



PROGRAMA EQ-ANP

**Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria
do Petróleo e Gás Natural**



Parâmetros de Solubilidade de Hansen no Isolamento de Produtos de Alto Valor Agregado Presentes nos Asfaltenos

Victória Gonçalves Ferreira Pereira

Projeto de Final de Curso

Orientadores

**Prof. Luiz Antonio d'Avila, D.Sc.
Prof. Peter Rudolf Seidl, Ph.D.**

Agosto de 2015

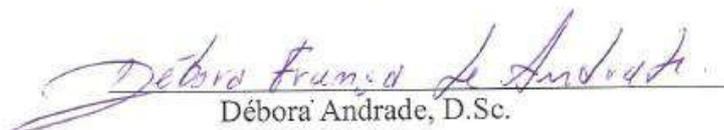
PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DE HANSEN NO
ISOLAMENTO DE PRODUTOS DE ALTO VALOR
AGREGADO PRESENTES NOS ASFALTENOS

Victória Gonçalves Ferreira Pereira

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Programa Escola de Química/Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria de Petróleo e Gás Natural, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheira Química com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Refino e Processamento.

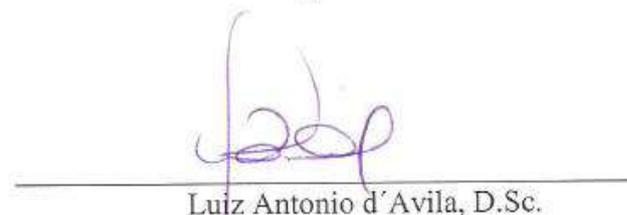
Aprovado por:

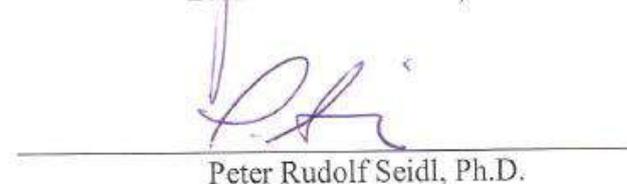

Cristiane Gimenes, M.Sc.


Débora Andrade, D.Sc.


Maria Jose de Oliveira C. Guimarães, D.Sc.

Orientado por:


Luiz Antonio d'Avila, D.Sc.


Peter Rudolf Seidl, Ph.D.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Agosto de 2015

Ficha Catalográfica

PEREIRA, Victória Gonçalves Ferreira.

Parâmetros de solubilidade de Hansen no isolamento de produtos de alto valor agregado presentes nos asfaltenos./ Victória Gonçalves Ferreira Pereira. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ,2015.

x, 57p.; il.

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

Orientador(es): Luiz Antonio d'Avila e Peter Rudolf Seidl

1. Asfaltenos. 2. Hansen. 3.Extração. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Luiz Antonio d'Avila e Peter Rudolf Seidl. I- Parâmetros de solubilidade de Hansen no isolamento de produtos de alto valor agregado presentes nos asfaltenos.

Dedico este trabalho aos meus pais, que sempre me apoiaram e estiveram ao meu lado durante toda a graduação.

AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro da **Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis** – ANP –, da **Financiadora de Estudos e Projetos** – FINEP – e da **Petrobras Ltda** por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao **PRH 13**, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.

Aos professores Luiz Antonio d'Avila e Peter Seidl pela orientação dedicada e a oportunidade de realização deste trabalho.

À equipe do Laboratório de Combustíveis e Derivados de Petróleo (LABCOM) EQ/UFRJ por toda ajuda e em especial à Luciana Dalla Vechia pelo essencial suporte oferecido para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos alunos e técnicos do Laboratório de Materiais e Processos Químicos (LAMPQ) EQ/UFRJ e à Simone Britto pela grande ajuda nos experimentos.

Ao CENPES da Petrobras pelo fornecimento da amostra de resíduo de vácuo de petróleo utilizada neste trabalho.

A minha família e amigos pelo apoio incondicional e carinho.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheira Química com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Refino e Processamento.

PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DE HANSEN NO ISOLAMENTO DE PRODUTOS DE ALTO VALOR AGREGADO PRESENTES NOS ASFALTENOS

Victória Gonçalves Ferreira Pereira
Agosto, 2015.

Orientadores: Prof. Luiz Antonio d'Avila, D.Sc.
Prof. Peter Rudolf Seidl, Ph.D.

Os asfaltenos são frações pesadas de fluidos de petróleo, classificados pela insolubilidade em *n*-alcanos. A precipitação de asfaltenos é uma grande preocupação na produção de reservatórios e poços de petróleo na medida que pode levar ao entupimento de tubulações. Por outro lado, está descrito na literatura que alguns compostos de alto valor agregado, como carbazóis, fluorenos, ácidos carboxílicos e sulfóxidos terpenóides podem ser encontrados nesta fração do petróleo. O objetivo deste trabalho é a separação destas moléculas a partir de asfaltenos extraídos de resíduo de vácuo fornecido pelo CENPES Petrobras. Para isto, foi utilizada uma metodologia baseada na teoria de solubilidade de Hansen para a seleção do solvente extrator, até então não utilizada para este fim. Por meio da análise dos parâmetros de solubilidade de Hansen foi possível prever a solubilidade entre solutos e solventes. Neste trabalho, foram calculados os parâmetros de solubilidade das substâncias de interesse utilizando o *software HSPiP*. A partir disto, foram selecionados solventes com parâmetros de solubilidade próximos aos destas moléculas e o mais distante possível dos parâmetros dos asfaltenos, para se obter uma extração seletiva dos compostos de interesse. Desta maneira, solventes como etanol, acetonitrila e a mistura de etanol/xileno foram utilizados para a extração em um extrator Soxhlet. Os extratos obtidos foram caracterizados utilizando técnicas espectroscópicas como Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C e Infravermelho. Pôde-se observar diferenças pontuais nos espectros obtidos a partir dos extratos quando comparados ao espectro padrão de asfaltenos, apontando para uma possível seletividade na extração dos compostos de interesse. Foi observado o aparecimento de bandas referentes a grupos carbonila no IV e o aumento no teor de hidrogênios aromáticos no RMN ^1H em todos os extratos.

Abstract of a Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Engenharia Química with emphasis on Petroleum and Natural Gas – Refining and Processing.

APPLICATION OF HANSEN SOLUBILITY PARAMETERS IN THE ISOLATION OF VALUABLE COMPOUNDS PRESENT IN ASPHALTENES

Victória Gonçalves Ferreira Pereira
Agosto, 2015

Supervisors: Prof. Luiz Antonio d'Avila, D.Sc.
Prof. Peter Rudolf Seidl, Ph.D.

Asphaltenes are heavy fractions of crude oil, defined by their insolubility in *n*-alkanes. Asphaltene precipitation is a concern in reservoirs and wellbores production, as it can cause clogging in pipes. On the other hand, it is reported that some valuable compounds, as carbazoles, fluorenes, carboxylic acids and terpenoid sulfoxides can be found in this oil fraction. The aim of this work was to isolate these compounds from asphaltene extracted from vacuum residue provided for CENPES Petrobras. For this purpose, a methodology based in the Hansen solubility theory was applied to select the solvent for extraction, which was not used until then for this. It is possible to predict the solubility between solutes and solvents analyzing their Hansen Solubility Parameters (HSP). In this work, the HSP of the substances of interest were calculated using the *software HSPiP*. Thereafter, solvents that have HSP similar to the HSP of the molecules of interest and different from HSP of asphaltenes were selected, in order to obtain a selective extraction. Thus, solvents as ethanol, acetonitrile and a solvent blend of ethanol/xylene were used in a Soxhletting extraction. The obtained extract residues were characterized by spectroscopic analysis as Nuclear Magnetic Resonance ^1H and ^{13}C and Infrared. Some differences were observed in the extract residues spectra when compared to the spectrum of asphaltenes, indicating a possible selective extraction of the compounds of interest. In particular, a carbonyl band could be seen in the infrared spectra and an increase in aromatic hydrogen content could be seen in NMR ^1H analysis of the extract residues.

ÍNDICE

I. INTRODUÇÃO	1
I.1 CONTEXTUALIZAÇÃO.....	1
I.2 OBJETIVOS	1
I.3 ESTRUTURAÇÃO DO TRABALHO	2
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
II.1 OS ASFALTENOS.....	3
II.1.1 A Estrutura e as Propriedades dos Asfaltenos.....	3
II.1.2 Os Processos de Extração e Obtenção de Asfaltenos.....	6
II.1.3 Compostos Extraídos de Asfaltenos.....	6
II.2 A TEORIA DE SOLUBILIDADE DE HANSEN.....	9
II.2.1 O Parâmetro de Solubilidade de Hildebrand.....	10
II.2.2 Os Parâmetros de Solubilidade de Hansen.....	10
II.2.3. Métodos de Previsão de Solubilidade	12
II.2.4. Cálculo de Parâmetros de Solubilidade de Hansen pelo Método da Contribuição de Grupos	13
II.3 APLICAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DE HANSEN EM ASFALTENOS	16
II.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS.....	18
II.4.1 A Espectroscopia de Infravermelho (IV)	18
II.4.2 A Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	19
III. METODOLOGIA	20
III.1 CÁLCULO DE PARÂMETROS SOLUBILIDADE DE HANSEN.....	20
III.2 METODOLOGIA PARA SELEÇÃO DE SOLVENTES	20
III.3 METODOLOGIA PARA EXTRAÇÃO DE ASFALTENOS PELA TÉCNICA EQ/NP _x	21
III.3.1 Materiais e Equipamentos.....	22
III.3.2 Procedimento Experimental.....	22
III.4 METODOLOGIA DE EXTRAÇÃO DAS MOLÉCULAS ALVO COM SOXHLET.....	23
III.4.1 Materiais e Equipamentos.....	23
III.4.2. Procedimento Experimental.....	24
III.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	25
III.5.1 Condições para Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	25
III.5.2 Condições para Espectroscopia de Infravermelho.....	26
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
IV.1 SELEÇÃO DE SOLVENTES PARA EXTRAÇÃO	27
IV.2 QUANTIFICAÇÃO DOS EXTRATOS OBTIDOS.....	31
IV.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ASFALTENOS E DOS EXTRATOS	31
IV.3.1 Caracterização dos asfaltenos e dos extratos por IV	31
IV.3.2 Caracterização dos asfaltenos e dos extratos por RMN de ¹ H e ¹³ C	40
V. CONCLUSÃO	54
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-Estrutura molecular dos Asfaltenos	4
Figura 2- Modelo modificado de Yen: moléculas de asfaltenos, nanoagregados, clusters).....	5
Figura 3- Moléculas identificadas em Asfaltenos do Athabasca (Canadá)	8
Figura 4- Representação tridimensional dos parâmetros de solubilidade de Hansen	12
Figura 5-Diagrama simplificado da metodologia empregada no projeto.	20
Figura 6- Aparato experimental da extração pelo método EQ/NP ₂	23
Figura 7-Aparato experimental do extrator de Soxhlet.....	24
Figura 8-Tubo extrator de Soxhlet.....	25
Figura 9-Espectro de IV de fração de asfaltenos.....	32
Figura 10-Espectro de IV do extrato de acetonitrila.....	33
Figura 11-Espectros de IV dos asfaltenos e do extrato de acetonitrila sobrepostos	34
Figura 12- Espectro de IV do extrato de etanol.....	35
Figura 13- Espectros de IV da amostra de asfaltenos e do extrato de etanol sobrepostos.	36
Figura 14-Espectro de IV do extrato da mistura etanol:xileno 9:1	37
Figura 15- Espectros de IV da amostra de asfaltenos e do extrato da mistura etanol:xileno sobrepostos.	37
Figura 16-Espectros dos asfaltenos e de todos os extratos sobrepostos.....	38
Figura 17-Espectro de IV do Fluoreno (A) (Fonte:SDBS) e do extrato de acetonitrila (B).	40
Figura 18-Espectro de RMN ¹ H da amostra de asfaltenos.....	42
Figura 19-Espectro de RMN ¹ H do extrato de acetonitrila.	43
Figura 20-Espectro de RMN ¹ H do extrato de etanol.	44
Figura 21-Espectro de RMN ¹ H da mistura etanol:xileno.....	45
Figura 22-Espectro de RMN ¹³ C da amostra de asfaltenos.....	46
Figura 23-Espectro de RMN ¹³ C do extrato de acetonitrila.	47
Figura 24-Espectro de RMN ¹³ C do extrato de etanol.	48
Figura 25- Espectro de RMN ¹³ C do extrato da mistura etanol:xileno.....	49
Figura 26-Sobreposição dos espectros de RMN ¹ H dos extratos de acetonitrila, etanol e da mistura etanol:xileno dos asfaltenos.....	51
Figura 27-Sobreposição dos espectros de RMN ¹³ C dos extratos de acetonitrila, etanol e da mistura etanol:xileno e dos asfaltenos.....	52
Figura 28- Espectro de RMN de ¹³ C da fração polar do malteno do Athabasca (A) e do extrato de acetonitrila (B) obtido neste trabalho.....	53

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Nomenclatura química das moléculas identificadas em Asfaltenos do Athabasca (Canadá) (STRAUSZ <i>et al.</i> ,2006)	9
Tabela 2-Solventes da extração de asfaltenos.	22
Tabela 3- Parâmetros de solubilidade de Hansen das substâncias alvo.	27
Tabela 4- Lista de solventes e seus parâmetros de solubilidade.....	28
Tabela 5- Parâmetros de solubilidade de solventes e Mistura obtida no <i>Solver</i>	29
Tabela 6-Cálculo de $(\Delta\delta T)^2$ dos asfaltenos e das substâncias alvo em relação a solventes e a mistura de solventes.	30
Tabela 7- Teor de extrato obtido para cada solvente.	31
Tabela 8- Comparação entre teores de hidrogênio e carbono.	50

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

CENPES - Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello

EQ/NP_x - Metodologia de extração seletiva de asfaltenos naftênico/parafínico

HSP - *Hansen Solubility Parameters*

IP - *Institute of Petroleum of London*

IV- Infravermelho

LSER- Relações Lineares de Energias Livres de Solvatação

IV- Infravermelho

MB - *Molecular Break*

NN - *Neural Network*

PAH - Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

RED- *Relative Energy Difference*

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SMILES – *Simplified Molecular Input Line Entry System*

I. INTRODUÇÃO

I.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

A precipitação dos asfaltenos é um problema enfrentado pela indústria de petróleo há muitos anos. Uma vez que possuem alta densidade e viscosidade, além de tendência a formar coque, podem entupir tubulações, provocando danos na produção de reservatórios e poços de petróleo. Dessa forma, a recuperação de óleo em muitos campos de petróleo vem sendo prejudicada (MUTELET *et al.*, 2004).

Asfaltenos são frações pesadas de fluidos de petróleo, classificados pela insolubilidade em *n*-alcanos. São constituídos por um sistema de anéis aromáticos policíclicos com substituintes ramificados ou lineares, com nitrogênio, oxigênio ou enxofre como heteroátomos (MULLINS, 2010). Estudos apontam que uma variedade de moléculas pode ser encontrada nesta fração de petróleo. Dentre essas moléculas, podemos citar matérias-primas petroquímicas de elevado valor agregado, como carbazóis, fluorenos, ácidos carboxílicos, sulfóxidos terpenóides, entre outras moléculas, o que justifica o interesse nesse estudo (STRAUSZ *et al.*, 2006).

I.2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como principal finalidade estudar a separação de moléculas de alto valor agregado ocluídas nos asfaltenos, através da extração por solventes selecionados pela metodologia baseada na teoria de solubilidade de Hansen. As moléculas identificadas no estudo de Strausz e colaboradores (2006) são as substâncias alvo de extração, para as quais foram selecionados solventes que as dissolvam preferencialmente.

O presente trabalho teve os seguintes objetivos específicos:

- Revisão Bibliográfica, que consistiu na busca por artigos científicos e trabalhos desenvolvidos sobre os asfaltenos e a teoria de solubilidade de Hansen;
- Determinação dos parâmetros de solubilidade de Hansen das substâncias alvo;
- Seleção de solventes para extração das substâncias alvo;

- Extração e caracterização espectroscópica dos extratos;

I.3 ESTRUTURAÇÃO DO TRABALHO

O trabalho está estruturado em cinco capítulos e ao fim, apresentam-se as referências bibliográficas que auxiliaram em seu desenvolvimento. O capítulo I contextualiza o tema deste trabalho, apresenta seus objetivos gerais e etapas de desenvolvimento. O capítulo II apresenta a revisão bibliográfica acerca do tema. Este capítulo está dividido em seções que abordam as características dos asfaltenos, a teoria de solubilidade de Hansen e a aplicação desta teoria no estudo de asfaltenos. O capítulo III apresenta a metodologia empregada para a determinação dos parâmetros das substâncias alvo e para a seleção de solventes, os procedimentos experimentais para obtenção das amostras de asfaltenos e para o processo extrativo. O capítulo IV consiste na apresentação e discussão dos resultados obtidos. E por fim, o capítulo V apresenta as conclusões do trabalho.

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 OS ASFALTENOS

Os asfaltenos são frações pesadas de fluidos de petróleo que ao precipitarem podem prejudicar o escoamento em reservatórios, entupindo tubulações e assim comprometendo a recuperação de óleo nos poços. Além disso, esses compostos afetam a viscosidade do petróleo, o que tem impacto em todas as áreas de exploração. O conhecimento de sua distribuição é importante na caracterização e gerenciamento de risco das reservas, de modo que devem ser considerados nos processos de recuperação avançada de óleo (MUTELET *et al.*, 2004; MULLINS, 2010).

O conceito de asfaltenos é algo não muito bem definido, visto que cada método de isolamento aplicado gera asfaltenos com características diferentes. Como são misturas muito complexas, com um vasto número de constituintes químicos, é difícil determinar uma classificação precisa. Em geral, a definição é formulada com base em suas características de solubilidade (STRAUSZ *et al.*, 2006).

O modelo mais recente que descreve as propriedades dos asfaltenos é o modelo modificado de Yen, que apresenta uma descrição mais detalhada e evoluída em relação ao modelo de Yen, devido ao avanço na compreensão estrutural dos asfaltenos (MULLINS, 2010; DICKIE *et al.*, 1967).

O modelo de Yen definiu uma macroestrutura para os asfaltenos e relacionou diferentes escalas de tamanho de partícula, *clusters* e nanoagregados, fornecendo uma estrutura de comparação para melhor compreensão de resultados futuros (DICKIE *et al.*, 1967). Entretanto, naquela época havia muitas incertezas envolvendo os asfaltenos, e, além disso, discordâncias relacionadas à massa molecular impediam uma abordagem mais ampla do modelo de Yen. Já o modelo modificado de Yen é abrangente, propõe uma estrutura molecular para os asfaltenos, aborda as propriedades coloidais e interfaciais e a reatividade química.

II.1.1 A Estrutura e as Propriedades dos Asfaltenos

A estrutura molecular dos asfaltenos (Figura 1) consiste em um sistema de anéis aromáticos policíclicos com cicloalcanos e cadeias lineares ou ramificadas como substituinte,

além da presença de heteroátomos, como o nitrogênio (em estruturas pirrólicas e piridínicas), enxofre (em estruturas tiofênicas) e oxigênio (em grupos fenólicos). Essas moléculas podem formar nanoagregados que constituem um aglomerado desordenado de PAH's (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos) com número de agregação 6, que por sua vez formam *clusters* de número de agregação 8 (Figura 2) (MULLINS,2010).

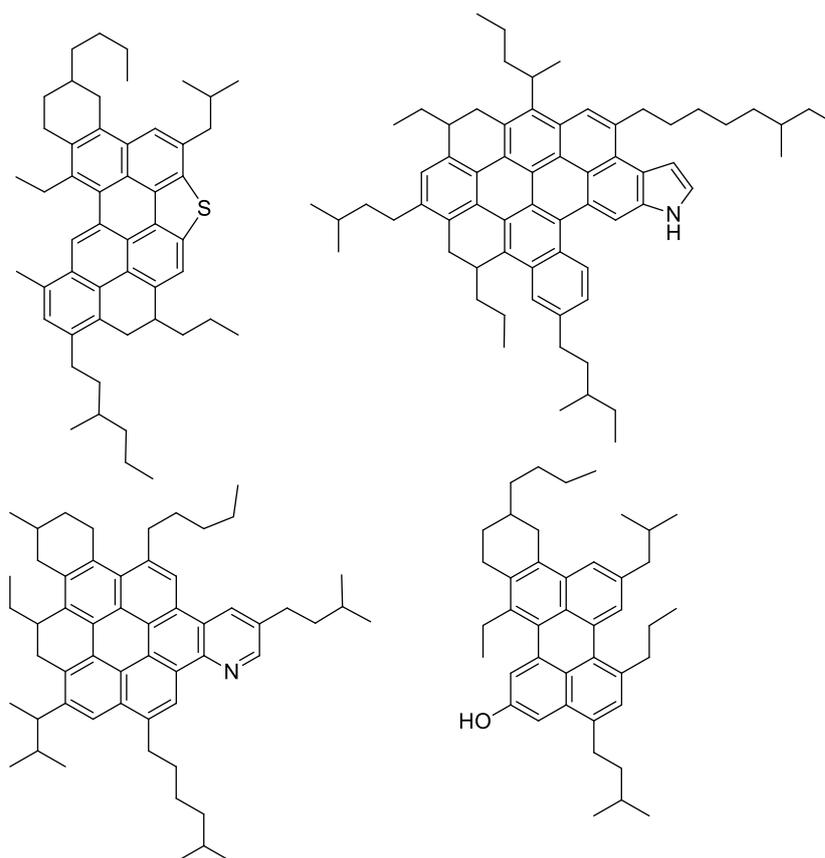


Figura 1-Estrutura molecular dos Asfaltenos (MULLINS, 2010).

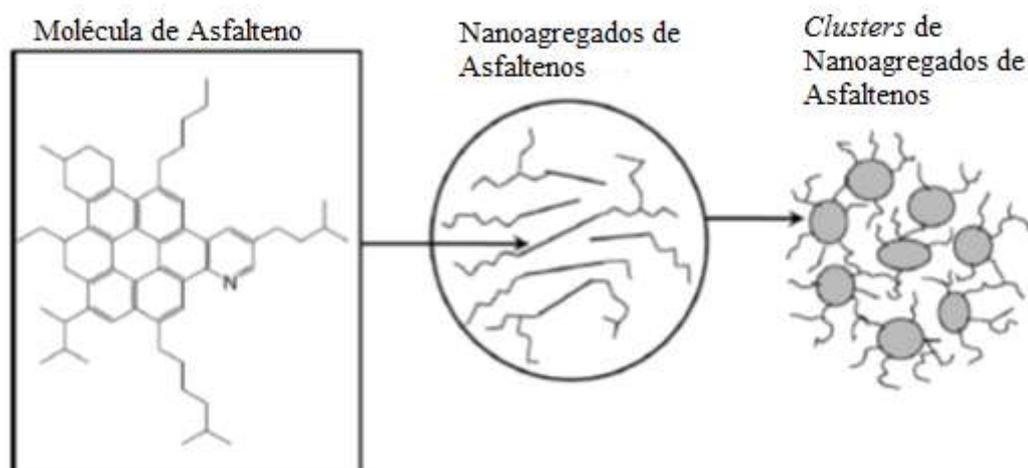


Figura 2- Modelo modificado de Yen: moléculas de asfaltenos, nanoagregados, clusters (MULLINS, 2010).

As interações intermoleculares presentes nos asfaltenos também foram estudadas no modelo modificado de Yen. Os PAH's são o primeiro sítio polarizável, onde estão presentes as interações dipolo-induzido, enquanto os heteroátomos presentes na estrutura acrescentam as interações dipolo-dipolo. Dessa forma, o sistema de anéis aromáticos policíclicos é o responsável pela tendência de agregação dos asfaltenos. Por outro lado, enquanto os anéis aromáticos causam atração entre as moléculas, os substituintes alceno causam impedimento estérico, o que faz com que haja um balanceamento entre forças atrativas e repulsivas (MULLINS, 2010).

O balanceamento entre essas forças de interação define a classificação dos asfaltenos como a fração de petróleo solúvel em tolueno e insolúvel em *n*-heptano. Se as forças intermoleculares atrativas fossem muito fortes, tolueno não seria capaz de dissolvê-los, ao passo que se as forças atrativas fossem muito fracas, dissolveriam em *n*-heptano. Os asfaltenos são então, uma classe baseada em solubilidade. Deste modo, a classificação por solubilidade obtém compostos com propriedades de agregação semelhantes, independente da fonte de petróleo, e não necessariamente estruturas químicas idênticas (MULLINS, 2010).

II.1.2 Os Processos de Extração e Obtenção de Asfaltenos

O isolamento de asfaltenos a partir de petróleo bruto, de resíduos da destilação atmosférica (RAT) ou destilação a vácuo (RV) é baseado no princípio básico de classificação dos asfaltenos quanto à solubilidade – insolúveis em hidrocarbonetos alifáticos e solúveis em aromáticos (MULLINS, 2010). Os processos de extração de asfaltenos, de forma geral, resumem-se na precipitação com solventes alifáticos. Inicialmente, *n*-pentano era o solvente padrão nos processos de extração, já nos anos 80 o *n*-heptano passou a ser o solvente principal, embora *n*-pentano ainda seja utilizado (STRAUSZ *et al*, 2006).

A massa molar, a polaridade e a aromaticidade dos asfaltenos tendem a aumentar com o aumento no número de carbonos do solvente utilizado na precipitação. A diferença entre asfaltenos precipitados com *n*-heptano em relação aos precipitados com *n*-pentano mostra uma diminuição na relação H/C, o que indica aumento do grau de aromaticidade (LONG, 1981).

A técnica padrão de obtenção de asfaltenos é a IP – 143 (*Institute of Petroleum - Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products* – vol. 1 IP143.), mas técnicas alternativas vêm sendo desenvolvidas, devido à complexidade da primeira. Podem ser encontradas na literatura desde adaptações da norma padrão (OLIVEIRA, 2006; PALERMO, 2014) até proposições que envolvem a precipitação de asfaltenos por redução de pressão do sistema que contém o óleo original (WANG *et al*, 2011). Técnicas de extração com misturas de solventes naftênicos-parafínicos também foram desenvolvidas (SILVA, 2013; SOUZA JUNIOR, 2015).

II.1.3 Compostos Extraídos de Asfaltenos

Strausz e colaboradores (2006) observaram a presença de moléculas adsorvidas e ocluídas, em asfaltenos do Athabasca, Canadá, obtidos por precipitação com ambos *n*-pentano e *n*-heptano. Esse estudo concluiu a existência de um fenômeno de adsorção reversível no processo de precipitação de asfaltenos por solventes, envolvendo a co-precipitação de substâncias resinosas polares e neutras e substâncias de baixa massa molecular com afinidade por asfaltenos.

O isolamento destes compostos dos asfaltenos foi realizado através do método de extração com Soxhlet usando acetona como solvente (PENG *et al.*,1997). Compostos oxigenados, nitrogenados e sulfurados foram identificados na fração de extrato de acetona

após uma série de etapas cromatográficas e análise por espectroscopia de Infravermelho e RMN (FRANKMAN *et al.*, 1990; STRAUSZ *et al.*, 2006).

Dentre os compostos oxigenados, foram identificados cetonas, ácidos carboxílicos, álcoois e sulfóxidos. As cetonas compreendem as fluorenonas (substância 3, figura 3); os ácidos carboxílicos, que constituem a classe de compostos em maior abundância, compreendem ácidos carboxílicos terpenóides tricíclicos e pentacíclicos, ácidos *n*-alifáticos, ácidos de hidrocarbonetos contendo substituintes alquila, como ácidos carboxílicos de dibenzotiofeno (substância 17, figura 3), antraceno (substância 18, figura 3), fluoreno (substância 4, figura 3), hidróxi-fluoreno (substância 5, figura 3), formil-fluoreno (substância 6, figura 3), fluoren-acetaldeído (substância 7, figura 3), e acetil-fluoreno (substância 8, figura 3); os sulfóxidos compreendem moléculas cíclicas terpenóides (substâncias 10, 11, 12, 13, 14 e 15, figura 3) e por fim, o composto alcoólico presente é o fluorenol (substância 2, figura 3). Dentre os compostos nitrogenados, foram identificados carbazóis e porfirinas. Foram encontrados em abundância uma série de carbazóis (substância 20, figura 3), benzocarbazóis, tetrahidrodibenzocarbazóis e dibenzocarbazóis e porfirinas de níquel e vanádio. Hidrocarbonetos saturados e aromáticos foram encontrados em menor quantidade, dentre estes se destaca o fluoreno (substância 20, figura 3) (STRAUSZ *et al.*, 2006). As estruturas moleculares dessas substâncias encontram-se na Figura 3 e a nomenclatura química na Tabela 1.

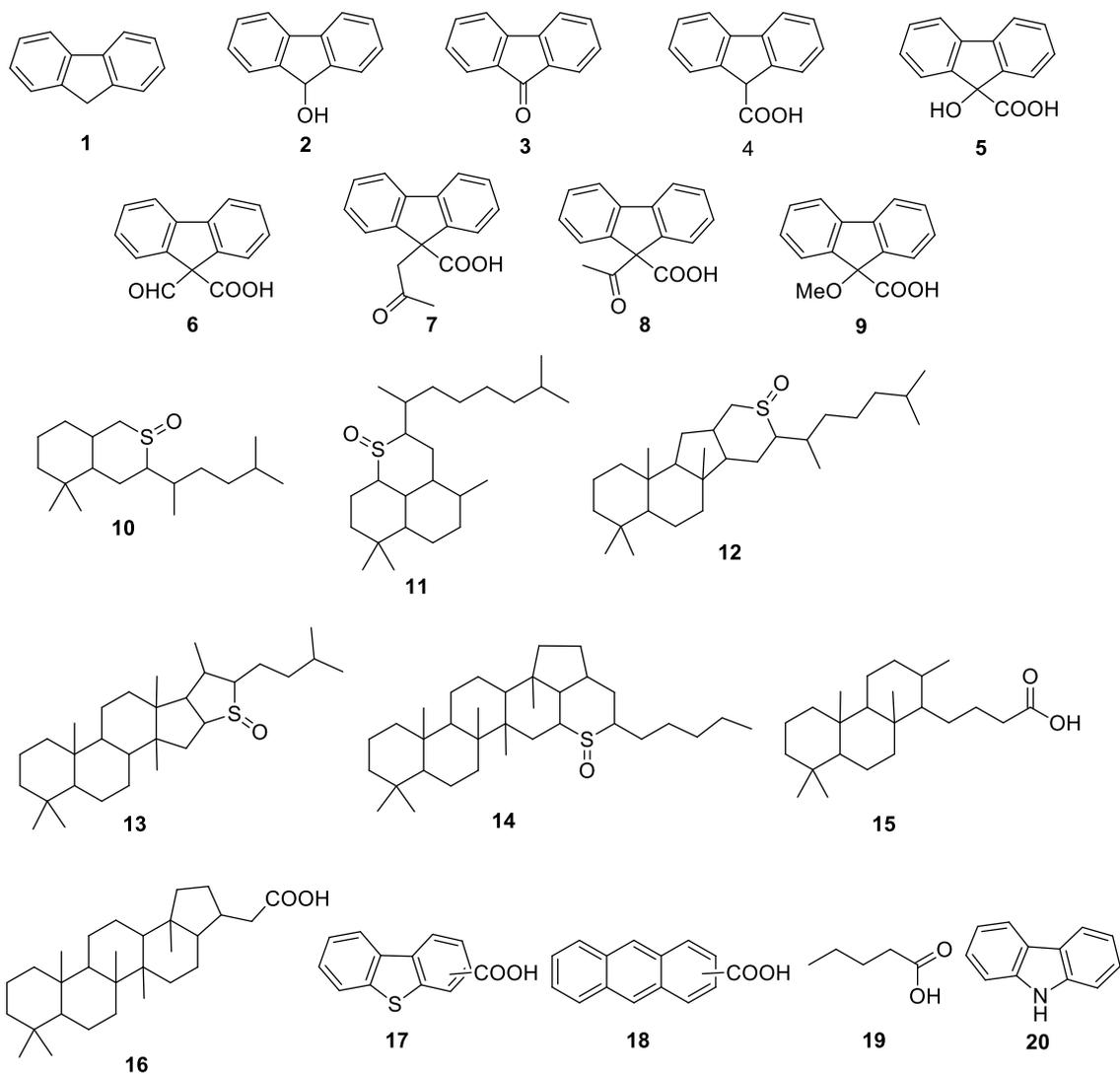


Figura 3- Moléculas identificadas em Asfaltenos do Athabasca (Canadá) (STRAUSZ *et al.*, 2006).

Tabela 1- Nomenclatura química das moléculas identificadas em Asfaltenos do Athabasca (Canadá) (STRAUSZ *et al.*,2006)

	Substância
1	Fluoreno
2	Fluorenol
3	Fluorenona
4	Ácido fluoreno carboxílico
5	Ácido fluoreno hidroxí-carboxílico
6	Ácido fluoreno formil-carboxílico
7	Ácido fluoreno acetaldeído- carboxílico
8	Ácido fluoreno acetil-carboxílico
9	Ácido fluoreno hidroxí-carboxílico metil éter
10	Sulfóxido bicíclico-terpenóide
11	Sulfóxido tricíclico-terpenóide
12	Sulfóxido tetracíclico-terpenóide
13	Sulfóxido pentacíclico-terpenóide
14	Sulfóxido hexacíclico-terpenóide
15	Ácido carboxílico tricíclico-terpenóide
16	Ácido carboxílico pentacíclico-terpenóide
17	Ácido dibenzotiofeno- carboxílico
18	Ácido antraceno carboxílico
19	Ácido n-alcanóico carboxílico
20	Carbazol

II.2 A TEORIA DE SOLUBILIDADE DE HANSEN

A teoria de solubilidade de Hansen é baseada nas forças de interação intermoleculares entre solutos e solventes e na regra “semelhante dissolve semelhante”. Para formar-se uma solução, as moléculas de solvente devem separar-se e colocarem-se entre as moléculas de soluto e para isso, é necessário que as moléculas do solvente tenham a capacidade de vencer

as forças de coesão que unem as moléculas do soluto. Isso se torna possível quando as forças de interação intermoleculares do soluto e do solvente são semelhantes (HANSEN, 1967).

A teoria de solubilidade de Hansen originou-se a partir da teoria de solubilidade de Hildebrand, que será abordada na próxima seção.

II.2.1 O Parâmetro de Solubilidade de Hildebrand

Segundo Hildebrand, a energia necessária para dissolução de uma substância está relacionada com as forças de Van der Waals, que podem ser definidas pelo calor de vaporização. Ou seja, as forças moleculares coesivas que precisam ser vencidas para vaporizar um líquido são as mesmas necessárias para solubilizá-lo. Desta forma, o parâmetro de solubilidade de Hildebrand (δ) foi definido como a raiz quadrada do valor da densidade de energia coesiva de uma molécula (HILDEBRAND *et al.*, 1950):

$$\delta = \sqrt{\frac{E}{V}} \quad (1)$$

$$E = \Delta H - RT \quad (2)$$

Sendo:

E – Energia de vaporização;

ΔH – Calor de vaporização;

R – Constante dos gases perfeitos;

T – Temperatura absoluta, em Kelvin (K);

V – Volume molar do solvente;

Hildebrand constatou que a solubilidade máxima é alcançada quando o soluto e o solvente têm densidades de energia coesiva idênticas (MUTELET *et al.*, 2004).

II.2.2 Os Parâmetros de Solubilidade de Hansen

Charles Hansen (1967) aprimorou a teoria de Hildebrand, considerando que a energia total de vaporização de um líquido depende da contribuição de três tipos diferentes de interação intermoleculares. Segundo ele, além das interações intermoleculares de Van der Waals, deve-se levar em conta as interações polares e as ligações de hidrogênio no processo de dissolução.

As forças de interação de Van der Waals, também chamadas de interações dispersivas, são as interações não polares, que derivam de forças atômicas. Portanto, estas interações estão presentes em todas as moléculas. Em hidrocarbonetos alifáticos saturados, por exemplo, são as únicas forças presentes, de forma que a energia total de vaporização é igual à energia coesiva dispersiva.

As interações polares, também chamadas de dipolo-dipolo permanente, estão presentes em muitas moléculas, acrescentando a estas um novo tipo de energia coesiva, a energia coesiva polar. Para que uma molécula seja polar, ela precisa ser assimétrica, de modo que possua um momento dipolo resultante (parâmetro utilizado para calcular este tipo de energia).

As ligações de hidrogênio são interações moleculares semelhantes às polares e estão presentes em moléculas que possuem átomos de hidrogênio ligados a átomos de oxigênio, flúor, ou nitrogênio. Estão presentes em substâncias como ácidos carboxílicos, álcoois, água, entre outras, e constituem mais uma fonte de energia coesiva.

A equação 3 rege a teoria de solubilidade de Hansen:

$$E_T = E_D + E_P + E_H \quad (3)$$

Sendo:

E_T : Energia coesiva total

E_D : Energia coesiva dispersiva

E_P : Energia coesiva polar

E_H : Energia coesiva de ligação de hidrogênio

Dividindo-se pelo volume molar, tem-se que o quadrado do parâmetro de solubilidade total é dado pela soma dos quadrados dos parâmetros de Hansen (Equações 4 e 5)

$$\frac{E_T}{V} = \frac{E_D}{V} + \frac{E_P}{V} + \frac{E_H}{V} \quad (4)$$

$$\delta_T^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (5)$$

Desta forma, Hansen desenvolveu uma teoria de parâmetros de solubilidade tridimensional, na qual cada dimensão de um sistema cartesiano corresponde a um parâmetro para cada tipo de interação intermolecular. Os solventes são representados por pontos no espaço tridimensional, resultantes de uma soma de vetores, que são os parâmetros de Hansen, enquanto o soluto forma uma esfera de solubilidade. Assim, para que um solvente dissolva um soluto, ele deve estar dentro de sua esfera de solubilidade. Na Figura 4, a esfera em verde representa um soluto qualquer, os pontos azuis solventes que dissolvem este soluto e os pontos vermelhos solventes que não dissolvem este soluto (HANSEN, 2007).

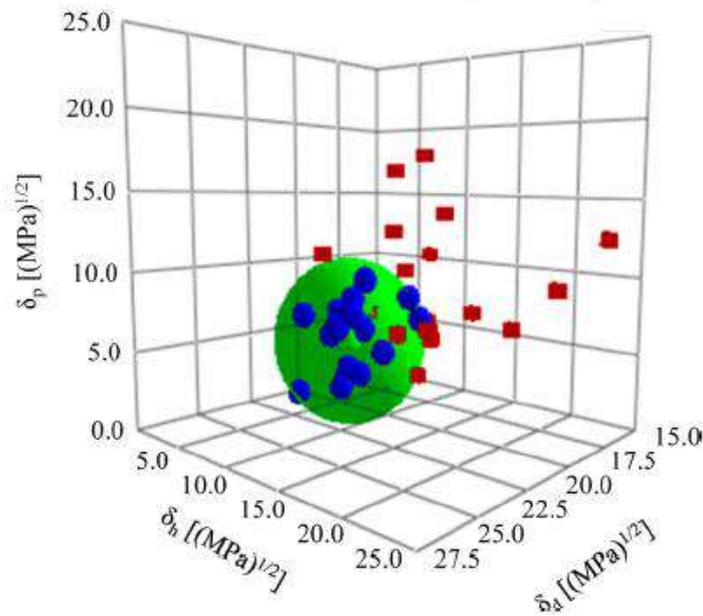


Figura 4- Representação tridimensional dos parâmetros de solubilidade de Hansen (SATO *et al.*, 2014).

II.2.3. Métodos de Previsão de Solubilidade

A teoria de Hansen tem grande aplicação na seleção de solventes para processos de extração seletiva de substâncias de interesse. A previsão de solubilidade de moléculas pode ser feita através de cálculos simples envolvendo seus parâmetros de solubilidade de Hansen. Sendo assim, é possível selecionar solventes para uma substância através de métodos encontrados na literatura (HANSEN, 2004; BIELICKA-DASZKIEWICZ *et al.*, 2010).

Para analisar se um solvente qualquer é capaz de dissolver uma substância de interesse definiu-se o parâmetro **RED** (*relative energy difference*), que é a razão entre **Ra** e **R₀** (RED=Ra/R₀) que serão definidos a seguir.

Ra é a distância entre o solvente e o centro da esfera de solubilidade de um soluto, dado pela equação 6:

$$Ra = [4(\delta_{D2} - \delta_{D1})^2 + (\delta_{P2} - \delta_{P1})^2 + (\delta_{H2} - \delta_{H1})^2]^{1/2} \quad (6)$$

R₀ é o raio da esfera de solubilidade do soluto.

Dessa forma, um bom solvente deve ter RED menor que um, ou seja, Ra menor que R₀, pois assim estará dentro da esfera de solubilidade (HANSEN, 2004).

Outro método utilizado para selecionar solventes é o cálculo do quadrado da diferença entre o parâmetro de solubilidade total (δ_T) do soluto e do solvente (BIELICKA-DASZKIEWICZ *et al.*, 2010) (Equação 7).

$$(\Delta\delta_T)^2 = (\delta_{T\text{soluto}} - \delta_{T\text{solvente}})^2 \quad (7)$$

Essa análise baseia-se no conceito de que a similaridade entre o parâmetro de solubilidade total das substâncias está intimamente ligada à dissolução. Sendo assim, espera-se que os solventes que apresentarem menor $(\Delta\delta_T)^2$ em relação à substância de estudo tenham potencial de extração para tal. Por outro lado, espera-se que aqueles que apresentarem maior $(\Delta\delta_T)^2$ não sejam capazes de extrair a substância de interesse.

II.2.4. Cálculo de Parâmetros de Solubilidade de Hansen pelo Método da Contribuição de Grupos

Os parâmetros de solubilidade de Hansen podem ser calculados através de métodos de contribuição de grupos, por meio de fórmulas apresentadas por alguns autores (STEFANIS *et al.*, 2008).

Hoftyzer e van Krevelen, em 1976, desenvolveram um método para estimar os parâmetros de solubilidade de polímeros e compostos orgânicos a partir da contribuição energética de cada grupo funcional presente na molécula. O cálculo é feito para cada parâmetro pelas seguintes equações:

$$\delta_D = \frac{\sum F_{di}}{V} \quad (8)$$

Onde F_{di} é a contribuição do grupo do tipo i para o componente dispersivo, F_d .

$$\delta_P = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} \quad (9)$$

Onde F_{pi} é a contribuição do grupo do tipo i para o componente polar, F_p . Quando dois grupos polares idênticos estão localizados em uma posição simétrica, o δ_P deve ser multiplicado por um fator de simetria, que é 0,5 para um plano de simetria e 0,25 para dois planos e zero para mais planos de simetria.

$$\delta_H = \sqrt{\sum \frac{E_{hi}}{V}} \quad (10)$$

Onde E_{hi} é a energia de ligação de hidrogênio por grupo estrutural i . Quando a molécula possui muitos planos de simetria, δ_H é igual a zero.

Hoy, em 1985, desenvolveu um método alternativo de contribuição de grupos para o cálculo dos parâmetros de solubilidade. Este método envolve um sistema de equações dividido em funções molares aditivas, equações auxiliares e as expressões finais para o cálculo dos parâmetros de solubilidade. As funções molares aditivas são:

$$F_t = \sum N_i F_{ti} \quad (11)$$

$$F_p = \sum N_i F_{pi} \quad (12)$$

$$V = \sum N_i V_i \quad (13)$$

$$\Delta T = \sum N_i \Delta T_{,i} \quad (14)$$

Onde F_t é a função de atração molar, F_p , o componente polar e V , o volume molar. ΔT é a correção de Lydersen para não idealidade usada nas equações auxiliares que seguem abaixo:

$$\log \alpha = 3.39 \left(\frac{T_b}{T_{cr}} \right) - 0.1585 - \log V \quad (15)$$

$$\left(\frac{T_b}{T_{cr}} \right) = 0.567 + \Delta T - (\Delta T)^2 \quad (16)$$

Onde α é o número de agregação molecular que descreve a associação das moléculas, T_b é a temperatura de ebulição e T_{cr} é a temperatura crítica.

As expressões para os parâmetros de solubilidade de Hansen, segundo Hoy, são:

$$\delta_T = \frac{F_t + B}{V}; B=277 \quad (17)$$

$$\delta_P = \delta_T \sqrt{\frac{1}{\alpha} \frac{F_p}{F_t + B}} \quad (18)$$

$$\delta_H = \delta_T \sqrt{\frac{\alpha - 1}{\alpha}} \quad (19)$$

$$\delta_D = \sqrt{(\delta_T^2 - \delta_P^2 - \delta_H^2)} \quad (20)$$

Onde B é o valor base (HOY, 1985).

Stefanis e Panayiotou, em 2008, desenvolveram um método de contribuição de grupos bastante eficiente, capaz de estimar parâmetros de compostos orgânicos complexos, heterocíclicos e aromáticos. Os cálculos são baseados na divisão da molécula em grupos funcionais de primeira ordem, que descrevem a estrutura molecular básica, e de segunda ordem, que são baseados na teoria de conjugação. A inclusão dos grupos de segunda ordem acrescenta um significado físico ao método, aumentando sua precisão.

A definição do grupo de segunda ordem é baseada no fato de que cada composto é representado por um híbrido de muitas formas conjugadas, sendo cada forma conjugada considerada como uma estrutura de ligações localizadas e cargas nos átomos de números inteiros.

A equação 21 rege esse método:

$$f(x) = \sum_i NiCi + W \sum_i MjDj \quad (21)$$

Onde Ci é a contribuição dos grupos funcionais de primeira ordem, que ocorrem Ni vezes, Dj é a contribuição dos grupos funcionais de segunda ordem, que ocorrem Mj vezes na estrutura e a constante W é igual a 1 ou a 0, dependendo se a substância apresenta ou não grupos de segunda ordem, respectivamente.

Os parâmetros: de dispersão (δ_D), polar (δ_P) e de ligações de hidrogênio (δ_H) são calculados pelas equações 22 a 24:

$$\delta_D = \left(\sum_i NiCi + W \sum_i MjDj + 17.3231 \right) MPa^{1/2} \quad (22)$$

$$\delta_P = \left(\sum_i NiCi + W \sum_i MjDj + 7.3548 \right) MPa^{1/2} \quad (23)$$

$$\delta_H = \left(\sum_i NiCi + W \sum_i MjDj + 7.9793 \right) MPa^{1/2} \quad (24)$$

Quando os valores de δ_P e δ_H calculados pela equação acima forem menores que 3 MPa^(1/2) deve-se recalculá-los os parâmetros δ_P e δ_H segundo essas equações:

$$\delta_P = \left(\sum_i NiCi + W \sum_i MjDj + 2.7467 \right) MPa^{1/2} \quad (25)$$

$$\delta_H = \left(\sum_i N_i C_i + W \sum_i M_j D_j + 1.3720 \right) \text{MPa}^{1/2} \quad (26)$$

Os parâmetros de solubilidade de Hansen também podem ser calculados de forma bastante prática utilizando o *software* HSPiP®. O cálculo proposto por Hiroshi Yamamoto através da ferramenta Y-MB deste programa, permite a obtenção dos parâmetros de solubilidade de Hansen a partir da notação SMILES¹ da substância. Este cálculo envolve a metodologia *Neural Network* (NN) aplicada a dados do tipo HSP (*Hansen Solubility Parameters*), de modo que interações intergrupais automaticamente sejam levadas em consideração pela sua força relativa de interconexões neurais. Este tipo de abordagem exige a divisão da molécula em grupos e para isso foi criado um programa automático de quebra de molécula (MB).

II.3 APLICAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DE HANSEN EM ASFALTENOS

Os parâmetros de solubilidade vêm sendo aplicados no estudo de muitas propriedades físico-químicas de asfaltenos e outras frações de petróleo, como solubilidade, vaporização, propriedades coloidais, fenômenos de agregação, adsorção, floculação, massa molecular e estrutura (ACEVEDO *et al.*, 2010). Essa seção contém exemplos de estudos sobre asfaltenos envolvendo os parâmetros de solubilidade de Hansen, encontrados na literatura.

Redelius (2004) obteve os parâmetros de solubilidade de Hansen para Betume da Venezuela testando sua solubilidade em 48 solventes de parâmetros conhecidos. Na literatura, descreve-se o betume como uma dispersão coloidal de asfaltenos em maltenos, sendo que os asfaltenos seriam a fração polar presente na forma de micelas em um meio mais apolar, representado pelos maltenos (NELLENSTEYN, 1928). A fim de descrever esta estrutura do betume, os parâmetros de solubilidade dos asfaltenos e maltenos também foram calculados e comparados ao de betume. Observou-se que os parâmetros de asfaltenos e maltenos eram muito próximos, o que possivelmente indica que os asfaltenos podem estar dissolvidos no malteno e não na forma de micelas, como anteriormente. Os parâmetros de Hansen calculados para os asfaltenos foram $\delta_D=19,6 \text{MPa}^{1/2}$, $\delta_P= 3,4 \text{MPa}^{1/2}$ e $\delta_H= 4,4 \text{MPa}^{1/2}$, o que indica uma baixa polaridade.

¹ *Simplified Molecular Input Line Entry System* - Nomenclatura que descreve uma estrutura química como uma notação de linha.

Os parâmetros de solubilidade também foram calculados por Acevedo e colaboradores (2010) para amostra de asfaltenos do Hamaca, Venezuela. Neste artigo foram realizados testes de solubilidade com 57 solventes, classificados em solvente bom e ruim. O programa SPHERE² foi utilizado para obter os parâmetros de solubilidade dos asfaltenos a partir dos resultados de solubilidade obtidos. Após o processamento, o programa fornece além dos parâmetros de solubilidade, o raio da esfera de solubilidade e o RED em relação a cada solvente. Os valores obtidos foram $\delta_D = 19,5 \pm 0,1 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_P = 4,7 \pm 0,2 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_H = 4,9 \pm 0,2 \text{ MPa}^{1/2}$ e $R_0 = 7,3 \pm 0,1$. Os valores de RED obtidos foram condizentes com as características de solubilidade de asfaltenos, visto que foram obtidos valores baixos, menores que 1, para hidrocarbonetos aromáticos como benzeno, tolueno, etil-benzeno, cumeno e metil-naftaleno e valores altos, maiores que 1, para hidrocarbonetos alifáticos e alicíclicos como *n*-hexano, *n*-pentano, *n*-octano, ciclopentano, entre outros, e álcoois como etanol, metanol e glicerol. O cálculo dos parâmetros de resinas também foi realizado, obtendo valores baixos de RED em relação aos asfaltenos, o que condiz com a afinidade entre esses dois compostos, prevendo que uma grande quantidade de asfaltenos encontre-se dissolvida ao invés de dispersa em resinas.

As propriedades estruturais dos asfaltenos podem sofrer variações dependendo de sua origem, como no número de anéis aromáticos, substituintes alifáticos e grupos funcionais polares presentes. Consequentemente, as forças de interação presentes e os fenômenos de agregação podem variar. A determinação dos parâmetros de solubilidade de asfaltenos, extraídos usando mesma metodologia, de duas diferentes regiões geográficas, detectou variação nos valores obtidos. Asfaltenos extraídos de betume do Athabasca (Canadá) e de resíduo de vácuo do Oriente Médio, submetidos à análise elementar, diferiram em composição e obtiveram-se parâmetros de Hansen com pequenas variações. Observou-se que a diminuição na relação H/C leva ao aumento no δ_D , enquanto o aumento na quantidade de oxigênio leva ao aumento dos δ_P e δ_H (SATO *et al.*, 2014).

Mutelet e colaboradores (2004) propuseram um método alternativo para calcular parâmetros de solubilidade de asfaltenos. Foi calculado o parâmetro de solubilidade total, que leva em consideração as diferentes forças intermoleculares, baseando-se no conceito das Relações Lineares de Energias Livres de Solvatação (LSER). Experimentos de cromatografia gasosa foram realizados para obter o parâmetro δ_T do asfalteno em solução e experimentos de

² Programa desenvolvido por Hansen para calcular os parâmetros de solubilidade e o raio da esfera de solubilidade de materiais, que utiliza como dados de *input* a interação de solventes com estes materiais: “1” para bons solventes e “0” para solventes ruins.

limite de floculação para obter o parâmetro δ_T do asfalto depositado. A obtenção de valores similares para os dois métodos sugere que o estado físico dos asfaltos não muda durante a transição solução-precipitado.

Em consequência da sua baixa solubilidade, grande parte dos asfaltos se encontra associada e na forma de dispersão coloidal no óleo. Esta composição pode ser estabilizada por solvatação ou efeito de surfactantes. Diante disso, Laux e colaboradores (2000) estudaram as forças de interação entre asfaltos e compostos anfífilos, baseando-se nos parâmetros de solubilidade de Hansen. Desta maneira, foi feita a seleção de agentes dispersivos, buscando a estabilização coloidal dos asfaltos, com base no cálculo do RED. Os autores também verificaram a eficiência do método de seleção dos surfactantes, através de experimentos de floculação e análise termogravimétrica.

II.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS

As espectroscopias de infravermelho (IV) e a ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN de ^1H e ^{13}C) são técnicas utilizadas para elucidação de estruturas orgânicas. Ambas as análises são amplamente utilizadas para caracterização de asfaltos (SILVA, 2013; SOUZA JUNIOR, 2015).

II.4.1 A Espectroscopia de Infravermelho (IV)

A espectroscopia de infravermelho fornece informações sobre as principais ligações e grupos funcionais de uma determinada substância orgânica a partir da presença de bandas características. Além disso, é uma técnica amplamente utilizada por analisar amostras em quase todos estados físicos, como líquidos, gases, soluções, pós e filmes.

Para uma molécula absorver na região do IV deve sofrer uma variação no momento dipolo devido a um movimento vibracional, que pode ser uma deformação axial, que é um estiramento de ligação, ou deformação angular. Um espectro é obtido pela passagem de radiação IV através da amostra de análise e determinação da fração da radiação emitida que é absorvida em cada frequência ou comprimento de onda. O espectro é dado em bandas de energia, porque cada mudança no nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças em níveis rotacionais. As posições das bandas são dadas em comprimentos de onda entre 2,5 - 25 μm , ou em número de onda entre 4000 - 400 cm^{-1} e as intensidades das bandas

em transmitância (%T) ou em Absorbância (A). Cada tipo de deformação axial ou angular absorve radiação IV em uma determinada faixa de número de onda, o que permite a identificação de grupos funcionais. A descrição de bandas características de grupos funcionais específicos está disponível na literatura para identificação estrutural (SILVERTEIN *et al*, 2000).

II.4.2 A Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de carbono (RMN de ^1H e RMN de ^{13}C) fornecem evidências sobre a disposição dos átomos de hidrogênio e carbono na estrutura química do analito. A teoria de RMN baseia-se no princípio de que núcleos atômicos carregados giram em torno de um eixo, gerando um dipolo magnético ao longo deste eixo (spin). Então, ao incidir radiação eletromagnética na região de radiofrequência (4 a 900 MHz) sobre uma amostra, os núcleos de hidrogênio (^1H) e carbono (^{13}C), que apresentam momento magnético nuclear, entram em ressonância com a radiofrequência aplicada. A amostra irá absorver a energia eletromagnética em frequências características para cada tipo de núcleo da molécula, produzindo um espectro de absorção versus radiofrequência. O espectro de RMN normalmente é analisado na escala de deslocamento químico (ppm), a fim de se unificar os dados obtidos a partir de equipamentos com potências diferentes (SILVERTEIN *et al*, 2000).

III. METODOLOGIA

A Figura 5 apresenta a metodologia empregada no desenvolvimento deste projeto de final de curso.

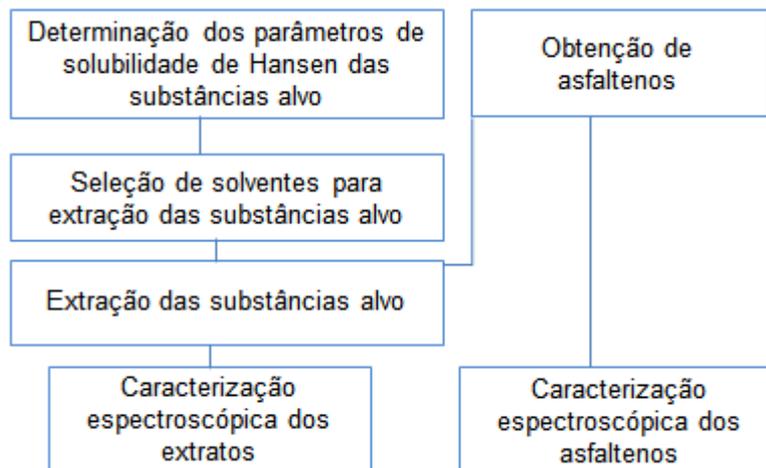


Figura 5-Diagrama simplificado da metodologia empregada no projeto.

III.1 CÁLCULO DE PARÂMETROS SOLUBILIDADE DE HANSEN

Para o cálculo dos parâmetros de solubilidade de Hansen, foi utilizado o *software* HSPiP®, através da ferramenta Y-MB deste programa, abordada no capítulo anterior. O cálculo foi realizado para as moléculas de interesse, identificadas na Figura 3, página 8. A notação SMILES dessas moléculas foi obtida através do desenho de suas estruturas químicas no programa *ChemSketch*.

Os parâmetros de solubilidade dos asfaltenos foram obtidos na literatura: $\delta_D = 19,6 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_P = 3,4 \text{ MPa}^{1/2}$ e $\delta_H = 4,4 \text{ MPa}^{1/2}$ (REDELIUS, 2004).

III.2 METODOLOGIA PARA SELEÇÃO DE SOLVENTES

Quinze solventes foram definidos para a realização dos cálculos. A partir destes, foram selecionados solventes que tenham potencial de dissolução para as substâncias de interesse, mas que não dissolvam os asfaltenos, a fim de realizar um processo de extração seletiva.

A seleção dos solventes com potencial extrator foi feita com base no cálculo do quadrado da diferença entre os parâmetros de solubilidade totais das substâncias de interesse e dos solventes $(\Delta\delta_T)^2$, explicado no capítulo anterior. Foram selecionados

solventes que tivessem ao mesmo tempo $(\Delta\delta_T)^2$ maior que 20 para os asfaltenos e $(\Delta\delta_T)^2$ menor que 5 para o maior número de substâncias de interesse.

Uma mistura de solventes também foi selecionada utilizando a ferramenta *Solver* do Excel. Os parâmetros de solubilidade da mistura foram calculados pela média ponderada dos parâmetros dos solventes, em função de sua fração volumétrica.

$$\delta_{D(mistura)} = x_1 \cdot \delta_{D1} + x_2 \cdot \delta_{D2} \quad (27)$$

$$\delta_{P(mistura)} = x_1 \cdot \delta_{P1} + x_2 \cdot \delta_{P2} \quad (28)$$

$$\delta_{H(mistura)} = x_1 \cdot \delta_{H1} + x_2 \cdot \delta_{H2} \quad (29)$$

Onde x_1 e x_2 são as frações volumétricas de cada solvente da mistura.

A otimização utilizando o Excel foi feita com o objetivo de minimizar o $(\Delta\delta_T)^2$ das misturas em relação às substâncias alvo, mantendo a restrição que o $(\Delta\delta_T)^2$ em relação aos asfaltenos fosse maior que 20. Foram testados nesta otimização, os cinco melhores pares de solventes para cada substância, selecionados por ferramenta do *software* HSPiP. Os pares de solventes são selecionados pelo programa de forma a obter a menor distância Ra.

III.3 METODOLOGIA PARA EXTRAÇÃO DE ASFALTENOS PELA TÉCNICA EQ/NP_x

Esta técnica de extração de asfaltenos foi desenvolvida pelo grupo de pesquisa do Professor Peter Seidl (Escola de Química/Departamento de Processos Orgânicos/UFRJ). A EQ/NP_x é uma metodologia consideravelmente mais simples e menos onerosa que o método padrão IP-143 (*Institute of Petroleum - Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products* – vol. 1 IP143.), em termos de tempo de extração, gasto de solvente e energia. Estudos recentes comprovaram através de caracterização por espectroscopia de infravermelho e RMN que as amostras de asfaltenos obtidas pelos dois métodos são semelhantes (SILVA, 2013; SOUZA JUNIOR, 2015).

A metodologia consiste no uso de uma blenda de solventes capaz de precipitar os asfaltenos e solubilizar os maltenos. A blenda é composta por um solvente naftênico e um solvente parafínico na proporção 15:85 v/v. No presente trabalho o solvente naftênico utilizado foi o cicloexano e o parafínico o *n*-heptano, utilizando-se, portanto, a

técnica denominada NP₂. A blenda de solventes deve ser adicionada na proporção 1:8 m/v (1 g de amostra para 8 mL de solvente).

III.3.1 Materiais e Equipamentos

- Amostra de resíduo de vácuo fornecida pelo CENPES.
- Balança analítica digital OHAUS
- Balão de fundo chato de 250 mL
- Bomba de vácuo VACUUBRAND
- Estufa
- Funil de vidro
- Papel de filtro
- Placa de agitação magnética IKA e agitador magnético
- Solventes especificados na Tabela 2

Tabela 2-Solventes da extração de asfaltenos.

Solvente	Origem
cicloexano	GRAU PA – VETEC
<i>n</i> -heptano	GRAU 99% PA – VETEC

III.3.2 Procedimento Experimental

Primeiramente, preparou-se a solução da blenda de solventes com 85% de *n*-heptano e 15% de cicloexano. Então, a amostra de resíduo de vácuo foi levada à estufa por 40 minutos a 80°C para fluidizar, devido a sua alta viscosidade. Pesou-se 5 g da amostra e adicionou-se ao balão de fundo chato de 250 mL. Em seguida, acrescentou-se 40 mL da blenda, de acordo com a razão 1:8 m/v. A mistura foi deixada sob agitação magnética por duas horas, a temperatura ambiente (Figura 6).



Figura 6- Aparato experimental da extração pelo método EQ/NP₂ (SILVA, 2013).

Após a extração, filtrou-se o conteúdo do balão utilizando papel filtro e uma bomba a vácuo. Uma porção de 60 mL da blenda de solventes foi utilizada para lavar o resíduo da extração durante a filtração, a fim de eliminar os maltenos residuais co-precipitados, e para recuperar os resíduos de asfaltenos retidos na parede do balão. Após o término da filtração, o papel de filtro foi levado à estufa a 80°C para secar por 40 minutos, objetivando eliminar todo o solvente remanescente.

III.4 METODOLOGIA DE EXTRAÇÃO DAS MOLÉCULAS ALVO COM SOXHLET

A metodologia utilizada para extração das substâncias alvo a partir dos asfaltenos foi a extração com Soxhlet. Os solventes foram selecionados conforme metodologia baseada na teoria de solubilidade de Hansen e serão apresentados no capítulo IV.

III.4.1 Materiais e Equipamentos

- Amostra de Asfaltenos obtida via técnica EQ/NP₂
- Balança Analítico-digital
- Balão de fundo redondo 250 mL

- Condensador de refluxo
- Manta de aquecimento
- Papel de filtro
- Rota-evaporador
- Tubo extrator Soxhlet

III.4.2. Procedimento Experimental

Primeiramente, pesou-se 1 g da amostra de asfaltenos em papel de filtro, dispondo-o em forma de envelope para compor o cartucho de extração, que foi então, colocado dentro do tubo extrator. 210 mL do solvente foram adicionados ao balão, que foi conectado ao tubo extrator. Em seguida, o condensador aparelhado com um fluxo de água de refrigeração foi conectado ao tubo extrator. Após isso, a manta de aquecimento foi adicionada abaixo do balão para promover o aquecimento do solvente. A extração foi realizada durante sete dias e, após esse período, o solvente foi eliminado por rota-evaporação, obtendo-se o extrato seco, que foi pesado em seguida. A Figura 7 ilustra o sistema de extração.

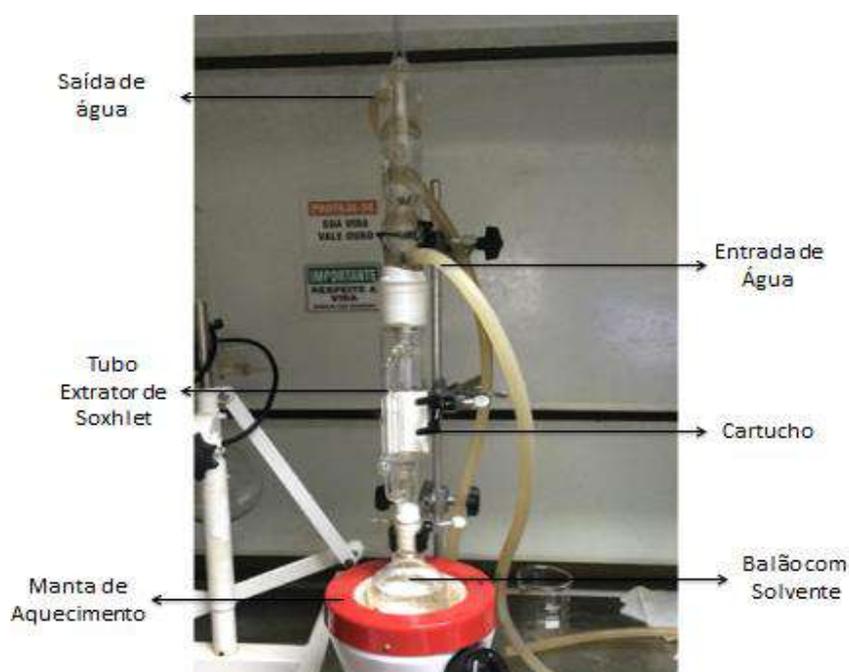


Figura 7-Aparato experimental do extrator de Soxhlet.

O processo consiste no aquecimento do solvente à temperatura suficiente para sua evaporação. O vapor do solvente sobe pelo braço de destilação do tubo até atingir o condensador, onde é resfriado, retorna ao estado líquido e desce para a câmara central do tubo extrator. O solvente enche o tubo até atingir o sifão, quando retorna ao balão, completando um ciclo de extração. Ao longo do tempo, o solvente dissolve os compostos solúveis presentes na amostra levando-os para o balão e após vários ciclos obtém-se o extrato final. A Figura 8 ilustra uma representação esquemática do extrator de Soxhlet.

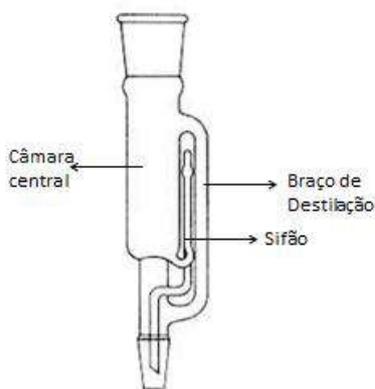


Figura 8-Tubo extrator de Soxhlet.

III.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

III.5.1 Condições para Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foram obtidos em espectrômetro Bruker DPX-200 operando em 200 MHz para RMN de ^1H e 50 MHz para RMN de ^{13}C (amostra de extrato de acetonitrila), ou em um espectrômetro Bruker DRX-300 operando em 300 MHz para RMN de ^1H e 75 MHz para RMN de ^{13}C (amostra de extrato etanol e de extrato de etanol:xileno) ou em espectrômetro Bruker 500 operando em 500 MHz para RMN de ^1H e 125 MHz para RMN de ^{13}C (amostra de asfaltenos). Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em partes por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS) utilizado como referência interna. Todas as amostras foram preparadas em uma solução em clorofórmio deuterado (CDCl_3) para a obtenção dos espectros. As análises de RMN foram realizadas no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Instituto de Química da UFRJ.

III.5.2 Condições para Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de infravermelho (IV) foram obtidos em um espectrômetro FTIR-Nicolet 6700 utilizando pastilhas de brometo de potássio (KBr). As análises de IV foram realizadas no Laboratório de Análises de Infravermelho do Instituto de Química da UFRJ.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 SELEÇÃO DE SOLVENTES PARA EXTRAÇÃO

Os parâmetros de solubilidade de Hansen das substâncias alvo, calculados utilizando o *software* HSPiP®, encontram-se na Tabela 3. As substâncias foram numeradas conforme a figura 3 (página 8) para facilitar a discussão.

Tabela 3- Parâmetros de solubilidade de Hansen das substâncias alvo.³

	Substância	δ_D	δ_P	δ_H	δ_T
1	Fluoreno	20,3	2,9	2,9	20,7
2	Fluorenol	21,3	5,7	9,2	23,9
3	Fluorenona	20,9	8,2	3,5	22,7
4	Ácido fluoreno carboxílico	20,9	3,3	6,7	22,2
5	Ácido fluoreno hidroxí-carboxílico	20,6	4,9	14,8	25,8
6	Ácido fluoreno formil-carboxílico	20,1	8,0	8,7	23,3
7	Ácido fluoreno acetaldeído- carboxílico	19,8	7,5	8,3	22,7
8	Ácido fluoreno acetil-carboxílico	20,1	6,1	14,3	25,4
9	Ácido fluoreno hidroxí-carboxílico metil éter	19,9	4,6	7,9	21,9
10	Sulfóxido bicíclico-terpenóide	17,2	5,1	4,5	18,5
11	Sulfóxido tricíclico-terpenóide	17,3	5,4	4,0	18,6
12	Sulfóxido tetracíclico-terpenóide	17,4	4,1	3,8	18,3
13	Sulfóxido pentacíclico-terpenóide	18,7	5,2	3,4	19,7
14	Sulfóxido hexacíclico-terpenóide	19,7	4,7	3,1	20,5
15	Ácido carboxílico tricíclico-terpenóide	17,7	2,8	4,5	18,5
16	Ácido carboxílico pentacíclico-terpenóide	19,9	2,5	4,0	20,5
17	Ácido dibenzotiofeno- carboxílico	22,2	7,8	7,3	24,6
18	Ácido antraceno carboxílico	19,8	2,8	8,2	21,6
19	Ácido n-alcanóico carboxílico	15,8	5,1	9,2	19,0
20	Carbazol	20,7	6,5	5,9	22,5

³ δ_D : Parâmetro de solubilidade de dispersão; δ_P : Parâmetro de solubilidade polar; δ_H : Parâmetro de solubilidade de ligação de hidrogênio; δ_T : Parâmetro de solubilidade total

Os parâmetros de solubilidade de Hansen dos solventes escolhidos para calcular o $(\Delta\delta_T)^2$ em relação às substâncias alvo foram encontrados na literatura e estão na tabela abaixo Tabela 4 (HANSEN,2007).

Tabela 4- Lista de solventes e seus parâmetros de solubilidade.

Solvente	δ_D	δ_P	δ_H	δ_T
Tolueno	18,0	1,4	2,0	18,2
Heptano	15,3	0,0	0,0	15,3
Pentano	14,5	0,0	0,0	14,5
Metanol	14,7	12,3	22,3	29,4
Etanol	15,8	8,8	19,4	26,5
Propanol	6,8	17,4	16,0	24,6
Acetona	15,5	10,4	7,0	19,9
Butanol	16,0	5,7	15,8	23,2
Acetonitrila	14,8	19,1	6,6	25,1
Tetrahidrofurano	16,8	5,7	8,0	19,5
Cicloexano	16,8	0,0	0,2	16,8
Ácido Acético	14,5	8	13,5	16,8
Acetato de Etila	15,8	5,3	7,2	18,2
Xileno	1,0	3,1	17,6	17,9
Água	16,0	42,3	15,5	47,8

A partir destes dados, foram calculados o $(\Delta\delta_T)^2$ das 20 substâncias alvo e dos asfaltenos em relação aos 15 solventes. A partir dos resultados apresentados na Tabela 6 (página 30), observamos que heptano, pentano, metanol, etanol, acetonitrila e água apresentaram valores de $(\Delta\delta_T)^2$ maiores que 20 em relação aos asfaltenos, o que sugere que não dissolvem estas substância. Dentre esses solventes, apenas etanol e acetonitrila apresentaram valores de $(\Delta\delta_T)^2$ menores que cinco para algumas substâncias alvo, o que sugere que dissolvem estas substâncias. Portanto, etanol e acetonitrila foram selecionados como solventes para extração das substâncias de interesse.

A melhor mistura de solventes com potencial extrator foi aquela que, obedecendo à restrição $(\Delta\delta_T)^2 > 20$ em relação aos asfaltenos, obteve $(\Delta\delta_T)^2 < 5$ em relação ao maior número de substâncias alvo (6 substâncias). Foi obtida uma mistura de etanol e xileno de fração volumétrica 0,9 e 0,1, respectivamente (Tabela 5).

Tabela 5- Parâmetros de solubilidade de solventes e Mistura obtida no Solver⁴.

Solventes	δ_D	δ_P	δ_H	δ_T
Etanol	15,8	8,8	19,4	26,5
Xileno	1,0	3,1	17,6	17,9
Mistura (90% etanol + 10 % xileno)	14,3	8,2	19,4	25,5

A Tabela 6 apresenta os valores de $(\Delta\delta_T)^2$ obtidos para os solventes e para a mistura.

⁴ Ferramenta do Excel que calcula os parâmetros da mistura pela expressão $\delta_{i,m} = x_{s1} \delta_{i,s1} + x_{s2} \delta_{i,s2}$ onde:

$\delta_{i,m}$ = parâmetro de solubilidade de Hansen da mistura, sendo i = D,P,H ou T

$\delta_{i,s1}$ ou $\delta_{i,s2}$ = parâmetros de solubilidade de Hansen dos solvente 1 ou 2

x_{s1} ou x_{s2} = fração volumétrica dos solvente 1 ou 2

Tabela 6-Cálculo de $(\Delta\delta T)^2$ dos asfaltenos e das substâncias alvo em relação a solventes e a mistura de solventes.

Solvente	Asf.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Tolueno	5,0	6,4	32,9	20,6	16,3	58,3	26,4	20,6	52,4	14,0	0,1	0,2	0,0	2,4	5,5	0,1	5,5	41,4	11,8	0,7	18,8
Heptano	26,0	29,2	74,0	54,8	47,6	110,3	64,0	54,8	102,0	43,6	10,2	10,9	9,0	19,4	27,0	10,2	27,0	86,5	39,7	13,7	51,8
Pentano	34,8	38,4	88,4	67,2	59,3	127,7	77,4	67,2	118,8	54,8	16,0	16,8	14,4	27,0	36,0	16,0	36,0	102,0	50,4	20,3	64,0
Metanol	81,1	75,8	30,3	45,0	51,9	13,0	37,3	45,0	16,0	56,3	118,9	116,8	123,3	94,2	79,3	118,9	79,3	23,1	60,9	108,3	47,7
Etanol	37,5	33,9	6,9	14,6	18,7	0,5	10,4	14,6	1,3	21,4	64,4	62,8	67,6	46,6	36,3	64,4	36,3	3,7	24,2	56,6	16,2
Propanol	17,6	15,2	0,5	3,6	5,8	1,4	1,7	3,6	0,6	7,3	37,2	36,0	39,7	24,0	16,8	37,2	16,8	0,0	9,0	31,4	4,4
Acetona	0,2	0,6	15,7	7,6	5,1	34,4	11,3	7,6	29,9	3,9	2,1	1,8	2,7	0,1	0,3	2,1	0,3	21,8	2,8	0,9	6,6
Butanol	7,8	6,2	0,5	0,3	1,0	6,8	0,0	0,3	4,9	1,7	22,1	21,1	24,0	12,2	7,3	22,1	7,3	2,0	2,6	17,6	0,5
Acetonitrila	22,1	19,4	1,4	5,8	8,4	0,5	3,2	5,8	0,1	10,2	43,6	42,3	46,2	29,2	21,2	43,6	21,2	0,3	12,3	37,2	6,8
THF	0,9	1,5	19,7	10,5	7,5	40,2	14,8	10,5	35,3	6,0	0,9	0,7	1,4	0,1	1,1	0,9	1,1	26,4	4,6	0,2	9,2
Cicloexano	13,0	15,2	50,4	34,8	29,2	81,0	42,3	34,8	74,0	26,0	2,9	3,2	2,3	8,4	13,7	2,9	13,7	60,8	23,0	4,8	32,5
Ác. Acético	13,0	15,2	50,4	34,8	29,2	81,0	42,3	34,8	74,0	26,0	2,9	3,2	2,3	8,4	13,7	2,9	13,7	60,8	23,0	4,8	32,5
Acetato de Etila	5,0	6,5	33,0	20,7	16,4	58,5	26,5	20,7	52,5	14,0	0,1	0,2	0,0	2,4	5,5	0,1	5,5	41,6	11,9	0,7	18,9
Xileno	6,3	7,8	36,0	23,0	18,5	62,4	29,2	23,0	56,3	16,0	0,4	0,5	0,2	3,2	6,8	0,4	6,8	44,9	13,7	1,2	21,2
Água	750,8	734,4	571,2	630,0	655,4	484,0	600,3	630,0	501,8	670,8	858,5	852,6	870,3	789,6	745,3	858,5	745,3	538,2	686,4	829,4	640,1
Mistura	25,8	16,6	2,5	7,7	10,7	0,1	4,8	7,7	0,0	12,8	48,7	48,7	51,5	33,4	24,8	48,7	24,8	0,8	15,0	42,0	3,9

Conforme os valores de $(\Delta\delta_T)^2$ da Tabela 6, as substâncias preferencialmente dissolvidas com acetonitrila são as substâncias **2, 5, 6, 8 e 17**. Para o etanol, seriam os compostos **5, 8 e 17** e para a mistura, os compostos, **2, 5, 6, 8, 17, 20** (ver Figura 3, página 8).

IV.2 QUANTIFICAÇÃO DOS EXTRATOS OBTIDOS

A Tabela 7 apresenta a quantidade de extrato obtida para cada solvente, a partir de 1 g de amostra de asfaltenos.

Tabela 7- Teor de extrato obtido para cada solvente.

Solvente	Massa de Extrato (g)	Teor de Extrato (%)
Acetonitrila	0,041	4,1
Etanol	0,117	11,7
Etanol:Xileno 9:1	0,107	10,7

Ao analisar os resultados apresentados na tabela, pode-se observar que a extração com etanol foi a que obteve maior teor de extrato.

IV.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ASFALTENOS E DOS EXTRATOS

IV.3.1 Caracterização dos asfaltenos e dos extratos por IV

A caracterização dos asfaltenos e dos extratos por Espectroscopia de Infravermelho (IV) teve o objetivo de identificar possíveis grupos funcionais presentes no analito, a partir da observação de bandas de absorção específicas. Além disso, os espectros de asfaltenos e dos resíduos da extração foram comparados entre si a fim de se verificar as diferenças presentes.

A Figura 9 apresenta o espectro de IV de amostra de asfaltenos que foi utilizado posteriormente nas extrações.

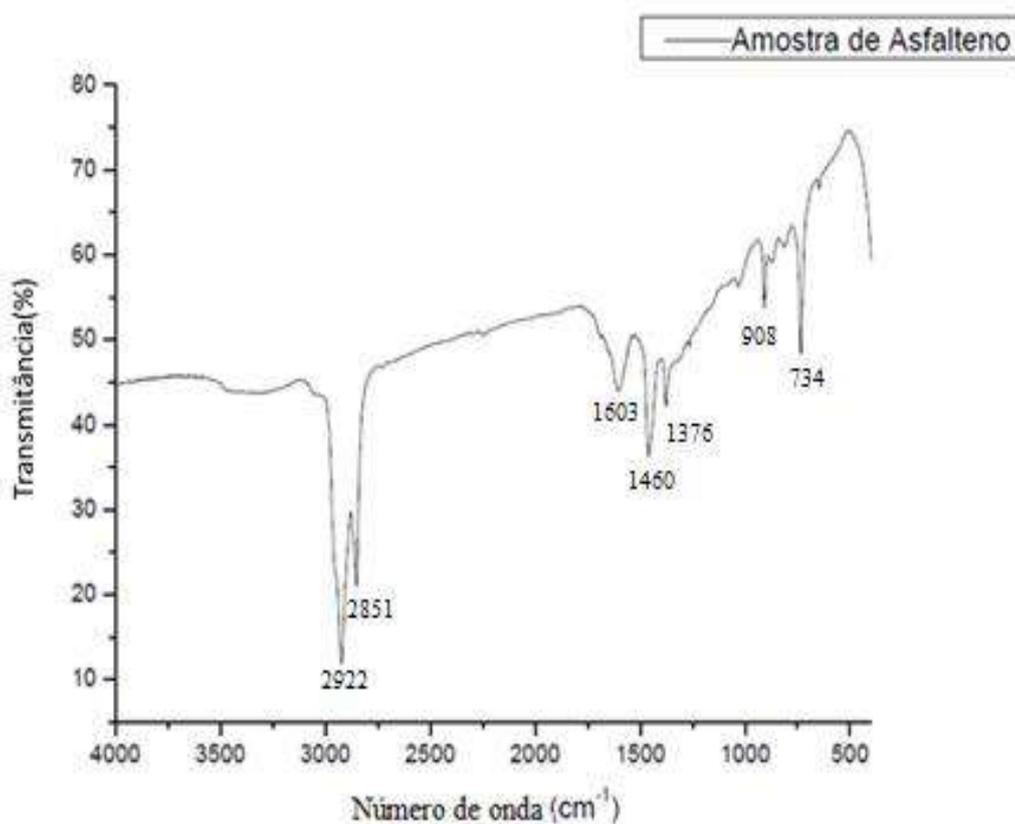


Figura 9-Espectro de IV de fração de asfaltenos.

A partir do espectro apresentado na Figura 9, observamos o aparecimento de duas bandas de absorção na região de 3000-2840 cm^{-1} é atribuído às deformações axiais das ligações C-H de hidrocarbonetos saturados. A absorção de radiação IV devido a deformações angulares de grupos CH_3 ocorre em torno de 1450 cm^{-1} e 1375 cm^{-1} . Já as deformações angulares no plano das ligações C-H de grupos CH_2 levam a bandas de absorção em torno de 1465 cm^{-1} . Desta forma, o aparecimento das bandas em 1460 cm^{-1} e 1376 cm^{-1} corroboram a presença dos grupos CH_2 e CH_3 de alcanos.

O estiramento de ligações duplas (C=C) em sistemas conjugados ocorre na região dos 1600 cm^{-1} (SILVERTEIN *et al*, 2000). A banda identificada em 1603 cm^{-1} indica a presença de anéis aromáticos. As bandas identificadas em 908 cm^{-1} e 734 cm^{-1} são referentes a vibrações C-H fora do plano em anéis aromáticos.

O espectro dos asfaltenos obtido é semelhante aos espectros encontrados na literatura. (SILVA, 2013; SOUZA JUNIOR, 2015). Além disso, a análise é condizente com a estrutura molecular proposta pelo modelo modificado de Yen, que descreve os asfaltenos como um sistema de anéis aromáticos com substituintes alquila (MULLINS, 2010).

A Figura 10 apresenta o espectro de IV do resíduo de extração com acetonitrila. Já a Figura 11 apresenta o espectro de IV do resíduo de extração com acetonitrila sobreposto ao espectro obtido para o asfalto.

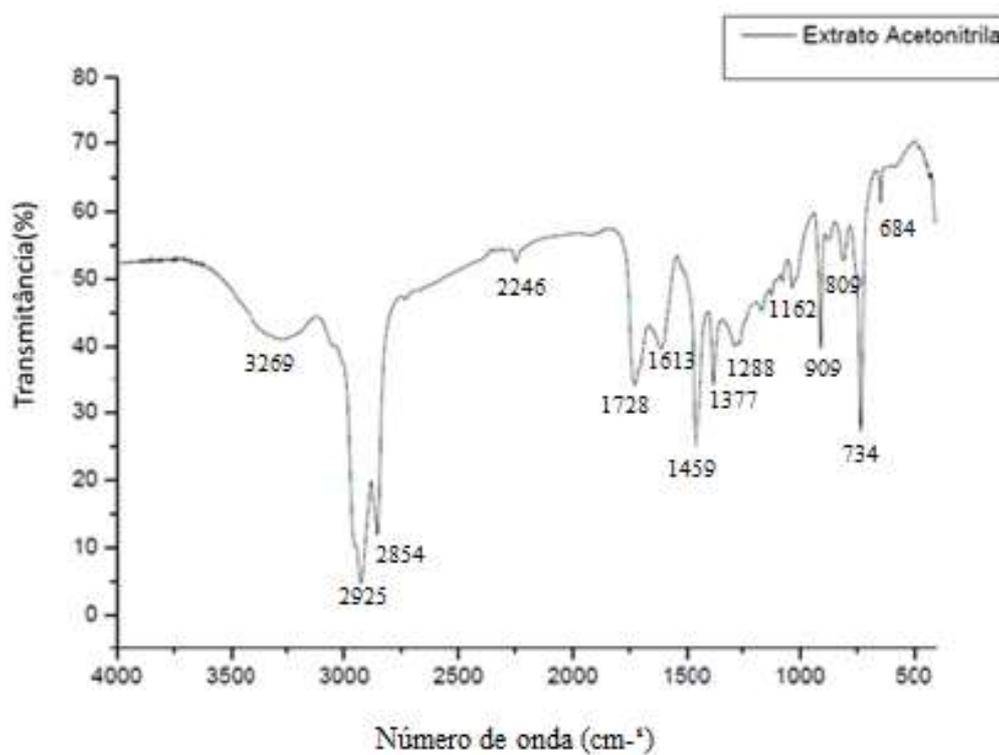


Figura 10-Espectro de IV do extrato de acetonitrila.

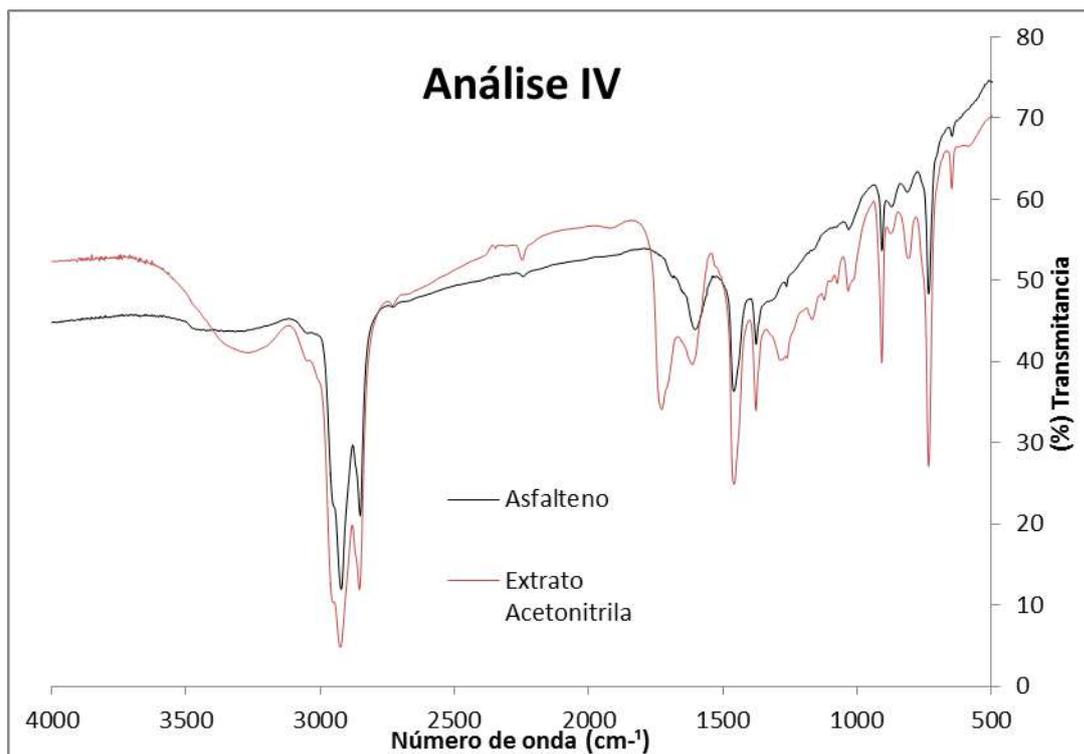


Figura 11-Espectros de IV dos asfaltenos e do extrato de acetonitrila sobrepostos

A partir dos espectros apresentados na Figura 11, nota-se o surgimento de uma banda em 1728 cm^{-1} no extrato de acetonitrila, inexistente do espectro dos asfaltenos. Esta banda de absorção é característica do grupo carbonila, que absorve na região $1870\text{--}1540\text{ cm}^{-1}$, devido ao estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$. O aparecimento da banda em 1288 cm^{-1} pode ser relativo ao estiramento da ligação $\text{C}-\text{O}$, que ocorre na região $1300\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$. O aparecimento da banda em 3260 cm^{-1} pode ser relativo ao estiramento de ligação $\text{N}-\text{H}$ ou $\text{O}-\text{H}$, que absorvem na região $3350\text{--}3180\text{ cm}^{-1}$. A banda em 648 cm^{-1} pode ser referente à deformação angular fora do plano de ligação $\text{N}-\text{H}$ ou $\text{O}-\text{H}$, que normalmente absorvem na região $600\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ (SILVERTEIN; WEBSTER, 2000). A presença das absorções de $\text{C}=\text{O}$ e de $\text{O}-\text{H}$ podem indicar a presença de ácidos carboxílicos.

É possível observar um aumento na intensidade das bandas referentes a grupos aromáticos (734 cm^{-1} e 909 cm^{-1}) mais relevante que o aumento na intensidade das bandas referentes a grupos CH_3 e CH_2 de hidrocarbonetos saturados (2925 cm^{-1} e 2854 cm^{-1}). Tal fato pode indicar um aumento na presença de aromáticos no extrato de acetonitrila em relação a amostra de asfaltenos. Além disso, a presença da banda em

1728 cm^{-1} indica a presença de compostos carbonilados no extrato, em maior concentração do que na amostra de asfaltenos.

A Figura 12 apresenta o espectro de IV do resíduo de extração com etanol. Já a Figura 13 apresenta o espectro de IV do resíduo de extração com etanol sobreposto ao espectro obtido para os asfaltenos.

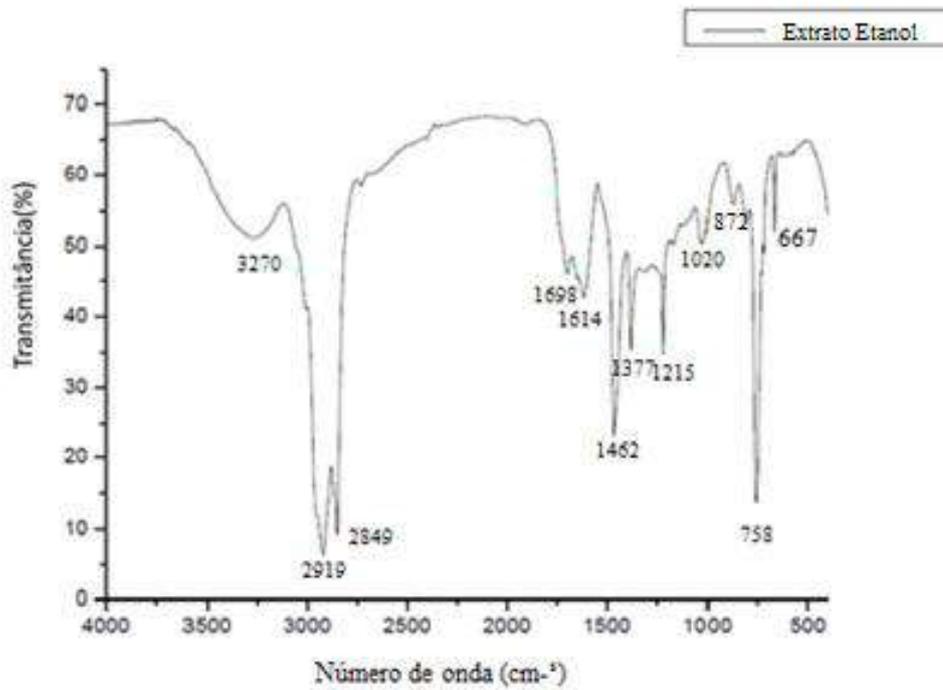


Figura 12- Espectro de IV do extrato de etanol.

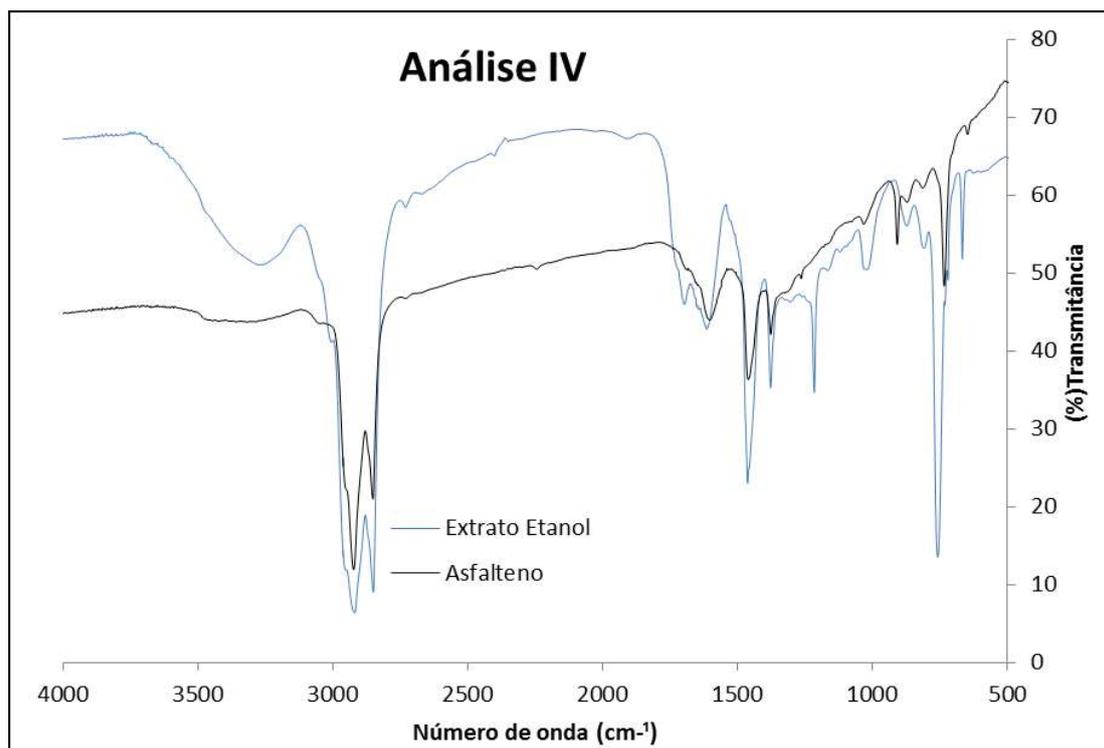


Figura 13- Espectros de IV da amostra de asfaltenos e do extrato de etanol sobrepostos.

A partir dos espectros apresentados na Figura 13, observou-se que o espectro do extrato de etanol, assim como o extrato de acetonitrila, apresentou a banda característica do grupamento carbonila em 1698 cm^{-1} . O aparecimento da banda em 1215 cm^{-1} pode ser relativo ao estiramento de ligação C-O, que ocorre na região $1300\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$. O aparecimento da banda em 3270 cm^{-1} pode ser relativo ao estiramento de ligação N-H ou O-H, que absorve na região $3350\text{-}3180\text{ cm}^{-1}$. A banda em 667 cm^{-1} pode ser relativa à deformação angular fora do plano da ligação N-H ou O-H, que normalmente aparecem na região $700\text{-}600\text{ cm}^{-1}$. A presença das absorções de C=O e de O-H podem indicar a presença de ácidos carboxílicos. É possível observar um aumento considerável na intensidade da banda referente a grupos aromáticos (758 cm^{-1}), mais relevante que o aumento na intensidade das bandas referentes a grupos CH_3 e CH_2 de hidrocarbonetos saturados (2919 cm^{-1} 2849 cm^{-1}). Tal fato pode indicar um aumento na presença de aromáticos no extrato de etanol em relação à amostra de asfaltenos.

A Figura 14 apresenta o espectro de IV do resíduo de extração com a blenda (etanol/xileno, 9:1). Já a Figura 15 apresenta o espectro de IV do resíduo de extração com a mistura sobreposto ao espectro obtido para os asfaltenos.

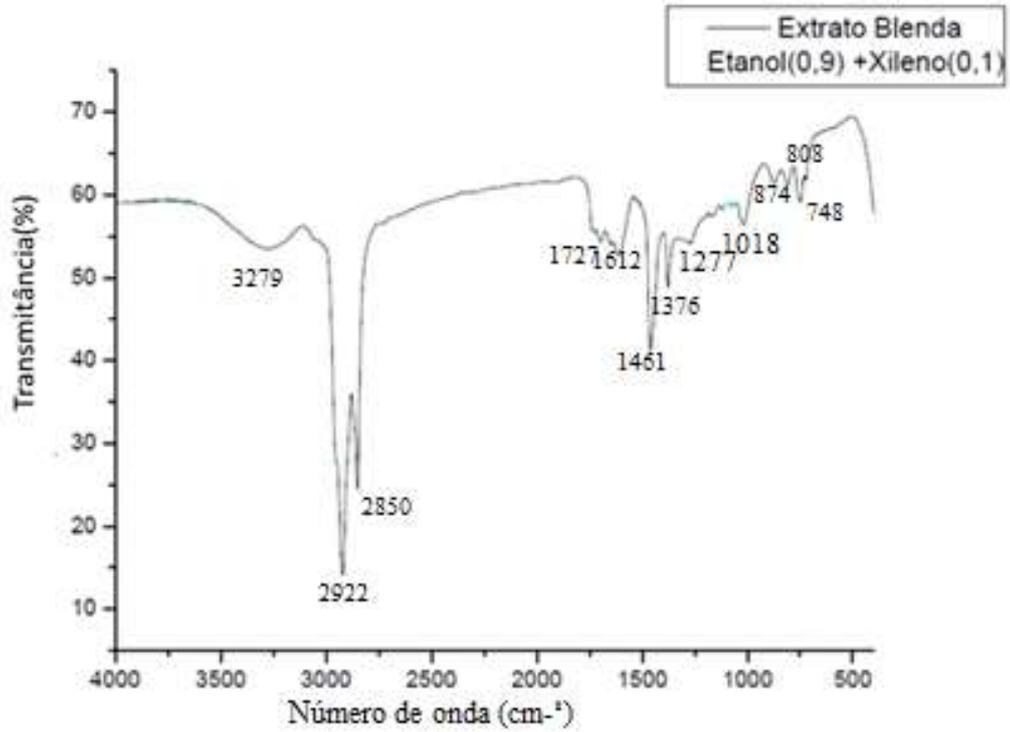


Figura 14-Espectro de IV do extrato da mistura etanol:xileno 9:1

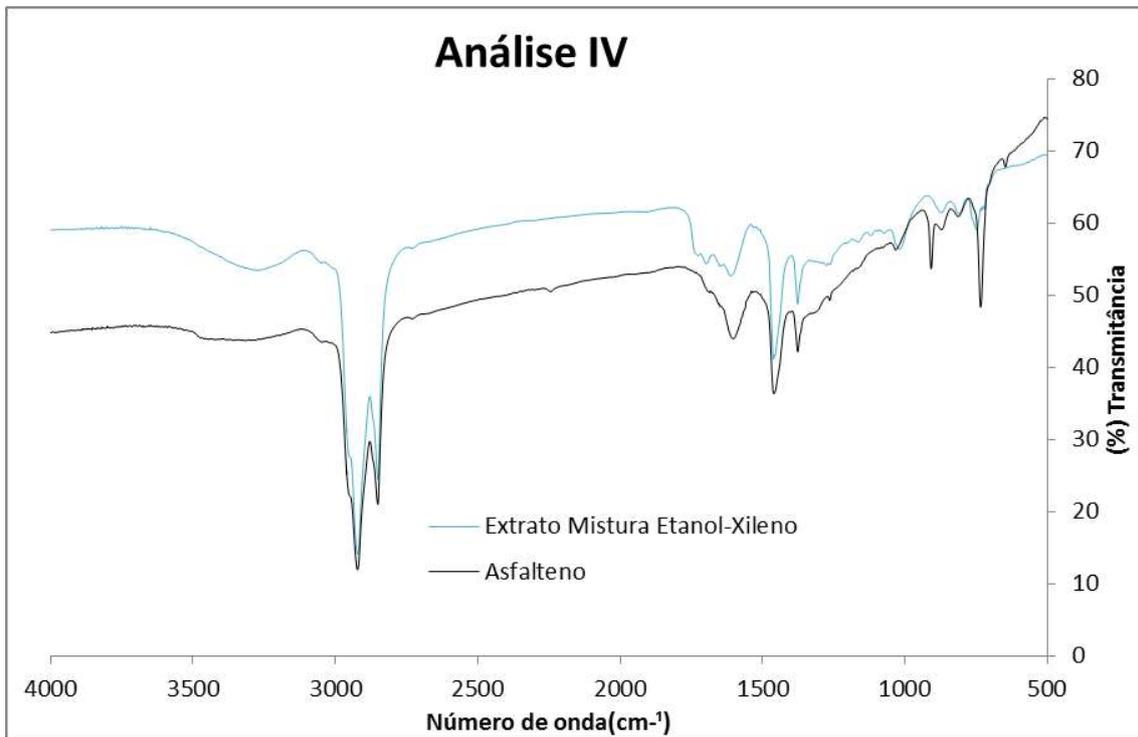


Figura 15- Espectros de IV da amostra de asfaltenos e do extrato da mistura etanol:xileno sobrepostos.

O espectro do extrato da mistura etanol-xileno também apresentou a banda característica do grupamento carbonila em 1727 cm^{-1} . Por outro lado, o espectro da mistura foi o que mais se assemelhou ao espectro dos asfaltenos. Não houve aumento na banda característica dos anéis aromáticos. Provavelmente a presença de um solvente aromático na mistura tenha facilitado a extração de asfaltenos e não das moléculas de interesse.

A Figura 16 apresenta os espectros de todos os extratos obtidos sobrepostos ao espectro dos asfaltenos.

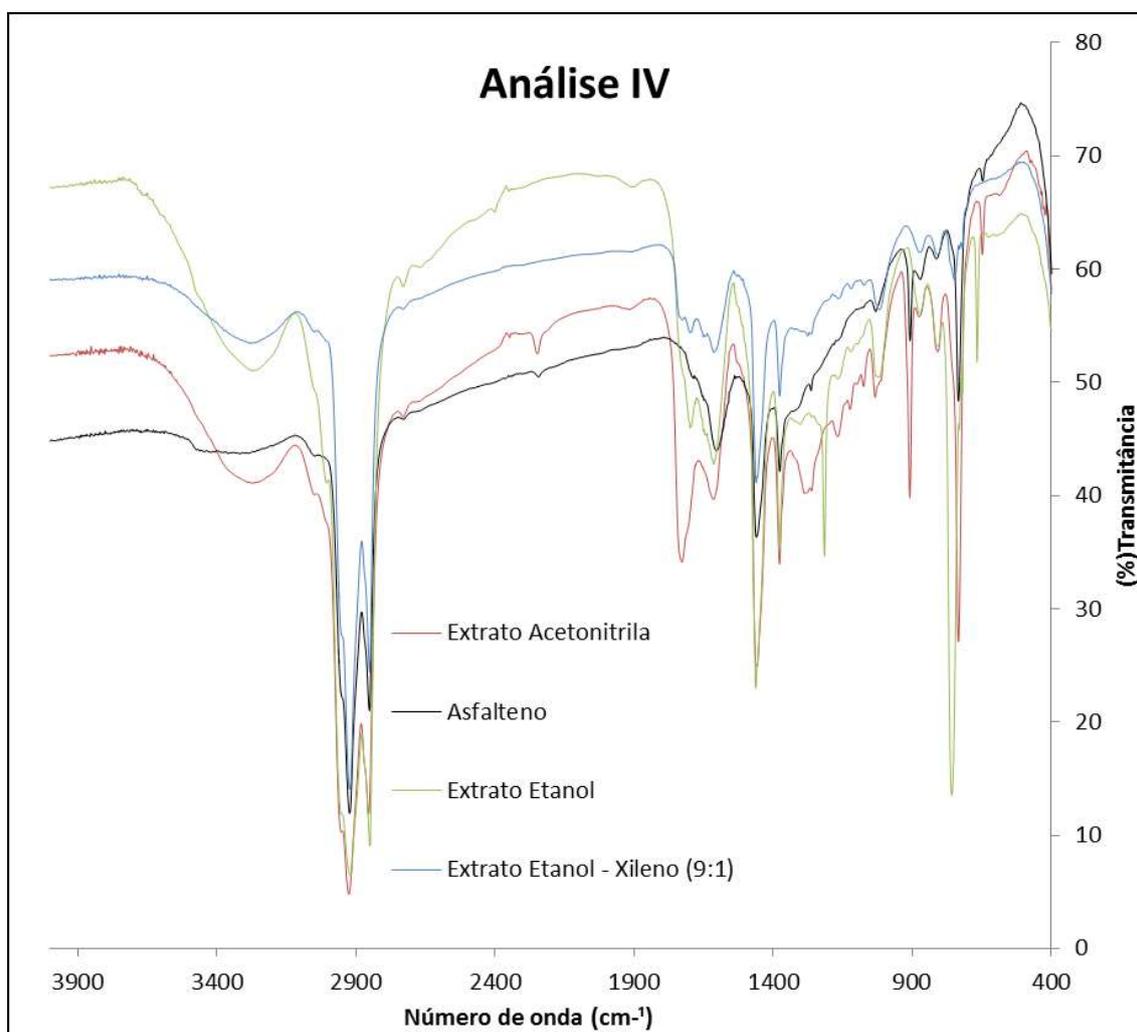
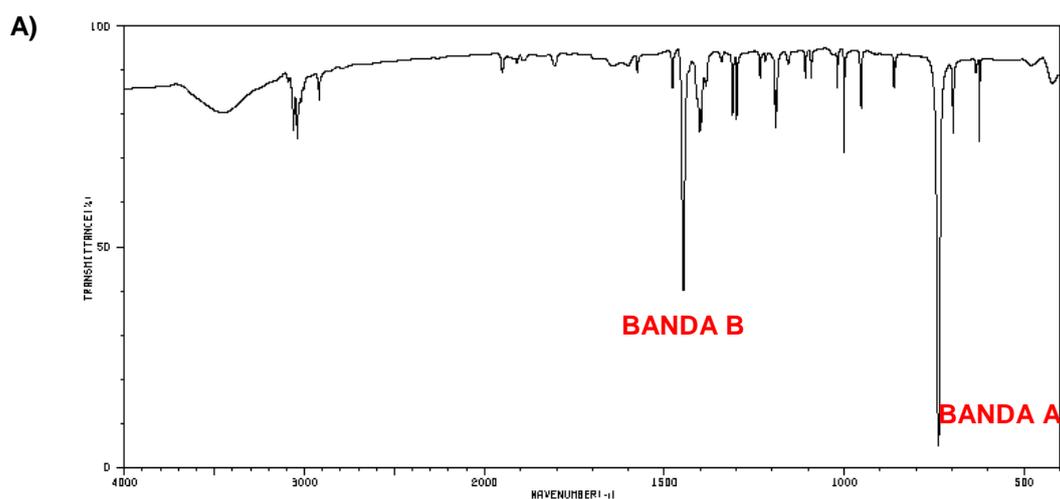


Figura 16-Espectros dos asfaltenos e de todos os extratos sobrepostos.

A partir dos espectros apresentados na Figura 16, observa-se o aparecimento da banda característica do grupamento carbonila em todos os espectros.

IV.3.1.1 Comparação entre os espectros de IV das amostras com o espectro do fluoreno

Tendo em vista que as substâncias alvo de extração são, em geral, estruturas derivadas da molécula de fluoreno, é válido comparar os espectros dos extratos com o espectro dessa molécula (Figura 17) para observar se há semelhanças. Pode-se notar que há uma banda intensa nos espectros dos extratos de etanol e acetonitrila na região em torno de 700 cm^{-1} semelhante a presente no espectro do fluoreno (Figura 17A, Banda A), que é característica de estruturas aromáticas. Assim como a presença da banda em torno de 1500 cm^{-1} (Figura 17A, Banda B) que aparece tanto nos espectros dos extratos como no espectro padrão do fluoreno. Estes dados podem apontar a presença de derivados de fluoreno nos extratos obtidos a partir do asfalto.



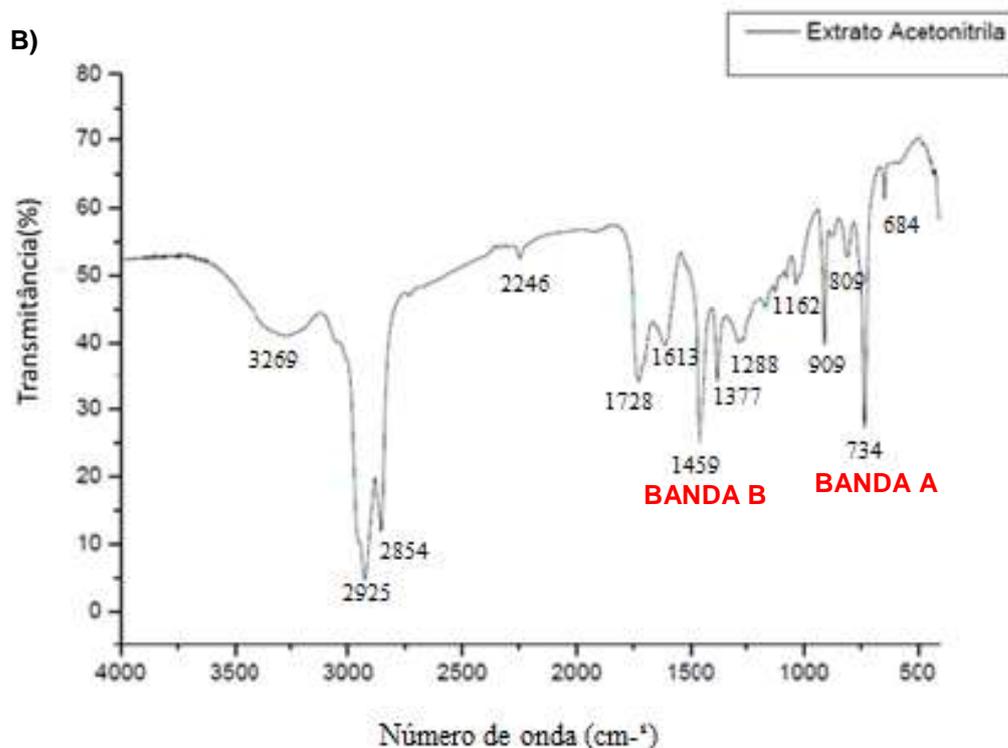


Figura 17-Espectro de IV do Fluoreno (A) (Fonte:SDBS) e do extrato de acetonitrila (B).

IV.3.2 Caracterização dos asfaltenos e dos extratos por RMN de ^1H e ^{13}C

As Figuras 18 a 25 apresentam os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C da amostra de asfaltenos e dos extratos. Este tipo de análise foi realizada com objetivo de identificar tipos de hidrogênio e de carbono presentes na amostra de acordo com o deslocamento químico dos picos no espectro. Além disso, foi feita a integração dos sinais dos espectros por região de deslocamento químico a fim de se comparar os teores de cada tipo de hidrogênio e carbono das amostras. O método de integração realizado é o mesmo descrito em trabalhos anteriores do grupo (SOUZA JUNIOR, 2015).

Visando caracterização, identificaram-se sinais específicos dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C obtidos para os asfaltenos (Figuras 18 e 19). No espectro de RMN de ^1H , os sinais presentes na região entre 0,5 e 2,0 ppm correspondem a hidrogênios presentes em alcanos. O sinal em 0,876 ppm é relativo a hidrogênios de grupos R-CH_3 , assinalados como H_γ , o sinal em 1,262 ppm a hidrogênios de grupos R-CH_2 e o sinal em 1,434 ppm a hidrogênios de grupos R-CH , ambos assinalados como H_β . Os sinais presentes em 2,309 ppm, 2,537 ppm e 3,673 são relativos a hidrogênios de grupos Ph-

CH, assinalados como H α . A região entre 6,0 e 9,0 ppm corresponde a hidrogênios ligados a anéis aromáticos, assinalados como H $_{ar}$. O sinal em 7,260 é relativo ao solvente utilizado na análise, o clorofórmio.

Já no espectro de RMN de ^{13}C , os sinais presentes na região entre 0 e 70 ppm correspondem a carbonos alifáticos, relativos a grupos CH₃, CH₂ e CH, assinalados como C $_{sat}$ (Figura 24). A região entre 110 e 160 ppm corresponde a carbonos aromáticos, relativos a grupos C=C.

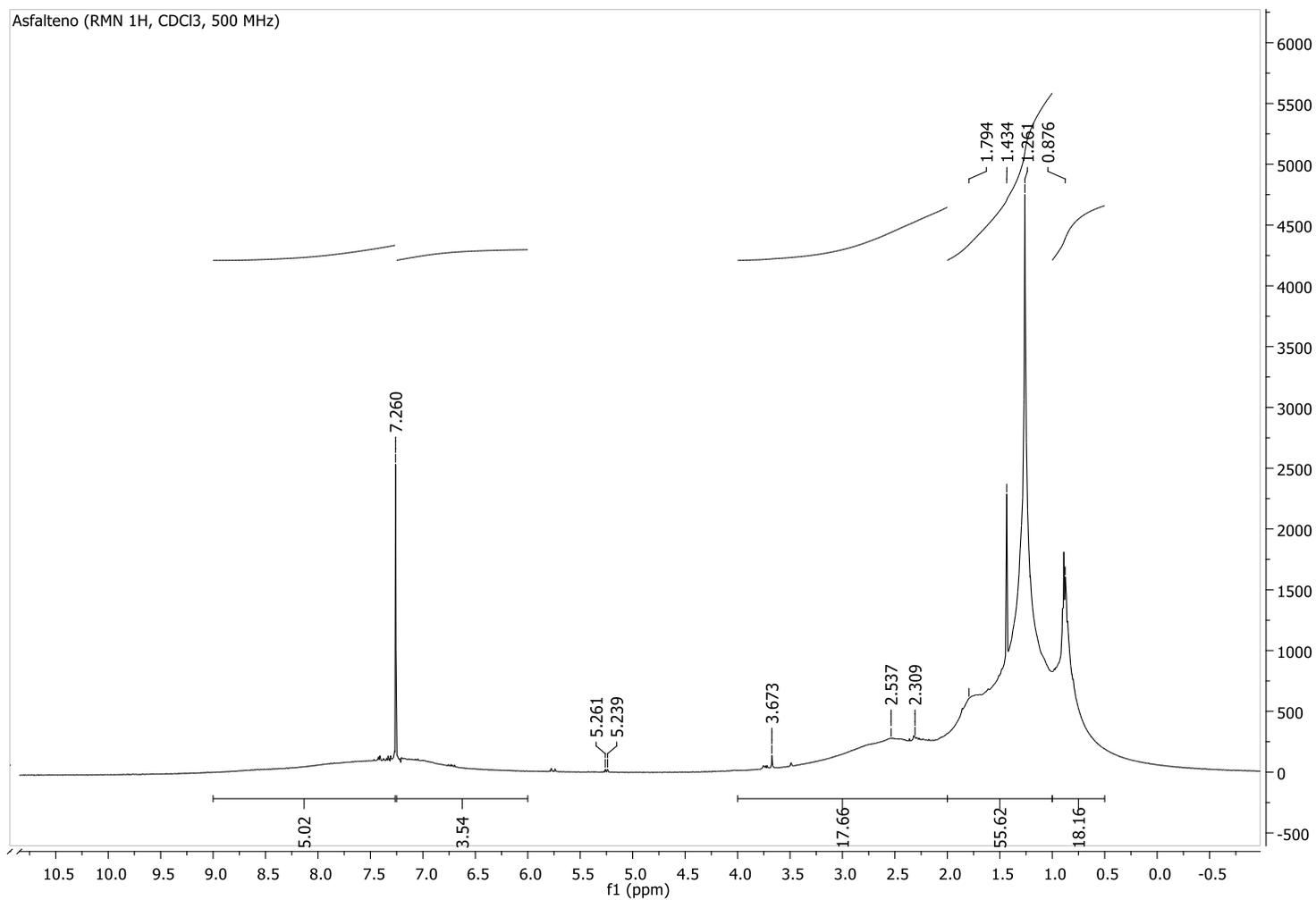


Figura 18-Espectro de RMN ¹H da amostra de asfaltenos.

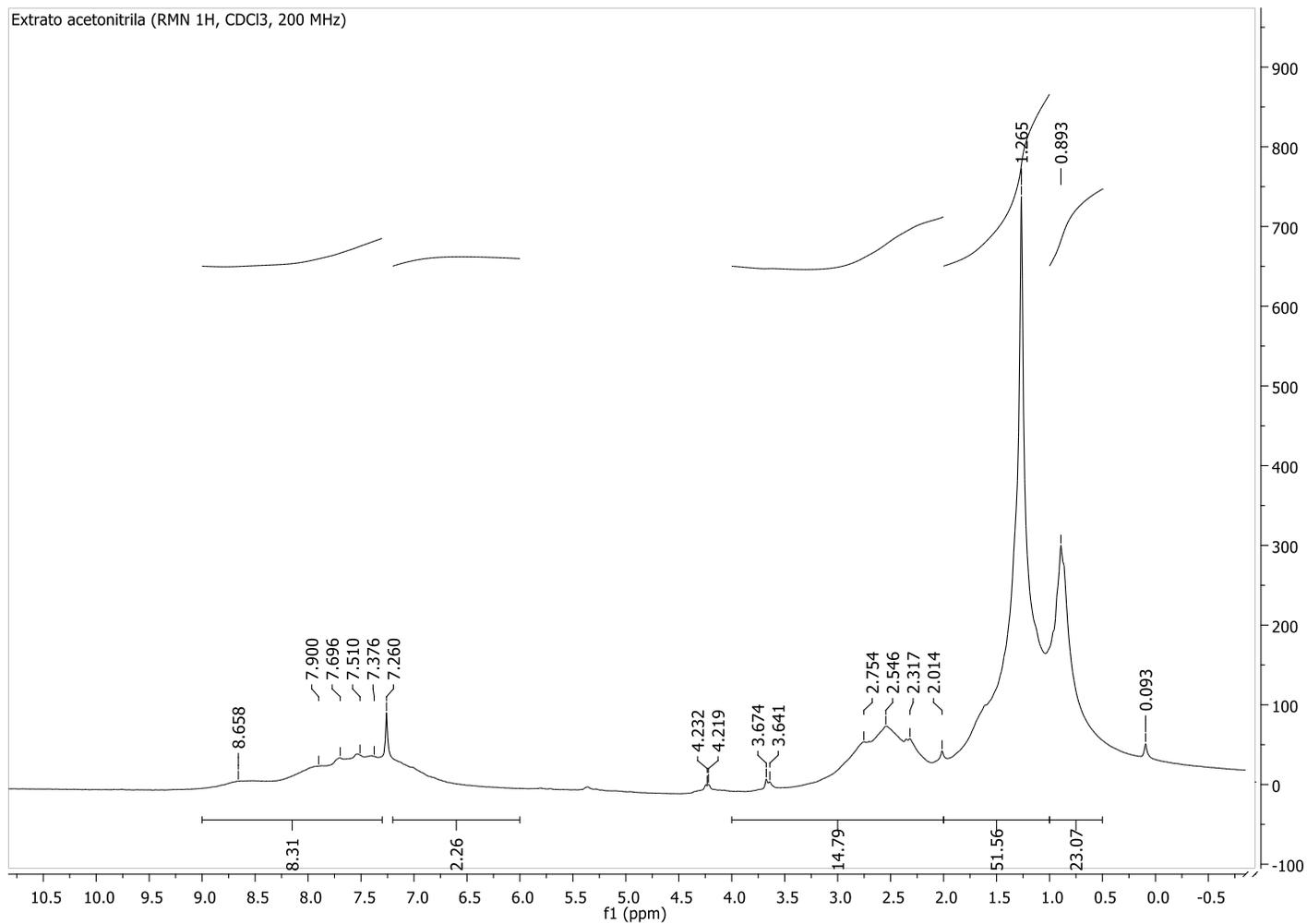


Figura 19-Espectro de RMN ^1H do extrato de acetonitrila.

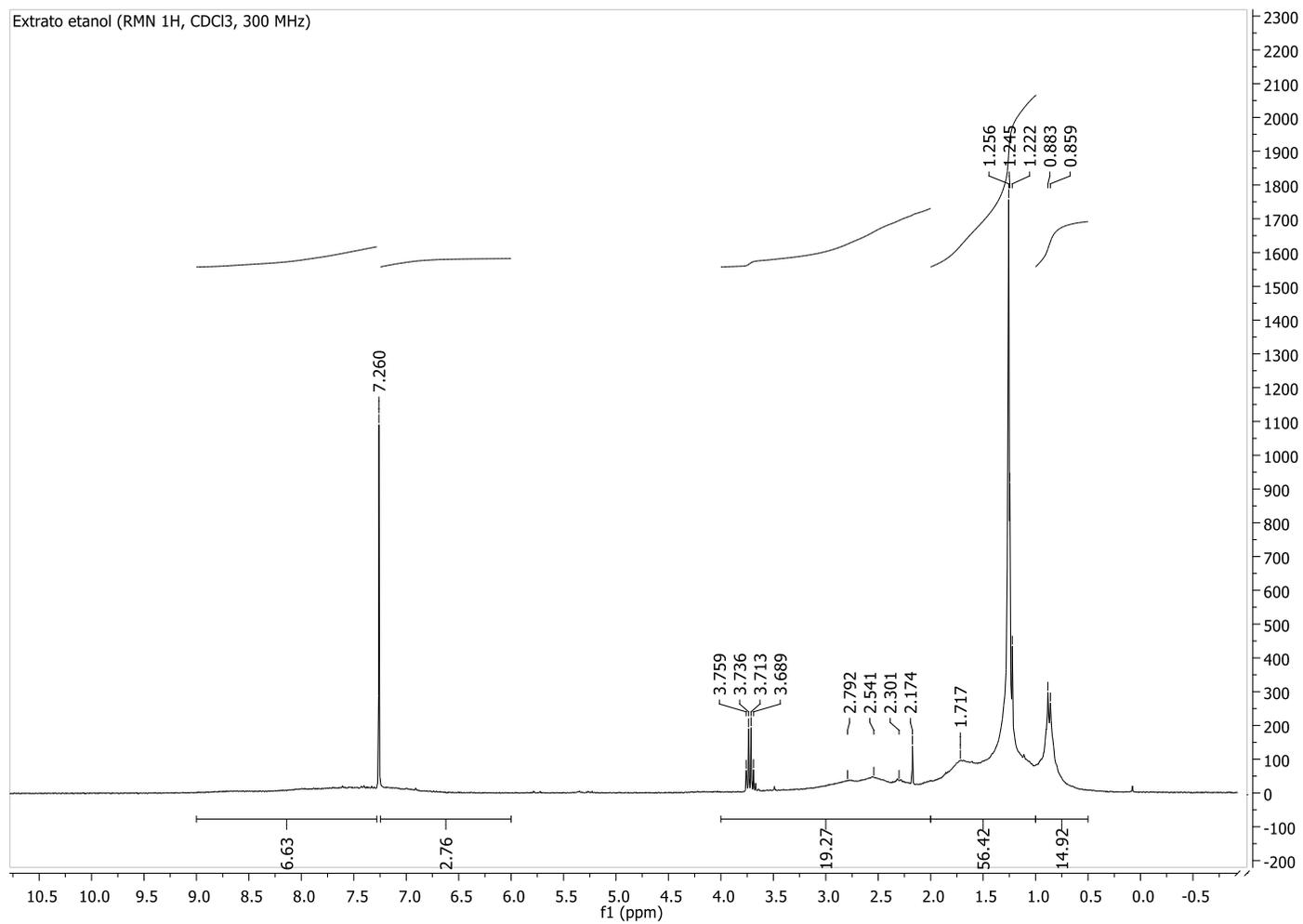


Figura 20-Espectro de RMN ^1H do extrato de etanol.

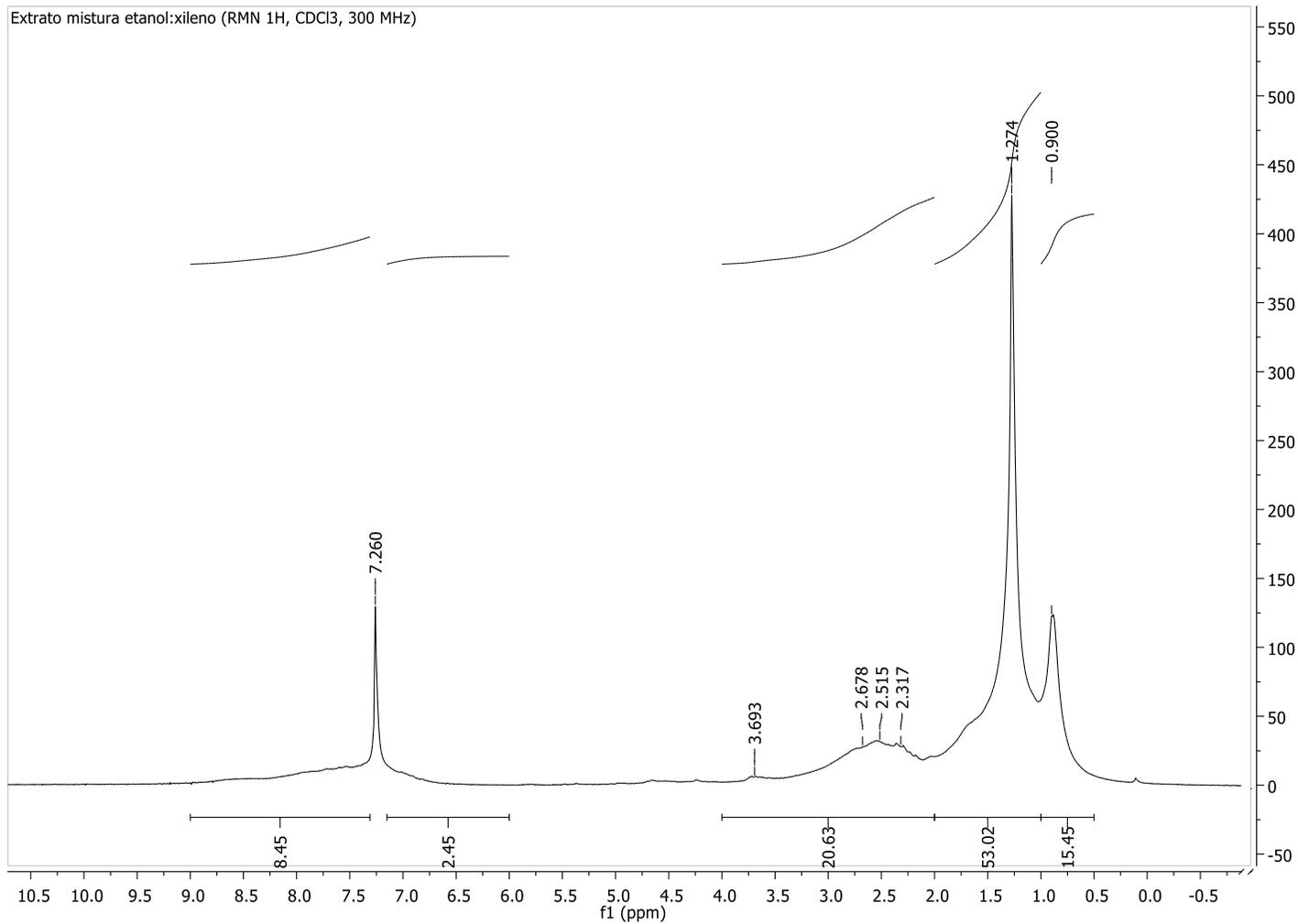


Figura 21-Espectro de RMN ^1H da mistura etanol:xileno.

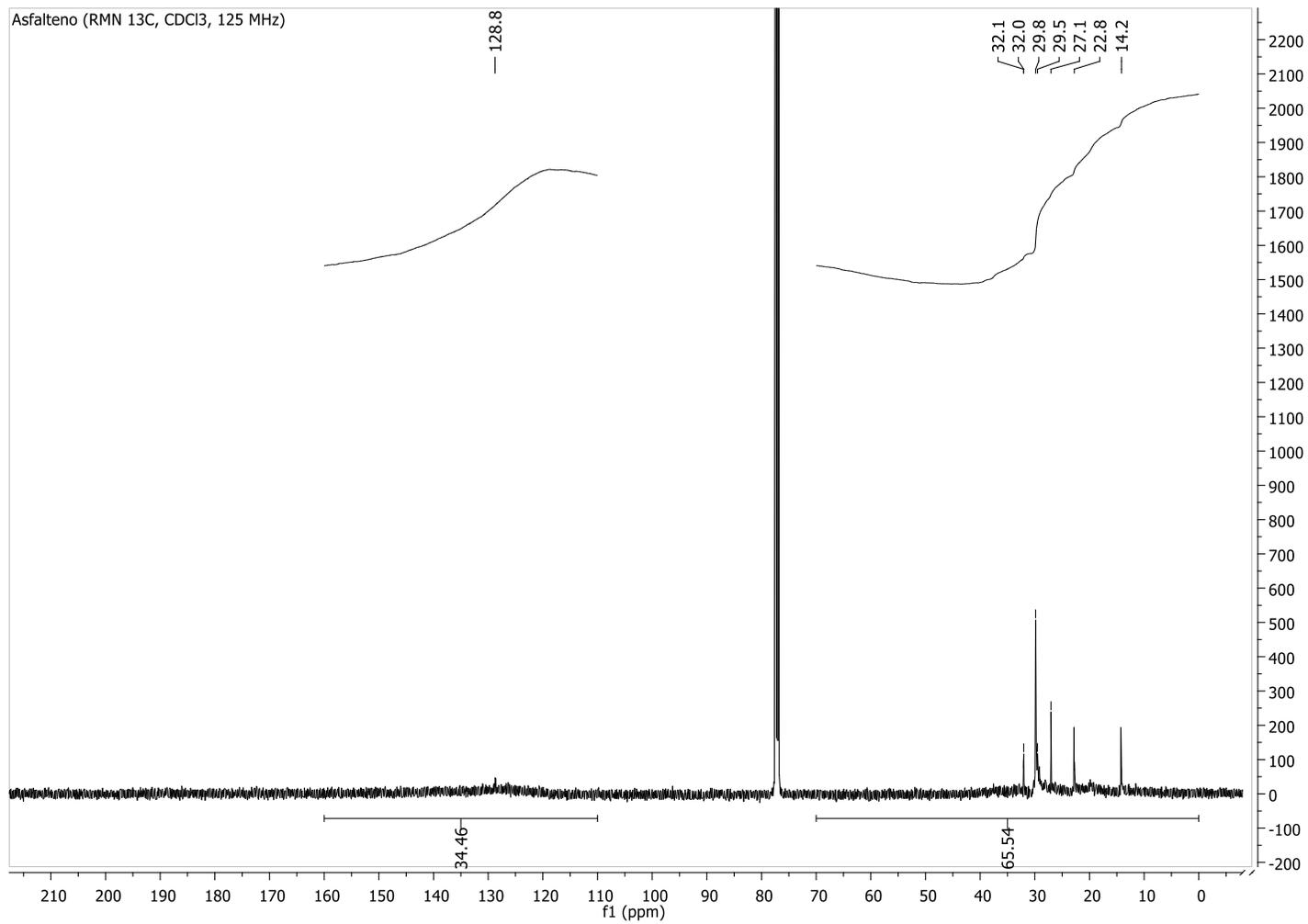


Figura 22-Espectro de RMN ^{13}C da amostra de asfaltenos.

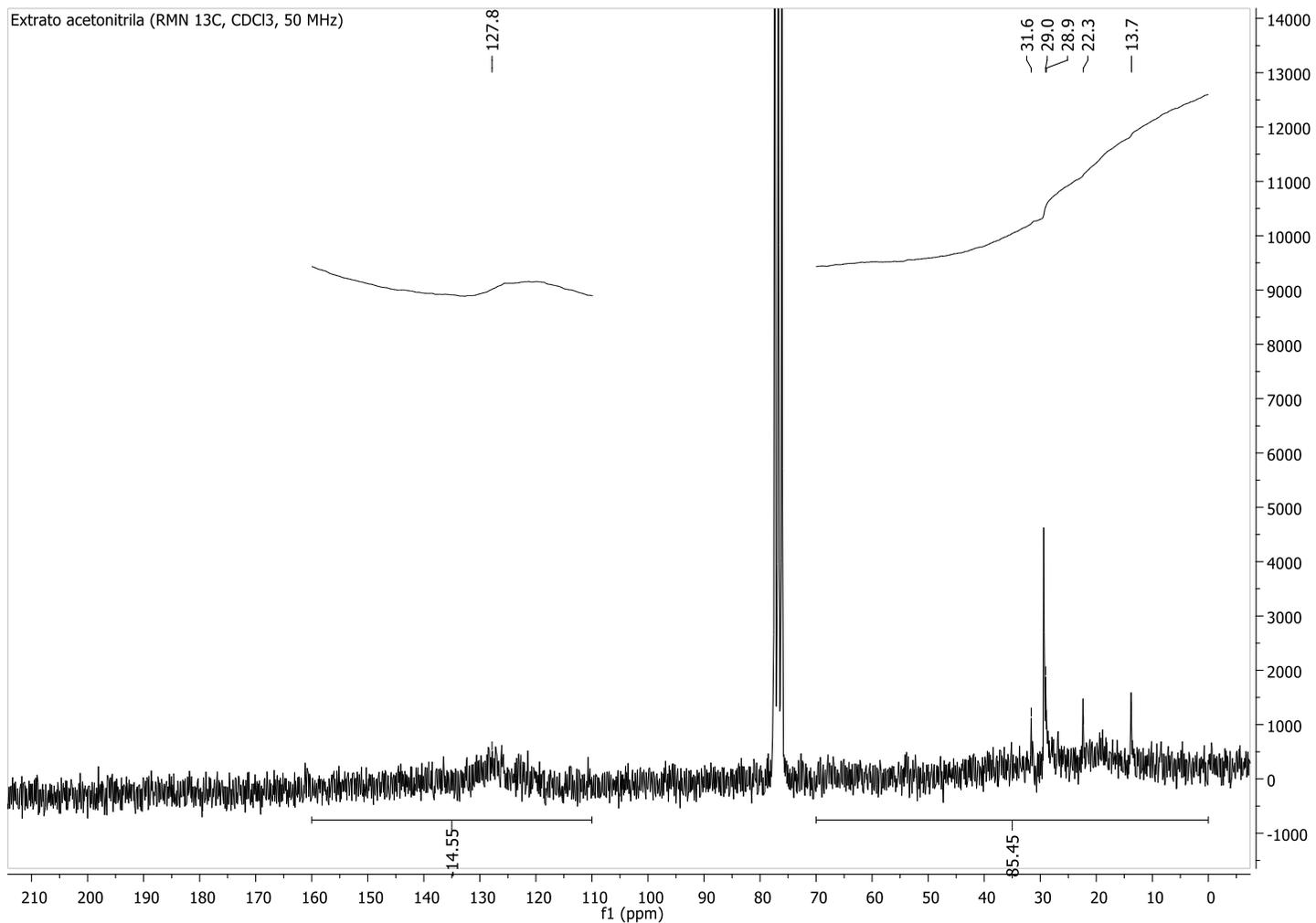


Figura 23-Espectro de RMN ^{13}C do extrato de acetoneitrila.

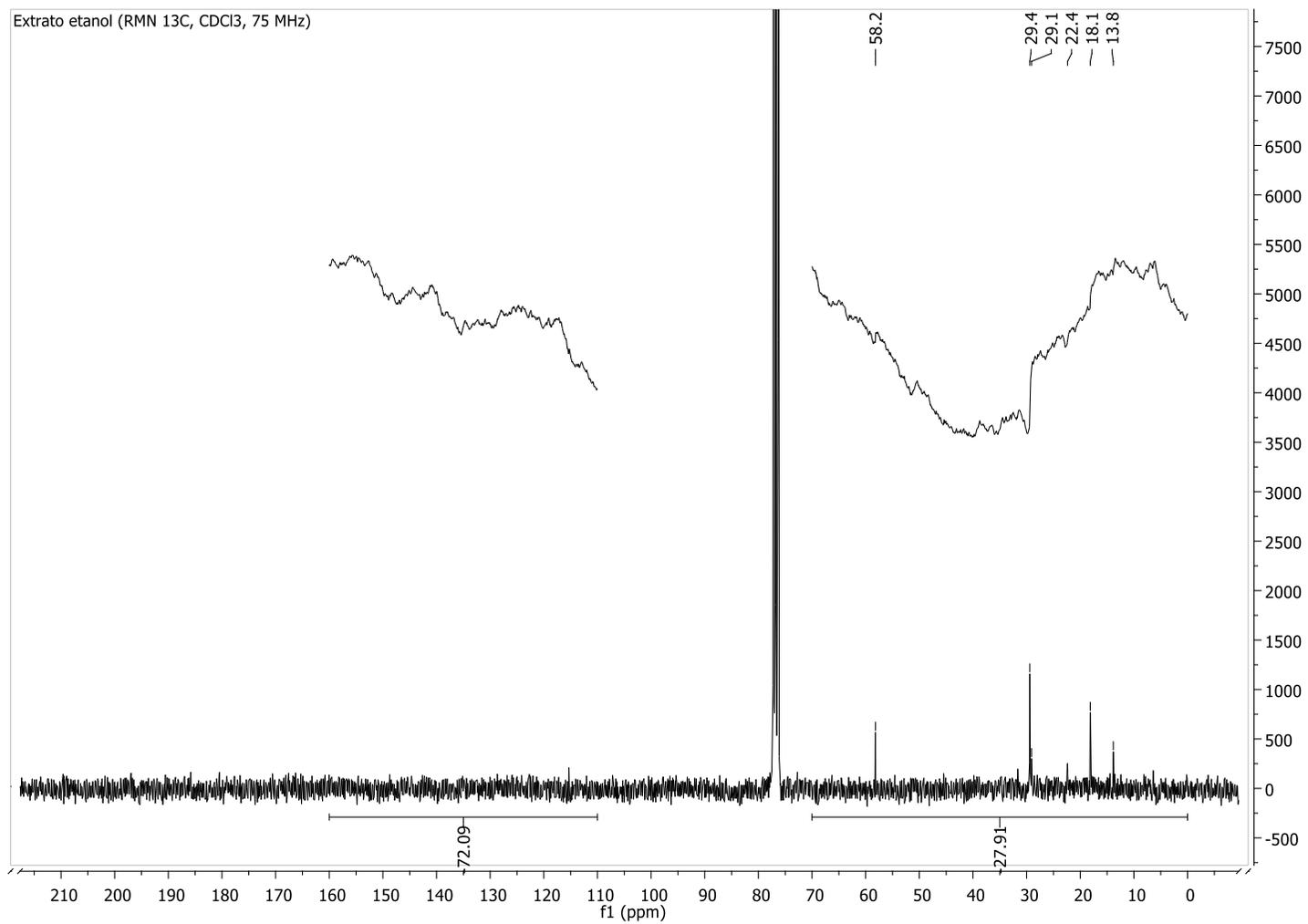


Figura 24-Espectro de RMN ^{13}C do extrato de etanol.

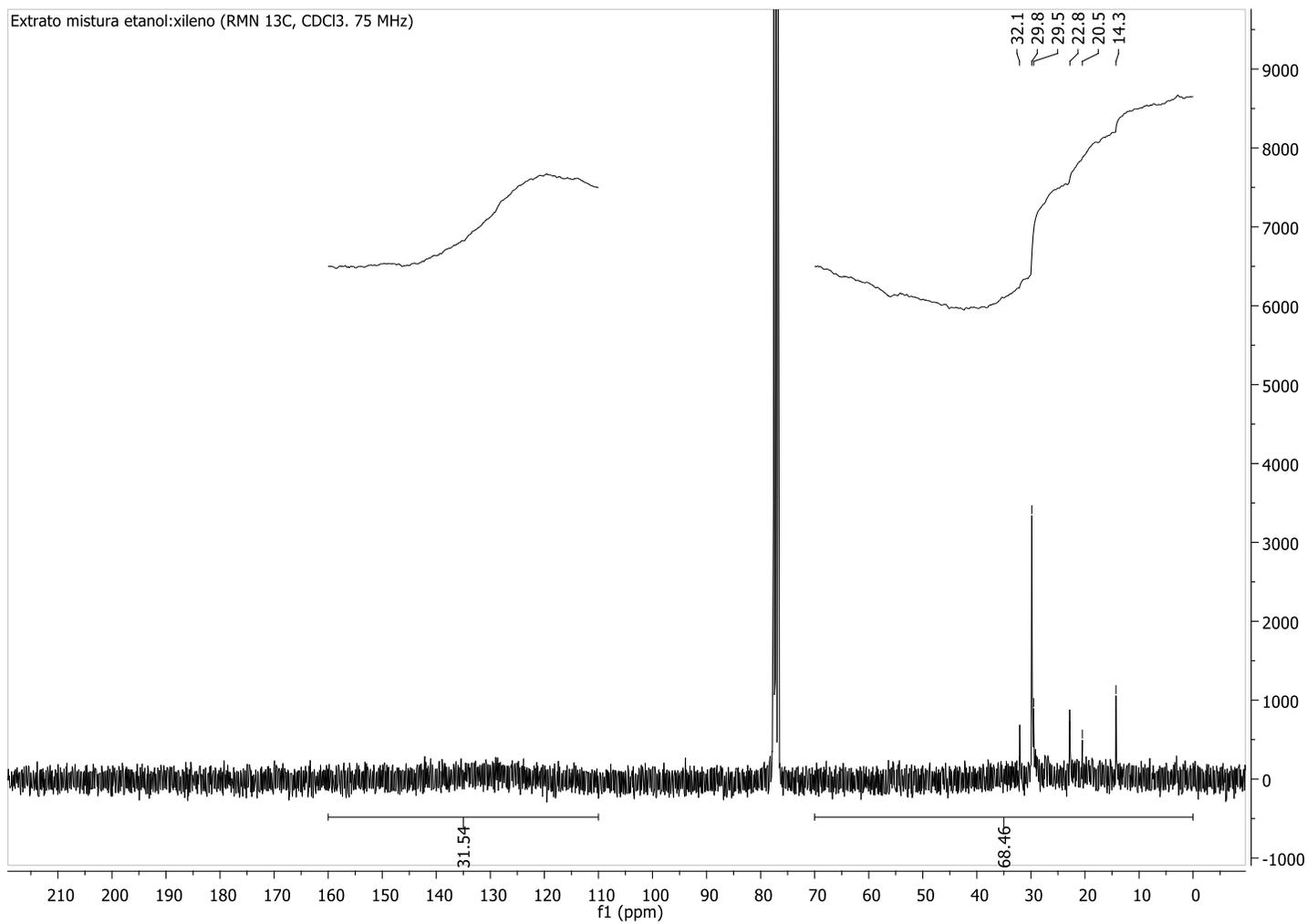


Figura 25- Espectro de RMN 13C do extrato da mistura etanol:xileno.

A Tabela 8 apresenta os teores de tipos de hidrogênio e de carbono nos espectros dos asfaltenos e dos resíduos de extrato.

Tabela 8– Comparação entre teores de hidrogênio e carbono.

Tipo de RMN	Núcleo da cadeia	δ (ppm)	Assinalamento	Asfaltenos (% sinal)	Extrato Etanol (% sinal)	Extrato Acetonitrila (% sinal)	Blenda (% sina)
^1H	Alifático	0,5-1,0	H_γ	18,16	14,92	23,07	15,45
		1,0-2,0	H_β	55,62	56,42	51,56	53,02
		2,0-4,0	H_α	17,66	19,27	14,79	20,63
	Aromático	6,0-9,0	H_{ar}	8,56	9,39	10,57	10,90
^{13}C	Alifático	0-70	C_{sat}	65,54	27,91	85,45	68,46
	Aromático	110-160	C_{ar}	34,46	72,09	14,55	31,54

Pode-se verificar que os teores dos diferentes tipos de hidrogênio e carbono obtidos para a amostra de asfaltenos são semelhantes aos encontrados na literatura (SILVA, 2013; SOUZA JUNIOR, 2015).

É possível notar um aumento sutil no número de hidrogênios aromáticos quando compara-se o espectro dos extratos em relação ao espectro dos asfaltenos (de 8,56% nos asfaltenos para 9,39-10,90% nos extratos).

As Figuras 26 e 27 apresentam os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C , respectivamente, dos extratos e dos asfaltenos sobrepostos. É possível verificar que os espectros dos asfaltenos e dos extratos são bastante semelhantes, de modo que não foram identificadas diferenças significativas nos sinais obtidos.

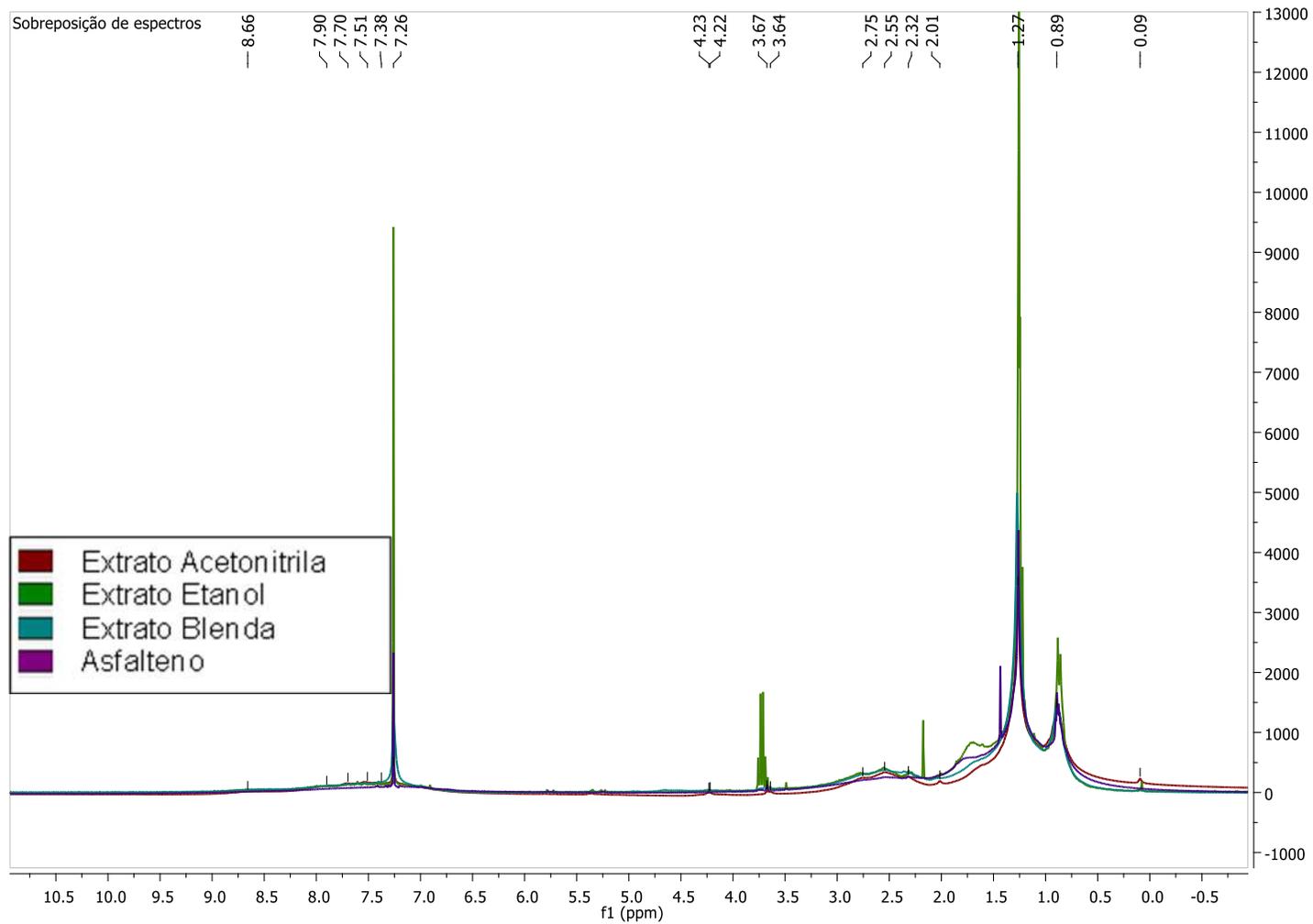


Figura 26-Sobreposição dos espectros de RMN ¹H dos extratos de acetonitrila, etanol e da mistura etanol:xileno dos asfaltenos.

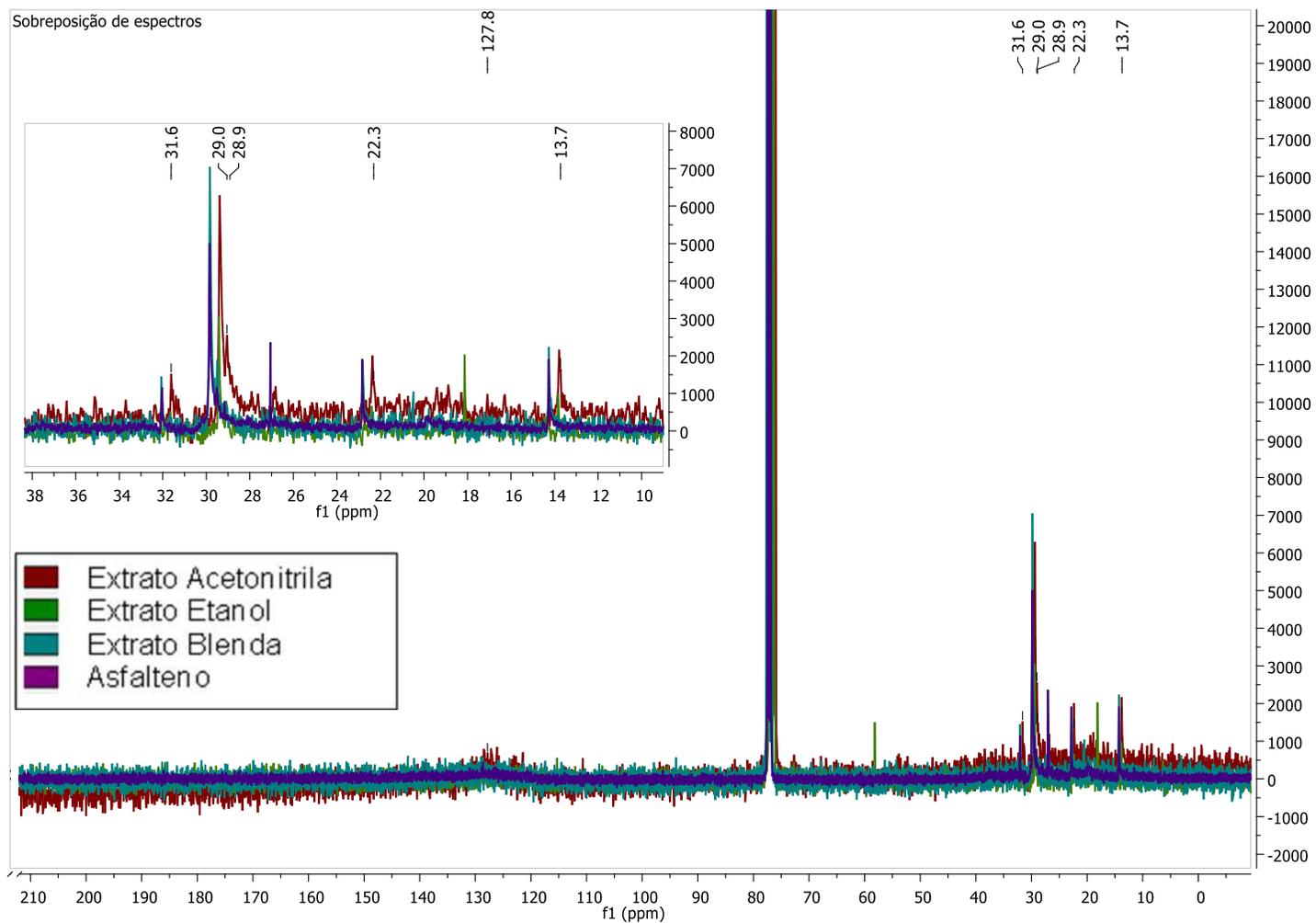


Figura 27-Sobreposição dos espectros de RMN ¹³C dos extratos de acetonitrila, etanol e da mistura etanol:xileno e dos asfaltenos.

IV.3.2.1 Comparação entre os espectros de RMN ^{13}C das amostras com espectro obtido na literatura (STRAUSZ *et al.*,2006)

A Figura 28 apresenta o espectro de RMN de ^{13}C da fração polar do malteno do Athabasca, presente no trabalho que identificou as substâncias de interesse (STRAUSZ *et al.*,2006). Essa fração foi obtida após extração com Soxhlet utilizando acetona e uma série de etapas cromatográficas e é a que mais se assemelha aos espectros dos extratos presentes neste trabalho. O sinal na região de campo mais alto, presente em ambos os espectros, é relativo a metilas terminais, enquanto o sinal de maior intensidade presente em cada espectro é relativo a carbonos de meio de cadeia, grupos CH e CH_2 .

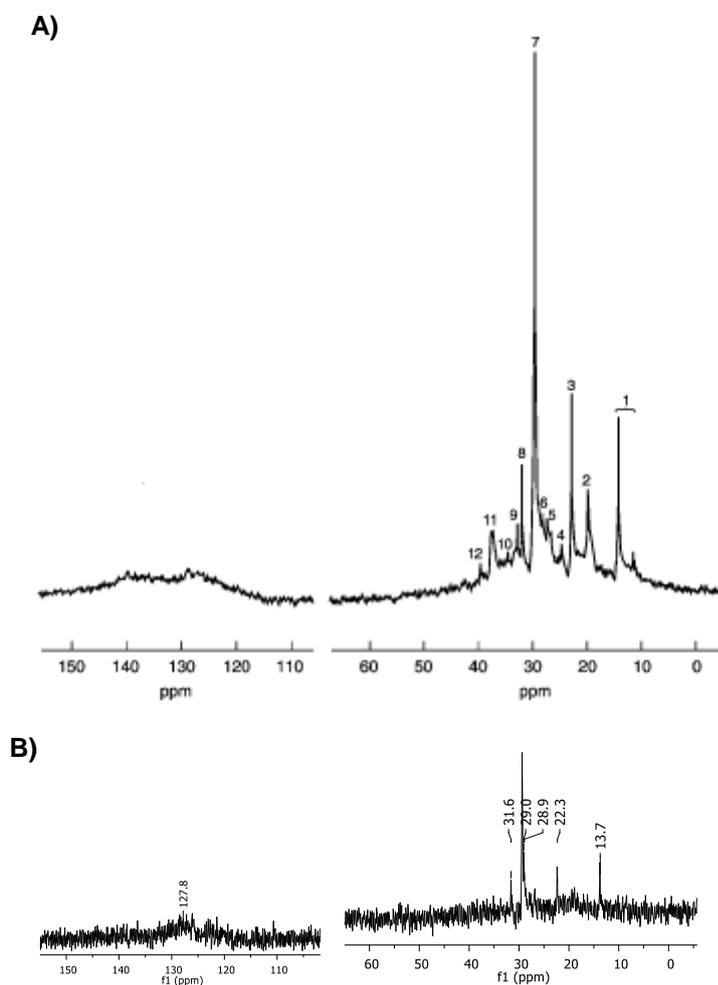


Figura 28- Espectro de RMN de ^{13}C da fração polar do malteno do Athabasca (A) (STRAUSZ *et al.*,2006) e do extrato de acetonitrila (B) obtido neste trabalho.

V. CONCLUSÃO

A pesquisa bibliográfica realizada neste trabalho mostrou que a aplicação da teoria de solubilidade de Hansen no estudo de asfaltenos é amplamente utilizada. No entanto não foi encontrada sua utilização na seleção de solventes para extração seletiva de constituintes dos asfaltenos, como no presente trabalho.

Ao analisar comparativamente os espectros de IV dos extratos e dos asfaltenos, pôde-se observar o aparecimento de bandas referentes a grupos carbonila em todos os extratos. A presença das absorções de C=O e de O-H podem indicar a presença de ácidos carboxílicos. Além disso, nos extratos de etanol e acetonitrila houve um aumento na intensidade de bandas referentes a anéis aromáticos. Essas mudanças de característica dos espectros em relação aos asfaltenos sugerem que ocorreu extração seletiva de substâncias específicas.

A semelhança do espectro obtido para a mistura de solventes em relação aos asfaltenos pode ser justificada pelo uso do solvente xileno com o etanol. Sabe-se que asfaltenos são solúveis em solventes aromáticos, e assim, a presença do xileno na mistura pode ter ocasionado a perda da seletividade na extração.

A análise de RMN de ^1H e ^{13}C corroborou o aumento da presença de hidrogênios aromáticos em todos os extratos, conforme havia sido detectado nos espectros de IV para os extratos de acetonitrila e etanol.

Desta maneira, é possível concluir que a metodologia baseada na teoria de Hansen para seleção de solventes na extração de compostos específicos de asfaltenos foi empregada com sucesso. Obteve-se uma extração seletiva de compostos com maior teor de aromáticos e de carbonilados quando comparados à amostra de asfaltenos original. Técnicas analíticas e espectroscópicas complementares, como técnicas cromatográficas, poderão ser utilizadas na tentativa de aprimorar a caracterização dos compostos presentes nos extratos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACEVEDO, S.; CASTRO, A.; VÁSQUEZ, 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**, v. 24, n. 11, p. 5921–5933, 2010.

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

BIELICKA-DASZKIEWICZ, K.; VOELKEL, A.; PIETRZYŃSKA, M.; HÉBERGER, K. Role of Hansen solubility parameters in solid phase extraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 35, p. 5564–5570, 2010.

CASTRO, A.; EDGARDO, V. Investigation of Physical Chemistry Properties of Asphaltenes Using Solubility Parameters of Asphaltenes and Their Fractions A1 and A2 **Energy & Fuels**, v. 28, p. 5921–5933, 2010.

DICKIE, J. P.; YEN, T. F. Macrostructures of asphaltic fractions by various instrumental methods. **Anal. Chem.**, v. 39, 1847–1852, 1967.

FRAKMAN, Z.; IGNASIAK, T. M.; LOWN, E. M.; STRAUSZ, O. P. Oxygen Compounds in Athabasca Asphaltene. **Energy & Fuels**, v. 4, 263–270, 1990.

HANSEN, C. M. The three dimensional solubility parameter – key to paint component affinities: I. Solvents, plasticizers, polymers, and resins. **J Paint Technol**, v. 39 n. 505, p. 104–17, 1967.

HANSEN, C. M. 50 Years with solubility parameters - Past and future. **Progress in Organic Coatings**, v. 51, n. 1, p. 77–84, 2004.

HANSEN, C. M.; ALMDAL, K. Hansen solubility parameters for a carbon fiber / epoxy composite. **Carbon**, v. 45, p. 2859–2865, 2007.

HANSEN, C. M. **Hansen Solubility Parameters: a user's handbook**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.

HILDEBRAND, J.; SCOTT, R. "The Solubility of Non-electrolytes", 3rd edition, **Reinhold Publishing Corp.**, New York, 1949.

HOY, K. L. Tables of Solubility Parameters, **Solvent and Coatings Materials Research and Development Production, Union Carbide Corporation**, 1985.

IGNASIAK, T. M.; KOTLYAR, L.; SAMMAN, N.; MONTGOMERY, D. S.; STRAUSZ, O. P. Preparative gel permeation chromatography of Athabasca asphaltene and the relative polymer-forming propensity of the fractions. **Fuel**, v. 62, n. 3, p. 363–369, 1983.

LAUX, H. RAHIMIAN, I. BUTZ, T. Theoretical and practical approach to the selection of asphaltene dispersing agents. **Fuel Processing Technology** v. 67 p. 79-89, 2000.

LIMA, A.M.B. **Extração Seletiva de Ácidos Triterpênicos de Folhas de Espécies de Myrtaceae Utilizando Etanol Alcalinizado.** 2014. Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

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

MULLINS, O. C. The modified yen model. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 4, p. 2179–2207, 2010.

MUTELET, F.; EKULU, G.; SOLIMANDO, R.; ROGALSKI, M. Solubility parameters of crude oils and asphaltenes. **Energy & Fuels**, v. 18, n. 3, p. 667–673, 2004.

NELLENSTEYN, F. J. Relation of the micelle to the medium in asphalt. **Inst. Pet. Technol**, v. 14, 134-138, 1928.

OLIVEIRA, G. E. **Comportamento de fases de parafinas, asfaltenos e ácidos naftênicos de petróleo e influência da presença de aditivos poliméricos.** 2006. Tese de Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros. Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

PALERMO, L. C. M. **Desenvolvimento de polímeros e formulações multifuncionais para garantia de escoamento na produção de petróleo.** 2014. Tese de Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros. Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

PENG, P.; MORALES-IZQUIERDO, A.; HOGG, A.; STRAUSZ, O. P. Molecular Structure of Athabasca Asphaltene : Sulfide , Ether , and Ester Linkages. **Energy & Fuels**, v. 0624, n. 9, p. 1171–1187, 1997.

REDELIUS, P. Bitumen Solubility Model Using Hansen Solubility Parameter, n. 8, p. **Energy & Fuels**, 1087–1092, 2004.

SATO, T.; ARAKI, S.; MORIMOTO, M.; TANAKA, R.; YAMAMOTO, H. Comparison of Hansen Solubility Parameter of Asphaltenes Extracted from Bitumen Produced in Different Geographical Regions. , **Energy & Fuels** , v.28, 891-897, 2014.

SILVA, F. B. **Extração caracterização e estabilização de asfaltenos oriundos de petróleos médio, pesado e extrapesado.** 2013. Tese de Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** Sexta ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

SOUZA JUNIOR, N.F. **Desenvolvimento de Inibidores de Deposição Orgânica Aplicados a Garantia de Escoamento da Produção em Águas Profundas.**

2015. Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015

STEFANIS, E.; PANAYIOTOU, C. Prediction of hansen solubility parameters with a new group-contribution method. **International Journal of Thermophysics**, v. 29, n. 2, p. 568–585, 2008.

STRAUSZ, O. P.; TORRES, M.; LOWN, E. M.; SAFARIK, I.; MURGICH, J. Equipartitioning of precipitant solubles between the solution phase and precipitated asphaltene in the precipitation of asphaltene. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 5, p. 2013–2021, 2006.

WANG, X.; GU, Y. Characterization of precipitated asphaltenes and deasphalted oils of the medium crude oil-CO₂ and medium crude oil-n-pentane systems. **Energy and Fuels**, v. 25, p. 5232–5241, 2011.