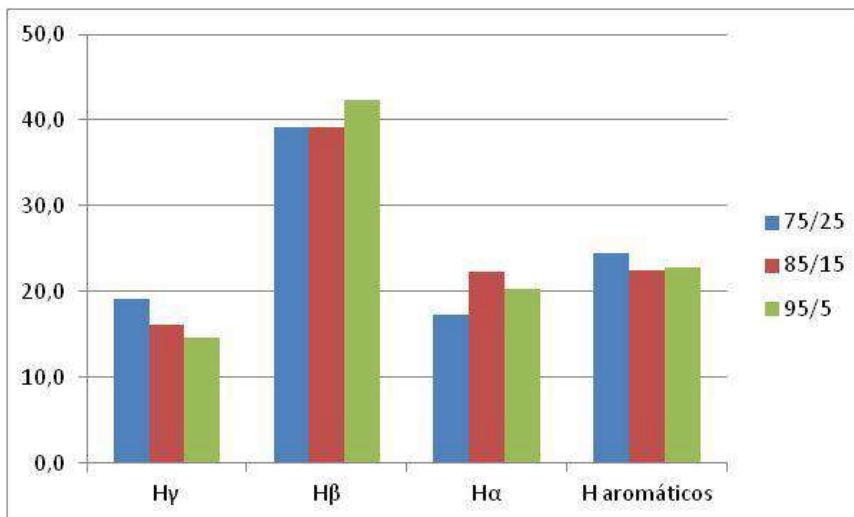
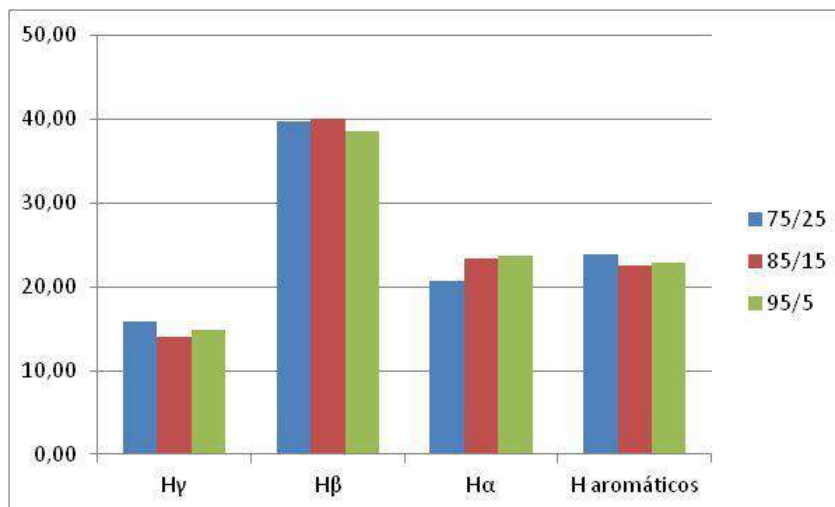


Figura IV.4 - Molécula representativa de asfalto com seus diferentes tipos de hidrogênios (CARAUTA, 2005).

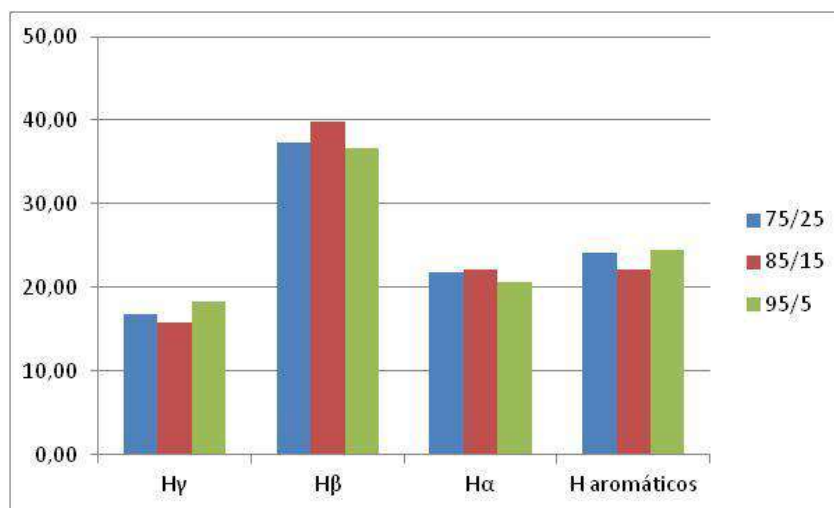
Segundo critérios já estabelecidos anteriormente na Tabela II.5, a variação composicional dos asfaltenos extraídos na primeira seção de experimentos pode ser observada na Figura IV.5. Os dados referentes a esta análise encontram-se no Apêndice.



(a)



(b)



(c)

Figura IV.5 - Percentuais dos diferentes hidrogênios obtidos nas extrações da primeira seção com os solventes parafínicos: (a) n-pentano, (b) n-hexano, (c) n-heptano.

Os resultados sugerem que os asfaltenos extraídos na primeira seção são muito parecidos, mesmo ao variar o solvente parafínico utilizado ou a proporção solvente parafínico/solvente naftênico. Essa sugestão foi tomada pelo fato de as proporções entre os diferentes tipos de hidrogênios (H α – indicativo de substituintes no anel aromático, presentes em carbonos saturados ligados diretamente ao carbono aromático; H β – ligados a carbonos saturados metilênicos e naftênicos; H γ – que correspondem aos hidrogênios de metilas terminais ou ramificados) serem próximas. Para identificação das diferenças significativas, foram assumidos valores padrão de erro na ordem de 5%.

A variação composicional dos asfaltenos extraídos na segunda seção de experimentos pode ser observada na Figura IV.6. Os dados referentes a esta análise também se encontram no Apêndice, assim como espectros resultantes da análise de RMN ^1H comparando experimentos da primeira e segunda seção.

Foi mostrado que as espécies extraídas são bastante parecidas, com exceção dos asfaltenos extraídos na razão solvente parafínico/solvente naftênico de 90/10. Por apresentarem uma maior porcentagem de H γ e menor porcentagem de H α , os asfaltenos extraídos nesta condição possivelmente apresentam cadeias mais ramificadas e um maior teor de anéis aromáticos sem grupos substituintes.

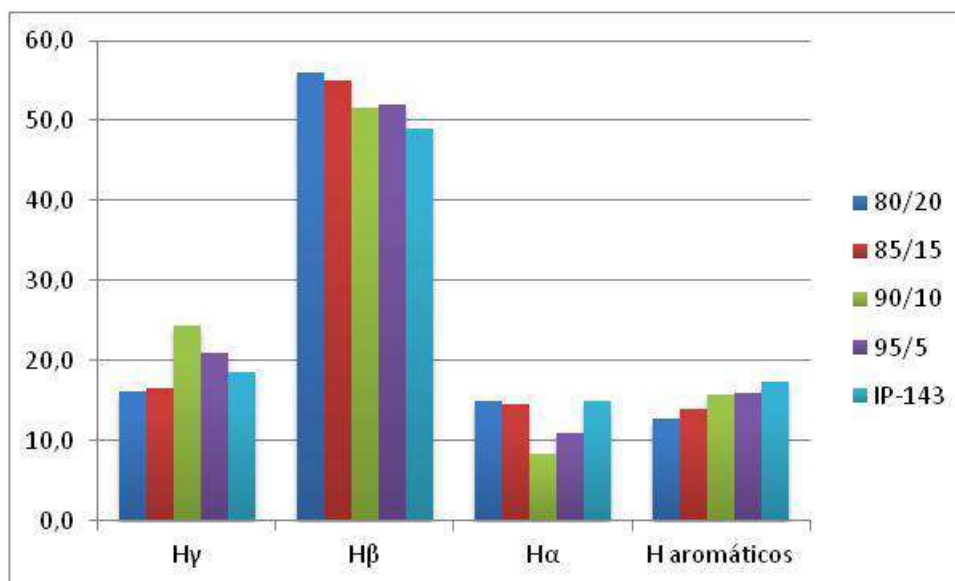


Figura IV.6 - Percentuais dos diferentes hidrogênios obtidos nas extrações da segunda seção.

Os asfaltenos extraídos pelo método IP-143, quando comparados com os extraídos pelo método EQ/NPx, não apresentam grandes diferenças. Pode ser notado apenas um suave aumento na porcentagem de hidrogênios aromáticos, indicando um maior caráter aromático e uma diminuição na porcentagem de H β , sugerindo asfaltenos com um menor teor de estruturas naftênicas e/ou cadeias longas.

Ao comparar os resultados da primeira e segunda seção, é notado que a porcentagem de hidrogênios aromáticos diminuiu muito, de maneira geral, na segunda seção (cerca de 10 %). Esta informação, porém, não é suficiente para indicar que os asfaltenos extraídos na segunda seção possuam um menor caráter aromático, já que há a possibilidade da estrutura ter uma grande quantidade de anéis aromáticos policondensados, com baixo número de hidrogênios aromáticos. Porém, com o aumento da porcentagem de H β e H γ (13% e 5%, respectivamente, em média) e diminuição da porcentagem de H α (cerca de 10%, em média), fica claro que houve esta diminuição do caráter aromático e aumento de estruturas naftênicas e/ou cadeias laterais de maior comprimento nos asfaltenos extraídos na segunda seção.

Uma das hipóteses para as mudanças estruturais nos asfaltenos extraídos da primeira para a segunda seção é que as resinas não são estáveis, decompondo-se sob a ação do ar e ou da luz, evoluindo provavelmente para a formação dos asfaltenos (FARAH, 2013). Dessa forma, resinas poderiam ter dado origem a asfaltenos ou mesmo terem sido agregadas à essas moléculas, aumentando a massa molar da estrutura, principalmente com uma maior contribuição de cadeias alifáticas.

Outra possibilidade para essas mudanças estruturais tem base no artigo de Wiehe e Gould, que em 2007, sugeriram que resíduos de petróleo contêm altas concentrações de doadores naturais de hidrogênios. Esses doadores entram em ação em altas temperaturas, doando hidrogênios para os compostos presentes nos resíduos de petróleo. Como as amostras de resíduos são altamente viscosas e, por isso, frequentemente fluidizadas, essa hipótese ganha força visto o menor caráter aromático dos asfaltenos extraídos na segunda seção.

Porém a possibilidade mais aceita é que as duas hipóteses acima mencionadas tenham agido em conjunto, explicando assim as mudanças estruturais das moléculas de asfaltenos extraídas e o aumento no teor de asfaltenos extraídos, visto que moléculas de menor massa molar possam ter sido agregadas à moléculas maiores ou mesmo terem apresentado um aumento na massa molar, passando a ser extraída seletivamente com os solventes e condições escolhidas.

CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

IV.1 CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que os asfaltenos extraídos pelo método alternativo (EQ/NP_x), na primeira seção de experimentos, são estruturalmente bastante parecidos quando o percentual de diferentes tipos de hidrogênio é analisado, mesmo quando o solvente parafínico ou a proporção solvente parafínico/naftênico são variados. Esse fato sugere que a técnica foi altamente seletiva. A variação na massa de asfaltenos extraídos em cada experimento, porém, indica uma provável maior extração de asfaltenos de menor massa molar quando é utilizada uma mistura de solventes com menor parâmetro de solubilidade. Outras análises devem ser realizadas nas amostras para a comprovação dessa teoria.

Na segunda seção de experimentos, os asfaltenos extraídos pelo método EQ/NP_x também eram estruturalmente parecidos quanto ao percentual de diferentes tipos de hidrogênio, porém houve um grande aumento de H β e diminuição de H α e hidrogênios aromáticos, indicando um menor caráter aromático dos asfaltenos e maior caráter naftênico quando estes são comparados com os extraídos na primeira seção de experimentos. Como também foi notada uma maior massa de asfaltenos extraída das amostras de resíduo de vácuo ao serem utilizadas condições semelhantes às da primeira seção de experimentos, as hipóteses de alta reatividade de asfaltenos com compostos doadores de hidrogênios e alta instabilidade de resinas, formando asfaltenos, podem ser associadas.

Apesar da técnica padrão IP-143 ter extraído menos asfaltenos do que grande parte dos experimentos em que a técnica EQ/NP_x foi utilizada, os resultados de RMN ¹H mostraram que os asfaltenos extraídos pelas duas técnicas são muito semelhantes, indicando uma seletividade parecida. A técnica EQ/NP_x, aparece como potencial substituta da técnica padrão, visto que a primeira apresenta vantagens como: menor tempo de extração, menor gasto energético, menor gasto de solventes e a não utilização de solventes aromáticos.

Ao ser utilizada em escalas laboratoriais, a técnica EQ/NP_x não deve ser utilizada com uma proporção muito alta de solvente parafínico nas misturas utilizadas

(acima de 85%) para a obtenção de amostra ser otimizada. Com os experimentos realizados na segunda seção, foi notado que a afinidade dos asfaltenos extraídos com o material do balão aumenta conforme a proporção solvente parafínico/naftênico é aumentada, podendo assim, prejudicar a obtenção do material asfáltico. Esse comportamento deve ser estudado ao serem utilizadas outras técnicas de caracterização.

IV.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir são apresentadas algumas sugestões para o prosseguimento deste trabalho:

- Caracterização dos asfaltenos extraídos com um maior número de análises, como análise elementar e RMN ^{13}C , para uma determinação mais precisa da estrutura dessas moléculas;
- Estudo da afinidade do material precipitado com o balão volumétrico usando outros solventes, como o n-heptano e n-hexano;
- Extração e caracterização do material retido no balão isoladamente para estudos relacionados à estrutura dessas moléculas;
- Utilização de resíduos de vácuo ou petróleos provenientes de diferentes poços;
- Utilização da técnica EQ/NP_x fixando o valor do parâmetro de solubilidade em suas misturas de solventes, mas variando o tipo de solvente utilizado;
- Prosseguimento no estudo da influência do envelhecimento da amostra;
- Utilizar os asfaltenos extraídos em testes de inibição de asfaltenos.

CAPÍTULO VI – REFERÊNCIAS

ACEVEDO, S.; CASTRO, A.; VASQUEZ, E.; MARCANO, F.; RANAUDO, M. A. Investigation of Physical Chemistry Properties of Asphaltenes Using Solubility Parameters of Asphaltenes and Their Fractions A1 and A2. **Energy & Fuels**, 24, 5921–5933, 2010.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS E BIOCOMBUSTÍVEIS. Portaria nº 09/2000. Disponível em: www.anp.com.br. Acesso em: 20 de Abril de 2013.

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

BODUSZYNSKI, M. M.; ALTGELT, K. H. Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions. **CRC Press**. New York, NY, 1994.

CARAUTA, A.N.M. ; SEIDL, P.R.; CHRISMAN, E.C.A.N.; CORREIA, J.C.G.; MENECHINI, P.O.; SILVA, D.M.; LEAL, K.Z.; MENEZES, S.M.C.; SOUZA, W.F.; TEIXEIRA, M.A.G. Modeling Solvent Effects On Asphaltene Dimers. **Energy & Fuels**. V. 19, 1245-1251, 2005.

CREEK, J. L.; WANG, J.; BUCKLEY, J. S. Verification of Asphaltene-Instability-Trend (ASIST) Predictions for Low-Molecular- Weight Alkanes. **SPE Journal** - 125203, 2009.

DONOSO, J. P. **Curso de Espectroscopia Física Ressonância Magnética Nuclear**, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

FARAH, M. A. **Petróleo e Seus Derivados**. Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda. Rio de Janeiro, 2013.

FIORIO, P. G. P. **Avaliação da Estabilidade de Moléculas Asfálticas Oriundas de Petróleos Pesado e Extrapesado**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro/Escola de Química, Rio de Janeiro, 2015.

FOGLER, H. S.; HAJI-AKBARI, N.; MASIRISUK, P.; HOEPFNER, M. P. A Unified Model for Aggregation of Asphaltenes. **Energy & Fuels**, V. (27), 2497-2505, 2013.

GARRETO, M. S. E. **Influência do Parâmetro de Solubilidade Sobre a Estabilidade de Asfaltenos no Petróleo**. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro/IMA, Rio de Janeiro, 2011.

GRAY, M. **Oilsands and the role of Asphaltenes at the Interface**. Centre for Oilsands Innovation at the University of Alberta. Department of Chemical and Materials Engineering, 2011.

GROENZIN, H.; MULLINS, O. C. Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources. **Energy & Fuels**, V. 14, 677-384, 2000.

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

HENRIQUES JÚNIOR, M.F.; SZKLO, A.S.; SCHAEFFER, R. **Processamento de petróleos não-convencionais - perspectivas e desafios**. 4º PDPETRO, Campinas, 2007.

HILDEBRAND, J. H.; PRAUSNITZ, J. M.; SCOTT, R. L. Regular Solutions. **Van Nostrand-Reinhold**, New York, 1970.

KELLAND, M. A. Production Chemicals for the Oil and Gas Industry. 1. ed. CRC Press: s.n., V. 72, Chapter 4. **Asphaltene Control**, 2009.

KOKAL, S. L.; SAYEGH, S. G. Asphaltenes: The Cholesterol of Petroleum. **SPE Journal**, 29787, 1995.

LEÓN, O.; ROGEL, E.; CONTRERAS, E. Amphiphile Adsorption on Asphaltene Particles: Adsorption Isotherms and Asphaltene Stabilization. **Colloids and Surfaces**. V. 189, 123-130, 2001.

LEYVA, C.; ANCHEYTA, J.; BERRUECO, C.; MILLÁN, M. Chemical characterization of asphaltenes from various crude oils. **Fuel Processing Technology**, V. (106) (2013), 734–738, 2013.

LONG, B. R. The Concept of Asphaltenes, in Chemistry of Asphaltenes. **American Chemical Society**. J.W. Bunger and N.C. Li Editors. Washington, 17-27, 1981.

MAIA FILHO, D. C. **Efeito do envelhecimento sobre as características de emulsões de petróleo do tipo água-em-óleo**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

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

MOURA, M. B. R., GUIMARÃES, M. J. O. C., SEIDL, P. R., QUINTERO, L. C. N.; JUNIOR, L. C. Extração de Resíduo de Vácuo Utilizando Blends de Solventes Naftênicos e Parafínicos. **Revista Petro & Química**, ed. 316, 2009.

MULLINS, O. C. Review of the Molecular Structure and Aggregation of Asphaltenes and Petroleomics. **SPE Journal**. V. 13, N° 1, 48-57, 2008.

MULLINS, O.C.; SABBAH, H.; EYSSAUTIER, J.; POMERANTZ, A. E. ; BARRÉ, L.; ANDREWS, A.B.; MORALES, Y.R.; MOSTOWFI, F.; MCFARLANE, R.; GOUAL, L.; LEPKOWICZ, R.; COOPER, T.; ORBULESCU, J.; LEBLANC, R.M.; EDWARDS, J.; ZARE, R.N. Advances in Asphaltene Science and the Yen–Mullins Model. **Energy & Fuels**, V. 26 (7), 3986–4003, 2012.

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

MURGICH, J. Intermolecular Forces in Aggregates of Asphaltenes and Resins. **Petroleum Science and Technology**, V.20, 1029-1043, 2002.

NAVARRO, L.C.; SEIDL, P.R.; SILVA, F.B.; GUIMARÃES, M.J.O.C.; TASIC, L.; LEAL, K.Z.; MENEZES, S.M.C. Fractionation of constituents of asphaltene residues. **Petrophase**, P-79, 2012.

PESARINI, P. F. **Fotoquímica de Asfalteno**. Tese de Doutorado, Instituto de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

QUINTERO, L.C.N. **Fracionamento e análise de asfaltenos extraídos de petróleos brasileiros.** Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

RAHIMI, P. M.; GENTZIS, T. Thermal Hydrocracking of Cold Lake Vacuum Bottoms Asphaltene and Their Subcomponents. **Fuel Processing Technology**, V. 80, 69-79, 2003.

RAMOS, A. C. S. **Asfaltenos em Petróleos Brasileiros: agregação em solventes aromáticos, desenvolvimento de aditivos e estabilização de emulsões.** Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2001.

SANTOS, P.C. **Desafios para a Implantação de uma Refinaria Petroquímica no Brasil.** Projeto de Final de Curso, Universidade Federal do Rio de Janeiro/ Escola de Química, Rio de Janeiro, 2006.

SATO, S.; TAKANOHASHI, T.; TANAKA, R. Structural Analysis of a Fused Aromatic Ring System by the Combination of ¹³C-NMR and DEPT Techniques. 222nd ACS National Meeting, **Fuel Chemistry Division Preprints**, v.46 (2), 353-354, 2005.

SEIDL, P. R.; CHISMAN, E. C. A. N.; CARVALHO, C. C. V.; LEAL, K. Z.; MENEZES, S. M. C. NMR Analysis of Asphaltenes Separated from Vacuum Residues by Selected Solvents. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 25 (3), 349-353, 2004.

SEIDL, P. R.; SILVA, F. B.; GUIMARAES, MARIA JOSÉ O. C. ; LEAL, K. Z. . Analysis of Asphaltenes Extracted from a Heavy Brazilian Crude Oil by Solvent Mixtures. **Petrophase**, V. 1, 63-64, 2011.

SHKALIKOV, N.V.; VASIL'EV, S. G.; SKIRDA, V. D. Peculiarities of Asphaltene Precipitation in *n*-Alkane–Oil Systems. **Colloid Journal**, Vol. 72 (1), 133–140, 2010.

SILVA, F. B. **Extração, Caracterização e Estabilização de Asfaltenos Oriundos de Petróleos Pesados e Extrapesados.** Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro/Escola de Química, Rio de Janeiro, 2013.

SILVA, F. B.; FIORIO, P.G.P.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; SEIDL, P. R.; LEAL, K. Z. Comparative Study of Brazilian Heavy Oil By Proton Nuclear Magnetic Resonance, 13th Nuclear Magnetic resonance Users Meetins – **AUREMN**, 2011.

SILVA, F. B.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; SEIDL, P. R.; LEAL, K. Z. Extração seletiva de constituintes de petróleos pesados brasileiros. **Petro & Química**, v. 327, 64-66, 2010.

SILVEIRA, C. P., SEIDL, P. R, SILVA, F.B., RODRIGUES, F. H. S., TASIC L., MENEZES, S.M.C., GUIMARÃES, M.J.O.C. Application of NMR Analysis to the study of Asphaltenes. 13th Nuclear Magnetic Resonance Users Meeting – **AUREMN**, 2011.

SISKIN, M.; KELEMEN, S. R.; EPPIG, C. P.; BROWN, L. D.; AFEWORKI, M. Asphaltene Molecular Structure and Chemical Influences on the Morphology of Coke Produced in Delayed Coking. **Energy & Fuels**, V.20 (3), 1227-1234, 2006.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of Petroleum Analysis**. Wiley, Toronto, 2001.

SPEIGHT, J. G.; ANDERSEN, S. I., Thermodynamic Models for Asphaltene Solubility and Precipitation. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. V. 22, 53-66, 1999.

SPEIGHT, J.G. The Chemistry and Technology of Petroleum. **Chemical Industries CRC Press**. 4^a edição, p. 984, 2006.

SZKLO, A. S. **Fundamentos do Refino do Petróleo**. Editora Interciência. Rio de Janeiro, 2005.

THOMAS, J.E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Editora Interciência. Rio de Janeiro, 2001.

WIEHE, I. A.; GOULD, K. A. Natural Hydrogen Donors in Petroleum Residues. **Energy & Fuels**, Vol. 21, 1199–1204, 2007.

WIEHE, I. A.; KENNEDY, R. The Oil Compatibility Model and Crude Oil Incompatibility. **Energy & Fuels**. V. 14, 56-59, 2000.

YASAR, M.; AKMAZ, S.; GURKAYNAK, A. M. Investigation of glass transition temperatures of Turkish asphaltenes. **Fuel**, v.86, 1737–1748, 2007.

ZAJAC, G. W.; SETHI, N. K. JOSEPH, J. T. Molecular Imaging of Petroleum Asphaltenes by Scanning Tunneling Microscopy: Verification of Structure from ^{13}C and Proton Nuclear Magnetic Resonance Data. **Scanning Microscopy**, V.8, 463-470, 1994.

APÊNDICE

Análise de RMN ^1H para amostras de asfaltenos obtidos pelas diferentes técnicas de extração

Os dados referentes à análise de RMN ^1H estão nas Tabelas A.1 e A.2.

Tabela A.1 – Percentuais de diferentes hidrogênios dos asfaltenos obtidos em diferentes proporções solvente parafínico/solvente naftênico nos experimentos da primeira seção: (a) n-pentano, (b) n-hexano, (c) n-heptano

Tipo de Hidrogênio	75/25	85/15	95/5
γ	19,1	16,2	14,6
β	39,2	39,1	42,4
α	17,3	22,2	20,3
Aromáticos	24,4	22,5	22,7
Saturados	75,6	77,5	77,3

(a)

Tipo de Hidrogênio	75/25	85/15	95/5
γ	15,8	14,1	14,9
β	39,8	40,1	38,6
α	20,6	23,3	23,7
Aromáticos	23,8	22,5	22,9
Saturados	76,2	77,5	77,1

(b)

Tipo de Hidrogênio	75/25	85/15	95/5
γ	16,9	15,8	18,2
β	37,3	39,9	36,6
α	21,7	22,1	20,6
Aromáticos	24,1	22,2	24,5
Saturados	75,9	77,8	75,5

(c)

Tabela A.2 – Percentuais de diferentes hidrogênios dos asfaltenos obtidos em diferentes proporções solvente parafínico/solvente naftênico nos experimentos da segunda seção

Tipo de Hidrogênio	80/20	85/15	90/10	95/5	IP-143
γ	16,1	16,6	24,3	21,0	18,5
β	56,0	54,9	51,6	52,0	49,0
α	15,1	14,6	8,4	11,0	15,0
Aromáticos	12,9	13,9	15,8	16,0	17,4
Saturados	87,1	86,1	84,2	84,0	82,6

Os espectros referentes à análise de RMN ^1H nas duas seções de experimentos (proporção de n-pentano/ciclohexano de 85/15) estão nas Figuras A.1 e A.2.

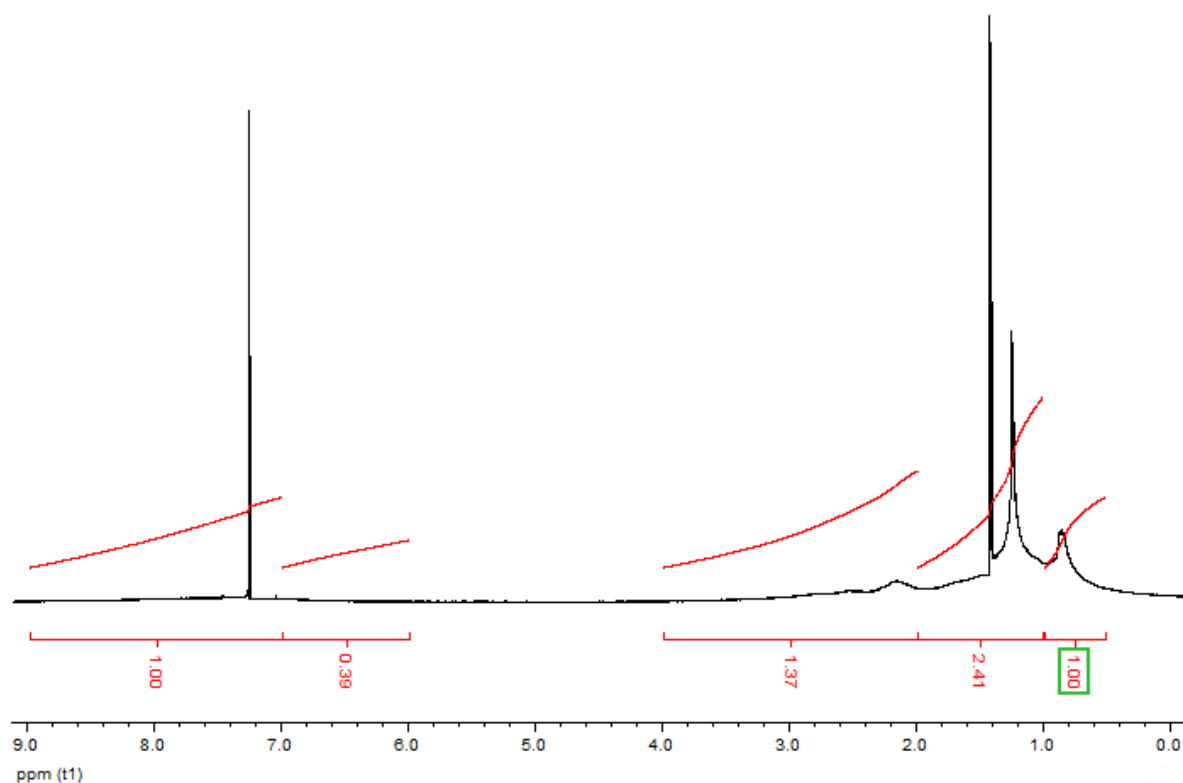


Figura A.1 – Espectro de RMN ^1H de amostra de asfaltenos extraídos na primeira seção de experimentos (proporção n-pentano/ciclohexano de 85/15).

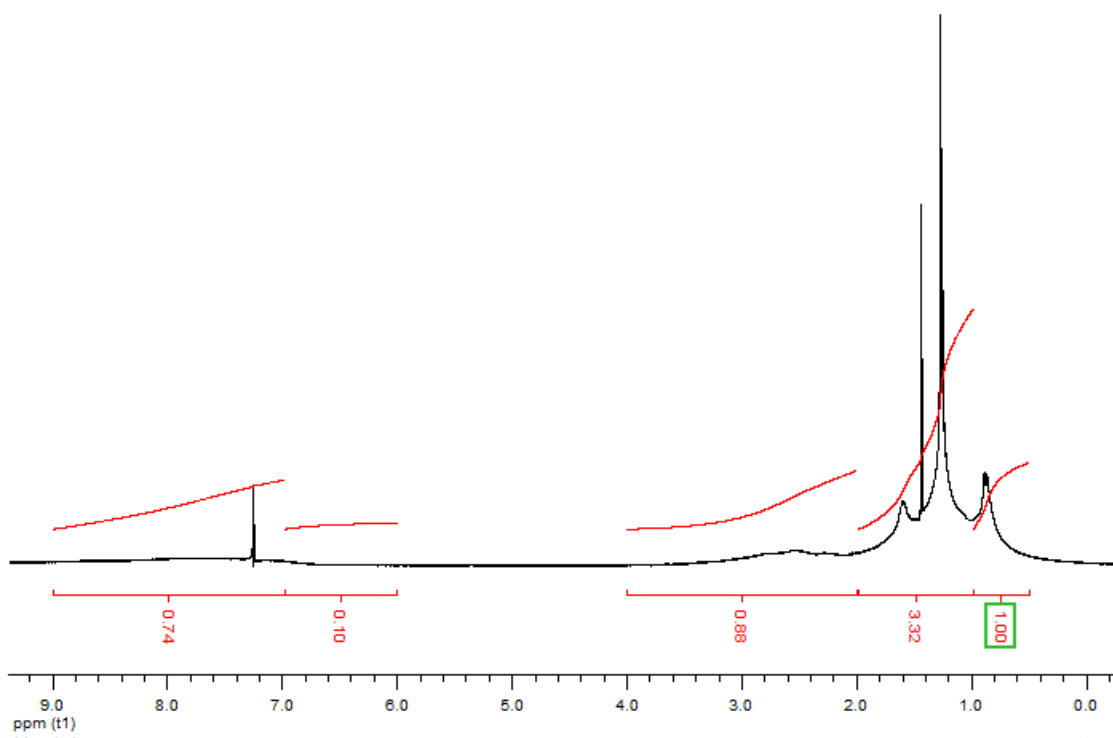


Figura A.2 – Espectro de RMN ¹H de amostra de asfaltenos extraídos na segunda seção de experimentos (proporção n-pentano/ciclohexano de 85/15).