

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Estudo de Asfaltenos e Resinas por Espectroscopia de
RMN**

Study of Asphaltenes and Resins by NMR Spectroscopy

Natã Carlos Lira Madeira

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória
2018**

Natã Carlos Lira Madeira

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Química

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa: Química do Petróleo e Biocombustíveis.

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Cunha Neto

VITÓRIA

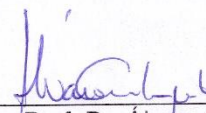
2018

“Estudo de Asfaltenos e Resinas por Espectroscopia de RMN”

Natã Carlos Lira Madeira

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

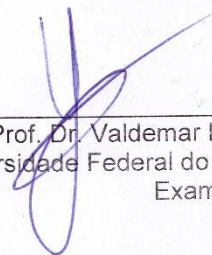
Aprovado em 19/02/2018 por:



Prof. Dr. Álvaro Cunha Neto
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador



Dr. Felipe Mauro Rena Cardoso
Petrobras
Examinador Externo



Prof. Dr. Valdemar Lacerda Júnior
Universidade Federal do Espírito Santo
Examinador Interno

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, fevereiro de 2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP) (Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)
Bibliotecária: Silvana Lyra Vicentini Mourrahy – CRB-6 ES-000148/O

Madeira, Natã Carlos Lira, 1992-
M181e Estudo de asfaltenos e resinas por espectroscopia de RMN/
Natã Carlos Lira Madeira. – 2018.
92 f. : il.

Orientador: Álvaro Cunha Neto.
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Ressonância Magnética Nuclear. 2. Asfalto. 3. Gomas e resinas. 4. Difusão. 5. Petróleo. I. Cunha Neto, Álvaro. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 54

À minha mãe, meu pai, irmão e amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por todo o sustento, experiências e lições que me fazem viver e me trouxeram até aqui. Aos meus pais que, sem eles, não conseguiria dar nenhum passo, essa conquista também é de vocês!

Agradeço ao meu irmão, Tiago e minha cunhada, Priscila por todo apoio e motivação emocional.

Aos amigos que estão comigo há tantos anos, dividindo momentos e emoções durante essa e muitas outras etapas, Antônio, Liu, Thalita, Nayara e Estevão.

À minha irmã de consideração, Dayna e amigos que deram tanto apoio emocional nesses últimos meses Miguel, Samara e Thiago.

Ao professor Dr. Álvaro Cunha Neto pela excelente orientação, paciência, boa vontade e conselhos.

Aos que compuseram a banca Dr. Valdemar Lacerda Junior e o Dr. Felipe Mauro Rena Cardoso pelos conselhos e contribuição no trabalho.

Aos amigos de laboratório Thays, Dany, Lucas, Willy, Gabriel, Carla, Clara, Diana, Raphael, Christiane e Juliana pela convivência maravilhosa nesse período do mestrado.

Agradeço ao Rogério Siqueira por tamanha ajuda na extração de resinas.

Agradeço a Karla Rainha, Jessica Amorim e o Laboratório de Ambiental por tamanho auxílio na extração de asfaltenos.

Agradeço ao Laboratório de Cromatografia, a Cristina e Samantha pelos empréstimos de vidrarias e por auxiliarem na extração de resinas.

Agradeço ao Laboratório de Caracterização e a Cristina Sad por disponibilizar informações sobre a amostra 5.

Agradeço ao Laboratório de Massas, a Fernanda Endringer e Lindamara Souza por tamanho auxílio na análise e processamento dos espectros de massas.

As grandes amigas construídas aqui, Dandara Alves, Mayara Silva, Laine Pereira, Rayane Corona, Tamires Aliprandi, Leandro Eleotério, Ana Kelly, Luma Magnago e todos os que compartilharam grandes momentos na cozinha do NCQP.

À CAPES, LabPetro/NCQP e ao PPGQUI pelo fomento, atividades administrativas e espaço ao qual foram inteiramente relevantes para a realização desse trabalho.

“Cada vez que você faz uma opção, está transformando sua essência em alguma coisa um pouco diferente do que era antes.”
C.S. Lewis

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Modelo de organização micelar dos asfaltenos no petróleo.....	20
Figura 2. Estrutura proposta de um asfalteno do tipo continental ou ilha.	21
Figura 3. Estrutura proposta de um asfalteno do tipo arquipélago.	21
Figura 4. (a) Mapa do potencial eletrostático de uma molécula de asfalteno sem as cadeias laterais. (b) Possíveis interações π - π stacking entre os núcleos aromáticos dos asfaltenos.	22
Figura 5. Modelo Yen-Mullins para a formação de clusters.	25
Figura 6. Estrutura média proposta para as resinas.....	25
Figura 7. Solvatação dos agregados asfaltênicos pelas resinas.....	26
Figura 8. Espectro de RMN de ^1H DOSY mostrando três agregados de diferentes tamanhos.....	31
Figura 9. Comportamento dos núcleos (a) antes da aplicação de um campo magnético externo (B_0) e (b) após a aplicação do campo magnético.	32
Figura 10. Movimento de precessão gerado pelo campo magnético externo e formação do vetor resultante.....	33
Figura 11. Representação da relaxação longitudinal. A recuperação do vetor de magnetização diminui nos eixos transversais (x,y) e é reestabelecido no eixo longitudinal (z).....	34
Figura 12. Representação da relaxação transversal em que há perda de magnetização nos planos x,y.	35
Figura 13. Aplicação da Transformada de Fourier no FID.....	35
Figura 14. Sequências de pulsos para o experimento PFGSE.	39
Figura 15. Experimentos unidimensionais de ^1H em que ocorre o decaimento dos sinais a partir do aumento da intensidade do gradiente.	39
Figura 16. Diagrama de extração de Asfaltenos em C7.	42
Figura 17. Ilustração dos hidrogênios observados a partir da técnica de RMN de ^1H em uma molécula hipotética de asfalteno.	44
Figura 18. Ilustração dos carbonos observados a partir da técnica de RMN de ^{13}C em uma molécula hipotética de asfalteno.	45
Figura 19. Exemplo de integração de um espectro de RMN de ^1H utilizando a amostra A5C7.....	47

Figura 20. Exemplo de integração de um espectro de RMN de ^{13}C utilizando a amostra A5C7.....	48
Figura 21. Valores obtidos por RMN de ^1H das amostras de asfaltenos, resinas e óleo da amostra 5.....	52
Figura 22. Valores obtidos por RMN de ^1H das amostras de asfaltenos, resinas e óleo da amostra 6.....	52
Figura 23. Valores obtidos por RMN de ^1H das amostras de asfaltenos, resinas e óleo da amostra 7.....	53
Figura 24. Valores obtidos por RMN de ^{13}C das amostras de asfaltenos, resinas e óleo da amostra 5.....	53
Figura 25. Valores obtidos por RMN de ^{13}C das amostras de asfaltenos, resinas e óleo da amostra 6.....	54
Figura 26. Valores obtidos por RMN de ^{13}C das amostras de asfaltenos, resinas e óleo da amostra 7.....	54
Figura 27. Difusões relativas frente as amostras analisadas pela técnica DOSY.....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação do Petróleo quanto a densidade e grau API.	19
Tabela 2. Dados de caracterização das amostras de óleo.	46
Tabela 3. Obtenção de asfatenos.	46
Tabela 4. Classificação dos tipos de hidrogênios e carbonos das amostras dos óleos obtidas por RMN de ^1H e ^{13}C	49
Tabela 5. Classificação dos tipos de hidrogênios e carbonos das amostras de asfaltenos obtidas por RMN de ^1H e ^{13}C	50
Tabela 6. Classificação dos tipos de hidrogênios e carbonos das amostras de resinas obtidas por RMN de ^1H e ^{13}C	51
Tabela 7. Valores da difusão relativa obtidos pela técnica DOSY para a amostra 5.	56
Tabela 8. Valores da difusão relativa obtidos pela técnica DOSY para a amostra 6.	57
Tabela 9. Valores da difusão relativa obtidos pela técnica DOSY para a amostra 7.	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM – Sociedade Americana de Testes e Materiais, do inglês *American Society Testing and Materials*.

ESI – Ionização por eletrospray, do inglês *Electrospray ionization*.

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

DOSY – Espectroscopia Ordenada por difusão, do inglês *Diffusion-Ordered Spectroscopy*.

FT-ICR MS – Espectrometria de Massas por ressonância ciclotrônica de íons por Transformada de Fourier, do inglês *Fourier-transform ion cyclotron resonance mass spectrometry*.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

SARA – Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos.

CMC – Concentração micelar crítica.

SANS – Dispersão de Nêutrons de Pequeno Ângulo, do inglês *Small-angle Neutron Scattering*.

SAXS – Dispersão por Raios-X de pequeno ângulo, do inglês *Small-angle X-ray Scattering*.

IV – Infravermelho.

APPI-FT-ICR MS – Espectrometria de massas com Fotoionização a pressão atmosférica por Transformada de Fourier, do inglês *atmospheric pressure photoionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry*).

IP – Instituto de Petróleo, do inglês, *The Institute of Petroleum*.

DBE – ligações duplas equivalentes, do inglês *double bond equivalente*.

RF – Radio frequência.

UV – Ultravioleta.

TMS - Tetrametilsilano

FID – Decaimento livre de indução, do inglês *Free Induction Delay*

ppm – parte por milhão

PFGE – Ecos de spin com gradiente de campo pulsado, do inglês *Pulsed field-gradient spin echo*.

NCQP – Núcleo de Competências de Química do Petróleo.

NOE – Efeito Nuclear Overhauser, do inglês *Nuclear Overhauser Effect*.

LISTA DE SÍMBOLOS

ρ – Densidade

η_{carbono} – Número médio de átomos de carbono por cadeia alquílica.

H_{α} - Hidrogênios ligados a carbonos saturados na posição α ao anel aromático.

H_{β} - hidrogênios parafínicos ou naftênicos, do tipo CH_2 , em posição β em relação ao sistema aromático e alquil terminais.

H_{γ} - Hidrogênios metílicos na posição γ ou mais afastados a partir de um anel aromático.

I – Número quântico de spin nuclear.

μ - Momento magnético nuclear.

L – Momento angular de spin nuclear.

γ – Constante Magnetogírica.

ω_0 – Frequência de Larmor

B_0 – Campo Magnético Externo

T_1 – Tempo que corresponde a relaxação Longitudinal

T_2 – Tempo que corresponde a relaxação Transversal

δ – Deslocamento químico

J – Fluxo em uma determinada posição x

D – Coeficiente de difusão

$C(x,t)$ – Concentração em mol.L^{-1}

K_B – Constante de Boltzmann

T – Temperatura absoluta

η – Viscosidade

R_H – Raio hidrodinâmico

H_{ar} - Hidrogênio aromático

H_{alq} – Hidrogênio alifático

C_{ar} – Carbono aromático

C_{alq} – Carbono alifático

$C_{\text{ar-H}} + C_{\text{ar,ar,ar}}$ - carbonos aromáticos ligados a hidrogênio e carbonos em junção três anéis aromáticos.

$C_{\text{ar-b}} + C_{\text{ar-Me}}$ – carbonos aromáticos ligados a grupos metila e carbonos cabeça de ponte entre anéis aromáticos, excluídos os carbonos de junção entre três anéis.

C_{ar-alq} – carbonos aromáticos substituídos por cadeias alquílicas, exceto grupos metila.

RESUMO

Um dos maiores problemas encontrados durante o processamento e extração de petróleo é a deposição de asfaltenos, fenômeno que causa diversos prejuízos como o entupimento de poços e formação de danos na rocha reservatório. A literatura encontra-se dividida sobre a afirmação de que as resinas são capazes de diminuir a formação de agregados, devido a sua similaridade na estrutura química com os asfaltenos. Contudo, existem estudos que afirmam que as resinas não são capazes de atuarem como surfactantes e o fator que limita o tamanho do agregado seriam as interações de repulsão existentes entre os próprios asfaltenos. Em virtude dessa problemática, esse trabalho foi realizado para verificar a influência das resinas no tamanho dos agregados asfálticos formados. Para esse estudo, foram utilizadas 3 amostras de petróleo de diferentes origens e $^{\circ}\text{API}$, obtidas em território nacional e realizada a extração dos asfaltenos a partir da norma ASTM D6560-00. A extração de resinas ocorreu por cromatografia a partir da adaptação da norma ASTM D2549. Em seguida, foi realizada a caracterização das amostras por RMN de ^1H e ^{13}C , ao qual permitiu verificar a arquitetura dos asfaltenos em questão e o teor de carbonos aromáticos, resultado que deduz a quantidade de anéis fundidos na amostra que é um fator relacionado com a estabilidade dos asfaltenos, devido a possibilidade de interações do tipo π - π *stacking*. Também, por RMN de ^1H e ^{13}C foi possível ter uma ideia da estrutura dos óleos e resinas. A verificação da influência das resinas no tamanho dos agregados ocorreu por meio da técnica DOSY, com experimentos realizados em tolueno deuterado em uma concentração de 5 % (m/m) de asfaltenos, adicionando 5 mg de resinas por três vezes, obtendo as massas de 5, 10 e 15 mg de resinas na solução contendo asfaltenos. Com os valores de difusão relativa medidos no experimento foi possível verificar que a amostra de menor $^{\circ}\text{API}$ possuía um maior caráter aromático nos asfaltenos, mostrando agregados de maior tamanho e mais estáveis, tendo pouquíssima influência das resinas no tamanho dos agregados. Contudo as amostras de maior $^{\circ}\text{API}$ apresentaram uma influência significativa no tamanho dos agregados a partir da adição de 10 mg de resinas, indicando a existência dessa influência no tamanho dos agregados, mas observando que para ocorrer tal influência, são necessárias as condições estruturais necessárias e compatíveis das resinas com seus respectivos asfaltenos.

Palavras-chave: Asfaltenos. Resinas. RMN-DOSY.

ABSTRACT

One of the major problems encountered during the processing and extraction of petroleum is the deposition of asphaltenes, a phenomenon that causes several prejudice such as the clogging of oil well and damages on the reservoir rock. The literature is divided on the assertion that the resins are able to decrease the formation of aggregates, due to their similarity in chemical structure with asphaltenes. However, there are studies that claim that resins are not capable of acting as surfactants and the factor that limits the size of the aggregate would be the repulsion interactions among the asphaltenes themselves. Due to this problem, this work was carried out to verify the influence of resins on the size of the asphaltene aggregates formed. For this estudy, were used Three petroleum samples of different origins and °API, obtained in the national territory, were perfomed to extract asphaltenes from ASTM D6560-00. The extraction of resins occurred by chromatography from the adaptation of ASTM D2549. Afterwards, was perfomed the characterization of the samples by ^1H and ^{13}C NMR techniques, that allowed to verify the architecture of the asphaltenes presents and the content aromatic carbons, a result that deduces the amount of fused rings in the sample a factor that is related to the stability of the asphaltenes, due to the possibility of π - π stacking type interactions. Also, worse NMR of ^1H and ^{33}C it was possible to get an idea of the structure of the oils and resins. The influence of the resins on the size of the aggregates was determined using the DOSY technique, with experiments performed on deuterated toluene at a concentration of 5% (w/w) asphaltenes adding 5 mg of resins for three times, getting the masses of 5, 10 and 15 mg of resins in solution containing. With the relative diffusion values measured in the experiment it was possible to verify that the sample of smaller °API had a greater aromatic character in the asphaltenes, having very little influence of the resins in the aggregate size, However, the samples of higher °API had a significant influence on the size of the aggregates from the addition of 10 mg of resins, indicating the existence of this influence on the size of the aggregates, but observing that in order to have such influence, the necessary and compatible structural conditions of the resins with their respective asphaltenes.

Keyword: Asphaltenes. Resins. DOSY-NMR.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
1.1. Petróleo	18
1.2 Asfaltenos	20
1.1.1. Modelos de agregação de asfaltenos	22
1.2. Resinas	25
1.3. Técnicas de Caracterização de Asfaltenos e Resinas.....	27
1.3.1. Raios-X.....	27
1.3.2. Espectrometria de Massas	28
1.3.3. RMN	29
1.3.3.1. Espectroscopia Ordenada por Difusão (DOSY)	30
1.4. Fundamentação teórica.....	31
1.4.1. Fundamentos de RMN.....	32
1.4.2. Difusão molecular	37
1.4.2.1. Espectroscopia Ordenada por Difusão	38
2. OBJETIVO.....	41
2.1. Objetivo Geral.....	41
2.2. Objetivos Específicos.....	41
3. METODOLOGIA.....	41
3.1. Extração de asfaltenos	42
3.2. Separação das resinas por cromatografia	43
3.3. RMN de ^1H e de ^{13}C	43
3.4. Espectroscopia Ordenada por Difusão	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1. Extração de asfaltenos	46
4.2. RMN de ^1H e de ^{13}C	47
4.3. Espectroscopia Ordenada por Difusão	55
5. CONCLUSÃO.....	60
5.1 Propostas futuras.....	60
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
ANEXOS	67

1. INTRODUÇÃO

Durante a extração e processamento de petróleo, principalmente em óleos pesados, por vezes é necessário realizar algumas operações e procedimentos para estimulação de poços e melhora no fluxo do fluido, tais como a adição de diluentes e/ou aumento de temperatura para diminuir a viscosidade do óleo.^{1,2} Essas alterações podem causar a precipitação dos asfaltenos, que em altas proporções acarretam diversos prejuízos como a indisponibilização de equipamentos e o entupimento de poros da rocha reservatório.^{2,3}

A definição dos asfaltenos está relacionada à sua solubilidade, sendo compostos insolúveis em hidrocarbonetos alifáticos e solúveis em hidrocarbonetos aromáticos.³ São estruturas complexas, de alto peso molecular e apresentam, em sua composição química, anéis aromáticos, cadeias laterais alifáticas, heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre, além de alguns metais traço como níquel e vanádio.⁴

Conforme muitos estudos, os asfaltenos são encontrados na forma micelar no óleo cru, solvatados por resinas.^{5,6} Quando ocorrem perturbações no meio, como alteração na composição química, temperatura ou pressão, as resinas podem dissolver no meio, abandonando a estrutura micelar, desestabilizando os asfaltenos.⁷ Estes, por sua vez, começam a interagir entre si, formando agregados e em proporções maiores começam a precipitar.

Comparando com os asfaltenos, as resinas são estruturas análogas, com peso molecular menor e devido a uma menor aromaticidade, são mais solúveis em hidrocarbonetos alifáticos.⁸

Alguns estudos afirmam que a adição de resinas podem reestabilizar a fração asfáltica em solução a partir dos grupos polares presentes nas resinas.^{9,10} Contudo, outros estudos afirmam que a quantidade de resinas não é suficiente para solvatar os asfaltenos e desacreditam em sua atuação como surfactantes, questionando o efeito estabilizador das resinas e afirmando que o fator limitante da associação molecular dos asfaltenos é dada pelos efeitos de repulsão entre os substituintes alifáticos dos próprios asfaltenos.^{11,12}

Em virtude das divergências existentes sobre como ocorre a agregação dos asfaltenos e a influência das resinas na sua estabilização, propõe-se, por meio deste trabalho, o estudo de asfaltenos e resinas a partir de técnicas de RMN, tanto para apresentar informações estruturais, quanto para verificar o tamanho dos agregados

formados na presença e ausência das resinas, por meio da técnica ^1H DOSY.

1.1. Petróleo

De acordo com a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o petróleo pode ser definido como uma mistura complexa de ocorrência natural que contém compostos no estado gasoso, líquido ou sólido.¹³ É composto predominantemente por hidrocarbonetos que podem chegar a mais de 90 % de sua composição, sendo o restante formado pelos denominados contaminantes, que são constituídos por compostos contendo enxofre, íons metálicos (níquel e vanádio), oxigênio e nitrogênio. Sua coloração pode variar entre verde, marrom e preto, dependendo das características do local onde foi extraído como ambiente lacustre ou marinho, zona de maturação e rocha-reservatório.

Tem grande relevância na economia mundial, gerando uma movimentação diária de bilhões de dólares.¹⁴ Suas aplicações vão desde a produção de combustíveis, lubrificantes e solventes até a participação na composição de produtos industrializados como plástico, tintas, cosméticos e alimentos.

Segundo a Portaria Nº 009 de 21 de Janeiro de 2000 da ANP, o petróleo pode ser classificado em leve, mediano, pesado e extrapesado de acordo a sua densidade a 20 °C, que está relacionada à sua composição química. Óleos mais pesados possuem quantidades maiores de moléculas de maior peso molecular como os asfaltenos, enquanto os óleos mais leves contém quantidades maiores de parafinas. Outra forma de classificar o petróleo é de acordo com o grau API, que é a relação entre a densidade do óleo com a densidade da água a 60 °F ou 15,55 °C (Equação 1). Os valores de classificação estão mostrados na Tabela 1.¹⁵

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\rho} - 131,5$$

Equação 1.

Em que ρ é a densidade do óleo expresso em kg/L.

Tabela 1. Classificação do Petróleo quanto a densidade e grau API.¹⁵

Classificação	Densidade a 20 °C	Grau API
Leve	$\leq 0,87$	≥ 31
Mediano	Entre 0,87 e 0,92	Entre 31 e 22
Pesado	Entre 0,92 e 1,00	Entre 22 e 10
Extrapesado	$> 1,00$	< 10

Os componentes químicos presentes no petróleo podem também ser agrupados em quatro classes principais: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, conhecidas também como frações SARA. Essa divisão é muito utilizada nos estudos de garantia de escoamento, devido ao fato da precipitação de compostos orgânicos estar relacionada com a proporção e interação entre essas classes.¹⁶

Um grande problema existente na extração de petróleo é a deposição de asfaltenos. A precipitação desses sólidos pode ser causada a partir de variações termodinâmicas como mudanças de pressão e variação da temperatura do fluido, além da alteração na composição dos fluidos a partir de operações de estimulação de poços ou de recuperação avançada de petróleo. Quando precipitados, os asfaltenos podem ser depositados em qualquer ponto da trajetória percorrida pelo petróleo, causando diversos prejuízos como tamponamento de poros no reservatório, reduzindo as vazões de produção, interrupção do escoamento de fluidos dos poços e deterioração de equipamentos.¹⁶

Pressupõe-se que os asfaltenos são encontrados em suspensão coloidal no petróleo, isso ocorre pelo fato de que as superfícies das partículas asfálticas estarem inteiramente rodeada por resinas em forma micelar (Figura 1). Quando o sistema é perturbado com alguma alteração no meio ou na composição química, para restabelecer o equilíbrio termodinâmico do sistema, as resinas abandonam a estrutura micelar. Consequentemente ocorre a desestabilização das micelas contendo asfaltenos, o que permite que estas moléculas interajam entre si e comecem a aglomerar, daí ocorre a agregação e em quantidades maiores, a precipitação.^{16,17}

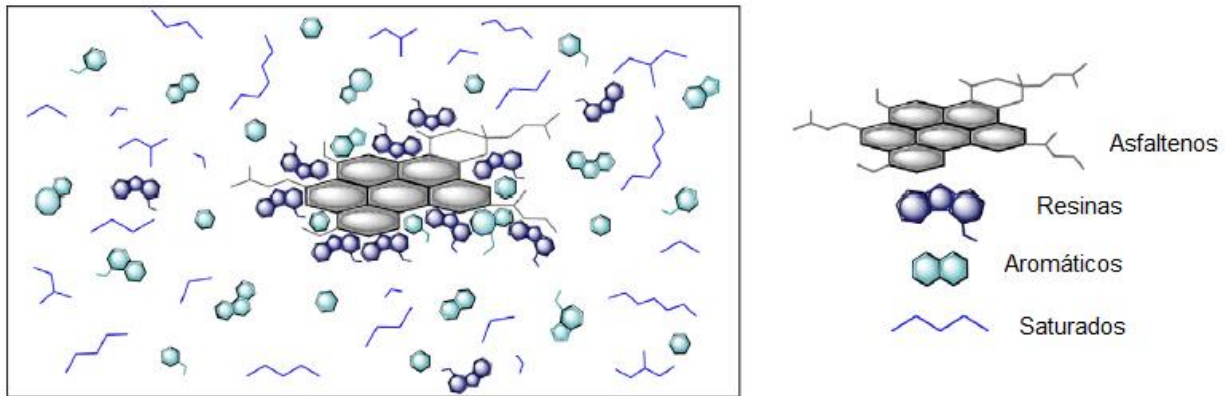


Figura 1. Modelo de organização micelar dos asfaltenos no petróleo.⁹

1.2 Asfaltenos

A principal definição de asfaltenos é dada a critério de sua solubilidade, sendo então caracterizados como insolúveis em *n*-alcanos e solúveis em hidrocarbonetos aromáticos como benzeno e tolueno, por exemplo.⁴

Suas estruturas são caracterizadas por núcleos naftênicos-aromáticos, cadeias laterais alifáticas, heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre e alguns metais na forma de quelatos porfirínicos como níquel e vanádio.^{4,17,21} São considerados a fração mais complexa do petróleo, com moléculas de alto peso molecular e maior polaridade em relação às outras frações.⁴

Sabe-se que os asfaltenos de diferentes óleos possuem características distintas como composição química, peso molecular e solubilidade que variam de acordo com a sua origem geoquímica. Porém, apresentam um comportamento universal em relação a capacidade de agregação diante do aumento de concentração de um agente precipitante.¹⁸

Existem dois diferentes tipos de arquitetura que representam o comportamento estrutural dos asfaltenos: o tipo arquipélago e o continental ou ilha.^{11,19,20} Alguns estudos mostram que os asfaltenos são uma combinação desses dois tipos e de acordo com a concentração de cada um, haverá um comportamento diferente quanto a capacidade de formar agregados.⁷ O modelo continental ou ilha (Figura 2) é caracterizado por moléculas com uma região central de anéis aromáticos, substituídos por algumas cadeias alquílicas laterais. Apresentam menor solubilidade em solventes polares devido a possibilidade de interações do tipo π - π *stacking*. Devido a esse fator, as interações com o solvente são menores nesse tipo de arquitetura.^{8,19,21}

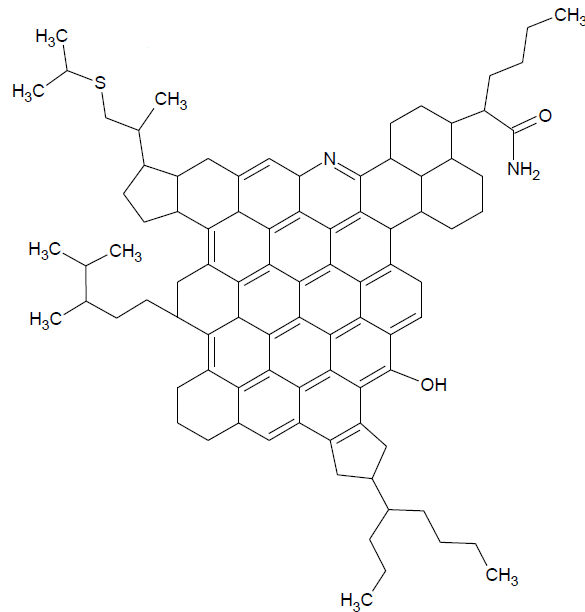


Figura 2. Estrutura proposta de um asfalteno do tipo continental ou ilha.²²

O modelo arquipélago (Figura 3) apresenta moléculas com várias regiões aromáticas menores unidas por cadeias alifáticas, sendo mais solúvel em solventes aromáticos que o modelo continental, devido ao fato de que as interações do tipo π - π *stacking* não são favoráveis por causa das cadeias laterais serem maiores e por compreender uma quantidade menor de anéis fundidos.^{8,19,21}

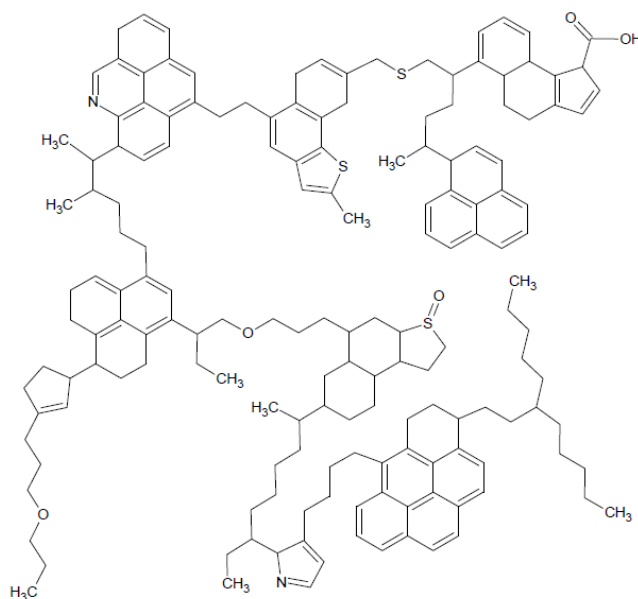


Figura 3. Estrutura proposta de um asfalteno do tipo arquipélago.²²

Estudos indicam que a principal forma de agregação dos asfaltenos se dá a partir das interações do tipo π - π *stacking* (Figura 4), que consiste em interações eletrônicas que ocorrem entre os elétrons π dos anéis aromáticos e podem ocorrer em três diferentes formas: paralelo, paralelo/deslocado e *T-shape*.^{14,19,23} Essas possibilidades de interações acontecem devido a necessidade de que os orbitais dos anéis aromáticos estejam posicionados de forma paralela e coplanar ao orbital não ligante. Existem também outras interações intramoleculares atrativas e repulsivas que conferem o formato dos agregados, podendo ser esférico, de disco ou cilíndrico.²⁴

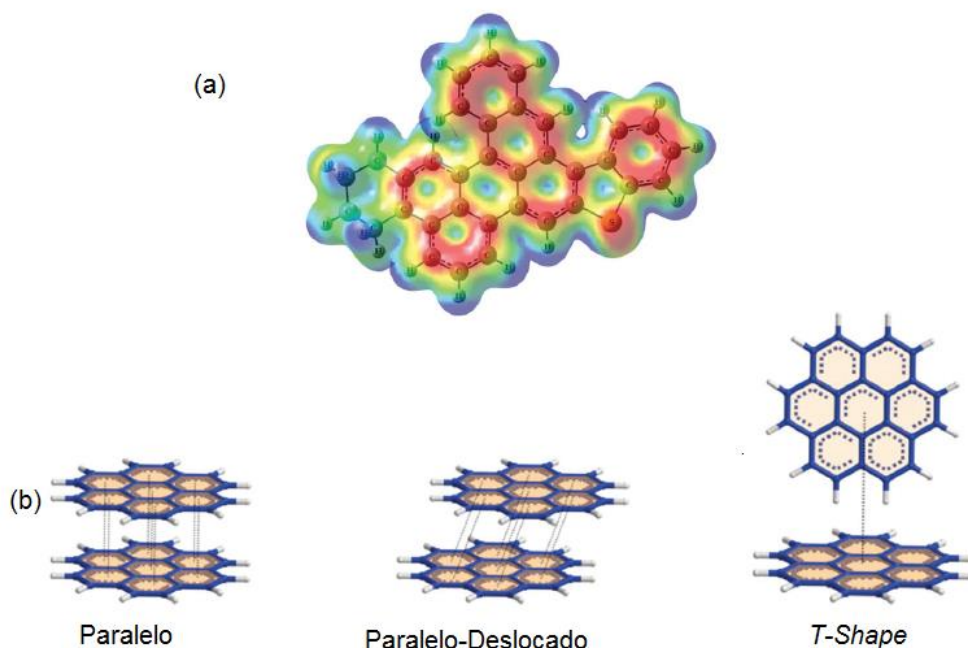


Figura 4. (a) Mapa do potencial eletrostático de uma molécula de asfalto sem as cadeias laterais. (b) Possíveis interações π - π *stacking* entre os núcleos aromáticos dos asfaltenos.²⁵

1.1.1. Modelos de agregação de asfaltenos

Nellensteyn sugeriu pela primeira vez o conceito de agregação dos asfaltenos, considerando que os compostos asfálticos são formados por flocos ou agregados de asfaltenos protegidos por resinas adsorvidas, estando todos dispersos ao meio.²⁶ Esses estudos foram expandidos por Pfeiffer e Saal que defendiam a ideia de que os asfaltenos encontravam-se em estruturas micelares, rodeados por resinas.⁵

Em 1967, Dickie e Yen desenvolveram um estudo a partir de difração por Raios-X, possibilitando a identificação de interações do tipo π - π entre os núcleos aromáticos

dos asfaltenos.²⁷ Outra importante interação que ocorre na agregação dos asfaltenos são as ligações de hidrogênio a partir dos heteroátomos encontrados na sua estrutura.²⁸

Ao longo do tempo, foram desenvolvidos diversos modelos para explicar o fenômeno de agregação dos asfaltenos. Esses modelos são desenvolvidos a partir de técnicas analíticas e estudos de modelagem molecular e vem sendo bastante discutidos na literatura.²⁴

O primeiro modelo apresentado para a estrutura física dos agregados asfaltênicos sugere que os mesmos podem formar micelas ou coloides, dependendo da polaridade e composição do óleo. Esse modelo é chamado de coloidal/micelar, ao qual sugere que as moléculas de asfaltenos tendem a associar-se e formar micelas em forma de discos, esferas ou cilindros, devido a sua complexa estrutura conter partes polares e apolares, ocorrendo diferentes interações com os solventes ao qual entram em contato.^{5,6}

Por meio de estudos experimentais, tem-se a informação de que a formação de micelas ocorre quando a concentração de asfaltenos excede a um limite conhecido como concentração micelar crítica (CMC), que corresponde a menor concentração na qual ocorre a formação de micelas por um surfactante. A CMC pode ser medida por técnicas como calorimetria e tensão superficial.²⁹ Quando ocorre um aumento da concentração de asfaltenos, os mesmos começam a agregar-se, formando agregados maiores, que, conseqüentemente, acabam precipitando.

Outra proposta sugerida sobre o mecanismo de agregação a partir de formação de micelas é o modelo estérico-coloidal, ao qual afere a influência de resinas na estabilidade dos asfaltenos no óleo cru, sendo esse o modelo mais comum ao se falar de agregação dos asfaltenos.^{6,9} Esse modelo defende a ideia de que as resinas solvatam os asfaltenos, impedindo a formação de agregados maiores. Contudo existem estudos que afirmam que as resinas podem adsorver nos asfaltenos, mas não são capazes de estabilizá-los.^{11,30}

No modelo polimérico, a agregação dos asfaltenos ocorre de maneira similar a polimerização.¹² Nesse modelo, os asfaltenos são considerados como moléculas poliméricas, contendo diversos sítios ativos (heteroátomos e núcleos aromáticos) e são capazes de agregar-se a moléculas similares. Já as resinas, para esse modelo, possuem apenas um sítio ativo e interagem apenas com uma molécula de asfalteno, funcionando como moléculas terminais nas associações.³¹

Agrawala e Yarranton afirmam a partir de resultados experimentais que o número e intensidade de interações dos sítios ativos das moléculas de asfaltenos dependem do tipo de solvente e da temperatura do meio.³¹ O nitrobenzeno, por exemplo, que é um solvente com alta polaridade, interage com mais intensidade com as moléculas de asfaltenos, diminuindo a interação asfalteno-asfalteno e, conseqüentemente, a agregação diminui. Já com o aumento da temperatura, o número de sítios ativos com a capacidade de realizar ligações que tendem a formar agregados diminui.

Apesar de haver diversas propostas em relação ao mecanismo de polimerização linear dos asfaltenos, a maioria dos estudos apresentados na literatura mostra nanoagregados asfaltênicos na forma de disco, esférica ou cilíndrica.²⁴

O modelo de solubilidade apresentado por Acevedo e colaboradores divide os asfaltenos em dois grupos de acordo com a solubilidade em solventes polares, como o *p*-dinitrofenol.⁸ Ao fim do estudo chegou-se a conclusão de que as diferenças na solubilidade existentes estavam associadas à arquitetura dos asfaltenos, sendo que os asfaltenos de baixa solubilidade eram do tipo continental, ao qual, devido à ocorrência de interações do tipo π - π *stacking*, esses agregados interagem menos com o solvente. Já os asfaltenos que apresentavam alta solubilidade eram do tipo arquipélago que não são capazes de realizar as interações eletrônicas do tipo π - π *stacking*, interagindo apenas por ligações de hidrogênio. Também observou-se que os asfaltenos, em geral, são uma mistura dos dois tipos de arquitetura, sendo que os asfaltenos do tipo continental encontravam-se agregados em um núcleo envolvido pelos asfaltenos do tipo arquipélago.

O modelo de Yen-Mullins ou Yen modificado (Figura 5) é baseado no modelo de Yen e caracterizado por um modelo progressivo para a agregação dos asfaltenos em que a agregação se dá a partir da formação de nanoagregados por cerca de 6 monômeros de asfaltenos, aos quais podem interagir entre si, formando agregados maiores denominados *clusters*.^{11,28} Esse modelo difere-se dos outros porque a estabilização dos agregados não depende de outros componentes como as resinas, devido ao fato de que a quantidade de resinas existente no óleo ou em solventes específicos não é suficiente para que as mesmas funcionem como um surfactante.^{11,24}

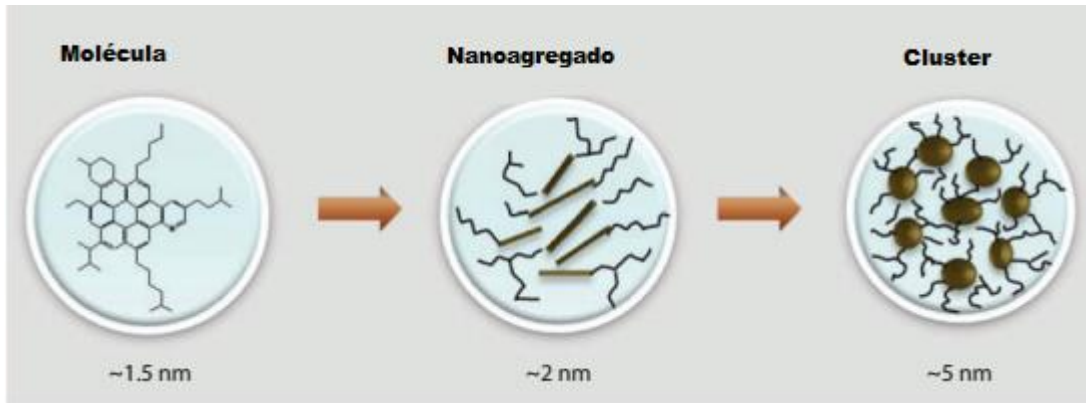


Figura 5. Modelo Yen-Mullins para a formação de clusters.¹¹

1.2. Resinas

As resinas são estruturas semelhantes aos asfaltenos, porém com menor peso molecular, possuem núcleos aromáticos e núcleos naftênico-aromático, além de heteroátomos que aumentam o caráter polar da molécula (Figura 6). Contudo apresentam uma menor aromaticidade comparada aos asfaltenos, sendo esse o fator correspondente à maior solubilidade das resinas em solventes alifáticos.^{4,10,32}

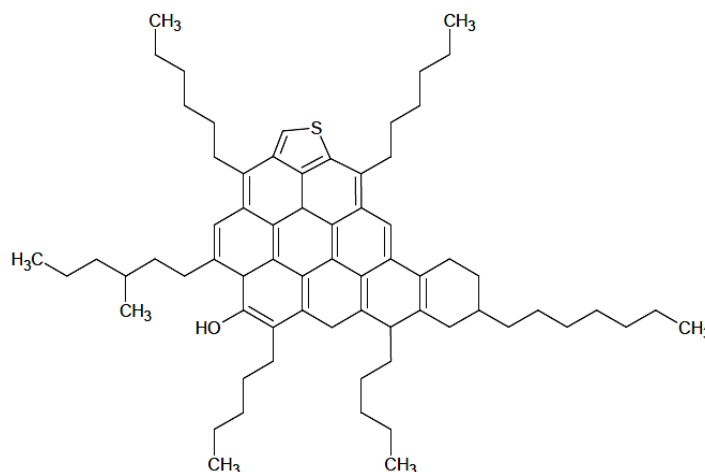


Figura 6. Estrutura média proposta para as resinas.³³

Em sistemas com asfaltenos precipitados, a adição de resinas pode aumentar a solubilidade da fração asfáltica (Figura 7). Isso faz com que a porcentagem de precipitados seja reduzida, devido ao fato de que os grupos polares presentes nas

resinas rompem as interações entre as moléculas de asfaltenos, diminuindo a sua capacidade de agregação. As porções aromáticas das resinas solvatam os anéis fundidos dos asfaltenos, produzindo um agregado menor e mais estável de resina-asfalteno.¹⁰

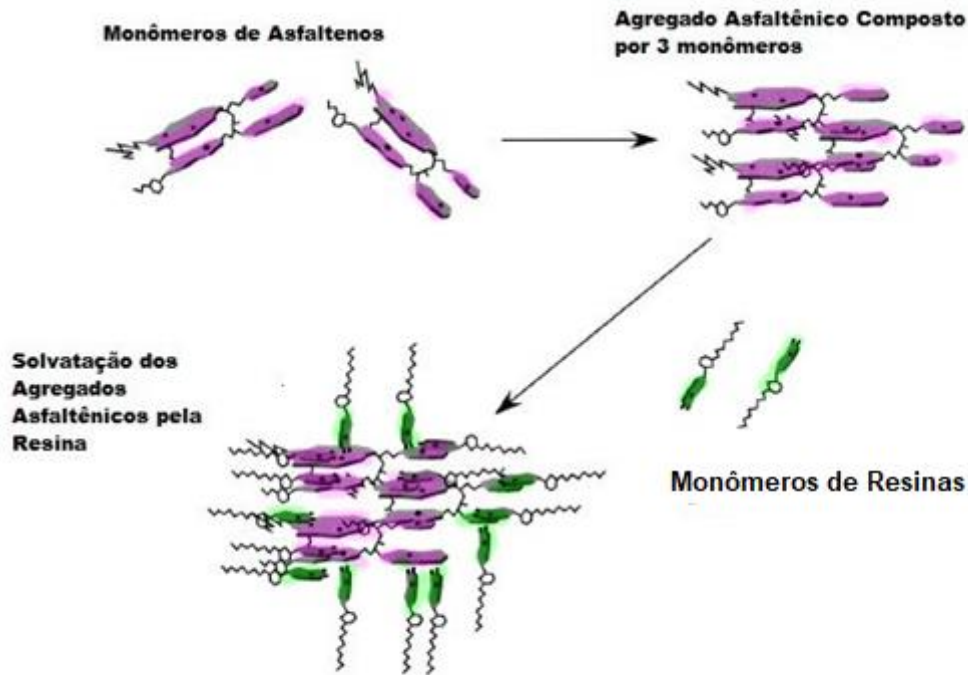


Figura 7. Solvatação dos agregados asfálticos pelas resinas.¹⁰

Alguns estudos rejeitam a ideia da existência de relação entre asfaltenos e resinas quanto a estabilidade dos agregados asfálticos, argumentando que ocorre a existência de nano-agregados com tamanho limitado sem a presença de resinas em solventes aromáticos e nos óleos.^{11,12} Contudo Mousavi e colaboradores confirmam interações do tipo π - π *stacking* e forças de van der Waals entre os anéis aromáticos das resinas e asfaltenos a partir de estudos de modelagem molecular, mostrando que a formação dos agregados moleculares de asfaltenos e resinas ocorre devido ao ajuste adequado entre os planos aromáticos de dois fragmentos, similar a um modelo chave/fechadura, além de menores forças de repulsão entre as cadeias alifáticas.⁹

Sedghi e Goual investigaram a influência das resinas em relação a estabilização dos agregados asfálticos a partir de cálculos do coeficiente de difusão por análises de Impedância elétrica, utilizando a proposta de Nellensteyn como referência.³⁴ Segundo esse estudo, a quantidade de resinas não era suficiente para

aumentar a resistência dos asfaltenos e o modelo de Nellensteyn não é válido dentro da faixa de concentração analisada. Contudo observaram também que em uma solução de heptano/tolueno (30:70 v/v), as resinas menos solúveis tendem a agregar com os asfaltenos para aumentar a sua estabilidade.

Anisimov e colaboradores analisaram a estabilidade de modelos a partir de estudos de agregação cinética de asfaltenos com e sem resinas, mostrando que a agregação é universalmente controlada por uma cinética de difusão limitada por uma lei de potência associada com a dimensão fractal dos aglomerados de asfaltenos.¹⁸

1.3. Técnicas de Caracterização de Asfaltenos e Resinas

Ao longo do tempo, diversas técnicas analíticas foram empregadas para a caracterização de compostos existentes no petróleo. A partir da aplicação técnica, obteve-se um vasto conhecimento sobre asfaltenos e resinas, desde à sua caracterização estrutural às possíveis interações existentes entre essas espécies. Em virtude disso, essa seção apresenta algumas técnicas que são utilizadas na caracterização de asfaltenos e resinas.

1.3.1. Raios-X

Existem na literatura diversas pesquisas utilizando técnicas de Raios-X para o estudo de asfaltenos e resinas. Informações como estrutura e tamanho dos agregados são apresentados na literatura.

A partir de estudos de Raios-X, em 1967, Yen e Chen observaram interações existentes entre os anéis aromáticos nas moléculas de asfaltenos, associando essa interação ao tipo π - π *stacking*. Essa interação é bastante citada na literatura ao longo dos anos e defendida até hoje quando se propõe uma explicação sobre a agregação e precipitação dos asfaltenos.²⁷

Andersen, Jensen e Speight observaram que a remoção das partes mais solúveis da fração heptano/asfalteno (proporção de 30 mL de *n*-heptano por grama de óleo) por meio de uma mistura de solventes não alteraram significativamente a distância de empilhamento dos asfaltenos. As análises foram feitas por difrações de Raios-X no estado sólido e a partir desses experimentos, os autores descrevem que

as partes mais solúveis, como as resinas, não interferem no tamanho dos agregados asfálticos, contrariando algumas teorias propostas na literatura.³⁵

Hurtado e colaboradores, a partir da técnica SAXS, encontraram diferenças no tamanho, estrutura nominal e dependência da temperatura nos asfaltenos extraídos por dois diferentes métodos: separação química em *n*-pentano, posteriormente em *n*-heptano de acordo com a ASTM D3279 e separação física por nanofiltração por uma membrana de zircônia com porosidade média de 20 nm. Também verificaram que os agregados asfálticos apresentam estrutura densa e esférica. Ressaltaram as dificuldades em determinar informações estruturais de asfaltenos em solvente puro, devido as possíveis interações asfaleno/solvente interferir na formação e na estrutura do agregado asfáltico.³⁶

1.3.2 Espectrometria de Massas

A espectrometria de massas se mostra uma importante ferramenta para a caracterização de compostos do petróleo, incluindo asfaltenos e resinas. Nascimento e colaboradores utilizaram a técnica de APPI-FT-ICR MS para determinar a fórmula molecular, número de átomos de carbonos e os grupos orgânicos presentes nas moléculas que constituem os asfaltenos. Essas informações contribuem na compreensão do fenômeno de agregação, que está associada a aromaticidade e a presença de heteroátomos nas moléculas de asfaltenos.³⁷

Guricza e Schrader a partir da técnica ESI, conseguiram analisar constituintes apolares, os compostos analisados foram hidrocarbonetos poliaromáticos e heterociclos aromáticos presentes nos asfaltenos.³⁸ A partir desse estudo, foi constatado que é possível analisar constituintes polares e apolares utilizando a técnica ESI, mostrando-se uma excelente ferramenta para a determinação das classes de compostos presentes nos asfaltenos.

Klein e colaboradores fizeram um estudo comparando asfaltenos extraídos em *n*-heptano a partir da adaptação do método IP-143 e asfaltenos extraídos diretamente da depressurização de óleo vivo.³⁹ A técnica utilizada por eles foi a ESI-FT-ICR nos modos positivos e negativos, o que permite acesar as espécies polares presentes nos asfaltenos. Observaram que as espécies presentes nos asfaltenos continham um DBE maior em comparação as espécies extraídas pela queda de pressão. Por outro

lado, observaram que os asfaltenos obtidos pela despressurização continham um número maior de espécies contendo enxofre. Concluíram, também, que por mais que os critérios de solubilidade representa bem a composição química dos asfaltenos, as amostras de asfaltenos extraídas em óleo vivo concedem uma melhor visão sobre possíveis problemas de formação de depósitos de asfaltenos durante a produção do petróleo bruto.

Liu e colaboradores conseguiram caracterizar metaloporfirinas de vanádio e níquel por ESI-FT-ICR, a partir dessa identificação conseguiram propor a origem geoquímica dos óleos estudados.⁴⁰ Do ponto de vista de agregação de asfaltenos, o estudo das metaloporfirinas de vanádio e níquel estão associados a estabilização dos asfaltenos pelas resinas, mostrando que uma quantidade maior de metaloporfirinas nos asfaltenos apresentaram uma maior interação com as resinas.⁴¹

13.3. RMN

Diferentes metodologias de RMN vem sendo desenvolvidas para determinação de parâmetros estruturais médios de óleos e suas frações, incluindo os asfaltenos e resinas. Existem muitos trabalhos na literatura concedendo informações estruturais a partir de técnicas de RMN.^{42,43,44,45}

Em 1960, Brown e Ladner desenvolveram um método de cálculo de parâmetros médios de aromaticidade a partir de dados obtidos de RMN de ¹H e da relação C/H obtida a partir de análise elementar, cujo os cálculos são realizados a partir das regiões de integração dos sinais.⁴⁶ Em 1972, Clutter e colaboradores utilizaram dessas equações para investigar a aplicação desses cálculos para a determinação de parâmetros moleculares médios das frações de petróleo.⁴⁷

Outro fator que pode ser calculado é o número médio de átomos de carbono por cadeia alquílica (n_{carbono}), a partir da Equação 4.⁴³ Contudo a presença de impurezas pode afetar os valores de n_{carbono} .⁷

$$n_{\text{carbono}} = (H_{\alpha} + H_{\beta} + H_{\gamma}) / H_{\alpha} \quad \text{Equação 4}$$

Em 1985, Acevedo e colaboradores a partir de experimentos de RMN ¹H e de ¹³C, juntamente com a análise elementar, obtiveram informações estruturais de asfaltenos e resinas, verificando que baixas porcentagens de hidrogênios aromáticos

pode indicar que pode haver maior concentração de anéis aromáticos fundidos ou um maior índice de substituição desses hidrogênios por cadeias laterais alifáticas. Observaram também que as resinas possuíam um caráter aromático menor em relação aos asfaltenos.⁴⁸

Poveda e Molina determinaram alguns novos parâmetros médios para o estudo estrutural de óleos e suas frações como o número do centro de condensação, índice do grau de condensação aromática e o índice de anéis aromáticos condensados. Tais descobertas contribuem de maneira direta na determinação da arquitetura dos asfaltenos e no estudo estrutural de resinas.⁴⁴

1.3.3.1. Espectroscopia Ordenada por Difusão (DOSY)

Como a técnica DOSY foi desenvolvida recentemente, poucos trabalhos são encontrados na literatura em relação ao estudo de asfaltenos, sendo que o primeiro trabalho publicado apresentando um espectro de ¹H DOSY de um asfateno foi desenvolvido por Durand e colaboradores em 2008.⁴⁹ Contudo existem algumas pesquisas nas quais são medidos os coeficientes de difusão dos agregados asfaltênicos aplicando-se técnicas de eco de spin com gradiente de campo pulsado.⁵⁰⁻
56

A partir de experimentos DOSY é possível verificar a existência de diferentes tamanhos de agregados em uma solução de asfaltenos originados de um óleo, mostrando a complexidade existente desta fração do petróleo. Oliveira e colaboradores observaram a existência de um terceiro grau de agregação (Figura 8), baseando-se no modelo Yen modificado que só prevê a formação de dois diferentes agregados: nanoagregados e macroagregados.^{11,19,25} Observaram, também, o comportamento dos agregados em solução, a partir da variação da concentração dos asfaltenos em tolueno deuterado, verificando em qual concentração haveria a formação de macroagregados. As diferenças encontradas nos agregados de asfaltenos formados nos óleos estudados oriundas de diferentes arquiteturas dos compostos presentes na fração asfaltênica. Juntamente com estudos de técnicas RMN de ¹H e ¹³C aferiu-se que os asfaltenos que formavam agregados maiores em menor concentração, possuíam uma maior incidência de compostos do tipo continental, que podem promover interações mais efetivas do tipo π - π *stacking*.

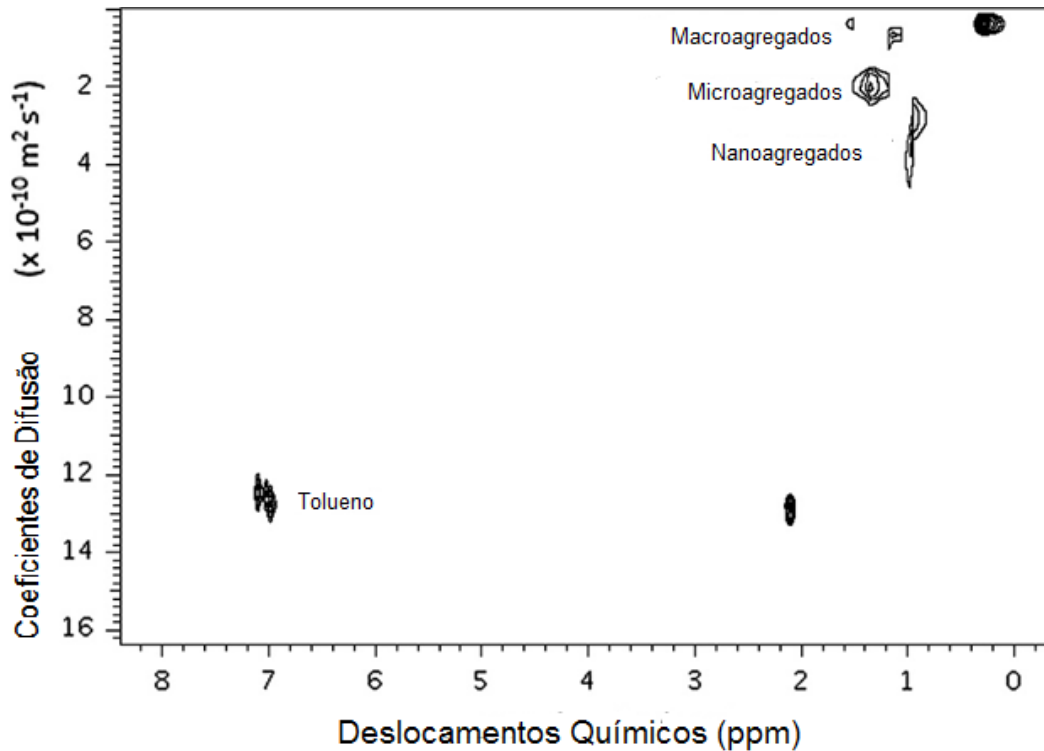


Figura 8. Espectro de RMN de ^1H DOSY mostrando três agregados de diferentes tamanhos.¹⁹

Subramanian e colaboradores, a partir de dados de coeficientes de difusão medidos pela técnica DOSY, calcularam os raios hidrodinâmicos das subfrações de asfaltenos adsorvidas em carbonato de cálcio. Juntamente com a aplicação de outras técnicas, como infravermelho, que informou os grupos funcionais presentes nas estruturas, foi possível fazer um paralelo de que quanto maiores as tendências a auto-associar e formação de agregados, maior era a presença de grupos carbonílicos e carboxílicos nas amostras.⁵⁷

Até o momento, não foram encontrados na literatura estudos de resinas pela técnica DOSY. Devido a técnica ser recente, existem poucos trabalhos para petróleo e, portanto, diante do que foi encontrado na literatura sobre a relação existente entre resinas e asfaltenos, procura-se investigar tais relações por essa técnica e conferir qual modelo de agregação condiz com os dados adquiridos.

1.4. Fundamentação teórica

Essa seção irá apresentar o fundamento teórico sobre Ressonância Magnética Nuclear e Espectroscopia de RMN Ordenada por Difusão.

1.4.1. Fundamentos de RMN

Núcleos atômicos que possuem número de massa ímpar, número atômico ímpar, ou ambos, possui um momento angular de spin e um momento magnético.^{58,59} Todos os núcleos dos átomos possuem um número quântico de spin nuclear (I), que pode assumir valores maiores ou iguais a zero. Somente núcleos com I diferente de zero são sensíveis a RMN e os núcleos podem ter $(2I + 1)$ estados possíveis de energia. Os núcleos mais estudados são os de ^1H e de ^{13}C , que possuem número quântico de *spin* nuclear igual a $\frac{1}{2}$ e, conseqüentemente, dois estados de spin. Esses núcleos apresentam uma distribuição de carga esférica e uniforme e, comparado aos outros núcleos com número maior de estados de spin, a obtenção dos espectros é mais fácil.⁵⁹

Os spins nucleares apresentam um momento magnético intrínseco, conseqüentemente, geram um momento magnético nuclear (μ), que está associado ao momento angular de spin nuclear (L) e a constante magnetogírica (γ), como pode ser observado na Equação 5.

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{L}$$

Equação 5

Os estados de spin não possuem energias equivalentes quando ocorre a aplicação de um campo magnético externo, devido ao fato do núcleo ser uma partícula carregada e qualquer carga móvel gera um campo magnético próprio. Portanto a partir da aplicação do campo magnético são gerados os dois estados de spin, posicionados de forma paralela (estado de spin α) ou antiparalela (estado de spin β) ao campo magnético externo (Figura 9).⁵⁹

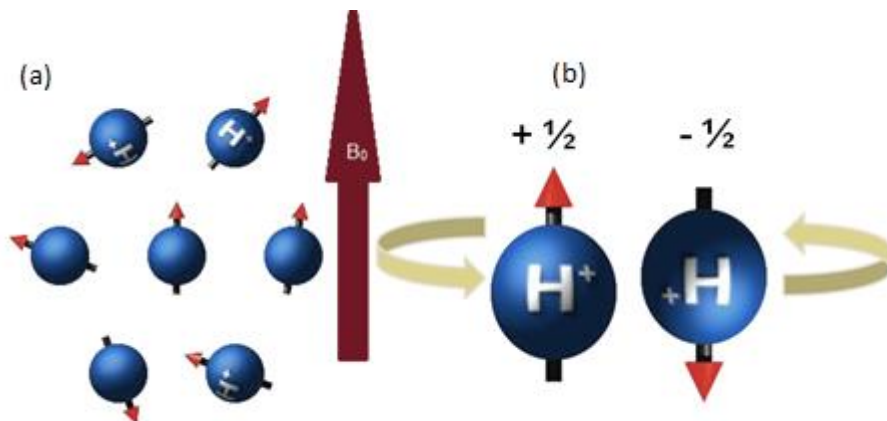


Figura 9. Comportamento dos núcleos (a) antes da aplicação de um campo magnético externo (B_0) e

(b) após a aplicação do campo magnético.

O estado α possui menor energia, portanto está em maior quantidade que o estado β . O fenômeno de ressonância ocorre quando os núcleos alinhados com o campo magnético aplicado são induzidos a absorver energia e mudar a orientação dos spins. Essa energia pode ser quantizada e é dada pela diferença entre os estados de spin envolvidos.⁵⁹

A magnitude da diferença dos estados de spin pode ser calculada a partir da distribuição de Boltzmann (Equação 6). Em que ΔE representa a diferença de energia entre os estados α e β , T a temperatura absoluta e κ constante de Boltzmann.⁵⁹

$$N_{\text{maior energia}}/N_{\text{menor energia}} = e^{-\Delta E/kT} \quad \text{Equação 6}$$

Somente o excesso de núcleos pode ser observada na RMN, mostrando que a sensibilidade da técnica não é tão alta comparada a outras técnicas espectroscópicas como UV e IV.⁶⁷ A sensibilidade do equipamento pode ser aumentada quando são utilizados equipamentos com maiores frequências, devido ao fato de que em frequências maiores, a diferença de população de núcleos envolvidos é maior.⁵⁹

As interações existentes entre o momento magnético nuclear dos spins e o campo magnético externo conferem aos spins um movimento de rotação em torno do campo aplicado, em formato de cone, mantendo constante o ângulo entre os vetores. Esse movimento é denominado de movimento de precessão (Figura 10) e sua frequência é conhecida como a Frequência de Larmor (ω_0), sendo proporcional a constante magnetogírica (γ) e ao campo magnético aplicado (B_0) (Equação 7).⁶⁰

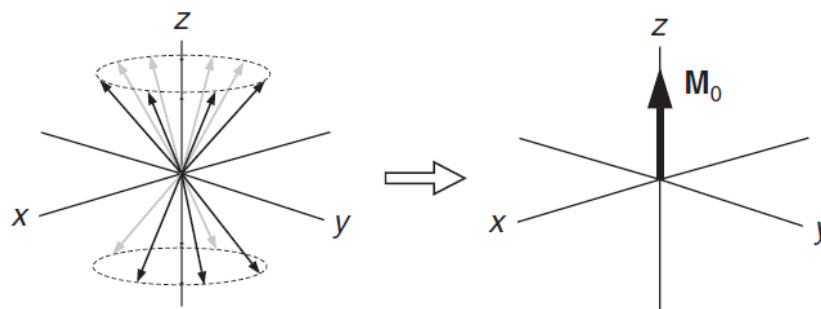


Figura 10. Movimento de precessão gerado pelo campo magnético externo e formação do vetor resultante.⁶¹

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad \text{Equação 7}$$

Para que haja a excitação simultânea de todos os núcleos de uma molécula, é utilizada uma descarga de energia de potência alta, denominada pulso. Isso ocorre devido ao fato do pulso conter uma faixa de frequências grande o suficiente para excitar todos os diferentes núcleos com o tempo de duração necessário para que o conteúdo das frequências tenha uma boa precisão.⁵⁹

Imediatamente após a excitação dos *spins* nucleares, o vetor de magnetização é afastado do eixo z em que se tem um equilíbrio térmico, a qual representa uma alteração nas populações dos *spins*. Quando o pulso é interrompido, os núcleos que foram excitados começam a perder sua energia de excitação e começam a retornar ao seu estado original, ou seja, ocorre um fenômeno de relaxação. Existem dois tipos de relaxação: a longitudinal e a transversal.^{59,61}

A relaxação longitudinal, portanto, pode ser definida como a recuperação da magnetização ao longo do eixo z, que corresponde as populações de equilíbrio sendo reestabelecidas, gerando uma perda total de energia dos *spins* (Figura 11). A energia perdida pelos spins é transferida para o ambiente na forma de calor, contudo os valores de energia são tão baixos que as alterações de temperatura na amostra são indetectáveis.⁶¹

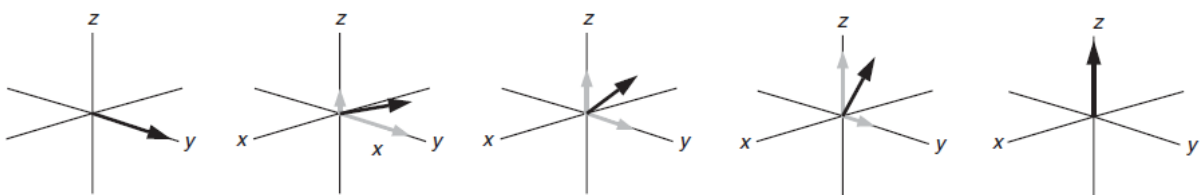


Figura 11. Representação da relaxação longitudinal. A recuperação do vetor de magnetização diminui nos eixos transversais (x,y) e é reestabelecido no eixo longitudinal (z).⁶¹

A relaxação transversal corresponde a uma perda de magnetização no plano x-y, é assumida como um decaimento exponencial e caracterizada pela constante de tempo T_2 (Figura 12). Ignorando os efeitos da relaxação longitudinal, espera-se que a coerência de fase existente na magnetização durante a sequência de pulso permaneça estática na estrutura rotativa. Contudo o campo magnético

experimentado por cada núcleo possui leves diferenças devido a não homogeneidade do campo aplicado e as possíveis interações intra e intermoleculares que a amostra pode realizar, conseqüentemente, cada núcleo possui uma frequência distinta. Com isso ocorre a variação na frequência dos *spins* uns com maiores frequências, enquanto outros apresentarão menores frequências. A partir disso as magnetizações espalham-se ao longo do eixo transversal (x,y).⁶¹

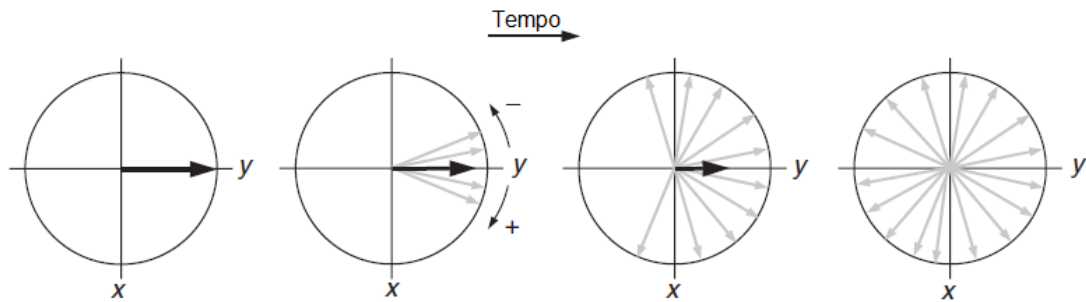


Figura 12. Representação da relaxação transversal em que há perda de magnetização nos planos x,y.⁶¹

Durante a relaxação, cada núcleo emite radiação eletromagnética, essa emissão é chamada de decaimento da indução livre (FID, do inglês *Free Induction Decay*). O FID é uma combinação sobreposta de todas as frequências emitidas e decai a medida que todos os núcleos vão perdendo sua excitação. A partir de um método matemático chamado de análise de transformada de Fourier (FT), o domínio de tempo é convertido em domínio de frequência, gerando o espectro (Figura 13).⁵⁹

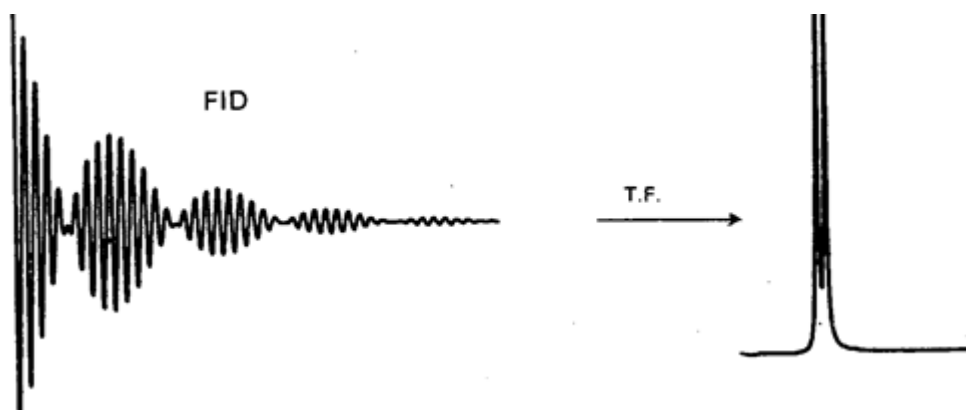


Figura 13. Aplicação da Transformada de Fourier no FID.⁵⁸

Nem todos os núcleos têm a sua ressonância na mesma frequência. Essa variação ocorre pelo fato dos prótons na molécula estarem em ambientes eletrônicos

ligeiramente diferentes. Os prótons estão protegidos pelos elétrons que o cercam e, durante a aplicação de um campo magnético, esses elétrons são forçados a circular, gerando um campo contrário ao campo magnético aplicado, esse efeito é denominado como corrente diamagnética local (Figura 14).⁵⁹

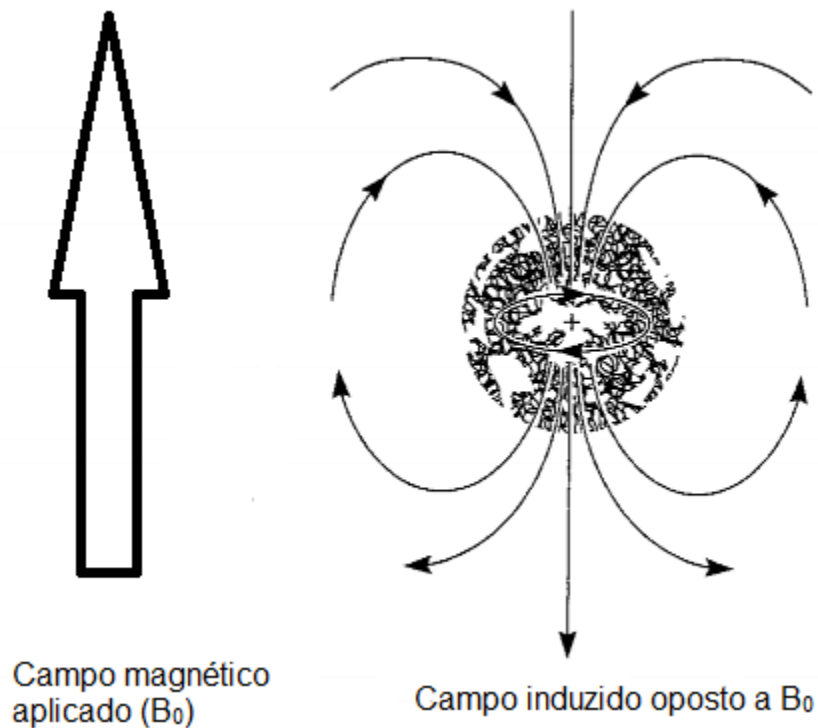


Figura 14. Corrente diamagnética local.⁵⁹

Cada próton da molécula é blindado contra o campo magnético aplicado em uma amplitude que está de acordo com a densidade eletrônica que o rodeia. Quanto maior for a densidade eletrônica ao redor do núcleo, maior será o campo induzido que se opõe ao campo aplicado. Conseqüentemente, o campo oposto que blindo o núcleo irá diminuir o campo magnético aplicado que o núcleo experimenta, resultando numa frequência mais baixa de precessão.⁵⁹

Como as diferenças de frequência de ressonância são muito pequenas, utiliza-se um composto de referência na solução da substância a ser medida, sendo que a medida de ressonância de cada próton é medida em relação a frequência de ressonância dos prótons da substância de referência. Geralmente, a substância utilizada como referência é o tetrametilsilano (TMS). A vantagem de se utilizar esse composto como padrão de referência é que os hidrogênios dessa molécula estão bastante blindados e no mesmo ambiente químico, gerando apenas um único sinal de RMN.⁵⁹

O deslocamento de um próton em relação ao TMS depende da intensidade do campo magnético aplicado, como existem diferenças nos campos magnéticos dos equipamentos, a faixa de deslocamento, chamada de deslocamento químico (δ) é dada partir do quociente do deslocamento em hertz de um próton pela frequência em mega-hertz do espectrômetro.⁵⁹

O deslocamento químico expressa quanto uma ressonância de próton é deslocada em relação ao TMS, em partes por milhão (ppm), na frequência de operação básica do equipamento.⁵⁹

No estudo de asfaltenos e resinas, por exemplo, numa análise de RMN de ^1H integra-se as faixas de hidrogênios aromáticos e alifáticos. As diferenças dos sinais existentes são dadas de acordo com os deslocamentos químicos dos sinais devido aos diferentes ambientes químicos das moléculas. Hidrogênios alifáticos tendem a ser mais blindados por não haver, em sua estrutura, grande influência de grupos retiradores de elétrons. Já para os hidrogênios aromáticos, ocorre um fenômeno denominado anisotropia magnética que seria uma não uniformidade do campo magnético devido a movimentação dos elétrons π dos anéis aromáticos, deixando os hidrogênios desblindados, conseqüentemente os sinais aparecem em frequências mais altas.⁵⁹

142 Difusão molecular

Na difusão molecular, as moléculas possuem uma distribuição aleatória de velocidades. Isso está de acordo com sua definição, que é determinada a partir dos movimentos brownianos das moléculas devido a energia térmica do sistema. Moléculas maiores e de maior peso molecular possuem menor coeficiente de difusão, pois movimentam-se com menos facilidade em um determinado solvente.⁶²

A primeira lei de Fick da difusão (Equação 8) mostra que o fluxo em uma determinada posição x é proporcional ao gradiente de concentração. O fluxo consiste em uma determinada quantidade de matéria (mol) fluindo em uma certa unidade de tempo em uma certa unidade de área (A).⁶²

$$J(x,t) = D \frac{dc(x,t)}{dx} \quad \text{Equação 8}$$

D representa o coeficiente de difusão e $c(x,t)$ a concentração em mol/L. A

conservação da massa é assegurada pela equação da continuidade.

$$dc(x,t)/dt = -dJ(x,t)/dx \quad \text{Equação 9}$$

A combinação das Equações 8 e 9 geram a segunda lei de Fick da difusão, que é assumida somente quando D apresenta baixa dependência da concentração e quando a concentração do analito é baixa:

$$dc(x,t)/dt = Ddc^2(x,t)/d^2x \quad \text{Equação 10}$$

Um dos maiores interesses na determinação dos coeficientes de difusão é a sua conexão com o tamanho molecular. A partir da equação de Stokes-Einstein (Equação 11), é possível associar os coeficientes de difusão com os raios hidrodinâmicos que difundem.⁶²

$$D = K_B T / 6\pi\eta R_H \quad \text{Equação 11}$$

Em que K_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, η a viscosidade da solução e R_H o raio hidrodinâmico.

1.4.2.1. Espectroscopia Ordenada por Difusão

A técnica de Ressonância Magnética Nuclear ordenada por difusão, DOSY, propicia uma visão global da dinâmica translacional dos constituintes de uma mistura, abrangendo uma grande variedade de tipos e tamanhos de moléculas, tais como macromoléculas, complexos ou agregados. Foi desenvolvida por Morris e Johnson (1992) ao qual se baseia na sistemática dos ecos de spin com gradientes de campo magnético pulsado (PFGSE) que consiste em uma sequência de ecos de spin de 90° - τ - 180° , aplicando um pulso de gradiente de campo antes do pulso de RF (radio frequência) de 180° e outro após (Figura 15). O espectro é apresentado de forma bidimensional em que os deslocamentos químicos das espécies são mostrados em uma dimensão de acordo com os seus respectivos coeficientes de difusão que são mostrados na outra dimensão.⁶²

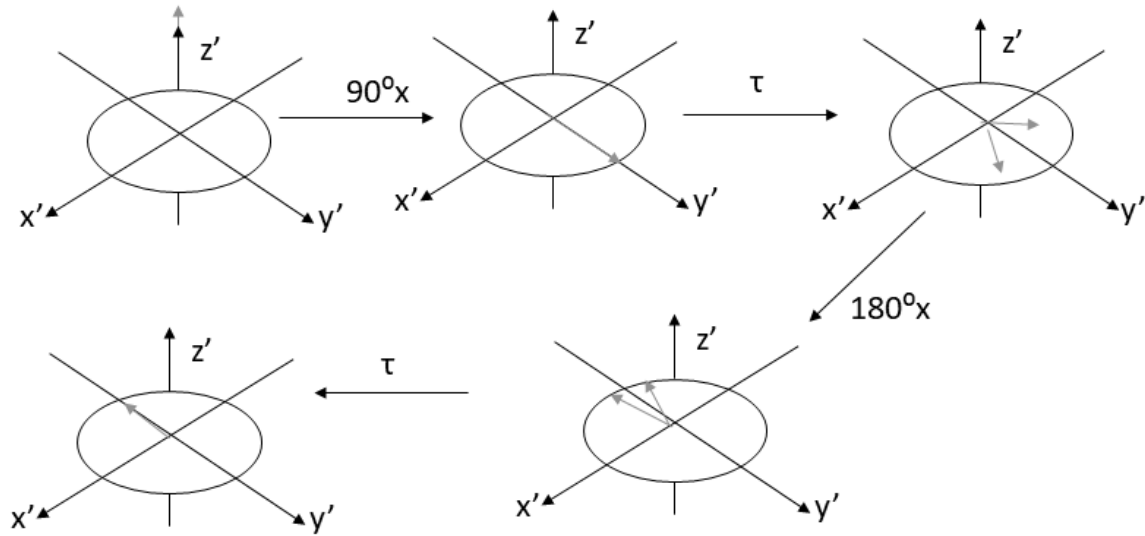


Figura 15. Sequências de pulsos para o experimento PFGSE.⁶²

Os experimentos ocorrem por uma série de experimentos unidimensionais, diferidos entre si pela amplitude dos pulsos de gradiente aplicados que é aumentada gradativamente ao longo dos experimentos, consequentemente, ocorre um decaimento dos sinais a medida que a intensidade do gradiente de campo magnético aumenta (Figura 16).

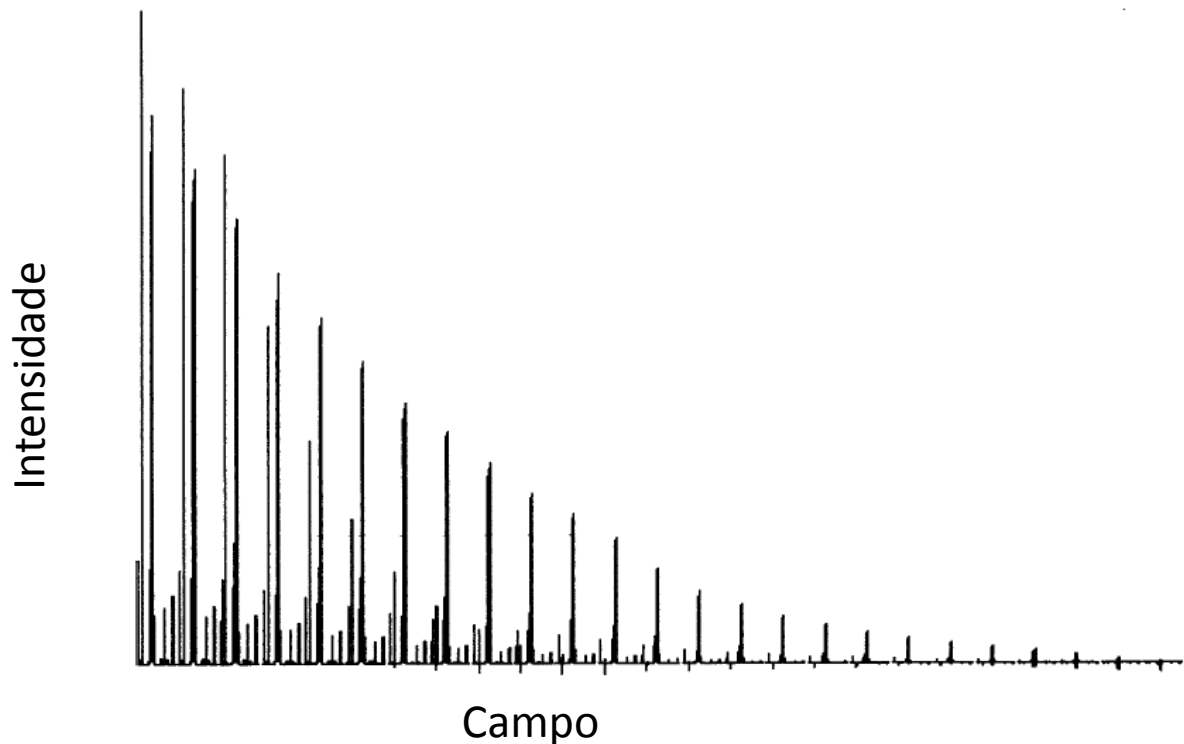


Figura 16. Experimentos unidimensionais de ^1H em que ocorre o decaimento dos sinais a partir do aumento da intensidade do gradiente.⁶³

As vantagens dessa técnica são proporcionar uma visão global da dinâmica translacional dos constituintes de uma mistura, abranger uma grande variedade de tipos e tamanhos de molécula tais como macromoléculas, complexos ou agregados, além de permitir a detecção de impurezas sem interferência alguma e seleção de espécies de interesse para análise. As limitações dessa técnica são a baixa sensibilidade e necessidade de determinação de parâmetros para cada amostra que leva tempo longo para operação.^{21,62,63}

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo Geral

Estudar a agregação de asfaltenos e a influência das resinas nesse processo por meio da técnica espectroscopia ordenada por difusão.

2.2. Objetivos Específicos

- Extrair os asfaltenos e resinas das amostras de óleo selecionadas;
- Caracterizar as amostras de óleo, asfaltenos e resinas por RMN de ^1H e ^{13}C ;
- Estudar as partir dos coeficientes de difusão obtidos pela técnica DOSY a agregação dos asfaltenos e a influência das resinas no meio.

3. METODOLOGIA

Para o desenvolvimento deste estudo foram utilizadas três amostras diferentes de petróleo (O5, O6 e O7), extraídas em território nacional, fornecidas pela PETROBRAS através do LabPetro/NCQP.

A nomenclatura das amostras ocorreu de acordo com a sua especificação (óleo, resina ou asfaleno), número do poço (amostra 5, 6 ou 7) e tipo de extração, no caso das resinas e asfaltenos (heptano ou cromatografia). Por exemplo, tem-se a amostra A5C7, sendo uma amostra de asfaltenos, do poço 5 e extraída em *n*-heptano. As amostras obtidas foram as O5, O6, O7, A5C7, A6C7, A7C7, R5Cr, R6Cr e R7Cr.

3.1. Extração de asfaltenos

As amostras de asfaltenos foram extraídas em *n*-heptano de acordo com a adaptação da norma ASTM D6560-00 (Figura 17). As extrações foram feitas em sextuplicata, utilizando 8 g de óleo em 240 mL de *n*-heptano, colocados sob refluxo por 1 hora. Ao fim do refluxo, as amostras foram conduzidas à câmara escura por 24 horas para aumentar o rendimento de precipitado. Em seguida, realizou-se uma filtração a vácuo, lavando o sólido filtrado pelo solvente a fim de retirar qualquer resíduo solúvel em *n*-heptano. Devido a possibilidade de sais existentes que também são insolúveis em *n*-heptano, foi feita a lavagem do sólido com em soxhlet, utilizando tolueno como solvente. Após a lavagem, realizou-se a evaporação do solvente e o sólido foi conduzido à estufa à 80 °C por 48 horas para que todo o tolueno fosse evaporado.

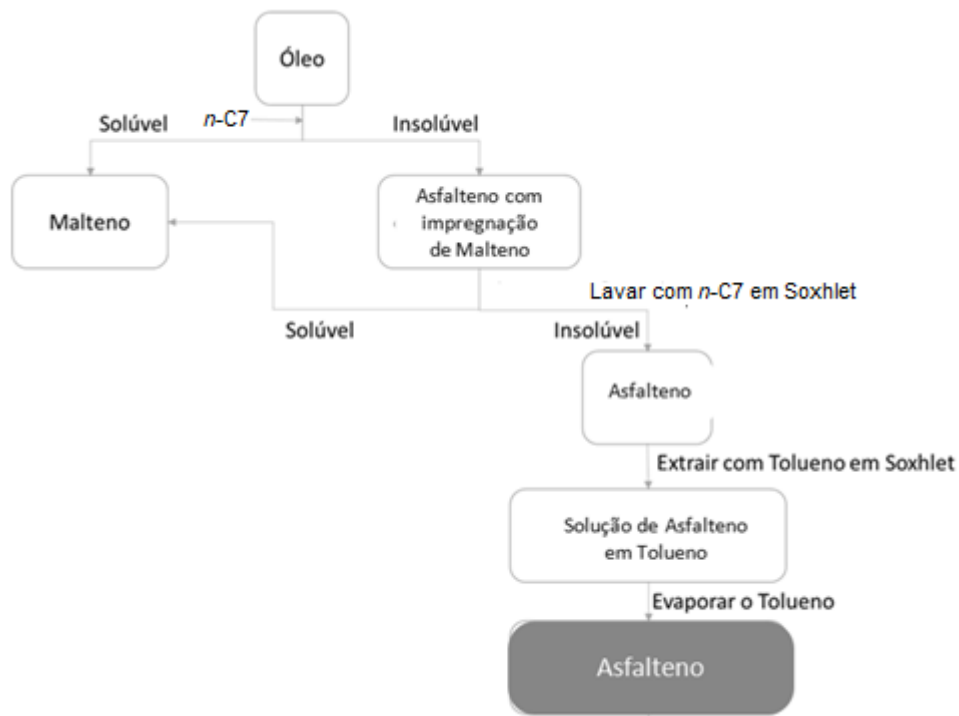


Figura 17. Diagrama de extração de Asfaltenos em *n*-C7.

3.2. Separação das resinas por cromatografia

A extração de resinas ocorreu por meio da adaptação da norma ASTM D2549, partindo do óleo desasfaltado (maltenos) da extração em *n*-heptano. Para cada corrida, utilizou-se 4 g de sílica gel 70-230 mesh, colocada previamente em estufa a 120 °C por, no mínimo, 12 horas. Após a ativação da sílica, adicionou-se a mesma à coluna com *n*-hexano e foram, então, adicionados 50 mg de maltenos e utilizou-se 35 mL de hexano como fase móvel para a remoção da fração de saturados. Após passar o hexano, adicionou-se 40 mL de uma solução de diclorometano/hexano (9:1) para a remoção da fração de aromáticos e para remoção das resinas, adicionou-se 40 mL de metanol. Essas etapas foram realizadas repetidas vezes para conseguir a massa necessária de resinas para as análises de RMN. Em seguida, realizou-se a rotaevaporação da solução de resinas e adicionou-se diclorometano para transferir as resinas contidas no balão para um frasco menor que foi colocado para secar em estufa à 80 °C por 24 horas.

3.3. RMN de ¹H e de ¹³C

Os espectros de ¹H e de ¹³C foram adquiridos em um equipamento Varian VNMRs 400 MHz, operando com um campo de 9,4 T, utilizando uma sonda 5 mm BroadBand ¹H/X/D. Os experimentos de ¹H ocorreram a uma temperatura de 25 °C, utilizando-se aproximadamente 30 mg de amostra em 0,6 mL de diclorometano deuterado (CD₂Cl₂) com TMS como padrão de referência. Foi utilizada uma janela espectral de 6410,3 Hz, um tempo de espera entre 1,0 1,5 s e acúmulos de 256 a 512 scans com um pulso de 90° (12,7 μs). Para os experimentos de ¹³C foram preparadas soluções de aproximadamente 40 mg de amostra em 0,6 mL em uma solução de 50 mM de Cr(acac)₃ em clorofórmio deuterado (CDCl₃). Para a solubilização total, as amostras foram colocadas em um banho de ultrassom por 9 minutos. Os parâmetros utilizados foram uma janela espectral de 25000.0 Hz, tempo de espera de 7 s e acúmulo de 20000 scans em um pulso de 90° (9,5 μs) a uma temperatura de 25 °C.

A interpretação dos sinais foi efetuada de acordo a adaptação de pesquisas realizadas por Hassan e Poveda *et. al.* em que para os espectros de ¹H integrou-se as regiões de hidrogênios alifáticos (0,5 a 4 ppm) e aromáticos (6,0 a 9,0 ppm). As regiões de hidrogênios alifáticos ainda podem ser divididas em três áreas: de 0,5 a

1,0 ppm correspondendo a hidrogênios γ , de 1,0 a 2,0 ppm hidrogênios β e de 2,0 a 4,0 ppm hidrogênios α , conforme ilustrado na Figura 18.^{42,44}

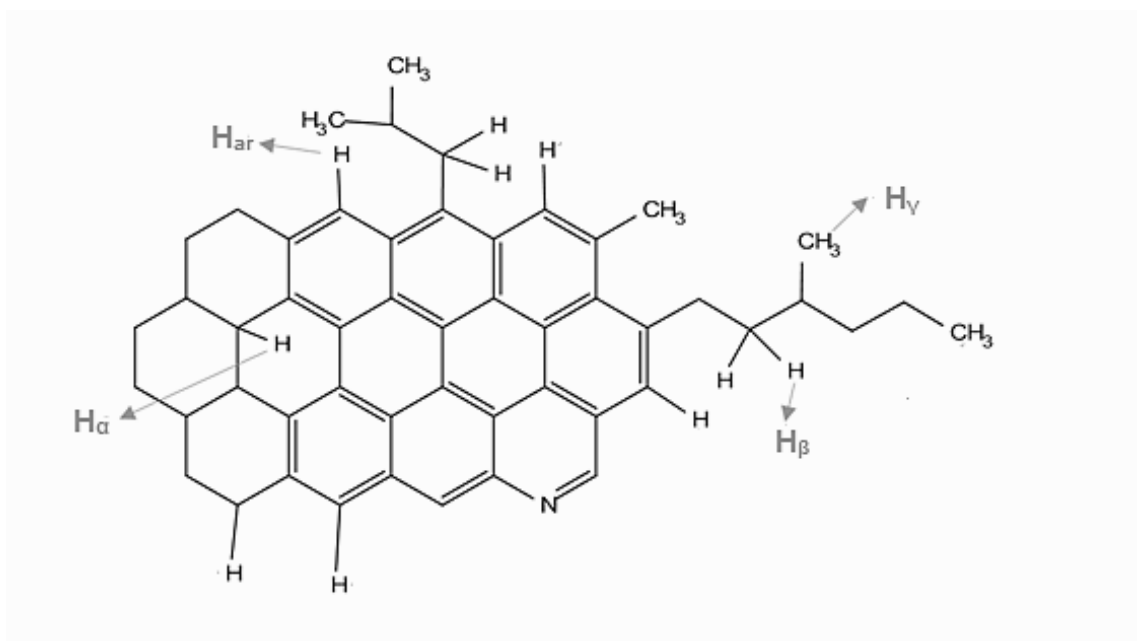


Figura 18. Ilustração dos hidrogênios observados a partir da técnica de RMN de 1H em uma molécula hipotética de asfalto.

Para os espectros de ^{13}C , as regiões das integrações foram de 0,5 a 70 ppm para carbonos alifáticos totais e de 110 a 160 ppm para carbonos aromáticos totais. As regiões de carbonos aromáticos podem ser divididas em: de 110 a 129,5 ppm com carbonos aromáticos ligados a hidrogênio e carbonos em junção de três anéis aromáticos ($C_{ar-H} + C_{ar,ar,ar}$), de 129,5 a 137,5 ppm com carbonos aromáticos ligados a grupos metila e carbonos cabeça de ponte entre anéis aromáticos, excluídos os carbonos de junção entre três anéis ($C_{ar-b} + C_{ar-Me}$) e de 137,5 a 160 ppm como carbonos aromáticos substituídos por cadeias alquílicas, exceto grupos metila (C_{ar-alc}) (Figura 19).

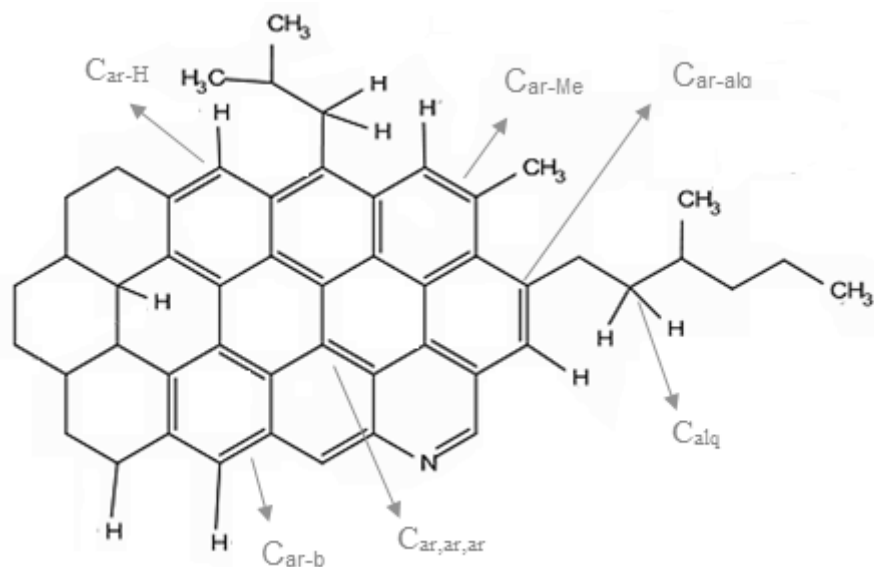


Figura 19. Ilustração dos carbonos observados a partir da técnica de RMN de ^{13}C em uma molécula hipotética de asfalto.

3.4. Espectroscopia Ordenada por Difusão

Os experimentos DOSY foram realizados em um equipamento Varian VNMRs 400 MHz, operando com um campo de 9,4 T, utilizando uma sonda 5 mm BroadBand $^1\text{H}/\text{X}/\text{D}$.

A sequência *Doneshot* foi empregada para medir os coeficientes de difusão dos agregados, utilizando um gradiente de pulso variando em 25 passos lineares de 0 a 18 G cm^{-1} . Primeiramente, os gradientes foram calibrados com 1 % H_2O / 99 % D_2O , a 25°C . Após a calibração, a duração do pulso do gradiente e o tempo de difusão foram otimizados para cada concentração de asfaltenos, resinas e as misturas de asfalto/resina, variando entre 1,0 e 2,0 s para a duração do pulso do gradiente, com 0,05 s para o tempo de difusão.

Os espectros foram adquiridos a 25°C , com duração do pulso de 90° de $12,7 \mu\text{s}$ e um tempo de relaxação de 10 s.

As soluções de asfaltenos e resinas foram preparadas em tolueno- d_8 nas concentrações de 5 % (m/m). Após as análises dos asfaltenos e das resinas isoladamente, foram adicionados às soluções de asfaltenos por três vezes 5 mg de resinas, totalizando uma escala de 5 a 15 mg.

Nos asfaltenos da amostra 5, ainda foram realizadas as análises em proporções de asfalto/resina de 1:1 e 2:1 em uma concentração de 5 % (m/m).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Extração de asfaltenos

A caracterização das amostras de óleo, como °API, estabilidade e parâmetro de solubilidade, bem como a densidade, viscosidade e teor das frações SARA encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2. Dados de caracterização das amostras de óleo.

Amostra	O5	O6	O7
Origem	terra	mar	mar
Estabilidade*	Estável	Instável	Estável
Parâmetro de solubilidade (Mpa ^{1/2})	19,4	16,5	19,1
°API	13,5	41,9	32,6
Densidade a 20 °C (g/cm ³)	0,9721	0,8119	0,8586
Viscosidade a 40 °C (mm ² /s)	7384,20	3,15	9,80

*A estabilidade é determinada de acordo com o parâmetro de solubilidade, quando for maior que 16,5, a amostra é considerada estável e quando for menor ou igual a 16,5, a amostra é considerada instável.⁶⁴ O teste foi realizado pela PETROBRAS.

Na Tabela 3 estão apresentadas as quantidades de asfaltenos nos óleos que foram extraídos em sextuplicata. Também mostra os teores e a repetibilidade e reprodutibilidade do procedimento realizado.

Tabela 3. Obtenção de asfatenos.

Amostras	°API	Massa Pesada (g)	Massa de Asfaltenos (g)	Teor de Asfaltenos (%)	Repetibilidade	Reprodutibilidade
O5	13,5	8,15±0,13	0,51±0,09	6,40±0,50	0,64±0,05	1,28±0,13
O6	41,9	8,14±0,27	0,02±0,00	0,23±0,03	0,04±0,00	0,10±0,07
O7	32,6	8,09±0,10	0,02±0,01	0,20±0,05	0,02±0,00	0,04±0,01

Óleos de menor °API, geralmente apresentam valores maiores de frações polares (asfaltenos e resinas). Bassane e colaboradores (2016)⁶⁵ estudaram as características físico-químicas presentes em alguns óleos e observaram que o óleo com menor °API apresentava teores maiores de frações polares em relação ao óleo de maior °API, relacionando maiores densidades com a presença de compostos mais pesados, como asfaltenos e resinas.

Apesar de ser esperado que óleos com menores °API possuam quantidades maiores de asfaltenos, essa proporção não é comprovada⁴, como foi observado com a amostra O7, que possui um °API de 32,6 e o teor de asfaltenos foi um pouco menor que a amostra O6, de °API 41,9.

4.2. RMN de ¹H e de ¹³C

As Figuras 20 e 21 mostram como ocorreram as integrações dos espectros de ¹H e ¹³C das amostras.

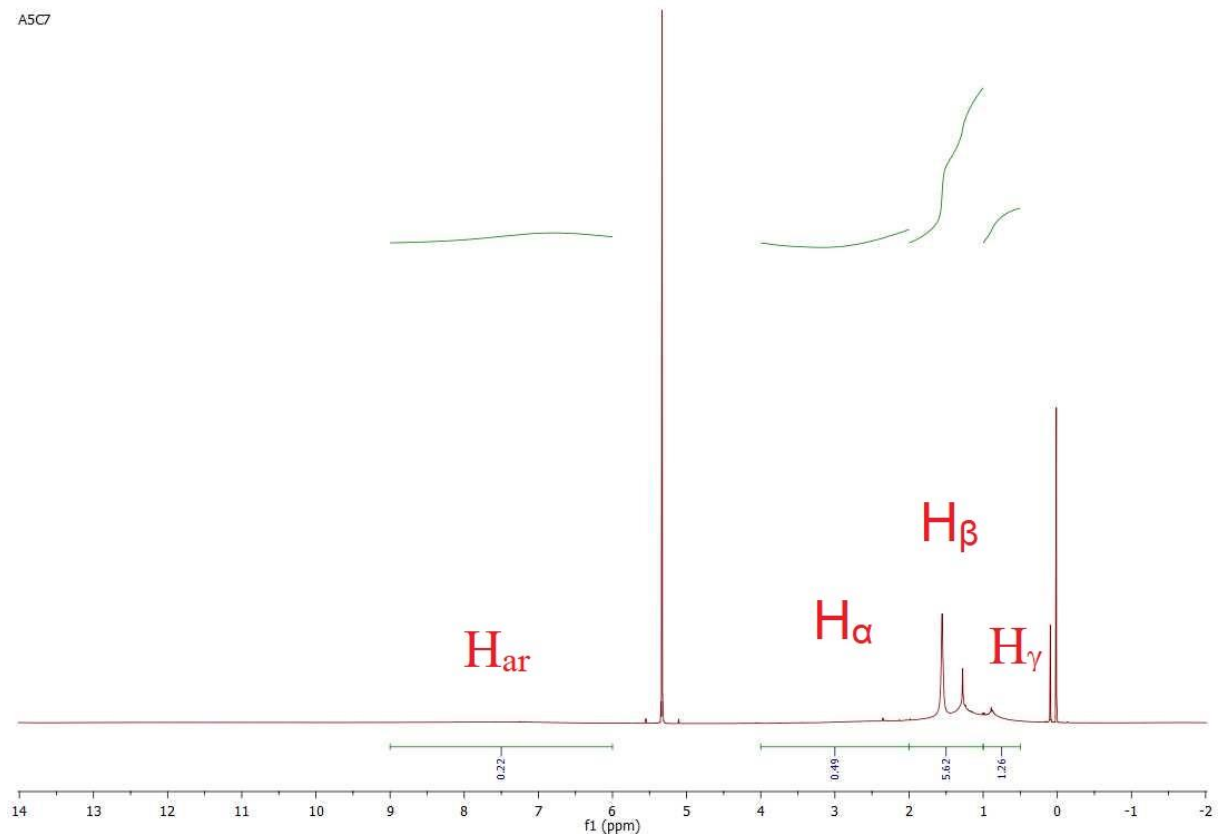


Figura 20. Exemplo de integração de um espectro de RMN de ¹H utilizando a amostra A5C7.

A5C7

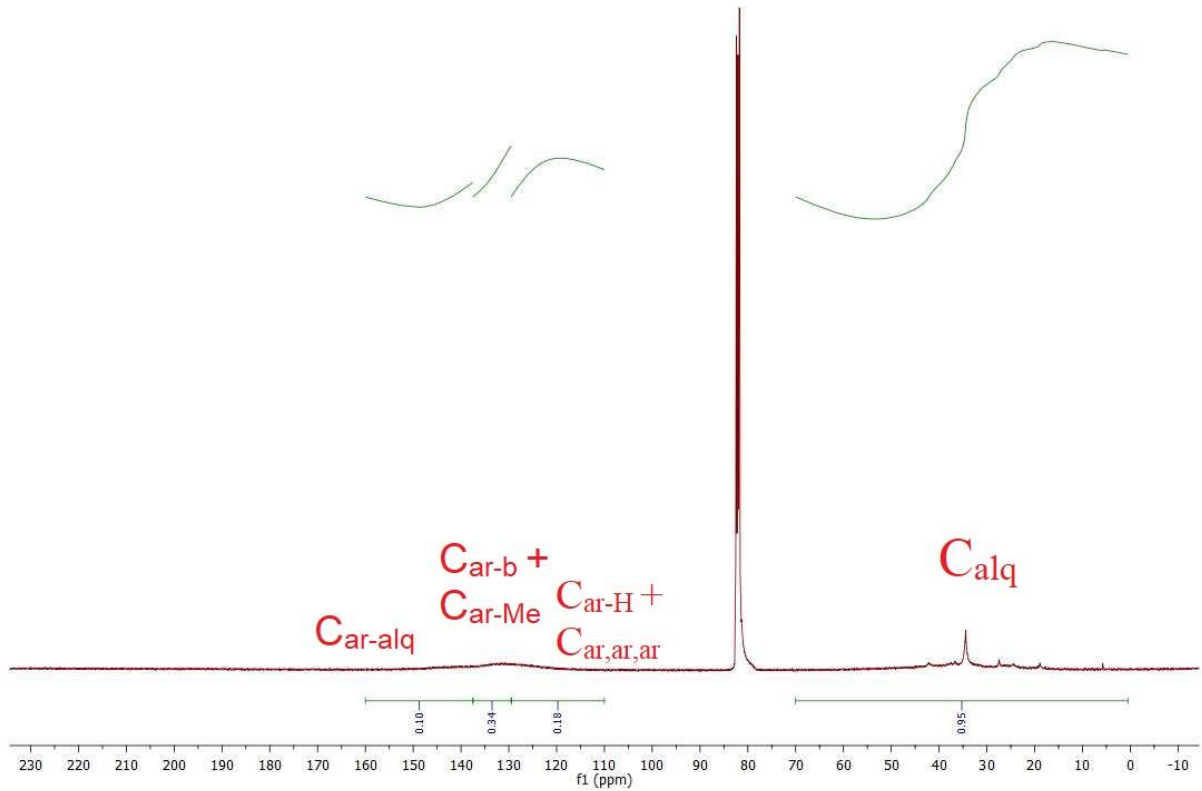


Figura 21. Exemplo de integração de um espectro de RMN de ^{13}C utilizando a amostra A5C7.

Diante dos dados obtidos pelas integrações, foi possível preencher as Tabelas 4, 5 e 6, que indicam os valores das porcentagens de hidrogênios e carbonos aromáticos e alifáticos, bem como as subdivisões dos hidrogênios alifáticos e carbonos aromáticos das amostras.

Tabela 4. Classificação dos tipos de hidrogênios e carbonos das amostras dos óleos obtidas por RMN de ^1H e ^{13}C .

Parâmetros moleculares ^{47,49}	Deslocamento Químico (ppm)	O5 (%)	O6(%)	O7 (%)
H _{ar}	6,0 – 9,0	0,38	2,38	1,91
H _{alq}	0,5 – 4,0	99,62	97,62	98,09
H _γ	0,5 – 1,0	33,31	22,38	26,97
H _β	1,0 – 2,0	55,17	69,70	67,30
H _α	2,0 – 4,0	6,13	5,54	3,81
C _{ar}	110,0-160,0	14,53	8,26	4,76
C _{alq}	0,5-70,0	85,47	91,74	95,24
C _{ar-H} + C _{ar,ar,ar}	110,0-129,5	9,40	5,50	3,81
C _{ar-b} + C _{ar-Me}	129,5-137,5	3,42	1,83	0,98
C _{ar-alq}	137,5-160	1,71	0,92	0,00

A partir dos resultados obtidos, observa-se que todas as amostras possuem maior teor de hidrogênios alifáticos, com valores acima de 90 %. Dentre essas amostras, destaca-se a amostra O5 que possui menor quantidade de hidrogênios aromáticos (0,38 %) em relação aos outros óleos, além de menores porcentagens de H_β e porcentagens menores de H_α e H_γ, ocorrendo de forma similar a seu respectivo asfalteno (Tabela 5). As amostras O6 e O7 também mostraram uma similaridade nas porcentagens dos hidrogênios quando comparadas a seus respectivos asfaltenos A5C7 (Tabela 5), diferindo nas quantidades de hidrogênios H_α em relação ao óleo/asfalteno da amostra 7.

A amostra O5 apresentou maior concentração de carbonos aromáticos quando comparadas a amostras O6 e O7. Outro ponto que pode ser destacado são as diferenças significativas entre as quantidades de carbonos aromáticos ligados a hidrogênio e carbonos em junção de três anéis aromáticos (C_{ar-H} + C_{ar,ar,ar}), onde a amostra O5 possui maior quantidade (9,40%) e a amostra O7 menor quantidade (3,81%), além da ausência de carbonos aromáticos substituídos por cadeias alquílicas, exceto grupos metila (C_{ar-alq}) na amostra O7.

A Tabela 5 traz as informações dos teores de hidrogênios e carbonos das amostras de asfaltenos.

Tabela 5. Classificação dos tipos de hidrogênios e carbonos das amostras de asfaltenos obtidas por RMN de ^1H e ^{13}C .

Parâmetros moleculares ^{47,49}	Deslocamento Químico (ppm)	A5C7 (%)	A6C7 (%)	A7C7 (%)
H _{ar}	6,0 – 9,0	2,90	9,26	7,78
H _{alq}	0,5 – 4,0	97,1	90,74	92,22
H _γ	0,5 – 1,0	16,60	18,01	18,87
H _β	1,0 – 2,0	74,04	56,90	55,84
H _α	2,0 – 4,0	6,45	15,82	17,51
C _{ar}	110,0-160,0	39,50	34,42	37,20
C _{alq}	0,5-70,0	60,50	65,58	62,87
C _{ar-H} + C _{ar,ar,ar}	110,0-129,5	11,46	19,48	23,95
C _{ar-b} + C _{ar-Me}	129,5-137,5	21,66	9,09	10,17
C _{ar-alq}	137,5-160	6,34	5,84	2,99

Nota-se que todas as amostras de asfaltenos apresentaram um alto teor de hidrogênios alifáticos (valores maiores que 90 %) e, conseqüentemente, baixo teor de hidrogênios aromáticos (valores menores que 10 %). Isso pode implicar em uma alta concentração de anéis aromáticos fundidos e presença de cadeias laterais alifáticas com carbonos mais substituídos.

A amostra A6C7 apresentou uma porcentagem maior de hidrogênios aromáticos em relação as outras amostras e valores intermediários dos diferentes tipos de hidrogênios alifáticos quando comparadas as amostras A5C7 e A7C7. Já a amostra A7C7 apresentou menor porcentagem de hidrogênios aromáticos e maior teor de H_α, indicando maior presença de hidrogênios parafínicos ou naftênicos, do tipo CH, CH₂ e CH₃, ligados ao sistema aromático em posição α, além de outros grupos que podem aparecer nessa região (-OH e -SH).

Nota-se que a amostra A5C7 possui maior teor de carbonos aromáticos (39,50 %) quando comparada com as amostras A6C7 (34,42 %) e A7C7 (37,20 %), isso pode implicar em uma maior possibilidade de ocorrência de anéis fundidos, que em altas concentrações podem favorecer as interações do tipo π-π *stacking* decorrendo em uma maior agregação.^{19,22} Oliveira e colaboradores (2014)¹⁹, a partir de dados calculados por informações da relação C/H e RMN de ^1H e de ^{13}C , conseguiram prever a arquitetura dos asfaltenos em questão. Observando esses resultados,

notou-se que os asfaltenos que apresentaram uma baixa presença de hidrogênios aromáticos (menos de 10%) e porcentagem de carbonos aromáticos relativamente altas (mais de 40%), mostravam maior presença de anéis fundidos. Esses valores mostram bastante similaridade com as análises realizadas nesse trabalho, a partir dessas informações sugere-se que a arquitetura dos asfaltenos A5C7 sejam predominantemente do tipo continental.

A Tabela 6 mostra os valores obtidos a partir das técnicas de RMN para as resinas.

Tabela 6. Classificação dos tipos de hidrogênios e carbonos das amostras de resinas obtidas por RMN de ^1H e ^{13}C .

Parâmetros moleculares ^{47,49}	Deslocamento Químico (ppm)	R5Cr (%)	R6Cr (%)	R7Cr (%)
H_{ar}	6,0 – 9,0	1,28	0,68	0,00
H_{alq}	0,5 – 4,0	98,72	99,32	100,00
H_{γ}	0,5 – 1,0	21,96	15,93	21,58
H_{β}	1,0 – 2,0	65,67	59,32	75,77
H_{α}	2,0 – 4,0	11,08	24,07	2,64
C_{ar}	110,0-160,0	20,64	39,76	22,48
C_{alq}	0,5-70,0	79,36	60,24	77,52
$\text{C}_{\text{ar-H}} + \text{C}_{\text{ar,ar,ar}}$	110,0-129,5	11,11	18,07	11,63
$\text{C}_{\text{ar-b}} + \text{C}_{\text{ar-Me}}$	129,5-137,5	5,55	6,62	8,53
$\text{C}_{\text{ar-alq}}$	137,5-160	3,97	15,06	2,32

Os dados obtidos por RMN de ^1H das amostras de resinas também mostram que existem um alto teor de hidrogênios alifáticos nas amostras, destacando a amostra R7Cr que apresentou uma porcentagem de 100 % de hidrogênios alifáticos, porém, tal ocorrência é devido ao fato da quantidade de hidrogênios aromáticos serem baixas ao ponto de não ser detectado na integração.

Dentre os tipos de hidrogênios analisados, os H_{α} apresentaram maiores diferenças dentre as resinas. As resinas da amostra R6Cr possuíam uma maior quantidade de H_{α} , já a amostra R7Cr apresentava maior porcentagem de H_{β} .

Comparando as resinas com os asfaltenos, pode-se notar que a quantidade de carbonos aromáticos é bem menor, estando de acordo com a sua definição na

literatura que consiste em estruturas análogas aos asfaltenos de menor aromaticidade.^{4,10,32}

A amostra R6Cr apresentou maior teor de carbonos aromáticos quando comparadas as outras resinas. Outro ponto que pode ser destacado na amostra R6Cr é a maior presença de carbonos aromáticos ligados a hidrogênio e carbonos em junção de três anéis aromáticos ($C_{ar-H} + C_{ar,ar,ar}$) e de carbonos aromáticos substituídos por cadeias alquílicas, exceto grupos metila (C_{ar-alq}).

As Figuras 22, 23 e 24 fazem um comparativo entre os valores obtidos por RMN de 1H das amostras de asfaltenos, resinas e seus respectivos óleos.

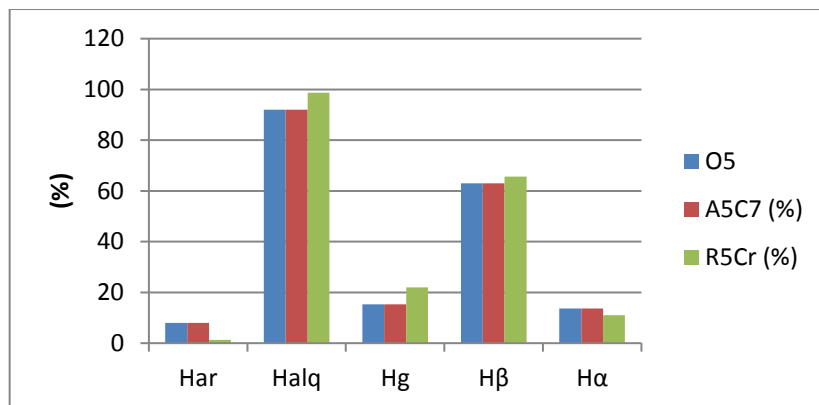


Figura 22. Valores obtidos por RMN de 1H das amostras de asfaltenos, resinas e óleo da amostra 5.

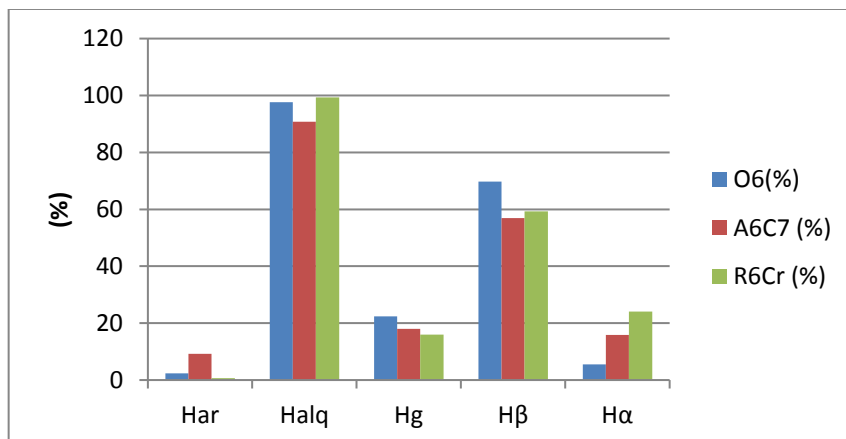


Figura 23. Valores obtidos por RMN de 1H das amostras de asfaltenos, resinas e óleo da amostra 6.

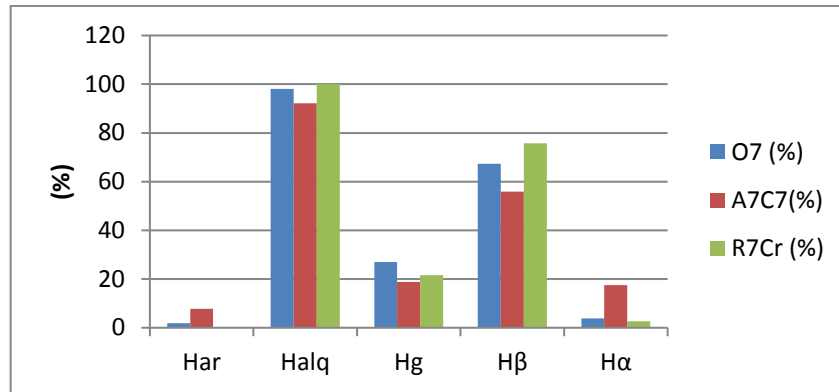


Figura 24. Valores obtidos por RMN de ^1H das amostras de asfaltenos, resinas e óleo da amostra 7.

Observando os valores obtidos entre as amostras, a amostra 5 mostrou bastante semelhança nas porcentagens de hidrogênios dos asfaltenos, resinas e óleo. Já nas amostras 6 e 7 foram observadas maiores diferenças nas porcentagens de hidrogênios entre os óleos, asfaltenos e resinas, destacando as diferenças significativas entre os H_α de ambas as amostras e nos H_β na amostra 7.

As Figuras 25, 26 e 27 fazem um comparativo entre os valores obtidos por RMN de ^{13}C das amostras de asfaltenos, resinas e seus respectivos óleos.

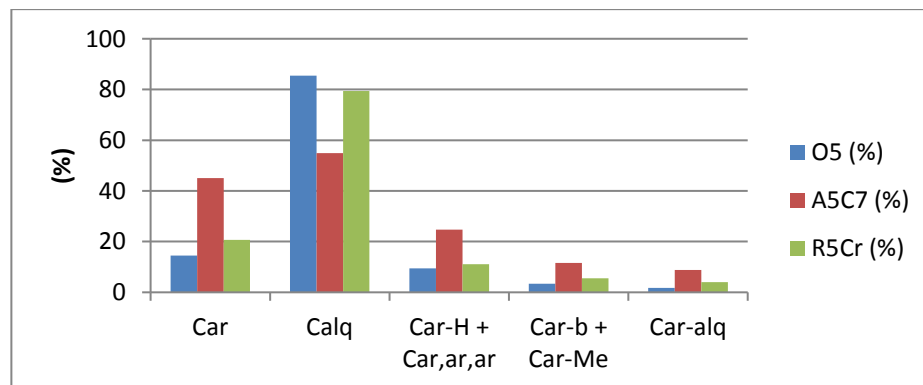


Figura 25. Valores obtidos por RMN de ^{13}C das amostras de asfaltenos, resinas e óleo da amostra 5.

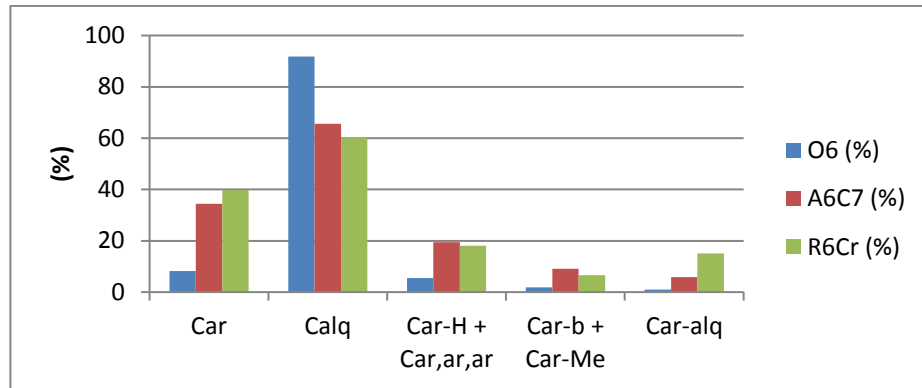


Figura 26. Valores obtidos por RMN de ^{13}C das amostras de asfaltenos, resinas e óleo da amostra 6.

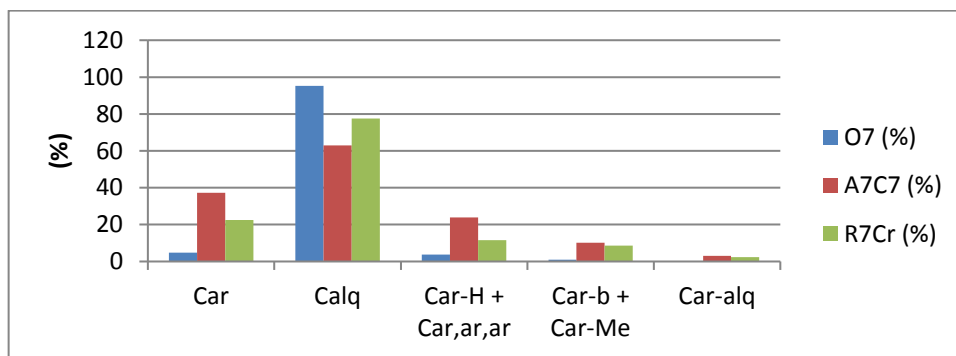


Figura 27. Valores obtidos por RMN de ^{13}C das amostras de asfaltenos, resinas e óleo da amostra 7.

Os asfaltenos da amostra 5 apresentam teor de carbonos aromáticos maior que suas resinas. Já para a amostra 6, as resinas apresentam maior teor de carbonos aromáticos que os asfaltenos. Outro ponto que pode ser destacado são as semelhanças nos diagramas das amostras 5 e 7 que se tratam de óleos estáveis, enquanto o diagrama da amostra 6, que é de um óleo instável, apresentou um comportamento diferente.

Nas três amostras pode ser observado grande diferença nos teores de carbono entre os óleos, asfaltenos e resinas. Isso pode ocorrer devido os teores de carbonos obtidos a partir dos espectros corresponderem a vários compostos existentes no petróleo, uma vez em sua composição existem diversos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, além de ácidos naftênicos, asfaltenos e resinas.¹⁴

4.3. Espectroscopia Ordenada por Difusão

O cálculo de difusão relativa ocorreu de acordo com a Figura 28, utilizando o valor de difusão relativa média do sinal dos asfaltenos (entre 0,5 e 2 ppm) em relação ao sinal médio da difusão relativa do solvente, que nesse caso foi o tolueno-*d*8. Essa região dos sinais para a análise da difusão relativa dos asfaltenos permaneceu frente a adição de resinas, pois o interesse desses experimentos foram de observar o tamanho da agregado asfáltico, logo a região dos sinais na dimensão do espectro de ^1H variava muito pouco.

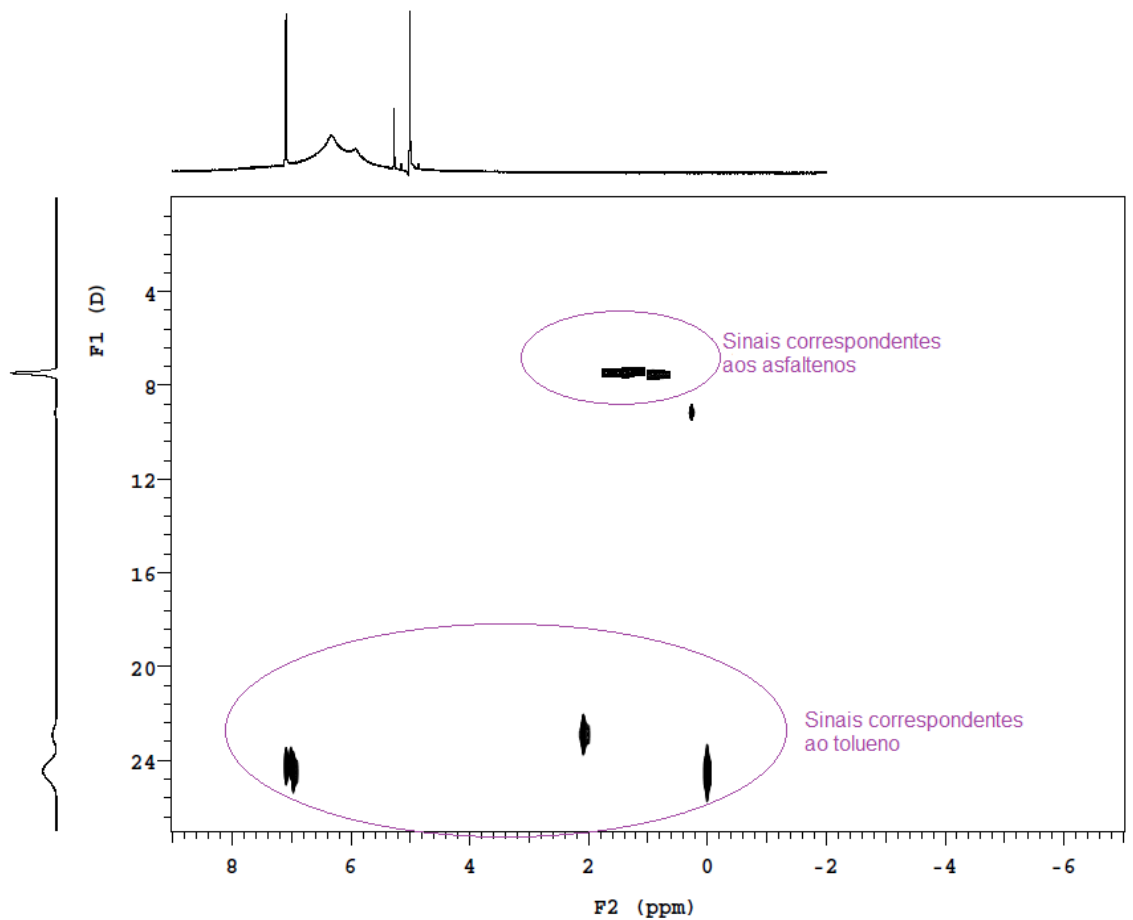


Figura 28. Espectro de ^1H DOSY da amostra A5C7 indicando a região dos sinais dos asfaltenos.

A Tabela 7 apresenta os valores de difusão relativa ($D_{\text{amostra}}/D_{\text{tolueno}}$) dos asfaltenos, resinas e as misturas dos mesmos para a amostra 5.

Tabela 7. Valores da difusão relativa obtidos pela técnica DOSY para a amostra 5.

	A5C7_5	R5Cr_5	A5C7_5_ R_5mg	A5C7_5_ R_10mg	A5C7_5_15mg	A5C7R5Cr _11_5	A5C7R 5Cr_21 _5
Difusão Relativa ($\times 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$) 1)	0,35	0,56	0,34	0,40	0,38	0,47	0,51

Como as resinas possuem menor massa molecular e maior solubilidade, é esperado que os valores de difusão relativa sejam significativamente maiores que os dos asfaltenos. Essa afirmação pôde ser confirmada pelos experimentos de DOSY, conforme observado nas Tabelas 7, 8 e 9.

Em relação às interações com as resinas, analisando a amostra 5, pode-se dizer que a adição de 5 mg de resinas não variou no tamanho dos agregados de asfaltenos, conforme os valores de difusão relativa que não apresentaram variação. Já com a adição de 10 mg foi notado uma ligeira diferença nos valores de difusão relativa, indicando uma leve interferência das resinas no meio, contudo, com a adição de 15 mg, o valor permaneceu praticamente o mesmo da adição de 10 mg, ocorrendo um pequeno decréscimo do valor da difusão relativa ($0,02 \times 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$). Como as variações foram muito pequenas, ainda não se pode afirmar a influência de resinas no tamanho dos agregados de asfaltenos. Porém, um ponto importante é que a adição de resina à solução de 5 % já estaria aumentando a concentração de soluto na mesma. Também não foram observados d¹ois sinais no mapa de contorno do experimento de difusão, o que sugere que as resinas e os asfaltenos possam estar formando um mesmo conjunto de agregados.

A partir da mistura entre asfaltenos e resinas, em duas diferentes proporções 1:1 e 2:1 asfalto/resina, observa-se diferenças nos valores de difusão relativa em relação aos asfaltenos de concentração 5 % (cerca de $0,12 \times 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ para a proporção 1:1 e $0,16 \times 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ para a proporção 2:1). Esses valores corroboram com um estudo ao qual foi medido as massas moleculares média* de misturas de

*Sabe-se que grandezas como tamanho e massa da molécula estão associadas aos valores de difusão.

asfaltenos e resinas em proporções de 4:1, 2:1 e 1:2 asfalto/resina, e, observaram que a partir do aumento da quantidade de resinas, havia um decréscimo das massas moleculares média das amostras em virtude das resinas possuírem menor valor de massa, na qual acabava influenciando diretamente no valor médio da massa molecular da amostra.⁶⁶

A Tabela 8 apresenta os valores de difusão relativa dos asfaltenos, resinas e as misturas dos mesmos para a amostra 6.

Tabela 8. Valores da difusão relativa obtidos pela técnica DOSY para a amostra 6.

	A6C7_5	R6Cr_5	A6C7_5_R_5mg	A6C7_5_R_10mg	A6C7_5_R_15mg
Difusão Relativa ($\times 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	0,44	0,69	0,44	0,49	0,61

Analisando as difusões da amostra A6C7, notou-se que as resinas influenciaram de maneira mais efetiva quando comparadas as interações da amostra A5C7. A adição de 5 mg de resinas não alterou os valores de difusão relativa, contudo, a adição de 10 mg proporcionou um aumento de $0,05 \times 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$, enquanto a adição de 15 mg aumentou os valores de difusão relativa em $0,17 \times 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ comparada a amostra de 5 % de asfaltenos, lembrando que as resinas são adicionadas à uma solução já preparada de 5 % de asfaltenos. Nesse caso, pode-se afirmar que as resinas influenciaram de maneira efetiva no tamanho dos agregados.

A Tabela 9 apresenta os valores de difusão relativa obtidas para a amostra 7.

Tabela 9. Valores da difusão relativa obtidos pela técnica DOSY para a amostra 7.

	A7C7_5	R7Cr_5	A7C7_5_R_5mg	A7C7_5_R_10mg	A7C7_5_R_15mg
Difusão Relativa ($\times 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	0,51	0,78	0,42	0,58	0,64

A amostra A7C7_5, comparada com as outras, apresentou o maior valor de difusão relativa, ou seja, possui agregados asfálticos de menores tamanhos. A

adição de 5 mg de resinas resultou em uma difusão relativa de $0,42 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Com a adição de 10 e 15 mg mostraram um aumento nos valores de difusão relativa, indicando que, nessas concentrações, houve uma interferência das resinas na diminuição do tamanho dos agregados.

A Figura 29 mostra com melhor clareza o comportamento dos asfaltenos frente à adição de resinas.

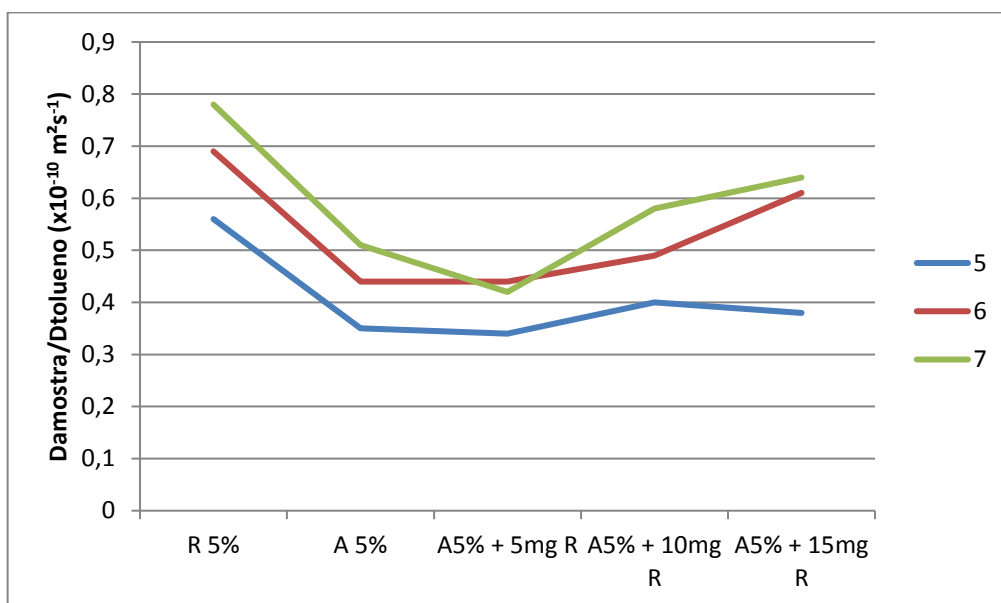


Figura 29. Difusões relativas frente as amostras analisadas pela técnica DOSY.

Diversos fatores podem contribuir na interação resina/asfalteno, desde a composição química, concentração ou até a presença de metais traços (níquel e vanádio), em virtude desses fatores, não pode ser esperado um comportamento igual para todas as amostras de óleo.^{13,46} Os asfaltenos da amostra 5 apresentaram à uma concentração de 5 % (m/m) uma menor difusão relativa, ou seja, são os que apresentavam maior tamanho, além de maior resistência a influência das resinas ao meio. De acordo com os resultados obtidos por RMN de ^1H e ^{13}C que indicaram maior teor de carbonos aromáticos e baixo teor de hidrogênios aromáticos a essa molécula, sugerindo uma arquitetura do tipo continental. Sabe-se que essa arquitetura possibilita as interações do tipo π - π *stacking*, que pode estar relacionada a formação desses agregados maiores.

Outro ponto que pode ser destacado diante da interação resina/asfalteno na amostra 5 são que as resinas R5Cr apresentaram um baixo teor de carbonos

aromáticos e alto teor de hidrogênios alifáticos, essa diferença pode ser um dos fatores que justificam a menor interação das resinas com os asfaltenos, quando comparados com as outras amostras.

Tanto os asfaltenos da amostra 5 quanto os da amostra 7 mostraram um decréscimo no valor da difusão quando adicionados 5 mg de resinas, isso pode ser explicado pela teoria de Mullins que afirma que as resinas não estão em quantidades suficientes para agirem como surfactantes.¹⁴

De todas as amostras, a amostra A6C7 foi a que apresentou um comportamento mais esperado em relação a adição de resinas, referente à diminuição do tamanho do agregado com o aumento da concentração das mesmas. De acordo com as técnicas de caracterização realizada, foi possível observar que a amostra de asfaltenos apresentava maior número de hidrogênios aromáticos, conseqüentemente, menor quantidade de anéis fundidos, quando comparado aos outros asfaltenos. Já as resinas dessa amostra, apresentavam teores maiores de carbonos aromáticos e menores de hidrogênios aromáticos, podendo ser um possível indicativo do comportamento dessas resinas quando adicionadas na solução de asfaltenos.

5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados de DOSY pode-se constatar que existe uma influência das resinas no tamanho dos agregados dos asfaltenos, contudo isto está limitado a fatores como estabilidade dos asfaltenos, estrutura das resinas e qual concentração as mesmas conseguirão atuar como surfactantes.

A partir dos estudos por espectrometria de massas pôde-se ter uma análise mais precisa das resinas e observar que as resinas R5Cr eram mais aromáticas, fator confirmado pelas técnicas de RMN, contudo sua interferência no tamanho dos agregados de asfaltenos foi menor em relação as outras amostras. Supõe-se que isso ocorreu devido as amostras de asfaltenos A5C7 possuírem uma quantidade maior de anéis fundidos, permitindo maiores interações do tipo π - π *stacking* e devido a esse fator, esses asfaltenos formam agregados maiores e mais estáveis, dificultando a ação das resinas no meio.

A amostra 6 obteve maior influência das resinas, pressupondo que tal fato ocorreu devido a uma menor quantidade de anéis fundidos na amostras de asfaltenos e uma maior quantidade na amostra de resinas.

Apesar de ser possível observar a influência das resinas nos tamanhos dos agregados de asfaltenos, ainda são necessários estudos mais aprofundados sobre quais concentrações as mesmas seriam mais efetivas e quais seriam os resultados da interação das resinas com os asfaltenos no óleo, uma vez que esse trabalho foi realizado em solução de tolueno- d_8 simulando um comportamento no óleo, muitos fatores não são levados em consideração como a salinidade, viscosidade, precipitação de ceras, entre outros.

5.1 Propostas futuras

- Realizar os estudo da difusão em diferentes concentrações de asfaltenos/resina.

- Variar as proporções de asfalto/resina de acordo com os teores das frações de asfaltenos e resina obtidos pelo SARA.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AGRAWALA, M.; YARRANTON, H. W.. An Asphaltene Association Model Analogous to Linear Polymerization. *Ind, Eng. Chem. Res.*, **40**, 4664-4672, 2001.
- [2] SHEU, E. Y.. Petroleum Asphaltene- Properties, Characterization, and Issues. *Energy & Fuels*, **16**, 74-82, 2007.
- [3] YARRANTON, H. W.. Asphaltene self-association. *J. Dispers. Sci. Technol.*, **26**, 5-8, 2005.
- [4] SPEIGHT, J. G.. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 4. Ed. Boca Raton/London/New York: CRC Press, 2007. 955 p.
- [5] PFEIFFER, J. P.; SAAL, R. N. J.. Asphaltic Bitumen as Colloid System. *J. Phys. Chem.*, **44**, 139-149, 1940.
- [6] PRIYANTO, S.; MANSOORI, G. A.; SUWONO, A.. Measurement of Property Relationships of Nano-Structure Micelles and Coacervates of Asphaltene in a Pure Solvent. *Chemical Engineering Science*, **56**, 6933-6939, 2001.
- [7] DAVARPANAH, L.; VAHABZADEH, F.; DERMANAKI, A.. Structural Study of Asphaltenes from Iranian Heavy Crude Oil. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles*, **6**, 1035-1049, 2015.
- [8] ACEVEDO, S.; CASTRO, A.; NEGRIN, J. G.; FERNÁNDEZ, A.; ESCOBAR, G.; PISCITELLI, V.. Relations between Asphaltene Structures and Their Physical and Chemical Properties: The Rosary-Type Structure. *Energy & Fuels*, **21**, 2165-2175, 2007.
- [9] MOUSAVI, M.; ABDOLLAHI, T.; PAHLAVAN, F.; FINI, E. H.. The influence of asphaltene-resin molecular interactions on the colloidal stability of crude oil. *Fuel*, **183**, 262-271, 2016.
- [10] SPIECKER, P. M.; GAWRYS, K. L.; TRAIL, C. B.; KILPATRICK, P. K.. Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **220**, 9-27, 2003.
- [11] MULLINS, O. C.. The Asphaltenes. *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **4**, 393-418, 2011.
- [12] MERINO-GARCIA, D.; ANDERSEN, S. I.. Calorimetric Evidence about the Application of the Concept of CMC to Asphaltene Self-Association. *Journal of Dispersion Science and Technology*, **26**, 217-225, 2005.
- [13] ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <www.anp.gov.br> Acesso em: 15 de março de 2017.

- [14] THOMAS, J. E.. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRÁS, 2001. 276 p.
- [15] ANP. **Portaria Nº 009 de 21 de Janeiro de 2000**. 2000.
- [16] PAES, D. M.. **Estudo da deposição de asfaltenos durante a produção de petróleo**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Petróleo, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012. 163 p.
- [17] DAVARPANAH, L.; VAHABZADEH, F.; DERMANAKI, A.. Structural Study of Asphaltenes from Iranian Heavy Crude Oil. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles*, **6**, 1035-1049, 2015.
- [18] BESTOUGEFF, M. A.; BYRAMJEE, R. J. Chemical Constitution of asphaltenes. In: YEN, T. F.; CHILINGARIAN. **Asphaltenes and Asphalts I**. Amsterdam/Lausanne/New York/Oxford/Shannan/Tokyo: Elsevier Science, 1994, 479 p.
- [18] ANISIMOV, M. A.; GANEEVA, Y. M.; GORODESTKII, E. E.; DESHABO, V. A.; KOSOV, V. I.; KURYAKOV, V. N.; YUDIN, D. I.; YUDIN, I. K.. Effects of Resins on Aggregation and Stability of Asphaltenes. *Energy & Fuels*, **28**, 6200-6209, 2014.
- [19] OLIVEIRA, E. C. S.; NETO, A. C.; LACERDA JÚNIOR, V.; CASTRO, E. V. R.; MENEZES, S. M. C.. Study of Brazilian Asphaltene Aggregation by Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy. *Fuel*, **117**, 146-151, 2014.
- [20] ALVAREZ-RAMÍRES, F.; RUIZ-MOREALES, Y.. Island versus Archipelago Architecture for Asphaltenes: Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Dimer Theoretical Studies. *Energy & Fuels*, **27**, 1791-1808, 2013.
- [21] OLIVEIRA, E. C. S.. **Estudo de Agregação em Asfaltenos por Ressonância Magnética Nuclear de Alto Campo**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Química, Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013. 133 p.
- [22] DURAND, E.; CLEMANCEY, M.; LANCELIN, J. M.; VERSTRAETE, J.; ESPINAT, D.; QUOINEAUD, A.. Effect of Composition on Asphaltenes Aggregation. *Energy & Fuels*, **24**, 1051-1062, 2010.
- [23] MAJUMDAR, R. D.; MONTINA, T.; MULLINS, O. C.; GERKEN, M.; HAZENDONK, P.. Insights into asphaltene aggregate structure using ultrafast MAS solid-state ¹H NMR spectroscopy. *Fuel*, **193**, 359-368, 2017.
- [25] PAHLAVAN, F.; MOUSAVI, M.; HUNG, A.; FINI, E. H.. Investigating molecular

interactions and surface morphology of wax-doped asphaltenes. *Phys. Chem. Phys.*, **18**, 8840-8854, 2016.

[24] HOSSEINI-DATSGERDI, Z.; TABATABAEI-NEJAD, S. A. R.; KHODAPANAH, E.; SAHRAEI, E.. A Comprehensive Study on Mechanism of Formation and Techniques to Diagnose Asphaltene Structure, Molecular and Aggregates: a review. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, **10**, 1-14, 2015.

[26] NELLENSTEYN, F. V. The Constitution of Asphalt. *J. Inst. Pet. Technol.*, **10**, 311-323, 1924.

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

[28] SIDDIQUI, M. N.. Infrared Study of Hydrogen Bonds Types in Asphaltenes. *Petroleum Science and Technology*, **21**, 1601-1615, 2003.

[29] VERDIER, S.; PLANTIER, F.; BESSIERES, D.; ANDERSEN, S. I.; STENBY, E. H.; CARRIER, H.. Study of Asphaltene Precipitation by Calorimetry. *Energy & Fuels*, **21**, 3583-3587, 2007.

[30] INDO, K.; RATULOWSKI, J.; DINDORUK, B.; GAO, J.; MULLINS, O. C.. Asphaltene Nanoaggregates Measured in a Live Crude Oil by Centrifugation. *Energy & Fuels*, **23**, 4460-4469, 2009.

[31] AGRAWALA, M.; YARRANTON, H. W.. An Asphaltene Association Model Analogous to Linear Polymerization. *Ind, Eng. Chem. Res.*, **40**, 4664-4672, 2001.

[32] SJOBLON, J.; ASKE, N.; AUFLÉN, I. H.; BRANDAL, O.; HAVRE, T. E.; SAETHER, O.; WASTVIK, A.; JOHNSEN, E. E.; KALLEVIK, H.. Our current understanding of water-in-crude-oil emulsions. Recent characterization techniques and high pressure performance. *Advances in Colloid and Interface Science*, **100**, 399-473, 2003.

[33] NAVARRO, L.; ÁLVAREZ, M.; GROSSO, J.; NAVARRO, U. Separación y caracterización de resinas y asfaltenos provenientes Del crudo Castilla. Evaluación de su interacción molecular. *CT&F*, **5**, 2004.

[34] SEDGHI, M.; GOUAL, L.. Role of Resins on Asphaltene Stability. *Energy & Fuels*, **24**, 2275-2280, 2010.

[35] ANDERSEN, S. I.; JENSEN, J. O.; SPEIGHT, J. G.. X-ray Diffraction os Subfractions os Petroleum Asphaltenes. *Energy & Fuels*, **19**, 2371-2377, 2005.

[36] HURTADO, J. L. A.; CHODAKOWSKI, M.; LONG, B.; SHAW, J. M.. Characterization of Physically and Chemically Separated Athabasca Asphaltenes Using Small-Angle X-ray Scattering. . *Energy & Fuels*, **25**, 5110-5112, 2011.

- [37] NASCIMENTO, P. T. H.; SANTOS, A. F.; YAMAMOTO, C. I.; TOSE, L. V.; BARROS, E. V.; GONÇALVES, G. R.; FREITAS, J. C. C.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W.; SCHEER, A. P.. Fractionation of Asphaltene by Adsorption onto Silica and Chemical Characterization by Atmospheric Pressure Photoionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, Fourier Transform Infrared Spectroscopy Coupled to Attenuated Total Reflectance, and Proton Nuclear Magnetic Resonance. *Energy & Fuels*, **30**, 5439-5448, 2016.
- [38] GURICZA, L. M.; SCHRADER, W.. Electrospray Ionization for Determination of Non-polar Polyaromatic Hydrocarbons and Polyaromatic Heterocycles in Heavy Crude Oil Asphaltenes. *J. Mass. Spectrom.*, **50**, 549-557, 2015.
- [39] KLEIN, G. C.; KIM, S.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G.; YEN, A., ASOMANING, S.. Mass Spectral Analysis of Asphaltenes. I. Compositional Differences between Pressure-Drop and Solvent-Drop Asphaltenes Determined by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, **20**, 1965-1972, 2006.
- [40] LIU, H.; WANG, Z.; JI, S.; SHI, Q.; GUO, A.; CHEN, K.; LU, J.. Characterization of Vanadyl and Nickel Porphyrins Enriched from Heavy Residues by Positive-Ion Electrospray Ionization FT-ICR Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, **29**, 4801-4813, 2015.
- [41] YAKUBOV, M. R.; ABILOVA, G. R.; SINYASHIN, K. O.; MILORDOV, D. V.; TAZEEVA, E. G.; YAKUBOVA, S. G.; BORISOV, D. N.; GRYAZNOV, P. I.; MIRONOV, N. A.; BORISOVA, Y. Y. Inhibition of Asphaltene Precipitation by Resins with Various Contents of Vanadyl Porphyrins. *Energy & Fuels*, **30**, 8997-9002, 2016.
- [42] HASSAN, M. U.; BUKHARI, A.; ALI, M. F.. Structural Characterization of Saudi Arabian Medium Crude Oil by N.M.R. Spectroscopy. *Fuel*, **64**, 839-841, 1985.
- [43] LUO, P.; WANG, X.; GU, Y.. Characterization of asphaltenes precipitated with three light alkanes under different experimental conditions. *Fluid Phase Equilibria*, **291**, 103-110, 2010.
- [44] POVEDA, J. C.; MOLINA, D. R.. Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **84**, 1-7, 2012.
- [45] FERREIRA, S. R.; BARREIRA, F. R.; SPINELLI, L. S.; LEAL, K. Z.; SEIDL, P.; LUCAS, E. F.. Comparison between asphaltenes (sub)fractions extracted from two different asphaltic residues: chemical characterization and phase behavior. *Quim.*

Nova, **39**, 26-31, 2016.

[46] BROWN, J. K.; LEDNER, W. R.; SHEPPARD, N.. A study of the hydrogen distribution in coal-like materials by high resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Fuel*, **29**, 79-86, 1960.

[47] CLUTTER, D. R.; PETRAKIS, L.; STENGER Jr., R. L.; JENSEN, R. K.. Carbon-13 and Proton Nuclear Magnetic Resonance Characterizations in Terms of Average Molecule Parameters, *Analytical Chemistry*, **44**, 1395-1405, 1972.

[48] ACEVEDO, S.; MÉNDEZ, B.; ROJAS, A.; LAYRISSE, I.; RIVAS, H.. Asphaltenes and resins from the Orinoco basin. *Fuel*, **64**, 1741-1747, 1985.

[49] DURAND, E.; CLEMANCEY, M.; QUOINEAUD, A.; VERSTRAETE, J.; ESPINAT, D.; LANCELIN, J. M.. ¹H Diffusion-Ordered Spectroscopy (DOSY) Nuclear Magnetic Resonance (NMR) as a Powerful Tool for the Analysis of Hydrocarbon Mixtures and Asphaltenes. *Energy & Fuels*, **22**, 2604-2610, 2008.

[50] NORINAGA, K.; WARGARDALAM, V. J.; TAKASUGI, S.; IINO, M.; MATSUKAWA, S.. Measurement of Self-Diffusion Coefficient of Asphaltene in Pyridine by Pulsed Field Gradient Spin-Echo ¹H NMR. *Energy & Fuels*, **15**, 1317-1318, 2001.

[51] OSTLUND, J.; ANDERSSON, S.; NYDEN, M.. Studies of asphaltenes by the use of pulsed-field gradient spin echo NMR. *Fuel*, **80**, 1529-1533, 2001.

[52] OSTLUND, J.; LOFROTH, J.; HOLMBERG, K.; NYDEN, M.. Flocculation Behavior of Asphaltenes in Solvent/Nonsolvent Systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, **253**, 150-158, 2002.

[53] SJOBLON, J.; ASKE, N.; AUFLÉN, I. H.; BRANDAL, O.; HAVRE, T. E.; SAETHER, O.; WASTVIK, A.; JOHNSEN, E. E.; KALLEVIK, H.. Our current understanding of water-in-crude-oil emulsions. Recent characterization techniques and high pressure performance. *Advances in Colloid and Interface Science*, **100**, 399-473, 2003.

[54] KAWASHIMA, H.; TAKANOASHI, T.; IINO, M.; MATSUKAWA, S.. Dependence of the concentration of asphaltenes and resins in solvents solutions on diffusion coefficient measurements using pulse field gradient spin-echo (PGSE) ¹H NMR. *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, **49**, 504, 2004.

[55] KAWASHIMA, H.; TAKANOASHI, T.; IINO, M.; MATSUKAWA, S.. Determining Asphaltene Aggregation in Solution from Diffusion Coefficients as Determined by Pulse-Field Gradient Spin-Echo ¹H NMR. *Energy & Fuels*, **22**, 3989-3993, 2008

[56] LISITZA, N.; FREED, D. E.; SEN, P. N.; SONG, Y.. Study of Asphaltene Nanoaggregation by Nuclear Magnetic Resonance (NMR). *Energy & Fuels*, **23**, 1189-

1193, 2009.

[57] SUBRAMANIAN, S.; SORLAND, G. H.; SIMON, S.; XU, Z.; SJOBLÖM. Asphaltene Fractionation Based on Adsorption onto Calcium Carbonate: Part 2. Self-Association and Aggregation Properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **514**, 79-90, 2017.

[58] GIL, V. M.; GERALDES, C. F. G. C.. **Ressonância Magnética Nuclear: fundamentos, métodos e aplicações**. 2 ed. Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 2002, 1012 p.

[59] PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R.. **Introdução a espectroscopia**. 4ª Ed. Brooks Cole, 2008, 716 p.

[60] LEVITT, M. H. **Spin Dynamics: Basics of nuclear magnetic resonance**. 2a Ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2008, 590 p.

[61] CLARIDGE, T. D. W.. **High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry**. 2. Ed. Oxford: Elsevier, 2009. 383 p.

[62] SOUZA, A. A.; MARSALOLI, A. J.; FERREIRA, A. G.; LAVERDE JÚNIOR, A.; FUJIWARA, F. Y.; FIGUEIREDO, I. M.; VIZZOTO, L.; FERNANDES, S. A. **Fundamentos e aplicações da Ressonância Magnética Nuclear: Difusão Molecular por RMN**. Rio de Janeiro: Associação de Usuários de Ressonância Magnética Nuclear, 2009, 59 p.

[63] SOUZA, A. A.; LAVERDE JR., A. Aplicação da Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear para o estudo de Difusão Molecular em Líquidos: A técnica DOSY. *Quim. Nova*, **6**, 1022-1026, 2002.

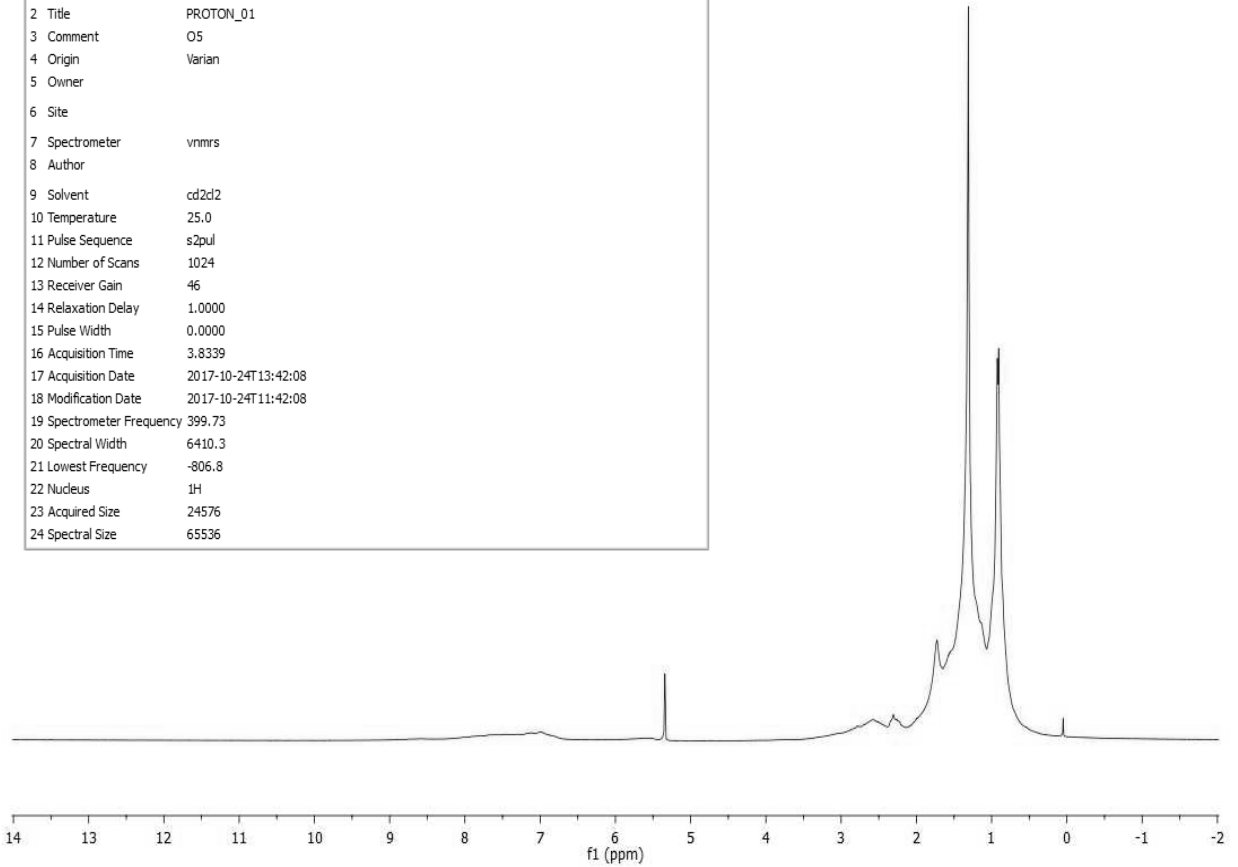
[64] Hansen, C.M., **Hansen Solubility Parameters: A user's handbook**, EUA: CRC Press LLC, 2000, 519 p.

[65] BASSANE, J. F. P.; SAD, C. M. S.; NETO, D. M. C.; SANTOS, F. D.; SILVA, M.; TOZZI, F. C.; FILGUEIRAS, P. R.; CASTRO, E. V. R.; ROMÃO, W.; SANTOS, M. F. P.; DA SILVA, J. O. R.; LACERDA JR, V. Study of the effect of temperature and gas condensate addition on the viscosity of heavy oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **142**, 163-169, 2016.

[66] YARRATON, H. W.; FOX, W. A.; SVRCEK, W. Y.. Effect os Resins on Asphaltene Self-Association and Solubility. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **85**, 635-642, 2007.

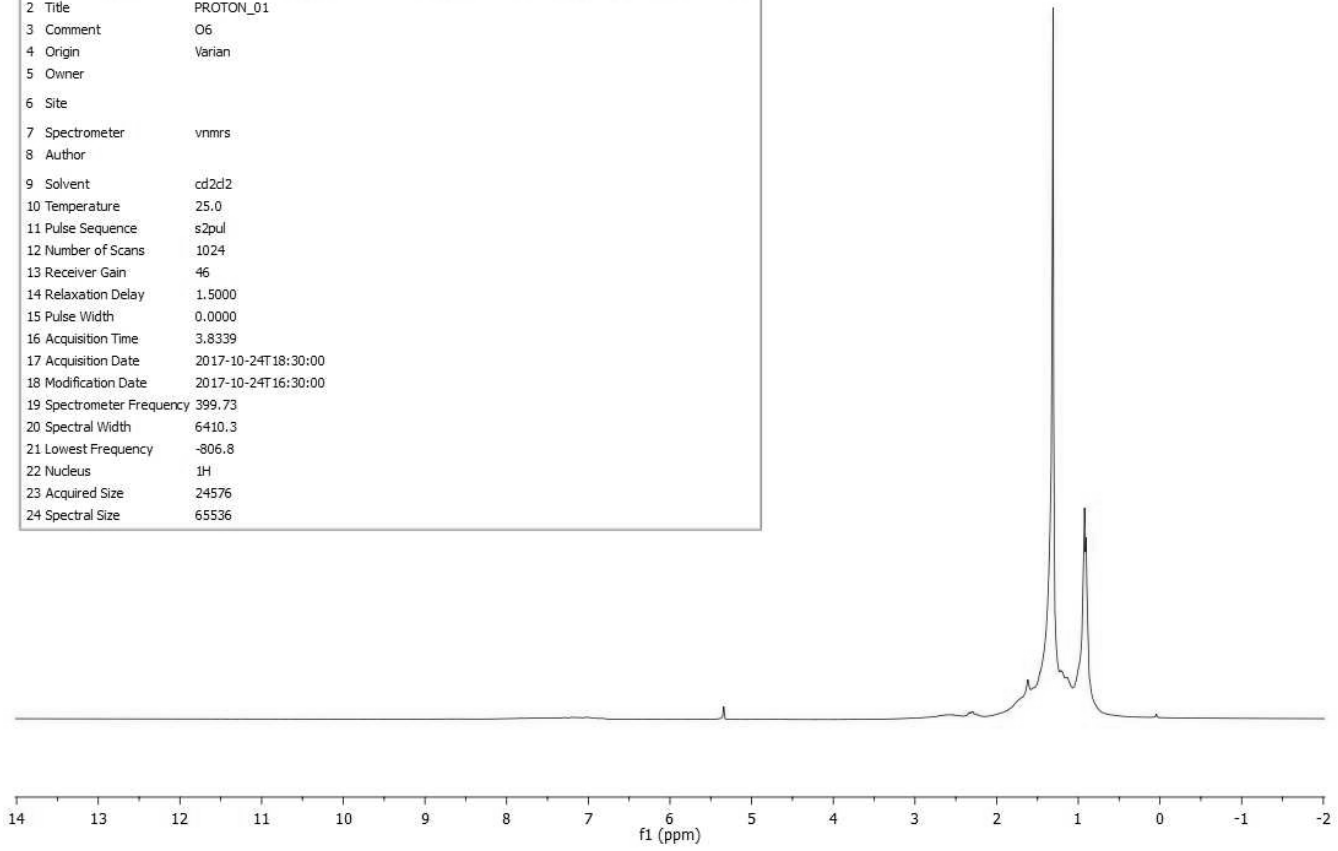
ANEXOS

Parameter	Value
1 Data File Name	C:/Users/ALUNOS/Documents/Natã/O,A e R/Oleos/20171024_O5_01/PROTON_01.fid/ fid
2 Title	PROTON_01
3 Comment	O5
4 Origin	Varian
5 Owner	
6 Site	
7 Spectrometer	vnmr5
8 Author	
9 Solvent	cd2cl2
10 Temperature	25.0
11 Pulse Sequence	s2pul
12 Number of Scans	1024
13 Receiver Gain	46
14 Relaxation Delay	1.0000
15 Pulse Width	0.0000
16 Acquisition Time	3.8339
17 Acquisition Date	2017-10-24T13:42:08
18 Modification Date	2017-10-24T11:42:08
19 Spectrometer Frequency	399.73
20 Spectral Width	6410.3
21 Lowest Frequency	-806.8
22 Nucleus	¹ H
23 Acquired Size	24576
24 Spectral Size	65536



Anexo 1. Espectro de RMN de ¹H da amostra O5.

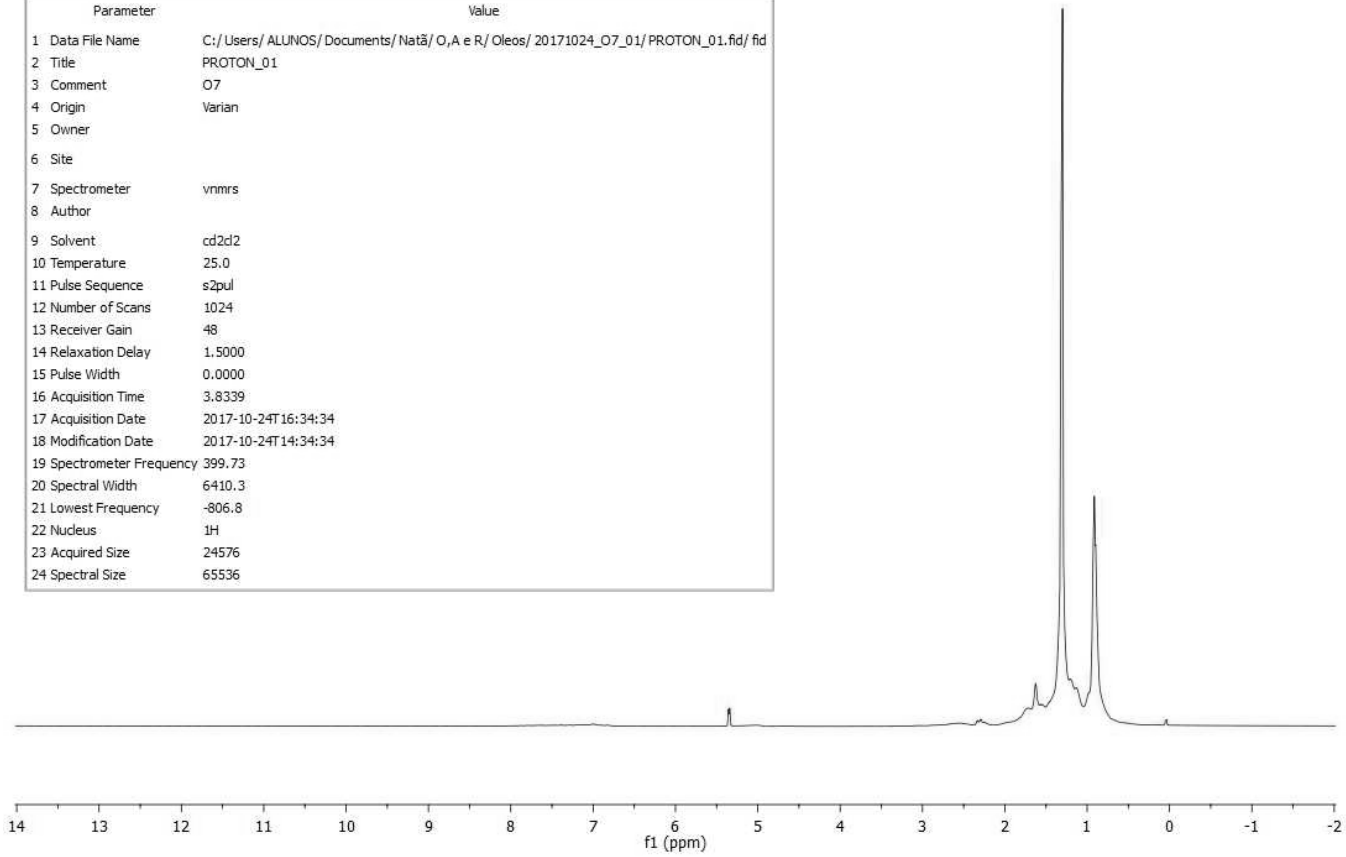
Parameter	Value
1 Data File Name	C:/Users/ALUNOS/Documents/Natã/O, A e R/Oleos/20171024_O6_01/PROTON_01.fid/fid
2 Title	PROTON_01
3 Comment	O6
4 Origin	Varian
5 Owner	
6 Site	
7 Spectrometer	vnmrs
8 Author	
9 Solvent	cd2d2
10 Temperature	25.0
11 Pulse Sequence	s2pul
12 Number of Scans	1024
13 Receiver Gain	46
14 Relaxation Delay	1.5000
15 Pulse Width	0.0000
16 Acquisition Time	3.8339
17 Acquisition Date	2017-10-24T18:30:00
18 Modification Date	2017-10-24T16:30:00
19 Spectrometer Frequency	399.73
20 Spectral Width	6410.3
21 Lowest Frequency	-806.8
22 Nucleus	¹ H
23 Acquired Size	24576
24 Spectral Size	65536



Anexo 2. Espectro de RMN de ¹H da amostra O6.

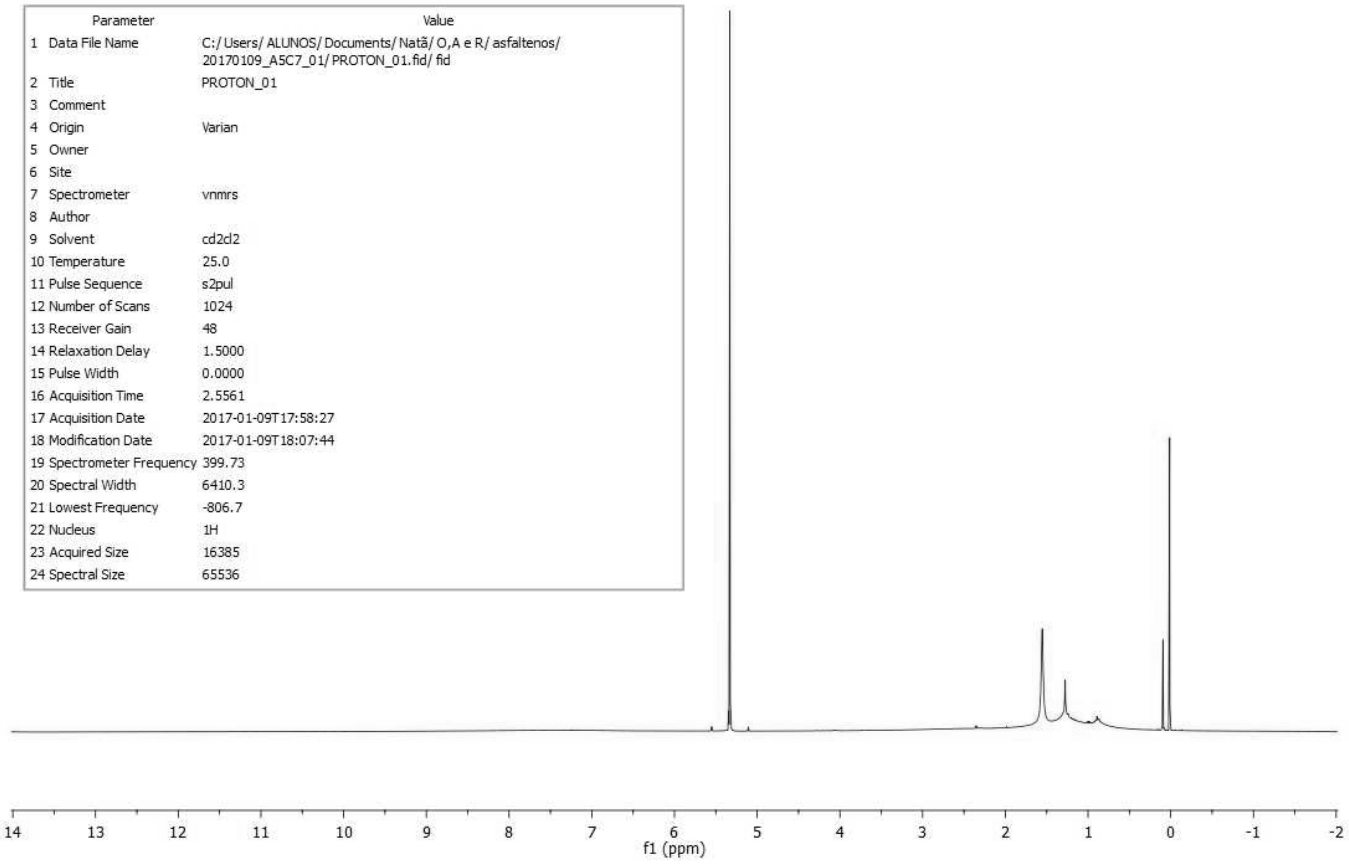
07

Parameter	Value
1 Data File Name	C:/Users/ALUNOS/Documents/Natã/O,A e R/Oleos/20171024_O7_01/PROTON_01.fid/ fid
2 Title	PROTON_01
3 Comment	O7
4 Origin	Varian
5 Owner	
6 Site	
7 Spectrometer	vnmrs
8 Author	
9 Solvent	cd2cl2
10 Temperature	25.0
11 Pulse Sequence	s2pul
12 Number of Scans	1024
13 Receiver Gain	48
14 Relaxation Delay	1.5000
15 Pulse Width	0.0000
16 Acquisition Time	3.8339
17 Acquisition Date	2017-10-24T16:34:34
18 Modification Date	2017-10-24T14:34:34
19 Spectrometer Frequency	399.73
20 Spectral Width	6410.3
21 Lowest Frequency	-806.8
22 Nucleus	¹ H
23 Acquired Size	24576
24 Spectral Size	65536



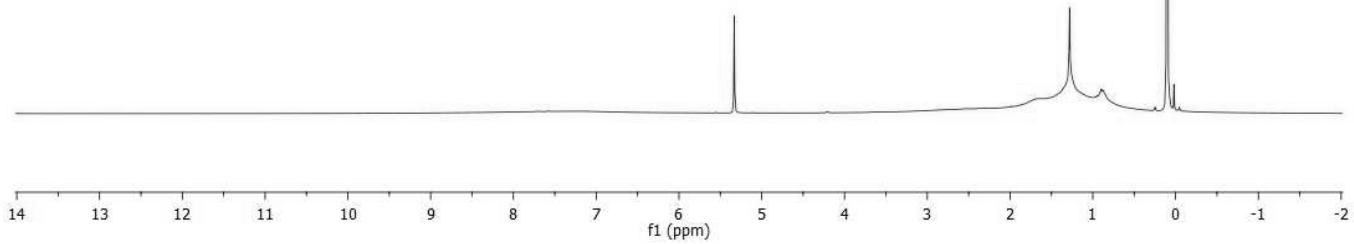
Anexo 3. Espectro de RMN de ¹H da amostra O7

A5C7

**Anexo 4.** Espectro de RMN de ¹H da amostra A5C7.

A6C7

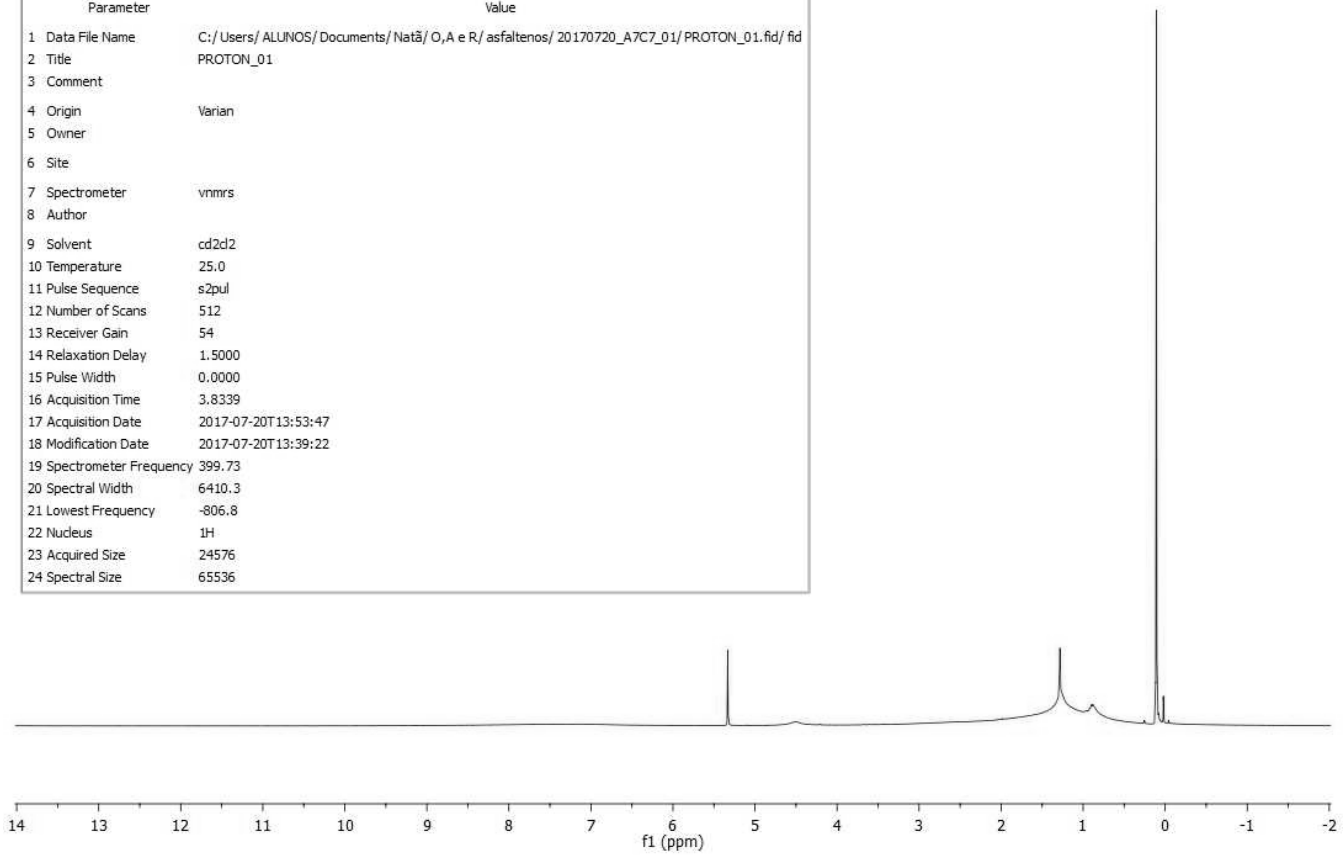
Parameter	Value
1 Data File Name	C:/Users/ALUNOS/Documents/Natã/O,A e R/asfaltenos/20170717_A6C7_01/PROTON_01.fid/fid
2 Title	PROTON_01
3 Comment	A6C7
4 Origin	Varian
5 Owner	
6 Site	
7 Spectrometer	nmrns
8 Author	
9 Solvent	cd2cl2
10 Temperature	25.0
11 Pulse Sequence	s2pul
12 Number of Scans	512
13 Receiver Gain	58
14 Relaxation Delay	1.5000
15 Pulse Width	0.0000
16 Acquisition Time	3.8339
17 Acquisition Date	2017-07-17T17:02:25
18 Modification Date	2017-07-17T16:02:26
19 Spectrometer Frequency	399.73
20 Spectral Width	6410.3
21 Lowest Frequency	-806.8
22 Nucleus	1H
23 Acquired Size	24576
24 Spectral Size	65536



Anexo 5. Espectro de RMN de ¹H da amostra A6C7.

A7C7

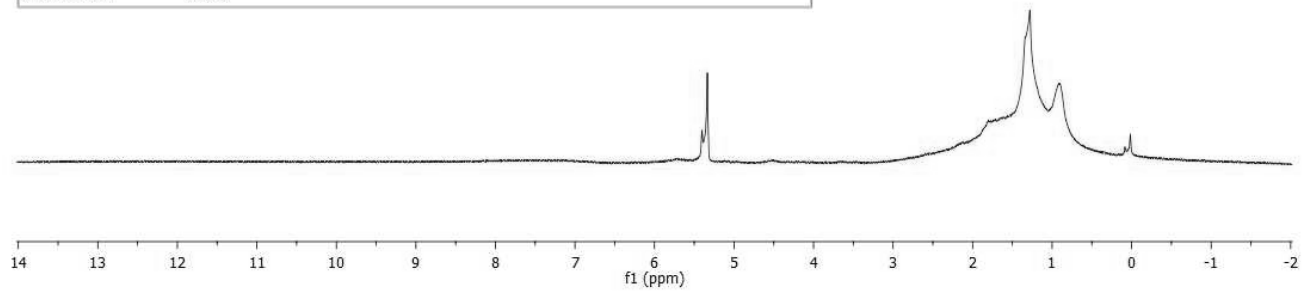
Parameter	Value
1 Data File Name	C:/Users/ALUNOS/Documents/Natã/O,A e R/asfaltenos/20170720_A7C7_01/PROTON_01.fid/ fid
2 Title	PROTON_01
3 Comment	
4 Origin	Varian
5 Owner	
6 Site	
7 Spectrometer	vnmrs
8 Author	
9 Solvent	cd2cl2
10 Temperature	25.0
11 Pulse Sequence	s2pul
12 Number of Scans	512
13 Receiver Gain	54
14 Relaxation Delay	1.5000
15 Pulse Width	0.0000
16 Acquisition Time	3.8339
17 Acquisition Date	2017-07-20T13:53:47
18 Modification Date	2017-07-20T13:39:22
19 Spectrometer Frequency	399.73
20 Spectral Width	6410.3
21 Lowest Frequency	-806.8
22 Nucleus	1H
23 Acquired Size	24576
24 Spectral Size	65536



Anexo 6. Espectro de RMN de ¹H da amostra A7C7.

R5Cr

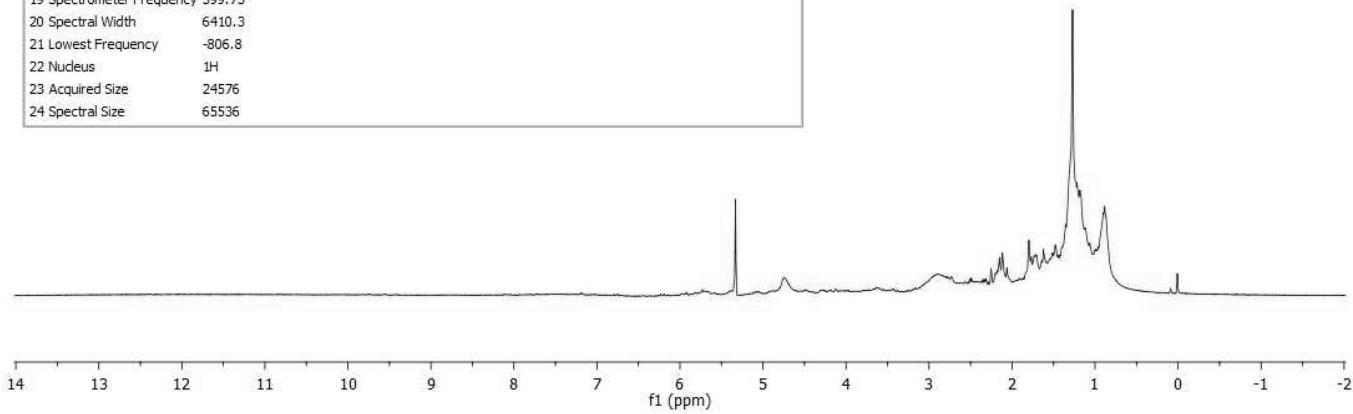
Parameter	Value
1 Data File Name	C:/Users/ALUNOS/Documents/Natã/O,A e R/Resinas/20170817_R5Cr_Cd2Cl2_01/PROTON_01.fid/ fid
2 Title	PROTON_01
3 Comment	R5Cr_Cd2Cl2
4 Origin	Varian
5 Owner	
6 Site	
7 Spectrometer	vnmrs
8 Author	
9 Solvent	cd2d2
10 Temperature	25.0
11 Pulse Sequence	s2pul
12 Number of Scans	512
13 Receiver Gain	60
14 Relaxation Delay	1.5000
15 Pulse Width	0.0000
16 Acquisition Time	3.8339
17 Acquisition Date	2017-08-17T16:02:24
18 Modification Date	2017-08-17T15:02:24
19 Spectrometer Frequency	399.73
20 Spectral Width	6410.3
21 Lowest Frequency	-806.8
22 Nucleus	¹ H
23 Acquired Size	24576
24 Spectral Size	65536



Anexo 7. Espectro de RMN de ¹H da amostra R5Cr.

R6Cr

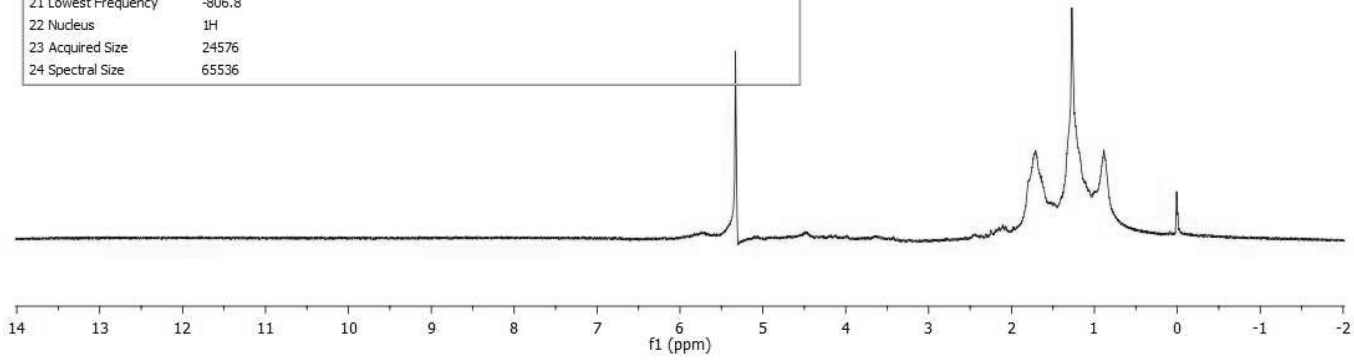
Parameter	Value
1 Data File Name	C:/Users/ALUNOS/Documents/Natã/O,A e R/Resinas/20171106_R6Cr_01/PROTON_01.fid/ fid
2 Title	PROTON_01
3 Comment	R6Cr
4 Origin	Varian
5 Owner	
6 Site	
7 Spectrometer	vnms
8 Author	
9 Solvent	cd2cl2
10 Temperature	25.0
11 Pulse Sequence	s2pul
12 Number of Scans	256
13 Receiver Gain	52
14 Relaxation Delay	1.5000
15 Pulse Width	0.0000
16 Acquisition Time	3.8339
17 Acquisition Date	2017-11-06T17:20:34
18 Modification Date	2017-11-06T15:20:34
19 Spectrometer Frequency	399.73
20 Spectral Width	6410.3
21 Lowest Frequency	-806.8
22 Nucleus	¹ H
23 Acquired Size	24576
24 Spectral Size	65536



Anexo 8. Espectro de RMN de ¹H da amostra R6Cr.

R7Cr

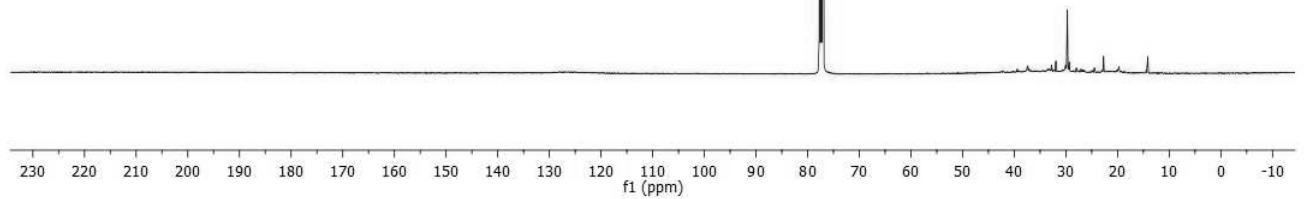
Parameter	Value
1 Data File Name	C:/Users/ALUNOS/Documents/Netã/O,A e R/Resinas/20171106_R7Cr_01/PROTON_01.fid/fid
2 Title	PROTON_01
3 Comment	R7Cr
4 Origin	Varian
5 Owner	
6 Site	
7 Spectrometer	vnmsr
8 Author	
9 Solvent	cd2cl2
10 Temperature	25.0
11 Pulse Sequence	s2pul
12 Number of Scans	256
13 Receiver Gain	60
14 Relaxation Delay	1.5000
15 Pulse Width	0.0000
16 Acquisition Time	3.8339
17 Acquisition Date	2017-11-06T16:32:22
18 Modification Date	2017-11-06T14:32:22
19 Spectrometer Frequency	399.73
20 Spectral Width	6410.3
21 Lowest Frequency	-806.8
22 Nucleus	¹ H
23 Acquired Size	24576
24 Spectral Size	65536



Anexo 9. Espectro de RMN de ¹H da amostra R7Cr.

O5

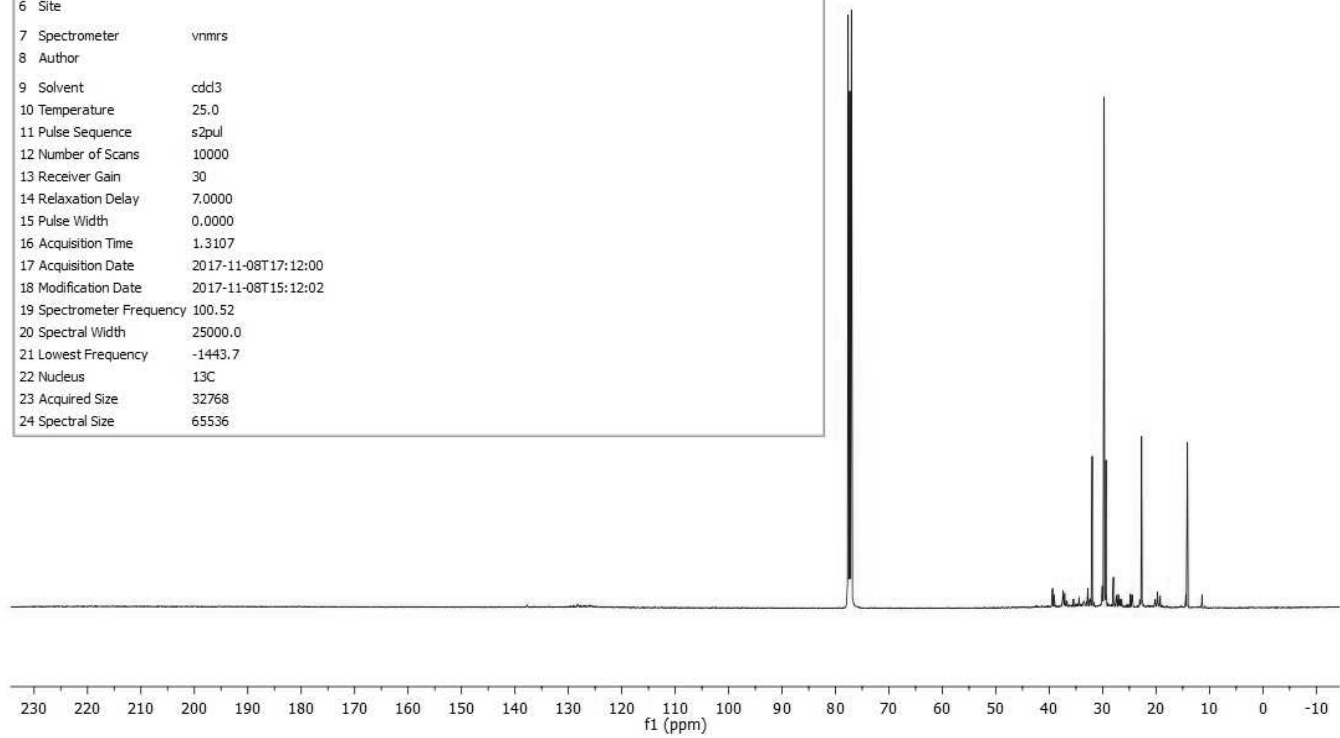
Parameter	Value
1 Data File Name	C:/Users/ALUNOS/Documents/Natã/O,A e R/Oleos/20171109_O5_carbono_01/CARBON_01.fid/fid
2 Title	CARBON_01
3 Comment	O5_carbono
4 Origin	Varian
5 Owner	
6 Site	
7 Spectrometer	vnmrs
8 Author	
9 Solvent	cdd3
10 Temperature	25.0
11 Pulse Sequence	s2pul
12 Number of Scans	10000
13 Receiver Gain	30
14 Relaxation Delay	7.0000
15 Pulse Width	0.0000
16 Acquisition Time	1.3107
17 Acquisition Date	2017-11-10T19:09:45
18 Modification Date	2017-11-10T17:09:46
19 Spectrometer Frequency	100.52
20 Spectral Width	25000.0
21 Lowest Frequency	-1443.7
22 Nucleus	13C
23 Acquired Size	32768
24 Spectral Size	65536



Anexo 10. Espectro de RMN de ¹³C da amostra O5.

O6

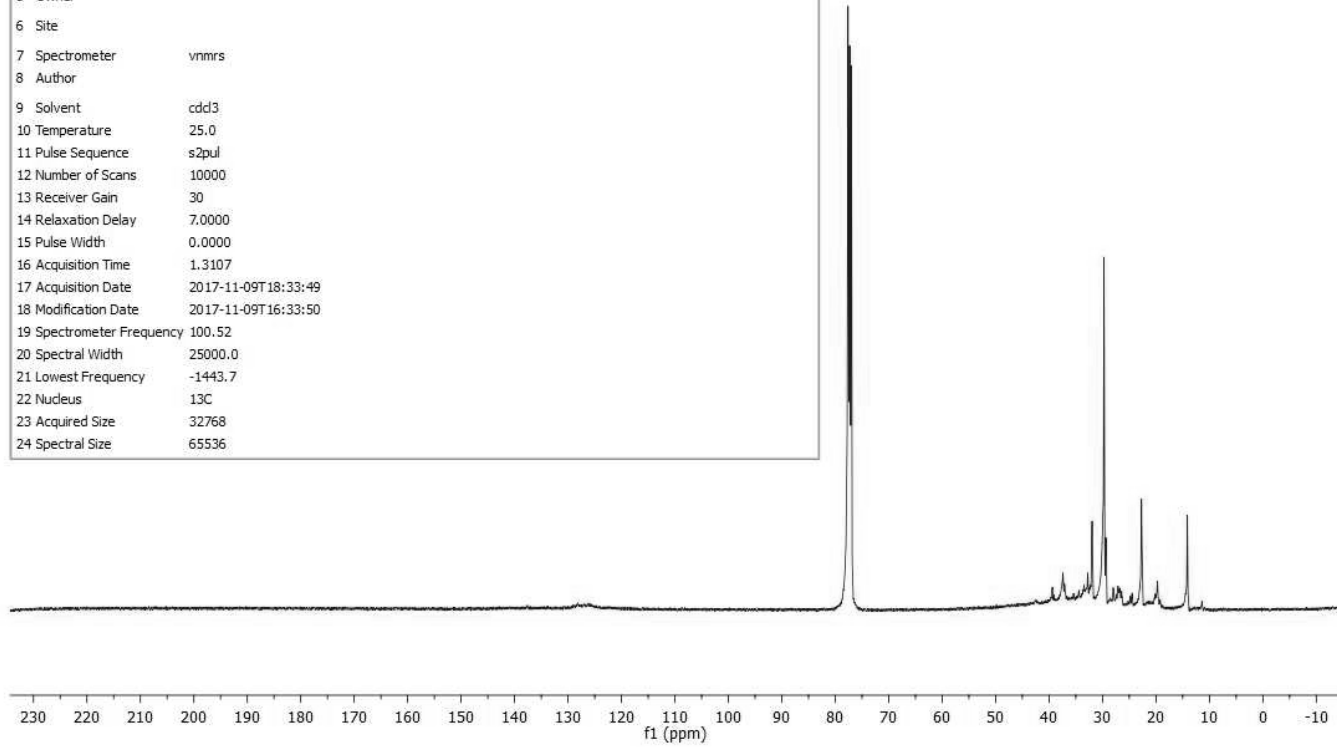
Parameter	Value
1 Data File Name	C:/Users/ALUNOS/Documents/Natã/O,A e R/Oleos/20171107_O6_Carbono_01/CARBON_01.fid/ fid
2 Title	CARBON_01
3 Comment	O6_Carbono
4 Origin	Varian
5 Owner	
6 Site	
7 Spectrometer	vnmrs
8 Author	
9 Solvent	cdd3
10 Temperature	25.0
11 Pulse Sequence	s2pul
12 Number of Scans	10000
13 Receiver Gain	30
14 Relaxation Delay	7.0000
15 Pulse Width	0.0000
16 Acquisition Time	1.3107
17 Acquisition Date	2017-11-08T17:12:00
18 Modification Date	2017-11-08T15:12:02
19 Spectrometer Frequency	100.52
20 Spectral Width	25000.0
21 Lowest Frequency	-1443.7
22 Nucleus	^{13}C
23 Acquired Size	32768
24 Spectral Size	65536



Anexo 11. Espectro de RMN de ^{13}C da amostra O6.

07

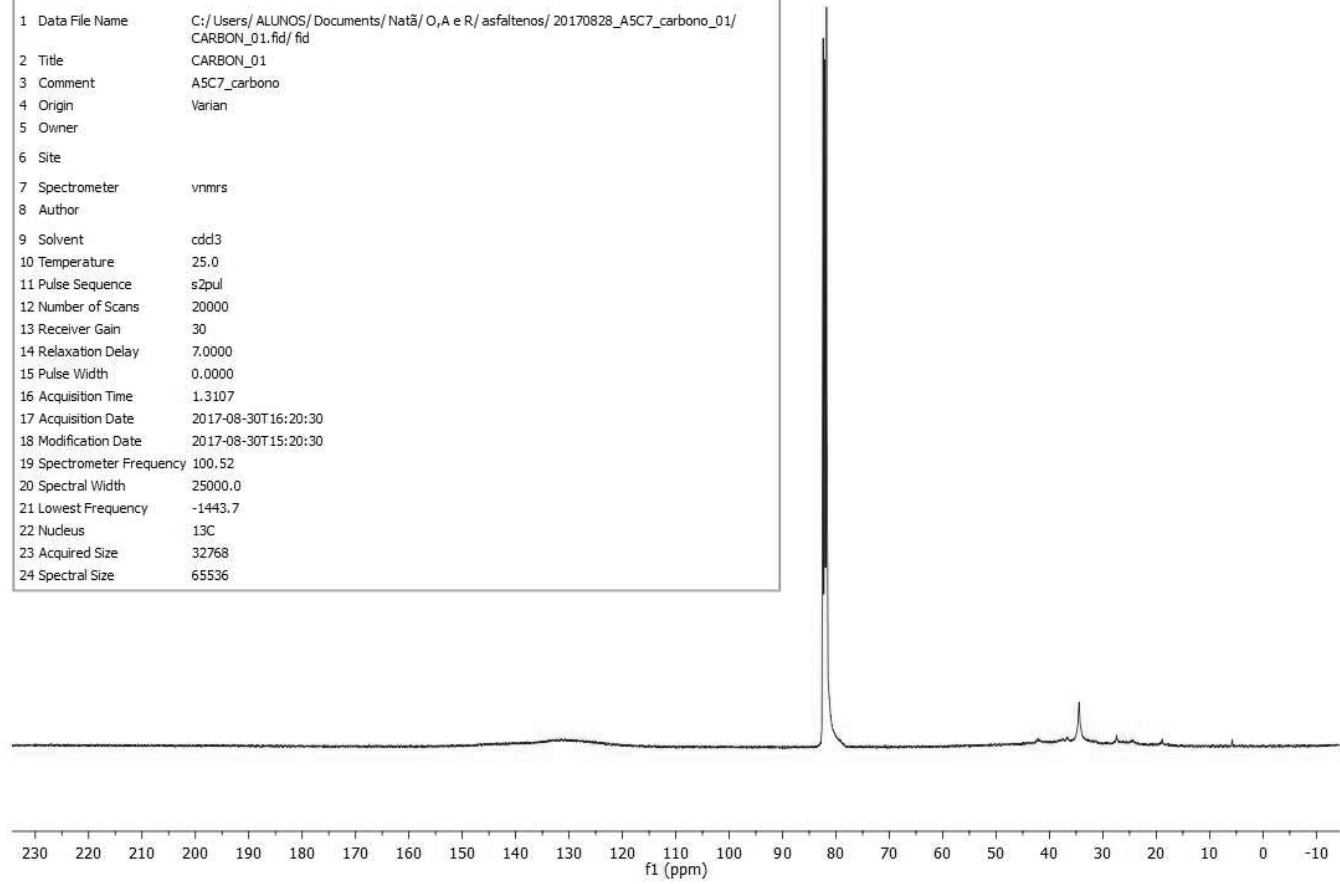
Parameter	Value
1 Data File Name	C:/Users/ALUNOS/Documents/Natã/O,A e R/Oleos/20171108_O7_carbono_01/CARBON_01.fid/fid
2 Title	CARBON_01
3 Comment	O7_carbono
4 Origin	Varian
5 Owner	
6 Site	
7 Spectrometer	vnmrs
8 Author	
9 Solvent	cdd3
10 Temperature	25.0
11 Pulse Sequence	s2pul
12 Number of Scans	10000
13 Receiver Gain	30
14 Relaxation Delay	7.0000
15 Pulse Width	0.0000
16 Acquisition Time	1.3107
17 Acquisition Date	2017-11-09T18:33:49
18 Modification Date	2017-11-09T16:33:50
19 Spectrometer Frequency	100.52
20 Spectral Width	25000.0
21 Lowest Frequency	-1443.7
22 Nucleus	^{13}C
23 Acquired Size	32768
24 Spectral Size	65536



Anexo 12. Espectro de RMN de ^{13}C da amostra O7.

A5C7

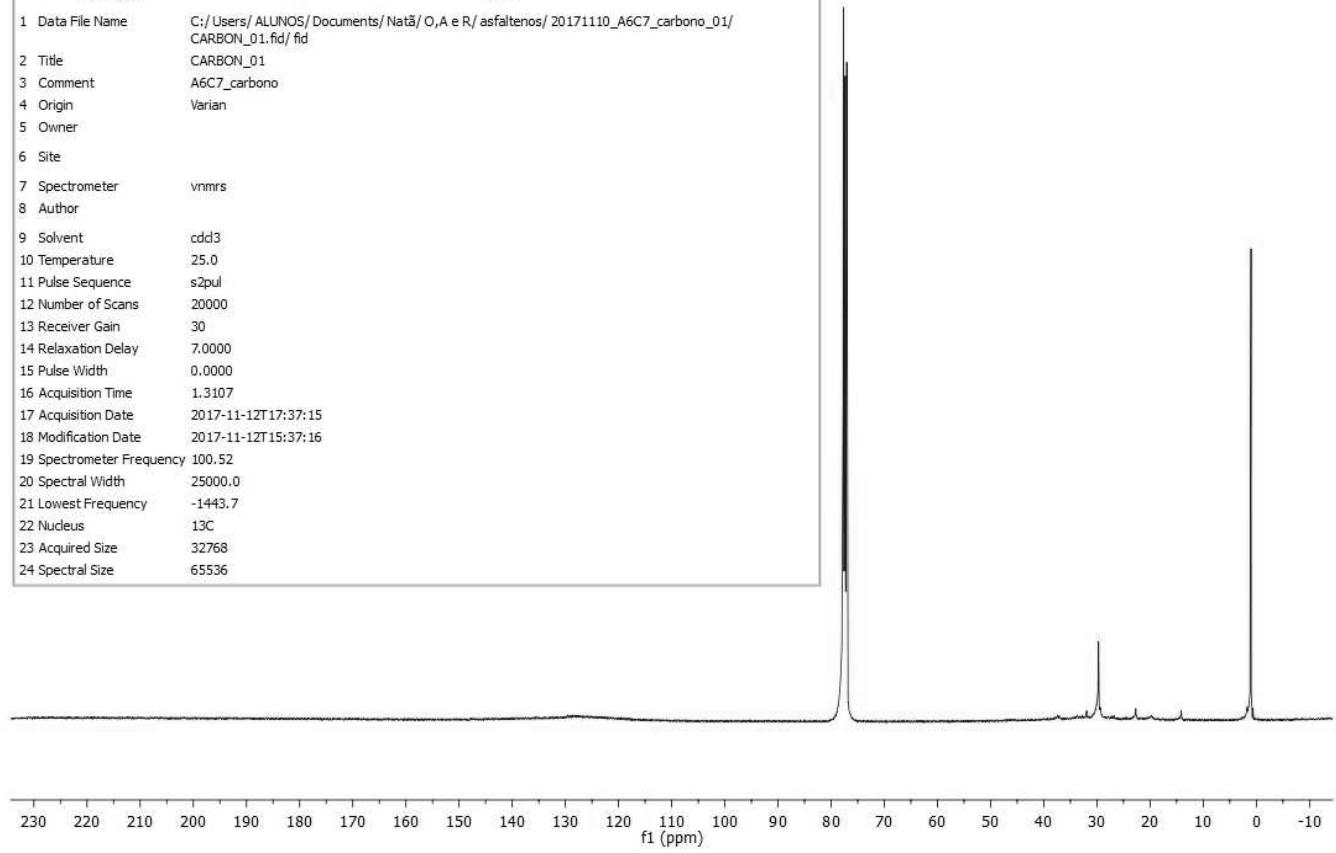
Parameter	Value
1 Data File Name	C:/Users/ALUNOS/Documents/Natã/O,A e R/asfaltenos/20170828_A5C7_carbono_01/CARBON_01.fid/fid
2 Title	CARBON_01
3 Comment	A5C7_carbono
4 Origin	Varian
5 Owner	
6 Site	
7 Spectrometer	vnmrs
8 Author	
9 Solvent	cdd3
10 Temperature	25.0
11 Pulse Sequence	s2pul
12 Number of Scans	20000
13 Receiver Gain	30
14 Relaxation Delay	7.0000
15 Pulse Width	0.0000
16 Acquisition Time	1.3107
17 Acquisition Date	2017-08-30T16:20:30
18 Modification Date	2017-08-30T15:20:30
19 Spectrometer Frequency	100.52
20 Spectral Width	25000.0
21 Lowest Frequency	-1443.7
22 Nucleus	13C
23 Acquired Size	32768
24 Spectral Size	65536



Anexo 13. Espectro de RMN de ^{13}C da amostra A5C7.

A6C7

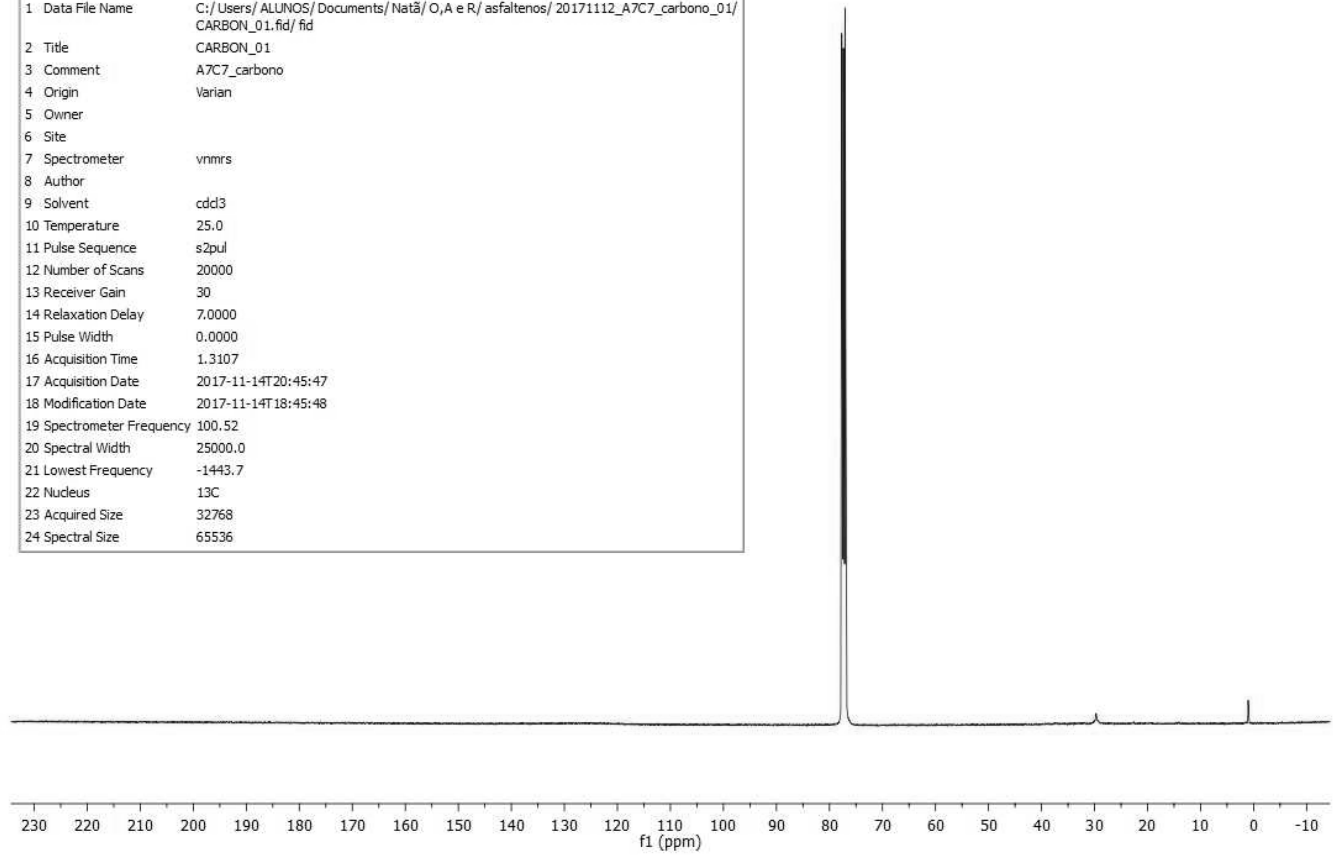
Parameter	Value
1 Data File Name	C:/Users/ALUNOS/Documents/Natã/O,A e R/asfaltenos/20171110_A6C7_carbono_01/ CARBON_01.fid/ fid
2 Title	CARBON_01
3 Comment	A6C7_carbono
4 Origin	Varian
5 Owner	
6 Site	
7 Spectrometer	vnmrs
8 Author	
9 Solvent	cdd3
10 Temperature	25.0
11 Pulse Sequence	s2pul
12 Number of Scans	20000
13 Receiver Gain	30
14 Relaxation Delay	7.0000
15 Pulse Width	0.0000
16 Acquisition Time	1.3107
17 Acquisition Date	2017-11-12T17:37:15
18 Modification Date	2017-11-12T15:37:16
19 Spectrometer Frequency	100.52
20 Spectral Width	25000.0
21 Lowest Frequency	-1443.7
22 Nucleus	¹³ C
23 Acquired Size	32768
24 Spectral Size	65536



Anexo 14. Espectro de RMN de ¹³C da amostra A6C7.

A7C7

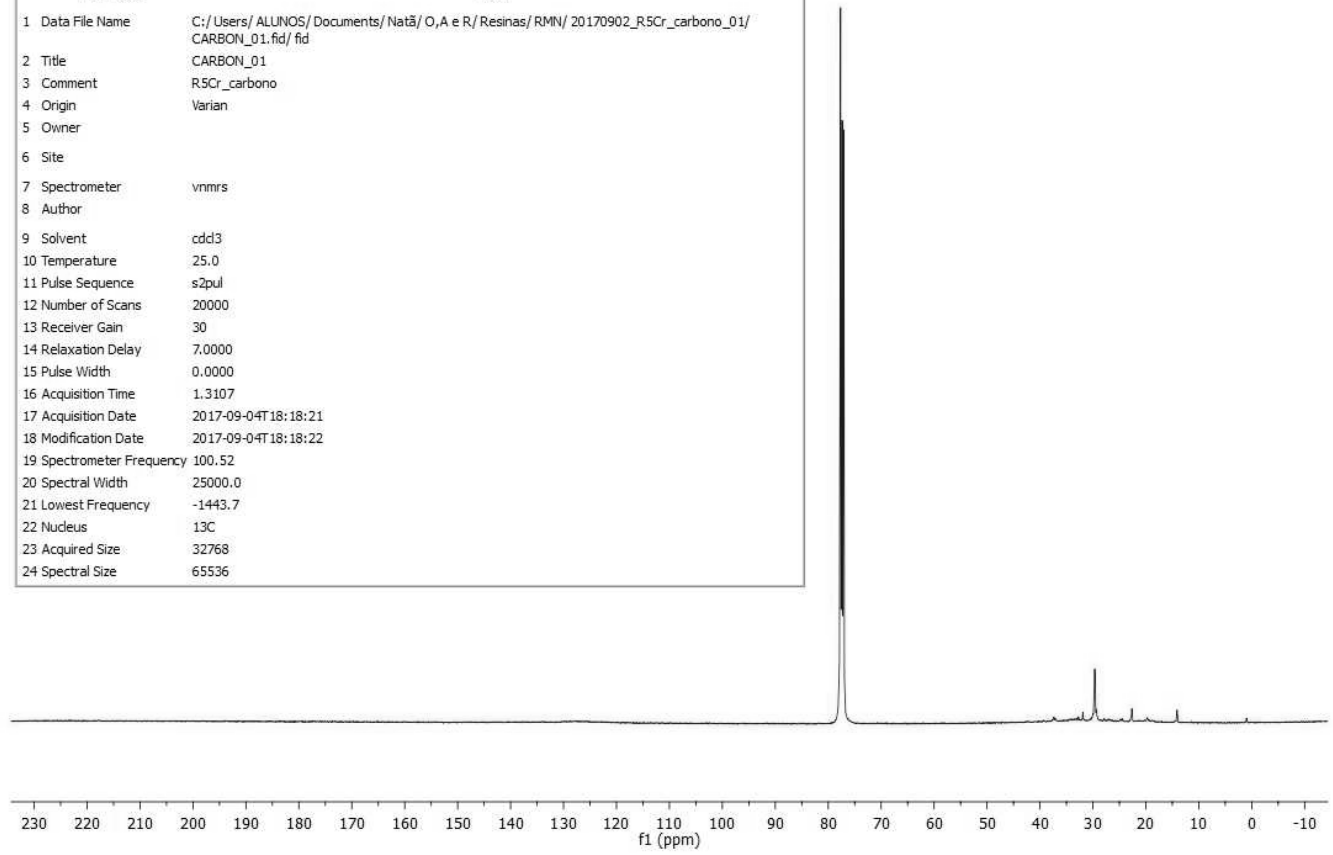
Parameter	Value
1 Data File Name	C:/Users/ALUNOS/Documents/Natã/O,A e R/asfaltenos/20171112_A7C7_carbono_01/ CARBON_01.fid/fid
2 Title	CARBON_01
3 Comment	A7C7_carbono
4 Origin	Varian
5 Owner	
6 Site	
7 Spectrometer	vnms
8 Author	
9 Solvent	cdd3
10 Temperature	25.0
11 Pulse Sequence	s2pul
12 Number of Scans	20000
13 Receiver Gain	30
14 Relaxation Delay	7.0000
15 Pulse Width	0.0000
16 Acquisition Time	1.3107
17 Acquisition Date	2017-11-14T20:45:47
18 Modification Date	2017-11-14T18:45:48
19 Spectrometer Frequency	100.52
20 Spectral Width	25000.0
21 Lowest Frequency	-1443.7
22 Nucleus	^{13}C
23 Acquired Size	32768
24 Spectral Size	65536



Anexo 15. Espectro de RMN de ^{13}C da amostra A7C7.

R5Cr

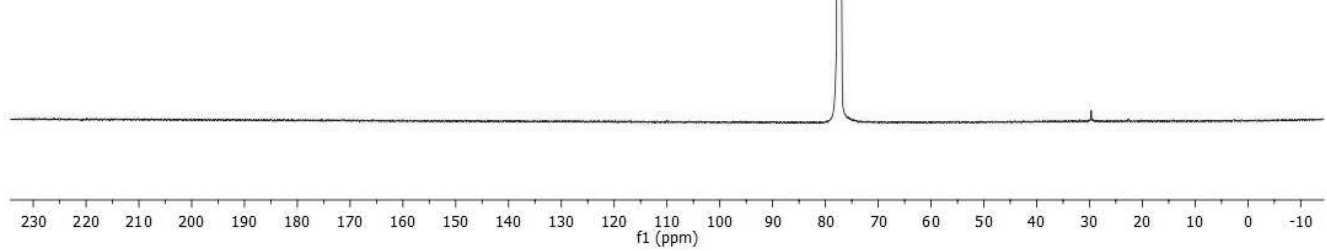
Parameter	Value
1 Data File Name	C:/Users/ALUNOS/Documents/Natã/O,A e R/Resinas/RMN/20170902_R5Cr_carbono_01/CARBON_01.fid/fid
2 Title	CARBON_01
3 Comment	R5Cr_carbono
4 Origin	Varian
5 Owner	
6 Site	
7 Spectrometer	vnmrs
8 Author	
9 Solvent	cdcl3
10 Temperature	25.0
11 Pulse Sequence	s2pul
12 Number of Scans	20000
13 Receiver Gain	30
14 Relaxation Delay	7.0000
15 Pulse Width	0.0000
16 Acquisition Time	1.3107
17 Acquisition Date	2017-09-04T18:18:21
18 Modification Date	2017-09-04T18:18:22
19 Spectrometer Frequency	100.52
20 Spectral Width	25000.0
21 Lowest Frequency	-1443.7
22 Nucleus	13C
23 Acquired Size	32768
24 Spectral Size	65536



Anexo 16. Espectro de RMN de ¹³C da amostra R5Cr.

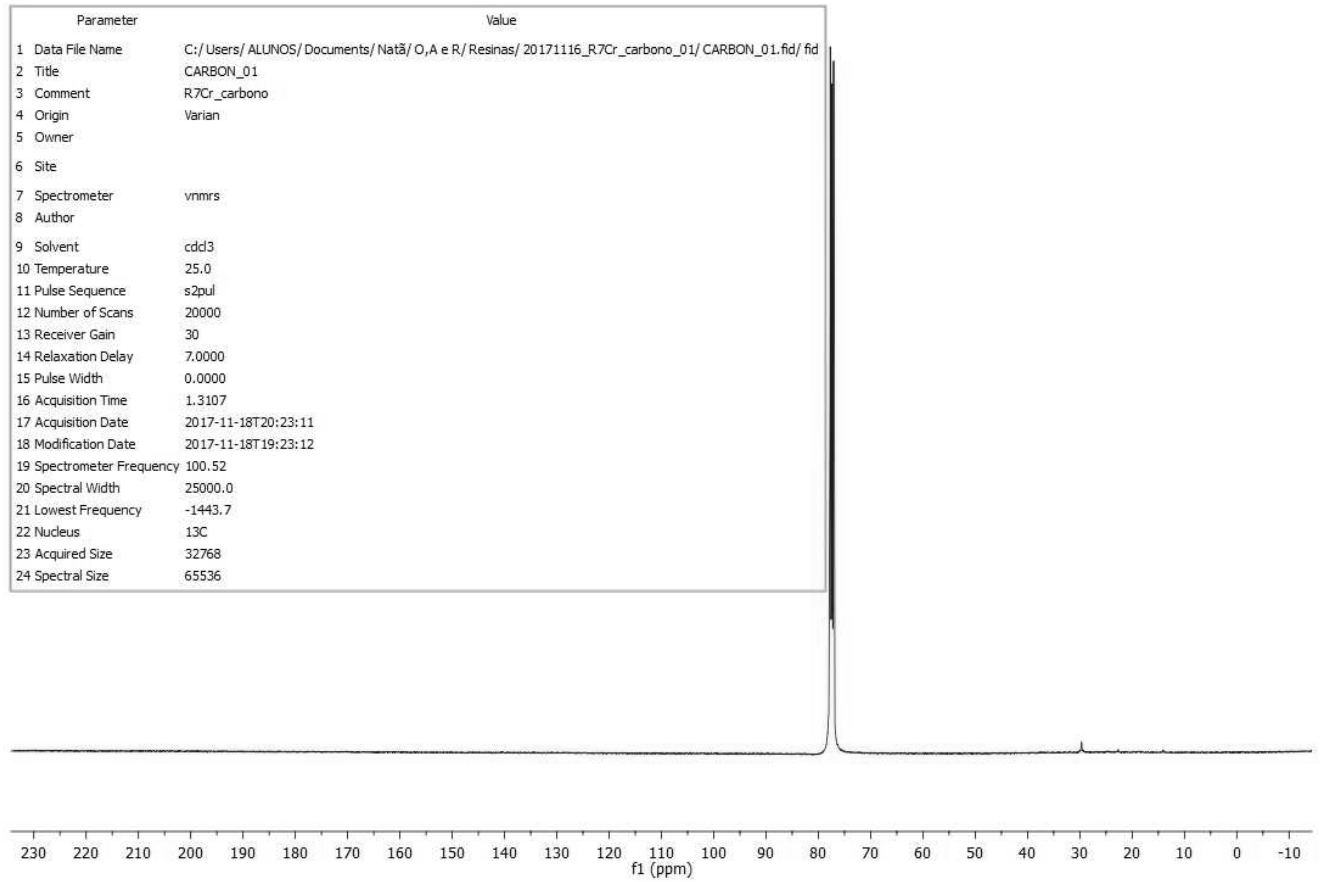
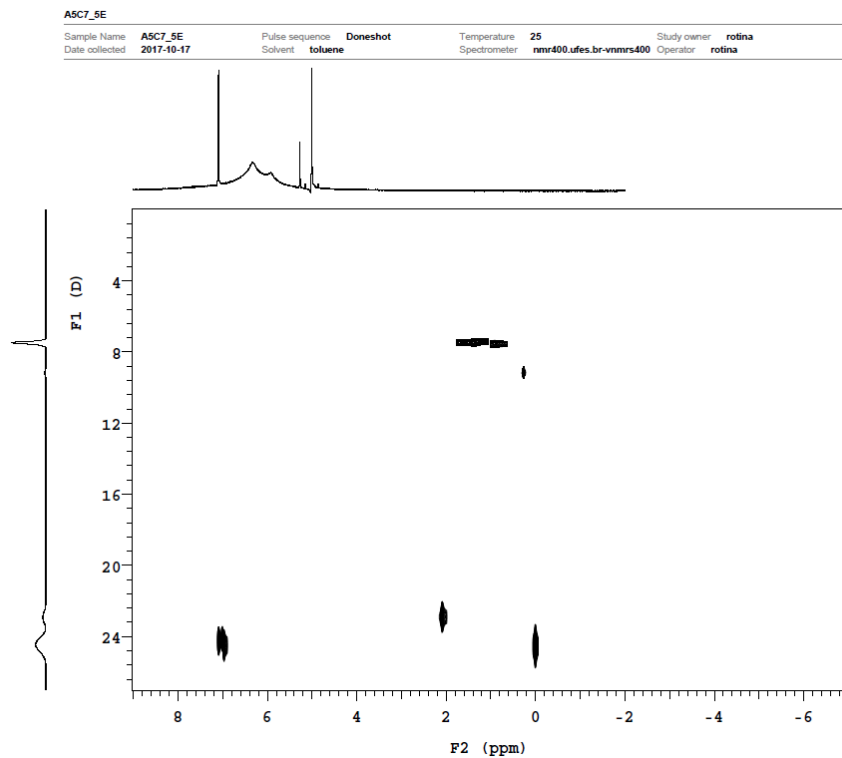
R6Cr

Parameter	Value
1 Data File Name	C:/Users/ALUNOS/Documents/Natã/O,A e R/Resinas/20171123_R6Cr_carbono_01/CARBON_01.fid/fid
2 Title	CARBON_01
3 Comment	R6Cr_carbono
4 Origin	Varian
5 Owner	
6 Site	
7 Spectrometer	vmrns
8 Author	
9 Solvent	cdd3
10 Temperature	25.0
11 Pulse Sequence	s2pul
12 Number of Scans	20000
13 Receiver Gain	30
14 Relaxation Delay	7.0000
15 Pulse Width	0.0000
16 Acquisition Time	1.3107
17 Acquisition Date	2017-11-25T09:09:41
18 Modification Date	2017-11-25T08:09:40
19 Spectrometer Frequency	100.52
20 Spectral Width	25000.0
21 Lowest Frequency	-1443.7
22 Nucleus	13C
23 Acquired Size	32768
24 Spectral Size	65536

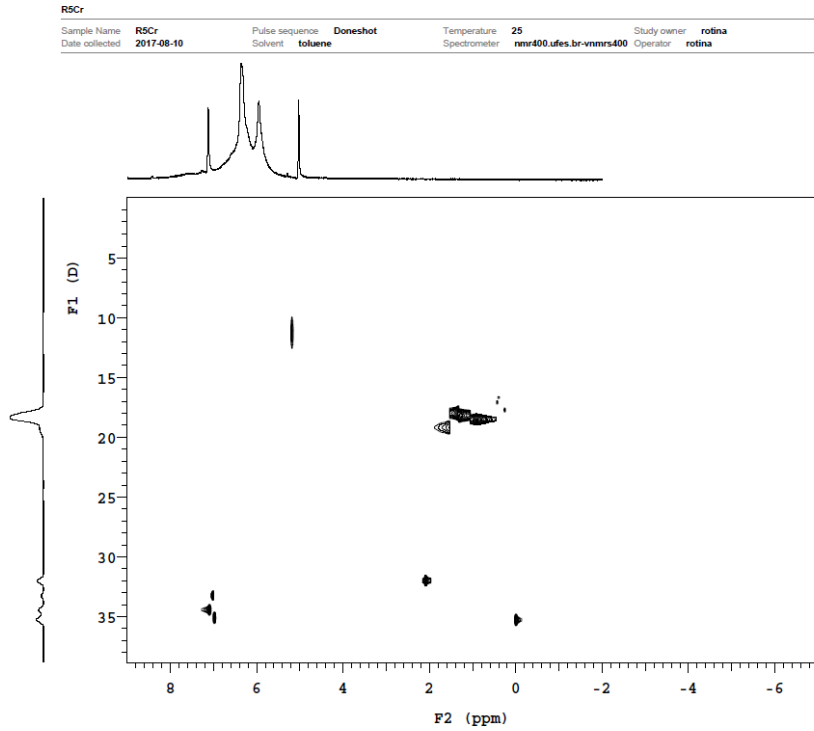


Anexo 17. Espectro de RMN de ^{13}C da amostra R6Cr.

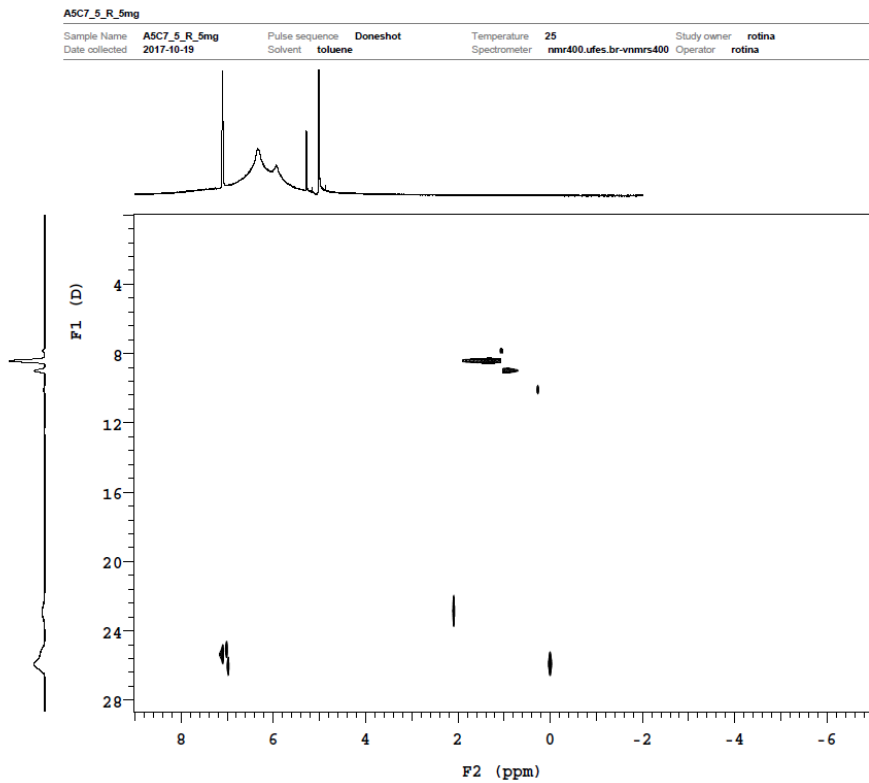
R7Cr

Anexo 18. Espectro de RMN de ^{13}C da amostra R7Cr.

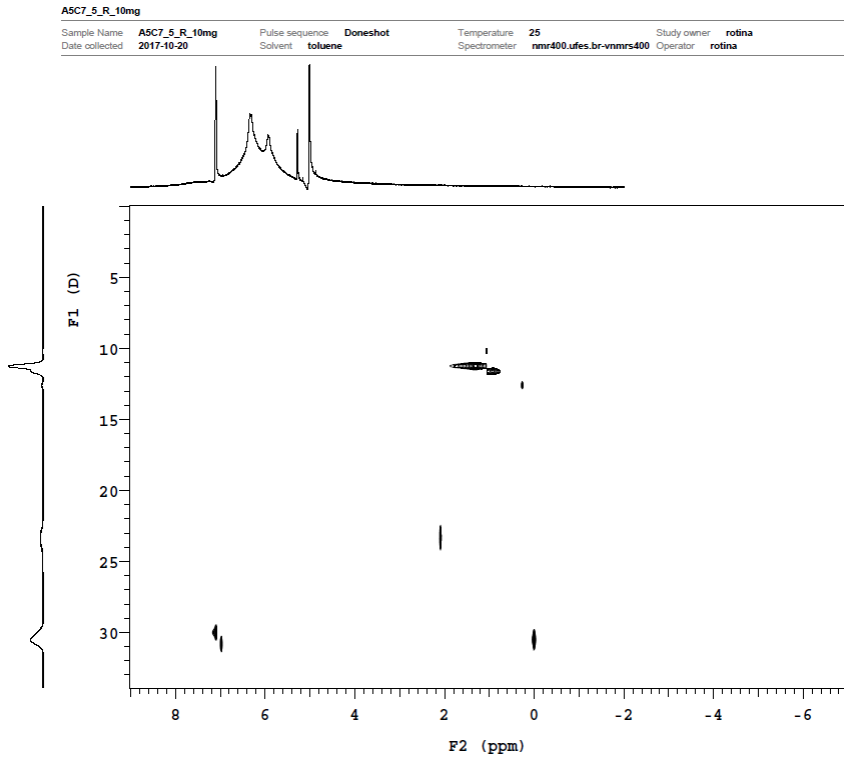
Anexo 19. Espectro DOSY da amostra A5C7_5.



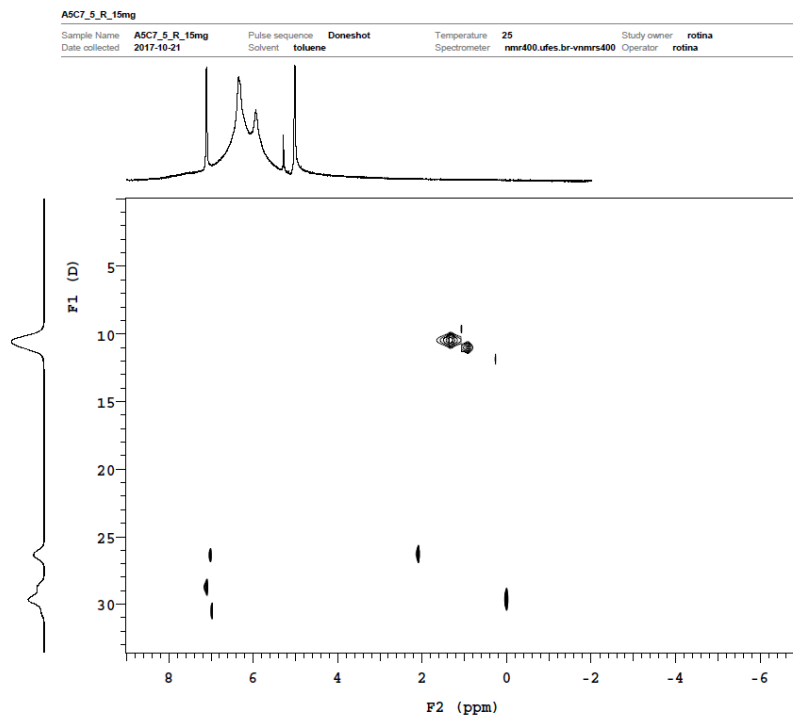
Anexo 20. Espectro DOSY da amostra R5Cr.



Anexo 21. Espectro DOSY da amostra A5C7_5_R_5mg.



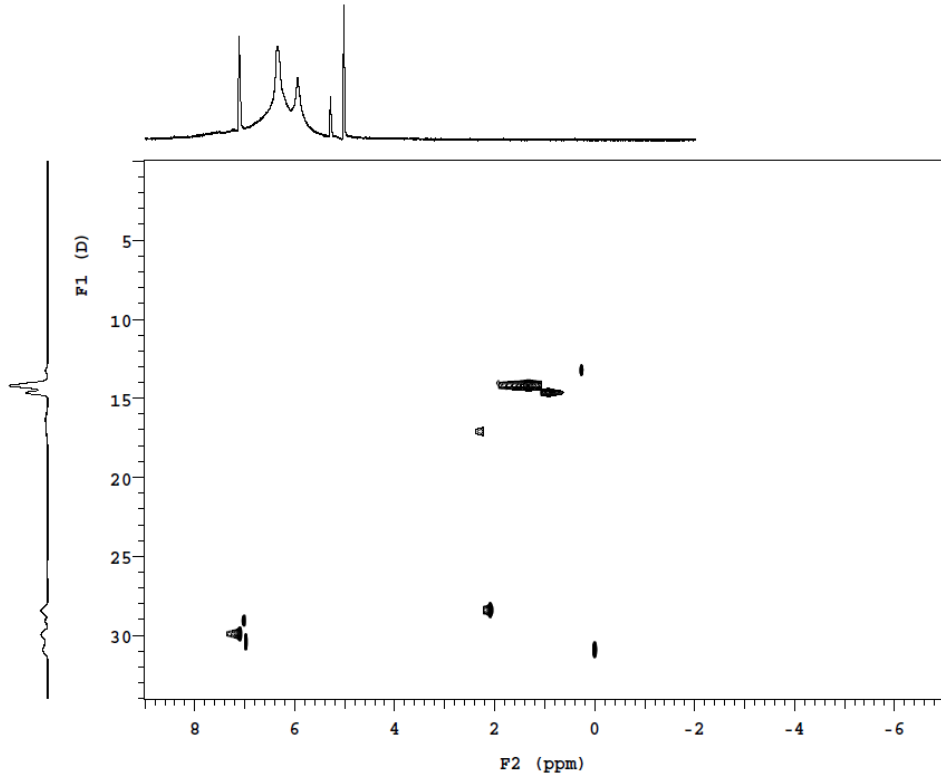
Anexo 22. Espectro DOSY da amostra A5C7_5_R_10mg.



Anexo 23. Espectro DOSY da amostra A5C7_5_R_15mg.

A5C7R5Cr_11_5

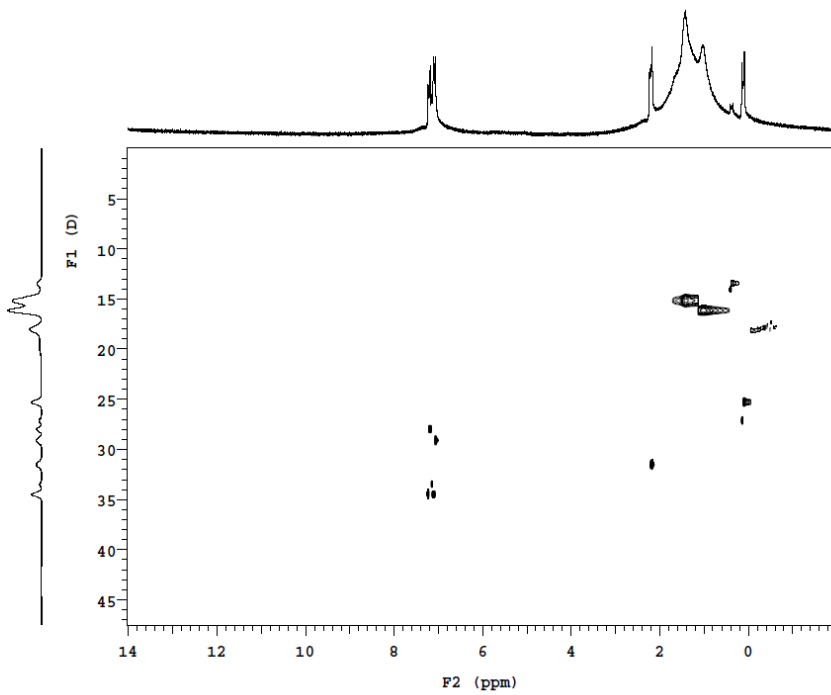
Sample Name	A5C7R5Cr_11_5	Pulse sequence	Doneshot	Temperature	25	Study owner	rotina
Date collected	2017-08-14	Solvent	toluene	Spectrometer	nmr400.ufes.br-vnmrs400	Operator	rotina

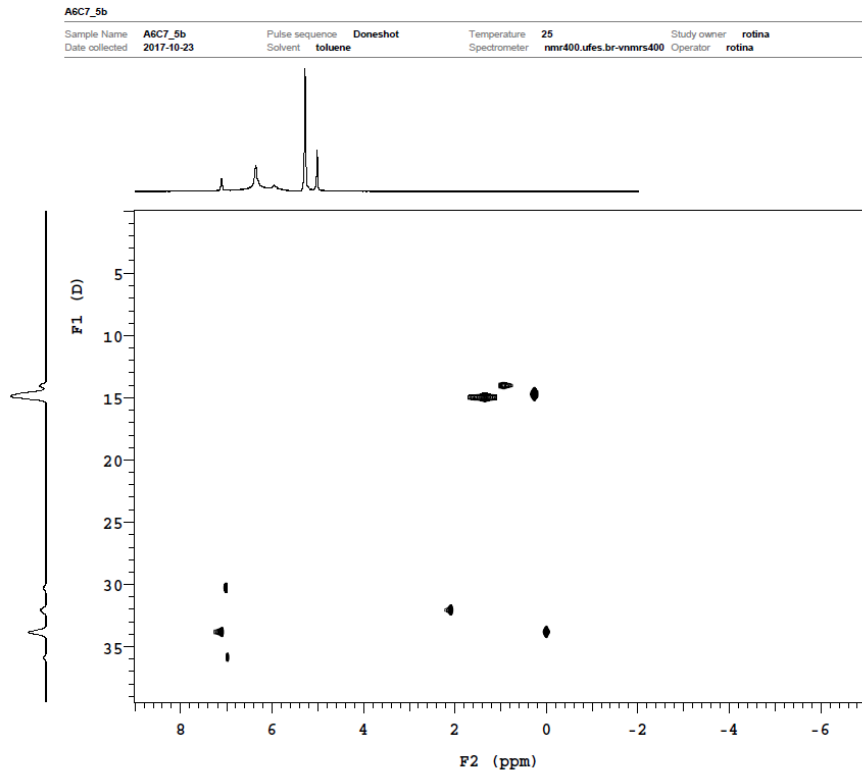
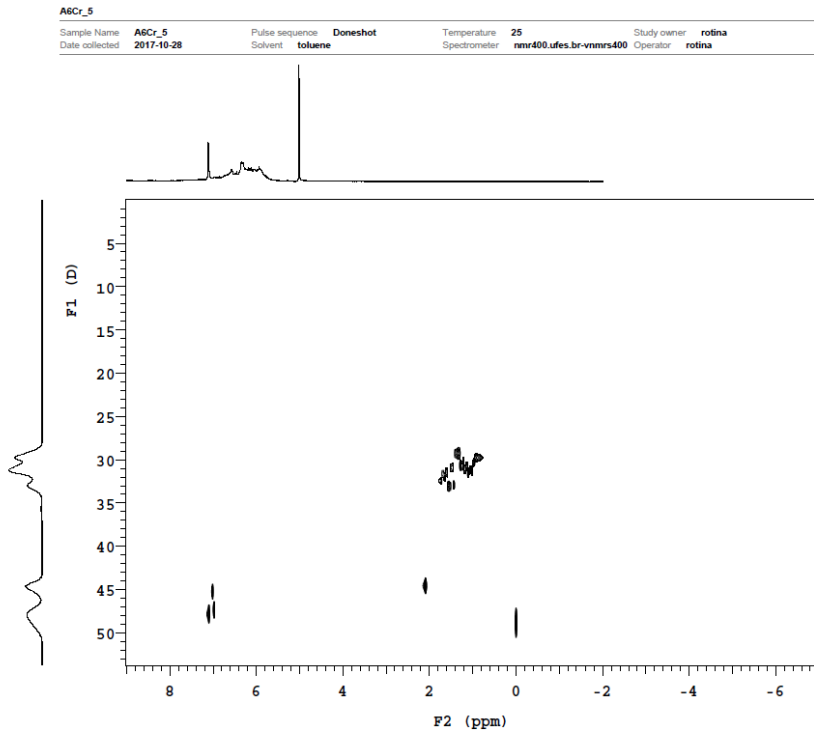


Anexo 24. Espectro DOSY da amostra A5C7R5Cr_11_5.

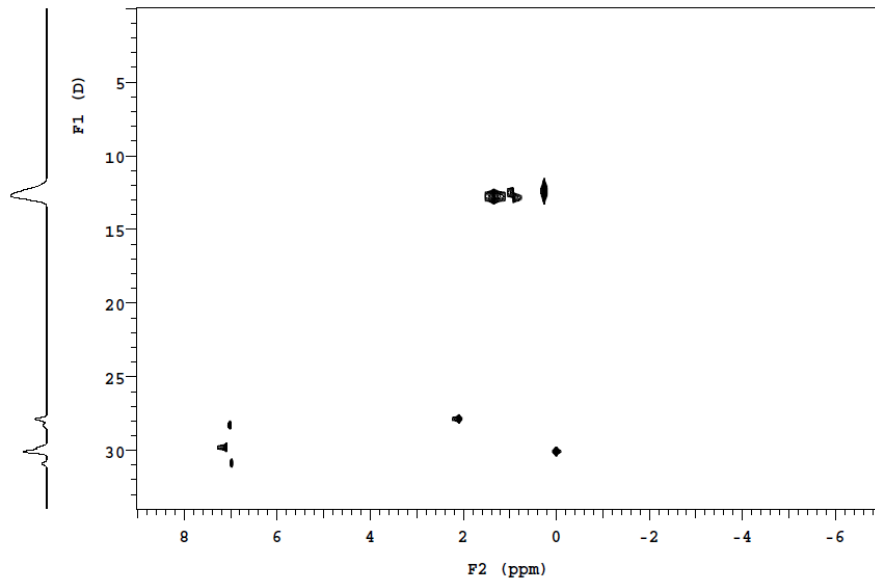
A5C7R5Cr_21_5

Sample Name	A5C7R5Cr_21_5	Pulse sequence	Doneshot	Temperature	25	Study owner	rotina
Date collected	2017-08-17	Solvent	toluene	Spectrometer	nmr400.ufes.br-vnmrs400	Operator	rotina



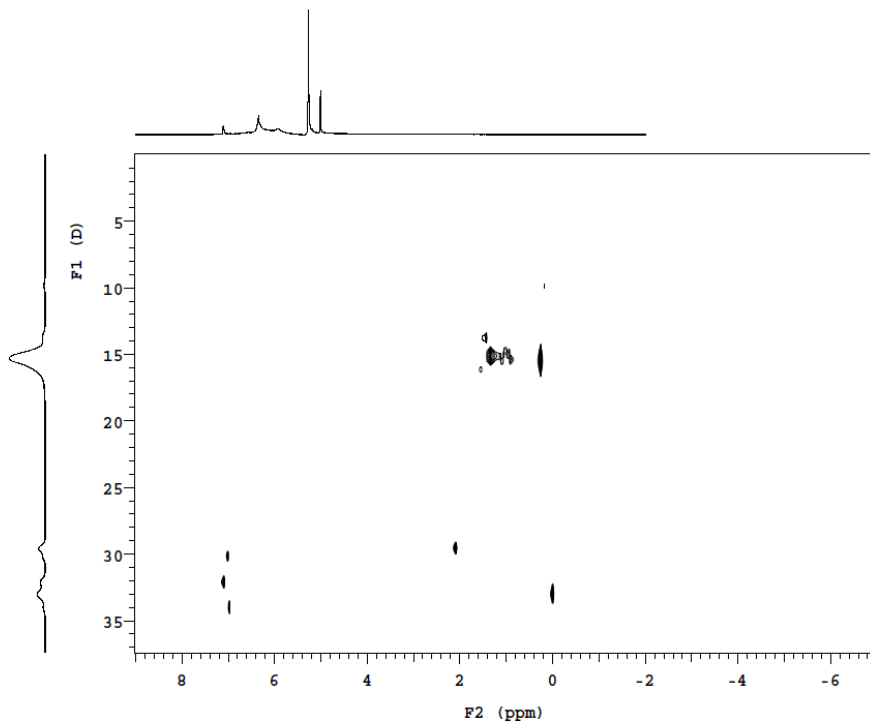
Anexo 25. Espectro DOSY da amostra A5C7R5Cr_21_5.**Anexo 26.** Espectro DOSY da amostra A6C7_5.**Anexo 27.** Espectro DOSY da amostra R6Cr_5.

A6C7_5_R_5mg							
Sample Name	A6C7_5_R_5mg	Pulse sequence	Doneshot	Temperature	25	Study owner	rotina
Date collected	2017-10-24	Solvent	toluene	Spectrometer	nmr400.ufes.br-vnmrs400	Operator	rotina

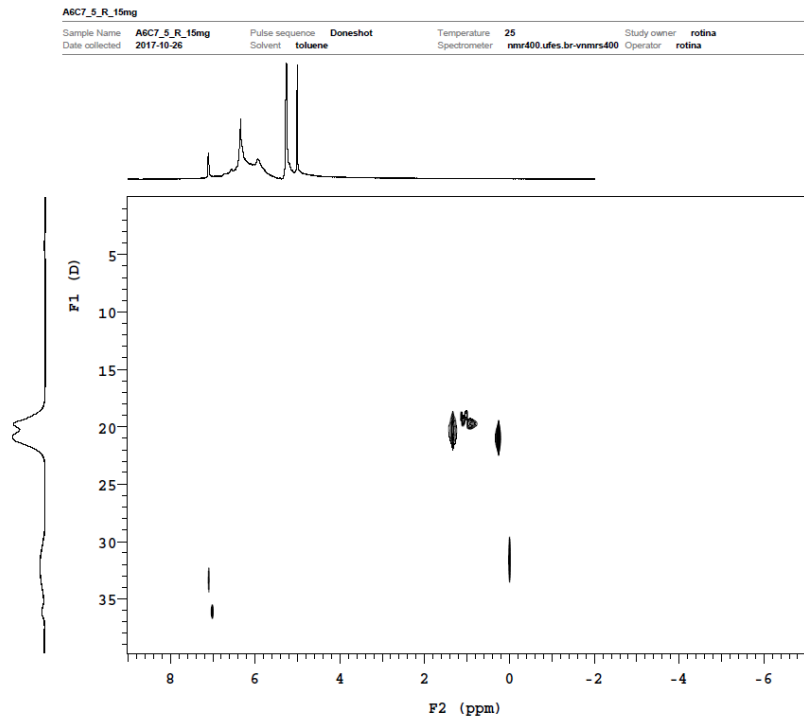


Anexo 28. Espectro DOSY da amostra A6C7_5_R_5mg.

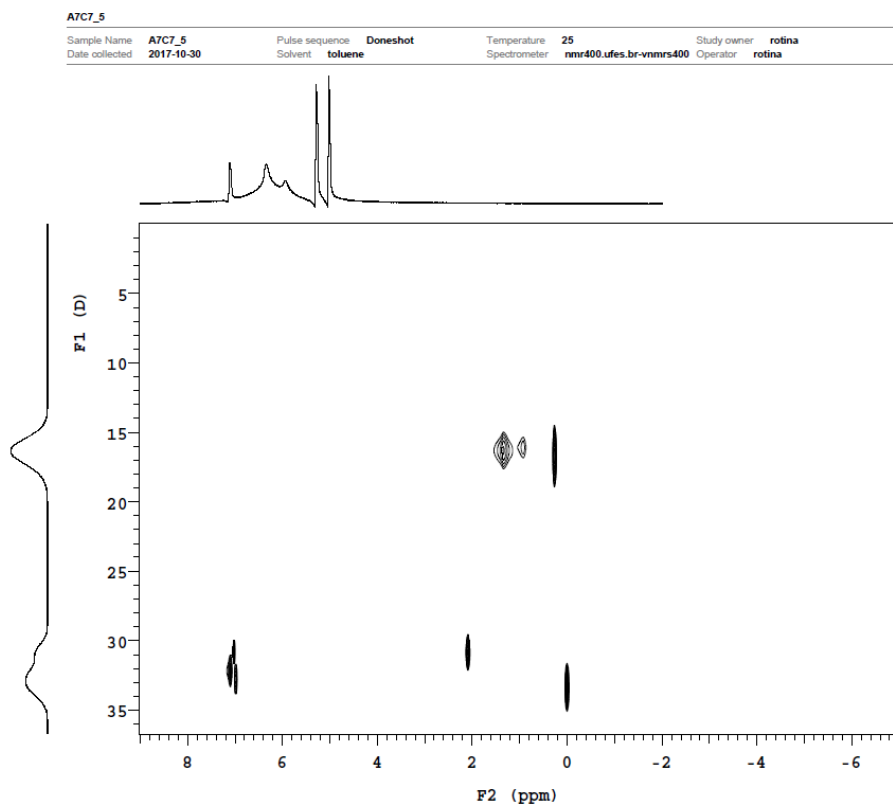
A6C7_5_R_10mg							
Sample Name	A6C7_5_R_10mg	Pulse sequence	Doneshot	Temperature	25	Study owner	rotina
Date collected	2017-10-25	Solvent	toluene	Spectrometer	nmr400.ufes.br-vnmrs400	Operator	rotina



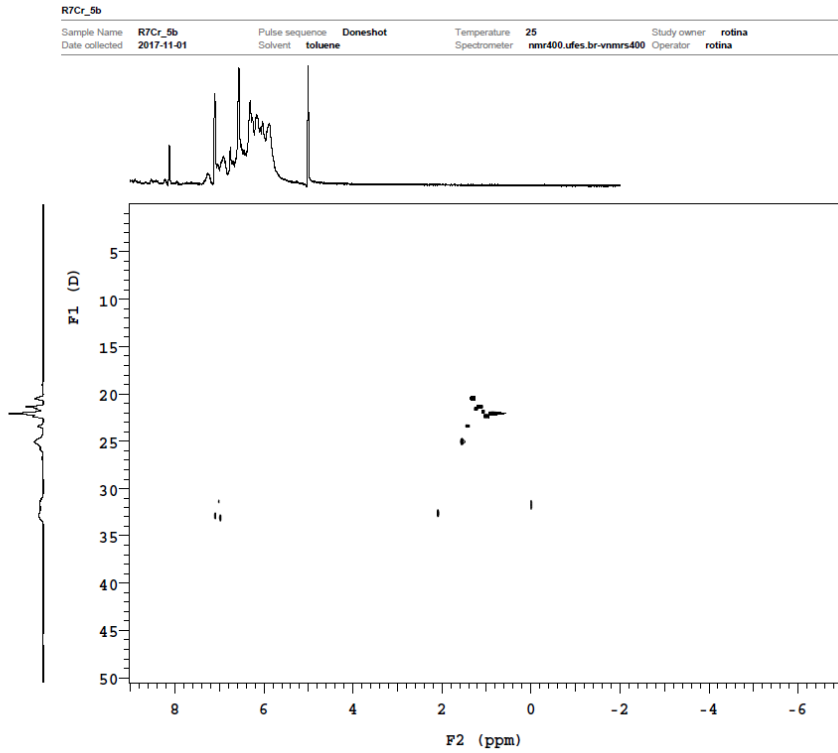
Anexo 29. Espectro DOSY da amostra A5C7_5_R_10mg.



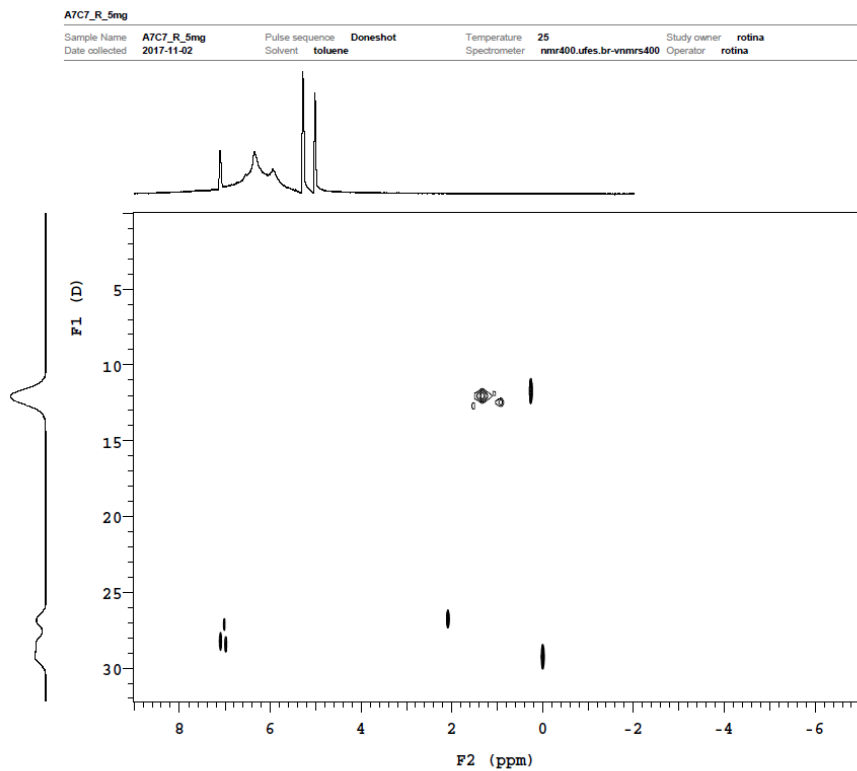
Anexo 30. Espectro DOSY da amostra A5C7_5_R_15mg.



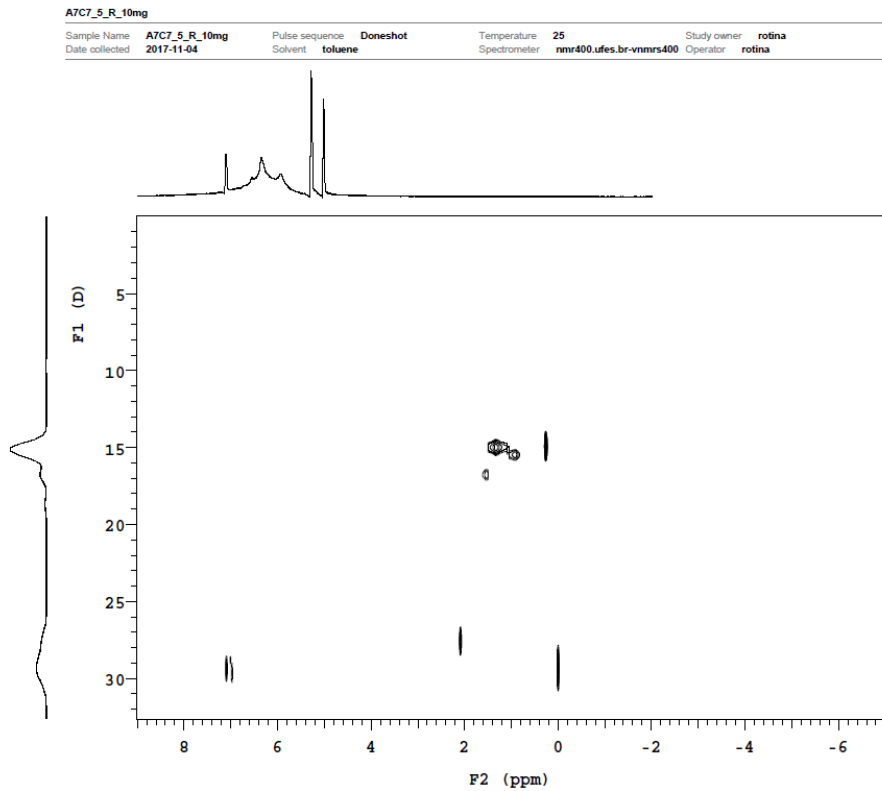
Anexo 31. Espectro DOSY da amostra A7C7_5.



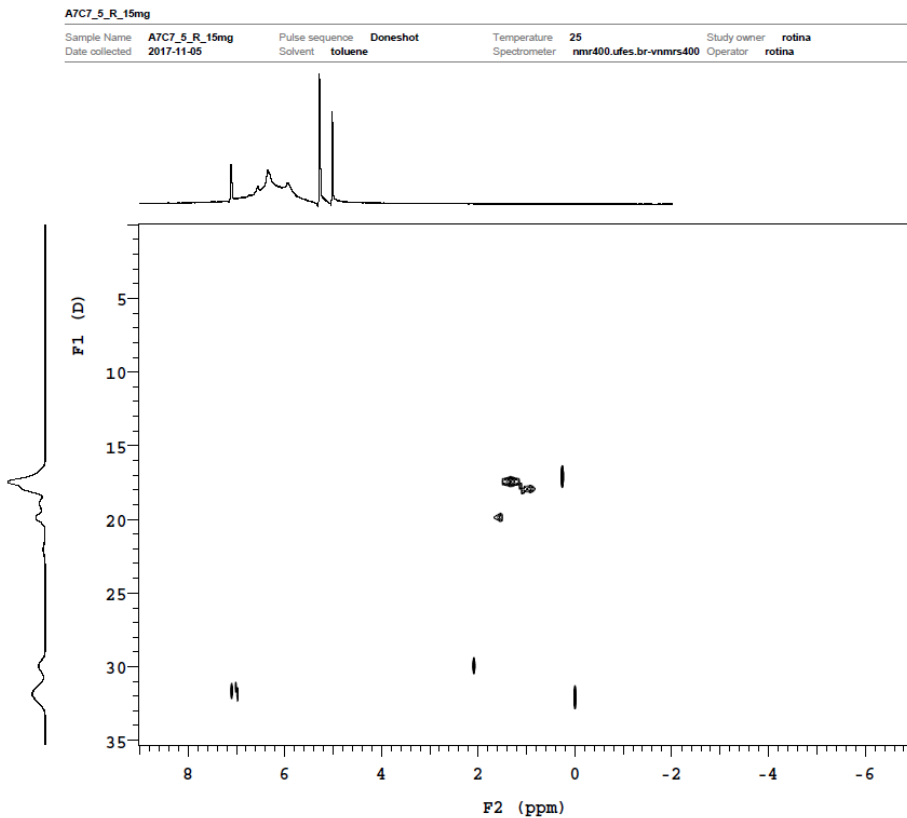
Anexo 32. Espectro DOSY da amostra R7Cr_5.



Anexo 33. Espectro DOSY da amostra A7C7_5_R_5mg.



Anexo 34. Espectro DOSY da amostra A7C7_5_R_10mg.



Anexo 35. Espectro DOSY da amostra A7C7_5_R_15mg.