

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

**Estudo de Resinas e Asfaltenos em Petróleos Brasileiros
por Ressonância Magnética Nuclear**

Janur Mendonça

Dissertação de Mestrado em Química

VITÓRIA

2016

Janur Mendonça

**Estudo de Resinas e Asfaltenos em Petróleos Brasileiros por
Ressonância Magnética Nuclear**

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, na área de Química.

Orientador Prof. Dr. Álvaro Cunha Neto

**VITÓRIA
2016**

Estudo de Resinas e Asfaltenos em Petróleos Brasileiros por Ressonância Magnética Nuclear

Janur Mendonça

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

Aprovado em 26/08/2016 por:

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

Prof. Dr. Wanderson Romão
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Hildegardo Seibert Franca
Instituto Federal do Espírito Santo

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, agosto de 2016

A minha filha Nathalia e minha esposa Hosana.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha esposa, meu pai e minha mãe pelo apoio e incentivo nos momentos mais difíceis, os quais foram imprescindíveis na superação das dificuldades.

Ao meu orientador Professor Dr. Álvaro Cunha Neto pela destreza em conduzir e orientar esse trabalho, por incansáveis finais de semanas e noites de trabalho, compreensão por meu tempo ser limitado.

Ao professor Dr. Wanderson Romão e seu grupo de trabalho pelas análises de espectrometria de massas e orientação na interpretação dos resultados e preparação das amostras.

Ao professor Dr. Valdemar Lacerda Júnior pelas orientações que recebi ao longo dessa jornada.

A UFES e ao LabPetro a oportunidade de realizar esse passo tão importante na minha vida.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Microfotografia de uma emulsão do tipo água em óleo por microscopia ótica. _____	15
Figura 2. Diagrama esquemáticas do método de fracionamento SARA. _____	16
Figura 3. Ilustração de Estruturas Propostas para Asfaltenos do tipo Continental (a) e do tipo Arquipélago (b). _____	21
Figura 4. Espectro DOSY de uma amostra de asfalto em solução (8% em massa) de tolueno deuterado e sua respectiva difusão relativa em função da concentração. (a) corresponde a amostra de petróleo com grau API de 17,3 e (b) corresponde sua respectiva difusão em função da concentração. (c) corresponde a amostra de petróleo com grau API de 22,0 e (d) corresponde sua respectiva difusão em função da Concentração. _____	22
Figura 5. Variação de precipitado em relação ao volume de precipitante <i>n</i> -pentano em um óleo pesado (adaptado da ref. [15]). _____	23
Figura 6. Diagrama esquemático de extração de Resinas usado no petróleo de Castilla – Colômbia. _____	25
Figura 7. Estruturas propostas para o Asfalto (a), Resina I (b) e Resina II (c). _____	26
Figura 8. Fenômeno de agregação de asfaltenos: a) asfaltenos em estado coloidal. b) perturbação do sistema. c) formação dos agregados. d) deposição. _____	28
Figura 9. Diagrama esquemático do mecanismo de interação entre asfaltenos e resinas. _____	29
Figura 10. Momento magnético de um núcleo na ausência de um campo externo B_0 e na presença de um campo externo B_0 . _____	30
Figura 11. Fotografia de uma amostra de resina centrifugada em <i>n</i> -pentano. _____	39
Figura 12. Diagrama esquemático usado para extração de Resinas em Petróleo, adaptado da ASTM D6560-00. _____	40
Figura 13. Esquema de Parâmetros Obtidos por RMN de ^1H Representados em uma Molécula Hipotética (adaptada das referências). _____	42
Figura 14. Esquema de Parâmetros Obtidos por RMN de ^{13}C Representados em uma Molécula Hipotética (adaptada das referências). _____	43
Figura 15. Espectros de RMN de ^1H dos asfaltenos. _____	46
Figura 16. Espectros de RMN de ^1H das resinas. _____	47
Figura 17. Exemplo de espectro de RMN de ^1H com as integrações para os Hidrogênios Aromáticos e Hidrogênios Alifáticos para as amostras (a) de asfalto AM_2 e (b) resina AM_2 _____	48
Figura 18. Relação entre os Hidrogênios Aromáticos e Hidrogênios Alifáticos dos asfaltenos. _____	49
Figura 19. Relação entre os Hidrogênios Aromáticos e Hidrogênios Alifáticos das resinas. _____	50
Figura 20. Diferença entre os Percentuais de Hidrogênios Aromáticos da Resina e seus Respective Asfaltenos. _____	51
Figura 21. Espectros de RMN de ^{13}C dos asfaltenos. _____	53
Figura 22. Espectros de RMN de ^{13}C das resinas. _____	54
Figura 23. Exemplo de espectro de RMN de ^{13}C com as integrações para os Carbonos Aromáticos e Carbonos Alifáticos. _____	54
Figura 24. Comparativo os espectros de RMN de ^{13}C de asfaltenos (a) e resinas (b) para a amostra AM_1. _____	55
Figura 25. Relação entre os Carbonos Aromáticos e Carbonos Alifáticos dos asfaltenos. _____	56
Figura 26. Relação entre os Carbonos Aromáticos e Carbonos Alifáticos as resinas. _____	57

Figura 27. Diferença entre os Percentuais de Carbonos Aromáticos da Resina e seus Respectivos Asfaltenos. _____	58
Figura 28. Espectros de APPI(+)-FT-ICR para as amostras de asfaltenos. _____	62
Figura 29. Perfil da distribuição das 10 maiores classes obtidas pela análise de APPI(+)-FT-ICR MS dos asfaltenos. _____	64
Figura 30. Gráficos de Número de Carbonos versus DBE para a classe O [H] obtidos a partir do processamento dos dados de APPI(+)-FT-ICR MS para as amostras de asfaltenos. _____	66
Figura 31. Gráficos de Número de Carbonos versus DBE para a classe N [H] obtidos a partir do processamento dos dados de APPI(+)-FT-ICR MS para as amostras de asfaltenos. _____	67
Figura 32. Espectros de APPI(+)-FT-ICR para as amostras de resinas. _____	68
Figura 33. Perfil da distribuição das 10 maiores classes obtidas pela análise de APPI(+)-FT-ICR MS das resinas. _____	69
Figura 34. Gráficos de Número de Carbonos versus DBE para a classe N [H] obtidos a partir do processamento dos dados de APPI(+)-FT-ICR MS para as amostras de resinas. _____	70
Figura 35. Espectro de Ressonância Magnética ¹ H da amostra da amostra ASF_1. _____	78
Figura 36. Espectro de Ressonância Magnética ¹ H da amostra da amostra RES_1. _____	79
Figura 37. Espectro de Ressonância Magnética ¹ H da amostra da amostra ASF_2. _____	80
Figura 38. Espectro de Ressonância Magnética ¹ H da amostra da amostra RES_2. _____	81
Figura 39. Espectro de Ressonância Magnética ¹ H da amostra da amostra ASF-3. _____	82
Figura 40. Espectro de Ressonância Magnética ¹ H da amostra da amostra RES_3. _____	83
Figura 41. Espectro de Ressonância Magnética ¹ H da amostra da amostra ASF_4. _____	84
Figura 42. Espectro de Ressonância Magnética ¹ H da amostra da amostra RES_4. _____	85
Figura 43. Espectro de Ressonância Magnética ¹³ C da amostra da amostra ASF_1. _____	86
Figura 44. Espectro de Ressonância Magnética ¹³ C da amostra da amostra RES_1. _____	87
Figura 45. Espectro de Ressonância Magnética ¹³ C da amostra da amostra ASF_2. _____	88
Figura 46. Espectro de Ressonância Magnética ¹³ C da amostra da amostra RES_2. _____	89
Figura 47. Espectro de Ressonância Magnética ¹³ C da amostra da amostra ASF_3. _____	90
Figura 48. Espectro de Ressonância Magnética ¹³ C da amostra da amostra RES_3. _____	91
Figura 49. Espectro de Ressonância Magnética ¹³ C da amostra da amostra ASF_4. _____	92
Figura 50. Espectro de Ressonância Magnética ¹³ C da amostra da amostra RES_4. _____	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Análise Elementar de petróleo cru típico. _____	17
Tabela 2. Classificação segundo ANP (adaptada). _____	18
Tabela 3. Classificação mais usual do petróleo. _____	18
Tabela 4. Regiões de Deslocamento Químico de Interesse em RMN de ^1H (adaptado da ref. [30]).	34
Tabela 5. Regiões de Deslocamento Químico de Interesse em RMN de ^{13}C (adaptado da ref. [30]).	35
Tabela 6. Dados de caracterização das Amostras. _____	37
Tabela 7. Condições operacionais do RMN, adaptado da referência. _____	41
Tabela 8. Regiões de Deslocamento Químico de Interesse em RMN de ^1H . _____	42
Tabela 9. Regiões de Deslocamento Químico de Interesse em RMN de ^{13}C . _____	43
Tabela 10. Parâmetros usados nas análise de FT-ICR MS. _____	44
Tabela 11. Teor de Asfalto e Resina Recuperados. _____	45
Tabela 12. Percentuais de Hidrogênios Aromático e Hidrogênios Alifático. _____	49
Tabela 13. Percentuais de Hidrogênios Aromático e Hidrogênios Alifático. _____	49
Tabela 14. Percentuais (%) dos tipos de Hidrogênios nos Asfaltenos. _____	51
Tabela 15. Percentuais (%) dos tipos de Hidrogênios nas Resinas. _____	52
Tabela 16. Percentuais de Carbonos Aromático e Carbonos Alifático dos Asfaltenos. _____	55
Tabela 17. Percentuais de Carbonos Aromático e Carbonos Alifático das Resinas. _____	56
Tabela 18. Percentuais dos tipos de Carbonos nos Asfaltenos. _____	59
Tabela 19. Percentuais dos tipos de Carbonos nos Resinas. _____	59
Tabela 20. Cálculo da frações aromáticas e da fração de carbonos ligados a cadeias alquídicas. ____	60
Tabela 21. Parâmetros Estruturais de Distribuição de Carbonos Aromáticos para as Amostras de Asfaltenos. _____	60
Tabela 22. Parâmetros Estruturais de Distribuição de Carbonos Aromáticos para as Amostras de Resinas. _____	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AM_1, AM_2, AM_3, AM_4 - Identificação de amostras de petróleo cru em estudo.
- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
- API - American Petroleum Institute.
- APPI - Fotoionização à pressão atmosférica (do inglês, Atmospheric Pressure Photoionization).
- ASF_1, ASF_2, ASF_3, ASF - Asfalto extraído da amostra de petróleo cru.
- C5 - *n*-pentano.
- C7 - *n*-heptano.
- C_{ar} - Carbonos aromáticos totais.
- C_{ar-alk} - Carbonos aromáticos substituídos por cadeias alquílicas obtidos da integração do espectro de RMN ¹³C.
- C_{ar-b} - Carbonos aromáticos em cabeça de ponte, excluindo os carbonos aromáticos de junção de três anéis.
- C_{ar-H+Car,ar,ar} - Carbonos aromáticos protonados somados com os carbonos aromáticos na junção de três anéis.
- C_{ARM} - Carbonos aromático obtidos da integração do espectro de RMN ¹³C.
- C_{ar-ME} - Carbonos metílicos ligados a anéis aromáticos.
- C_b - Carbonos em posição β ao anel aromático.
- C_{ME-b} - Carbonos metílicos de cadeias ramificadas.
- C_{sat} - Carbonos saturados totais.
- DAO - Óleo Desasfaltado (do inglês de-asphalted oil).
- DBE - Grau de insaturações (do inglês, double bond equivalent).
- DEPT - Intensificação da distorção por transferência de polarização (do inglês distortionless enhancement of polarisation transfer).
- f_a - Fração de aromáticos.
- f_{ar-alk} - Fração de carbonos aromáticos ligados a cadeias alquílicas.
- FID - Decaimento Livre de Indução (do inglês, Free Induction Decay).
- FT - Transformada de Fourier (do inglês, Fourier transformation).
- FT-ICR MS - Espectrometria de Massas de Ressonância Ciclotrônica de Íons por Transformada de Fourier (do inglês, Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry).
- H_α - Hidrogênios ligados a carbonos saturados na posição α ao anel aromático.
- H_β - Hidrogênios ligados a metilenos parafínicos, naftênicos e grupos metílicos ou metilênicos β ou mais afastados a partir de um anel aromático.
- H_γ - Hidrogênios metílicos na posição γ ou mais afastados a partir de um anel aromático.
- HPLC - Cromatografia Líquida de Alta Resolução (do inglês High performance liquid chromatography).
- ICR - Ressonância Ciclotrônica de Íons (do inglês, Ion Cyclotron Resonance).
- LabPetro - Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análises de Petróleo.
- m/z – Razão massa/carga.
- NOE - Efeito Nuclear Overhauser (do inglês, nuclear Overhauser effect).
- PFT - Campo pulsado com transformada de fourier (do inglês Pulsed Fourir Transform).

ppm - partes por milhão.

RES_1, RES_2, RES_3, RES_4 - Resinas extraídas da amostra de petróleo cru.

RMN - Ressonância Magnética Nuclear.

RMN de ^{13}C - Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13.

RMN de ^1H - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio.

SARA - Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos.

TMS - Tetrametilsilano.

UFES - Universidade Federal do Espírito Santo.

LISTA DE SÍMBOLOS

I - Spin nuclear

B_0 - Campo magnético externo.

ΔE - diferença de energia entre os estados de spins

μ - Momento Magnético Nuclear

γ - constante magnetogírica

B_i - Campo magnético induzido

RESUMO

Os petróleos pesados têm despertado um crescente interesse das indústrias petroleiras ao redor do mundo. Com isso, os asfaltenos, moléculas conhecidas por sua baixa reatividade e alto peso molecular, têm recebido uma atenção especial nas últimas décadas, devido aos problemas que causam durante o processamento do óleo. Outra classe de compostos que tem recebido atenção especial são as resinas, as quais são responsáveis pela estabilidade dos asfaltenos no petróleo. A espectroscopia de RMN ^1H e ^{13}C têm sido usadas com muito êxito na análise de petróleo e na caracterização dos tipos de hidrocarbonetos de seus componentes. Com o uso da espectroscopia de RMN ^1H se obtém informações relevantes quanto a teores de hidrogênios aromáticos, alifáticos, pode-se inferir também o tamanho da cadeia alifática e se ter informações sobre as suas ramificações e grupos substituintes. Como complemento da espectroscopia de RMN ^1H , a espectroscopia de RMN ^{13}C fornece informações sobre a cadeia carbônica, tais como carbonos quaternários, o que não se consegue através do RMN ^1H , possibilitando relacionar a estrutura de hidrogênios com o esqueleto carbônico.

Esse estudo aborda um procedimento para extração e separação de asfaltenos e resinas de amostras de petróleo cru, realizando adaptações a partir da técnica da ASTM D6560-00, usando n-pentano separar os asfaltenos e as resinas do óleo cru e n-heptano para separar as resinas dos asfaltenos. Posteriormente a caracterização é realizada por espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C das amostras de resinas e asfaltenos para definir os seus parâmetros estruturais e relacionar com a estabilidade do petróleo cru. Os parâmetros estruturais para caracterização das amostras são regiões específicas dos espectros que possibilitam identificar e quantificar os tipos de hidrogênios aromáticos e alifáticos, através da espectroscopia de RMN de ^1H , e carbonos aromáticos e alifáticos, através da espectroscopia de RMN de ^{13}C .

Os resultados das análises das amostras obtidos das integrações das regiões aromáticas dos espectros de RMN ^1H mostraram que a amostra de asfalto ASF_3 apresentou um percentual muito superior que as demais amostras. Essa amostra também apresentou um teor de hidrogênios alifáticos na posição alfa em relação ao anel aromático, muito inferior do que as demais amostras. Já as resinas apresentaram resultados semelhantes entre si, não possibilitando uma diferenciação significativa entre as amostras estudadas.

De todas as amostras estudadas a AM_3 é considerada instável, o desvio apresentado pela amostra de asfalto ASF_3 nos permite relacionar com a estabilidade, onde há uma relação entre o aumento do teor de hidrogênios aromáticos e também uma diminuição do teor de hidrogênios alifáticos na posição alfa.

Palavras-chave: RMN, Asfalto, Resinas, Agregação.

ABSTRACT

Heavy crude oils has been gaining prominence among the refineries interest worldwide. Thus, asphaltenes, known for their low reactivity and high molecular weight, have received particular attention in recent decades due to the problems they cause during the oil processing. Another class of compounds that have received special attention are the resins, which are responsible for the stability of the asphaltenes in crude oil. The ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy has been used very successfully in the oil analysis and characterization of the types of hydrocarbons components. Modern ^1H NMR analysis can provide relevant information about the aromatic and aliphatic hydrogen content, also can infer the size of the aliphatic chain and substituent groups. As a complement, ^{13}C NMR spectroscopy obtains information regarding the carbon chain, such as quaternary carbon information, which is not achieved by ^1H NMR, enabling to relate the hydrogens structure with carbon skeleton.

Through the parameters obtained by ^1H and ^{13}C NMR, this study propose a procedure for the extraction and separation of asphaltenes and resins from the crude oil, characterization by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy of the asphaltenes and resins to define their structural parameters and relate to the stability of the crude oil. The samples characterization was performed by using ^1H and ^{13}C NMR particular spectra regions that allow to identify and quantify the aromatic and aliphatic hydrogens and carbons.

The results from ^1H NMR aromatic integration regions analysis showed a greater value for ASF_3 sample when compared to the other samples. This sample has also showed a greater aliphatic hydrogen content in alpha position among the others samples. Therefore, resins presented very similar results not allowing to differentiate one sample from the other.

From all samples studied, AM_3 is considered unstable, the deviation presented by the asphaltene sample ASF_3 allow us to relate to the stability, where there is a relation between the increase of the content of aromatic hydrogens an also a decrease of the content of aliphatic hydrogens in the alpha position.

Keyword: ^1H and ^{13}C NMR, Asphaltene, Resin, Agregation.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Petróleo	15
1.2	Asfaltenos	19
1.3	Resinas	22
1.4	Agregação dos Asfaltenos	27
1.5	Ressonância Magnética Nuclear – RMN	29
2	OBJETIVO	36
2.1	Objetivo Geral	36
2.2	Objetivos Específicos	36
3	METODOLOGIA	36
3.1	Amostras	36
3.2	Extração das Resinas e Asfaltenos	37
3.3	Caracterização	41
3.3.1	Ressonância Magnética Nuclear	41
3.3.2	Espectrometria de Massas de Ressonância Ciclotrônica de Íons por Transformada de Fourier (FT-ICR MS)	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1	Teor de Asfalto e Resina	45
4.2	Ressonância Magnética Nuclear de ^1H	46
4.3	Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C	52
4.4	Espectrometria de Massas de Ressonância Ciclotrônica de Íons por Transformada de Fourier (FT-ICR MS)	62
5	CONCLUSÃO	71
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

1 INTRODUÇÃO

1.1 Petróleo

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, água, alguns metais e outros compostos contendo oxigênio, enxofre e nitrogênio. Normalmente é extraído sob forma de uma emulsão entre óleo, água e gás, como é exemplificado na Figura 1. [1]

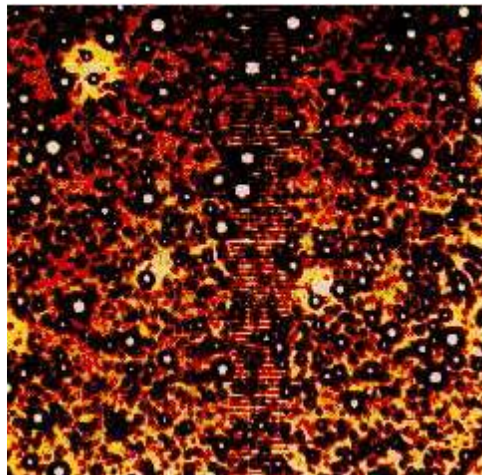


Figura 1. Microfotografia de uma emulsão do tipo água em óleo por microscopia ótica.

Os hidrocarbonetos presentes no petróleo podem ser classificados em quatro classes principais:

- Saturados, que compreendem as moléculas apolares, incluindo as parafinas e cicloparafinas, também chamadas de naftênicas;
- Aromáticos, que compreendem os hidrocarbonetos variando de monoaromáticos (contendo um anel benzênico substituído), diaromáticos (naftalenos substituídos) e triaromáticos (como fenantrenos substituídos), compostos aromáticos com mais de quatro anéis aromáticos não são muito frequentes;
- Resinas, que consiste de frações solúveis em solventes parafínicos. São moléculas polares policíclicas aromáticas normalmente contendo longas cadeias alifáticas, as quais se atribui a responsabilidade por essas moléculas serem solúveis em solventes parafínicos. As resinas contêm heteroátomos tais

como nitrogênio, oxigênio ou enxofre. São fortemente absorvidas na superfície de materiais polares, tais como alumina e sílica;

-Asfaltenos, que são moléculas similares as resinas, mas com um peso molecular maior e um núcleo de anéis aromáticos mais condensados ou fundidos, normalmente possuem ramificações alifáticas menores, são classificadas também por sua insolubilidade em excesso de solventes parafínicos de cadeia pequena. [2]

O fracionamento SARA separa inicialmente o petróleo em duas frações por precipitação em *n*-heptano, em uma razão de 30:1, onde o asfaleno é isolado. O malteno é recuperado por evaporação do *n*-heptano do filtrado. O malteno é então separado em saturados, aromáticos e resina através de coluna cromatográfica empacotada com sílica gel em *n*-heptano e eluindo em *n*-heptano para extrair os compostos saturados, após se adiciona uma mistura de tolueno e *n*-heptano numa razão de 50:50 e os compostos aromáticos são eluídos em tolueno, em seguida uma mistura de metanol, tolueno e éter de petróleo numa razão de 50/25/25 é adicionado e as resinas são eluídas em éter de petróleo. [3,4] A Figura 2 mostra esquematicamente como é separação das frações Saturados, Asfaltenos, Resinas e Aromáticos.

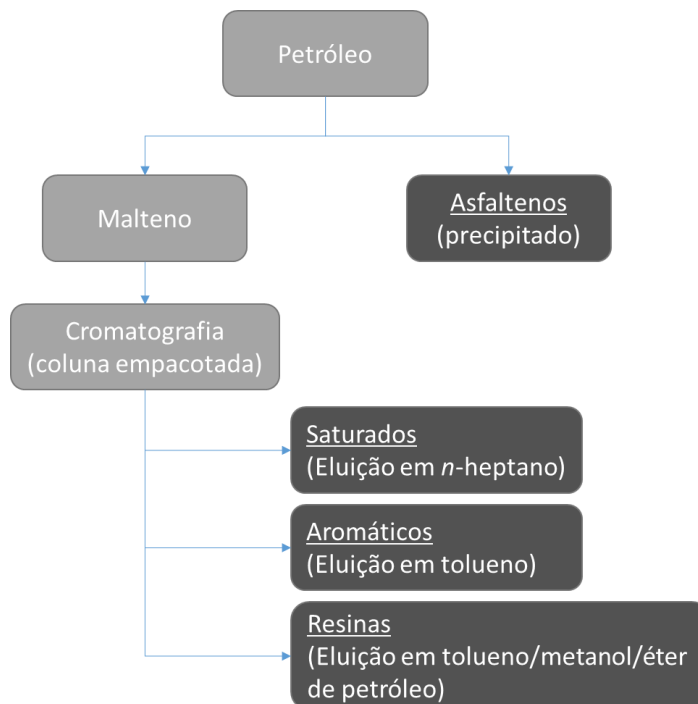


Figura 2. Diagrama esquemático do método de fracionamento SARA.

Fisicamente o petróleo obtido de diferentes regiões possuem características diferentes entre si, onde sua aparência física pode variar de amostras com coloração preta a castanho ou coloração bastante clara. Alguns são bastante densos e viscosos, liberando pouco ou até nenhum gás, ou de baixa viscosidade e densidade, liberando considerável parcelas de gás. Ainda há reservatórios que podem produzir somente gás. Embora essa diversidade toda, os petróleos produzem análises elementares semelhantes entre si, como pode ser visto na Tabela 1. [5]

Tabela 1. Análise Elementar de petróleo cru típico.

Componente	Percentual
Hidrogênio	11 a 14%
Carbono	83 a 87%
Enxofre	0,06 a 8%
Nitrogênio	0,11 a 1,7%
Oxigênio	0,1 a 2%
Metais	Até 0,3%

Historicamente, as propriedades físicas tais como ponto de ebulição, densidade, odor e viscosidade, eram usadas para descrever o petróleo cru. O petróleo se classificava como leve ou pesado em referência a quantidade de constituintes de baixo peso molecular e relativo também a densidade (gravidade específica). Da mesma forma, o odor era usado para distinguir entre o petróleo “doce” (*sweet*), que possui baixo teor de enxofre, do petróleo “azedo” (*sour*), que possui alto teor de enxofre. A viscosidade indicava a facilidade de escoamento, ou a resistência em fluir ou escoar. [6]

A classificação dada pela densidade geralmente é dividida em quatro categorias distintas: petróleo leve, médio, pesado e extrapesado, conforme pode ser observado na Tabela 2. [7]

Associada a densidade há também a classificação por grau API, assim como a densidade, a classificação de petróleos leves, médios, pesados e extrapesados se dá em função do grau API, como pode ser visto na Tabela 3. O grau API é obtido a partir da densidade do petróleo, sendo inversamente proporcional ao grau API, como pode ser visto na Equação 1. [6]

$$^{\circ}API_{60/60^{\circ}F} = \frac{141,5}{D_{60/60^{\circ}F}} - 131,5 \quad (\text{Eq. 1})$$

Na qual $D_{60/60^{\circ}F}$ é a densidade do petróleo a 60°F ou 15,56 °C.

Tabela 2. Classificação segundo ANP (adaptada).

TIPO DE ÓLEO	DENSIDADE a 20°C	API
Leve	$\leq 0,87$	≥ 31
Médio	$0,87 < \rho \leq 0,92$	$22 \leq \text{API} < 31$
Pesado	$0,92 < \rho \leq 1,00$	$10 \leq \text{API} < 22$
Extrapesado	$> 1,00$	< 10

Outra classificação associada a qualidade do petróleo é dada pela composição do tipo de hidrocarboneto que um óleo pode conter. A Tabela 3 mostra as classes nas quais o petróleo também é classificado. [5]

Tabela 3. Classificação mais usual do petróleo.

CLASSE	PERCENTUAL
Parafínica	75% ou mais de Parafinas e até 10% de Resinas e Asfaltenos.
Parafínica – Naftênica	50 a 70% de Parafina, 25 a 40% de Naftênicos e 5 a 15% de Resinas e Asfaltenos.
Naftênica	70% ou mais de Naftênicos.
Aromática Intermediária	50% ou mais de Hidrocarbonetos Aromáticos e 10 a 30% de Resinas e Asfaltenos.
Aromática – Naftênica	35% ou mais de Naftênicos e 25% ou mais de Resinas e Asfaltenos.
Aromática – Asfáltica	35% ou mais de Resinas e Asfaltenos.

Esta classificação (Tabela 3), é muito importante para o processamento, na qual o custo de processamento pode ser maior ou menor, de acordo com a sua classificação. Uma forma de otimizar esses custos é o uso de blendas de óleos para se atingir as propriedades desejadas para um determinado tipo de processo ou parâmetros de processamento intrínseco a uma planta de refino. [8,5]

Os petróleos pesados e extrapesados são de grande interesse das indústrias petroleiras ao redor do mundo e especialmente no Brasil, onde uma parcela significativa do petróleo extraído se encontra entre a classificação de pesado e extrapesado. Um dos principais problemas encontrado durante o processamento desses tipos de óleo é a deposição de compostos orgânicos. [9] Dentre os compostos que sofrem esse fenômeno, pode-se destacar os asfaltenos. Os asfaltenos são conhecidos por formar agregados que levam a uma série de problemas em quase todas as etapas da produção. Esses agregados podem formar deposições durante a extração, entupindo linhas e tubulações, podendo se depositar durante o transporte e em tanques de estocagem. Também ocorre depósitos em colunas de destilação durante a operação de refino. Além disso, os asfaltenos contribuem para desativação dos catalizadores, causando assim, uma perda de produtividade e aumentam os custos da cadeia de extração, transporte e processamento do petróleo. [9,5]

O uso de petróleo como fonte de energia em larga escala já consumiu a maior parte do petróleo conhecido como “petróleo fácil”, que são os petróleos leves e de fácil processamento, aumentando a demanda técnica para exploração do óleo remanescente. Óleos pesados, antes ignorados em favor de óleos mais leves, constituem uma fração crescente dos recursos restantes de hidrocarbonetos. A extração desses óleos envolve um custo maior, os quais se encontram em depósitos de difícil acesso, tais como os petróleos de águas profundas ou no pré-sal, obrigando assim, a uma eficiência que somente pode ser alcançada com a compreensão adequada da química do petróleo. [9]

1.2 Asfaltenos

A definição mais comum de asfaltenos, porém não a única, diz que são compostos insolúveis em *n*-heptano e solúveis em hidrocarbonetos aromáticos como tolueno. Esse é o conceito mais amplamente utilizado, mas outras definições são encontradas, em que se empregam diferentes solventes, tais como *n*-hexano ou *n*-pentano como agente de precipitação, obtendo-se uma fração um pouco diferente. Em qualquer caso, a classificação de solubilidade isola os compostos mais pesados e mais aromáticos do petróleo, assim, essa classificação torna-se extremamente válida. [10]

Os asfaltenos são constituídos por moléculas de alta massa molecular com um pronunciado caráter aromático, rodeado por cadeias alifáticas. Os asfaltenos possuem ainda heteroátomos tais como oxigênio, nitrogênio e enxofre, alguns metais traço, tais como níquel e vanádio em proporções que dependem da origem da amostra. [9]

Os asfaltenos são estudados por décadas, porém sua estrutura e composição molecular ainda não foram definidas completamente. Mesmo com os dados científicos obtidos até então, algumas informações tais como massa molecular, tamanho, forma e estrutura molecular, ainda não estão claramente estabelecidos e representam grandes problemas para o processo de caracterização dos asfaltenos. [9] A complexidade do estudo se deve à sua natureza: são compostos polidispersos, tanto em termos de massa molecular quanto em composição química. Várias pesquisas têm sido realizadas a fim de melhorar as informações a respeito dessa mistura, aprofundando conhecimentos sobre as estruturas químicas envolvidas, caracterizando as funções existentes e estabelecendo seus comportamentos frente a solventes, além de explicar a forma com que suas moléculas se encontram estabilizadas e dispersas no óleo.

Os asfaltenos têm uma diversidade de moléculas em sua composição, com uma aromaticidade variada e com variada quantidades de heteroátomos atuando em diversos grupos funcionais além de metais, que tais estruturas não podem ser representadas com apenas um modelo de molécula. [11]

Existem duas descrições que se destacam para descrever a arquitetura molecular dos asfaltenos, onde na primeira, as moléculas de asfaltenos são “como sua mão”, onde a palma da mão representa o sistema de anéis aromáticos fundidos e os dedos representam os substituintes alquílicos. A arquitetura molecular “como sua mão” é mais usualmente chamada de “continental”, a outra descrição da arquitetura das moléculas de asfaltenos é a “arquipélago”, onde cada molécula de asfalto contém vários sistemas de anéis aromáticos fundidos ligados por cadeias alquílicas. [10]

Muitos modelos são encontrados na literatura que descrevem as estruturas dos asfaltenos, Durand e seus colaboradores realizaram estudos sobre agregados de asfaltenos em solução de tolueno, na qual, relacionam a formação de agregados a dois modelos estruturais propostos para os asfaltenos, os quais estão ilustrados na Figura 3. Esses modelos estruturais do tipo continental (Figura 3a), e arquipélago, (Figura 3b), tendem a formar agregados e precipitar mais rapidamente ou mais

lentamente dependendo da concentração de um tipo ou de outro em uma amostra de petróleo. [9]

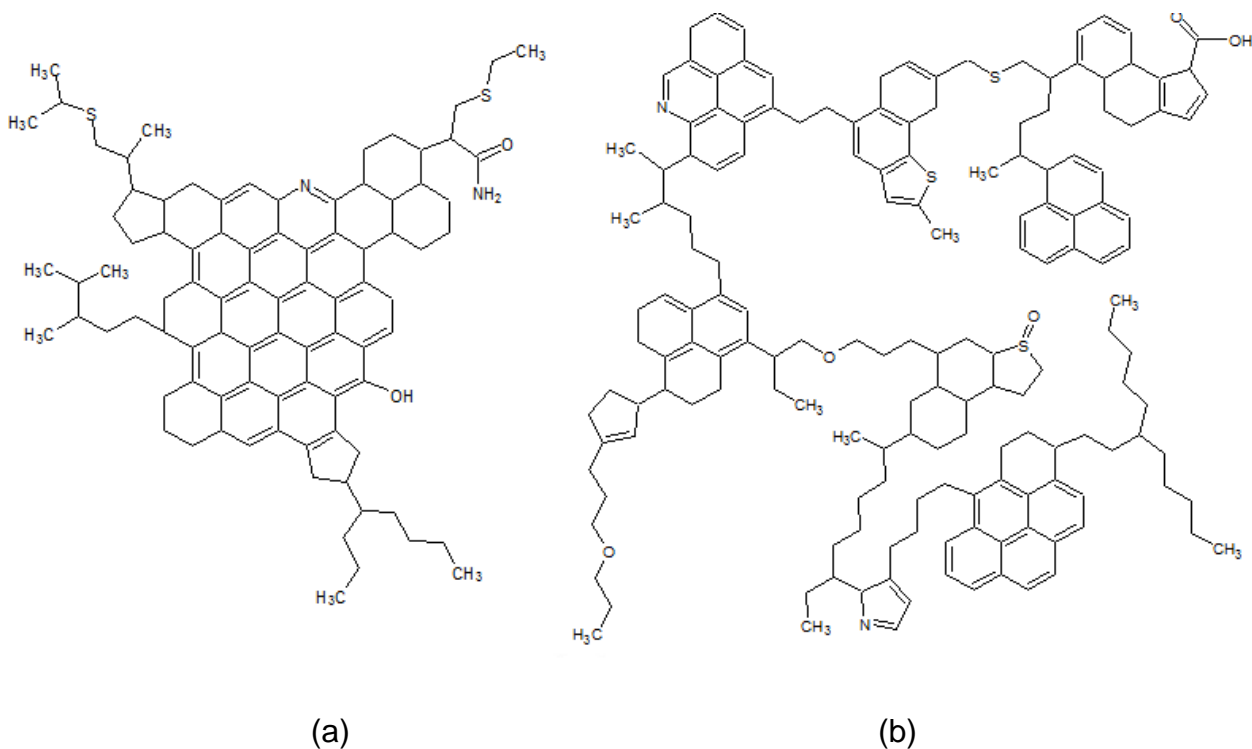


Figura 3. Ilustração de Estruturas Propostas para Asfaltenos do tipo Continental (a) e do tipo Arquipélago (b).

Oliveira e colaboradores realizaram estudos sobre as estruturas médias dos asfaltenos obtidas a partir dos deslocamentos químicos, relacionando ao tipo de estrutura (continental ou arquipélago), a partir de amostras de petróleos brasileiros. Os estudos também mostraram a formação de agregados em solução de tolueno na qual se pode observar a formação de três tipos distintos de agregados, macroagregados, microagregados e nanoagregados, como pode ser visto no mapa de contorno obtido pela técnica de DOSY (Figura 4). [12]

Os asfaltenos que contém mais compostos do tipo continental tendem a gerar agregados e precipitar e acabam precipitando em concentrações menores do que os asfaltenos que contém um caráter mais pronunciado do tipo arquipélago. A Figura 4 mostra a diferença na formação desses agregados. A amostra da Figura 4b tende a formar macroagregados, a partir de uma concentração de 1% em peso em uma solução de tolueno, enquanto que a Figura 4d mostra a formação de macroagregados a uma concentração bem menor, cerca de 0,1% em peso em uma solução de tolueno. [12]

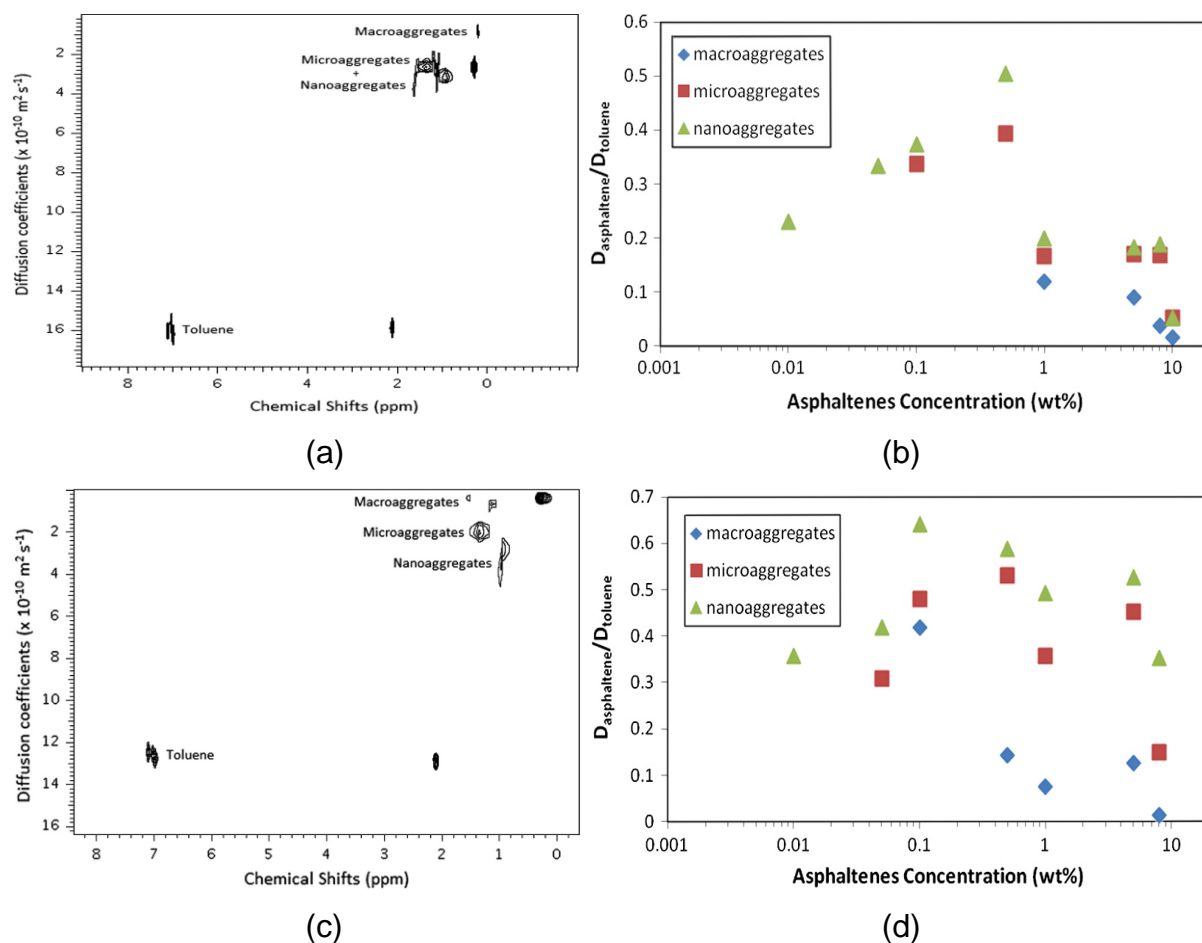


Figura 4. Espectro DOSY de uma amostra de asfalto em solução (8% em massa) de tolueno deuterado e sua respectiva difusão relativa em função da concentração. (a) corresponde a amostra de petróleo com grau API de 17,3 e (b) corresponde sua respectiva difusão em função da concentração. (c) corresponde a amostra de petróleo com grau API de 22,0 e (d) corresponde sua respectiva difusão em função da Concentração.

Os estudos de Oliveira e seus colaboradores mostraram importantes parâmetros moleculares, obtidos através dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C , relacionando com os modelos estruturais dos asfaltenos.

1.3 Resinas

As resinas se assemelham muito com os asfaltenos, apresentando anéis poliaromáticos e naftênicos, geralmente em maior quantidade que os núcleos aromáticos. Estudos sobre resinas aparecem em menor quantidade em relação aos

asfaltenos, contudo as resinas desempenham um papel muito importante na agregação de asfaltenos.[10,13]

As resinas são análogas aos asfaltenos, porém com menor massa molecular, apresentam núcleo aromáticos, mas com uma quantidade maior de cadeias alquílicas. Essas combinações de fatores fazem com que as resinas estabilizem a natureza coloidal dos asfaltenos em um óleo. Segundo Yen, as resinas são precipitadas juntamente com asfaltenos quando se utiliza *n*-propano no processo de desasfaltação, podendo ser extraídas dos asfaltenos por lavagem exaustiva em *n*-pentano ou *n*-heptano. [10,13,14] A figura abaixo mostra o rendimento percentual obtido de precipitado com o volume de *n*-pentano adicionado em um óleo cru pesado. [15]

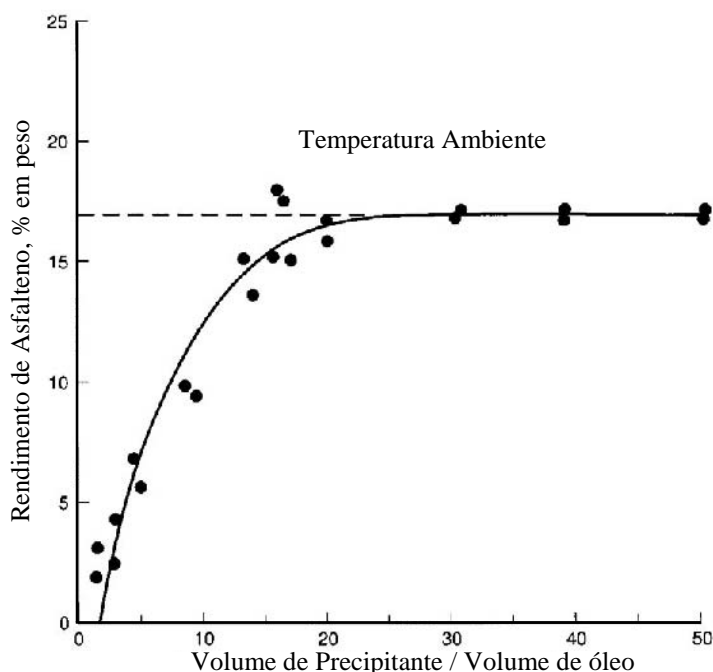


Figura 5. Variação de precipitado em relação ao volume de precipitante *n*-pentano em um óleo pesado (adaptado da ref. [15]).

Recentemente, um grande interesse sobre o estudo da composição e estrutura das resinas e seu efeito na estabilidade dos asfaltenos no petróleo vem crescendo. Alguns autores têm desenvolvido estudos de separação e caracterização físico-química das resinas, por fracionamento do petróleo. Estas resinas têm sido usadas para modificar a estabilidade dos asfaltenos do mesmo petróleo da qual foram extraídas ou até mesmo de outros petróleos, tomando como parâmetro de qualidade

o ponto de floculação dos asfaltenos. Os estudos mostraram que as propriedades estabilizantes das resinas dependem do tipo de petróleo na qual a resina é adicionada e que sua efetividade é maior quando é adicionada ao próprio petróleo da qual foi extraída a resina. [16]

Goual e Firoozabadi separaram resinas de quatro amostras de petróleo, mediram seus momentos dipolares e avaliaram o efeito ao adicioná-las novamente ao mesmo petróleo da qual provinham. Encontraram um efeito positivo na estabilidade dos asfaltenos, onde as resinas com alto momento dipolar são mais efetivas na redução da quantidade de asfaltenos precipitados com *n*-heptano. Acredita-se que as interações de dispersão (interações do tipo forças de London ou forças dipolo induzido-dipolo induzido) afetam a floculação de asfaltenos. Por outro lado, as interações eletrostáticas e de indução ajudam a estabilizar os asfaltenos no fluido do petróleo. [17]

Hammami e colaboradores separaram por Cromatografia Líquida de Alta Resolução (HPLC) duas frações de resinas de um óleo desasfaltado (DAO) de amostras de petróleo provenientes do Mar do Norte, onde uma das frações de resinas apresentou um caráter mais polar que a outra, com um caráter básico maior. Foi observado que ao se misturar essas resinas com o petróleo, as resinas incrementam, de forma diferente o ponto de floculação dos asfaltenos de uma mesma amostra de petróleo. Essas diferenças na estabilização dos asfaltenos se mostraram mais eficiente na resina que possui o caráter polar maior (maior caráter básico). Entretanto os estudos já realizados não mostram com clareza o mecanismo pelo qual as resinas adicionadas ao petróleo da qual provém estabilizam os asfaltenos. [18]

Um outro método, diferente do *n*-heptano, foi utilizado por Navarro e colaboradores em amostras de petróleo provenientes da região de Castilla na Colômbia, os quais realizaram estudos sobre resinas e asfaltenos utilizando um processo de separação diferenciado, substituindo o *n*-pentano, comumente usado, por um solvente chamado Apiasol. O Apiasol é um solvente parafínico, composto em sua maior parte por *n*-pentano e *iso*-pentano. O processo de extração, que está representado na Figura 6, mostra que o Apiasol é adicionado a uma amostra de petróleo na razão de 5:1, onde o percentual de precipitação coincide muito com o percentual obtido com *n*-pentano. [19] Grosso e colaboradores demonstraram que o solvente Apiasol precipita mais asfaltenos que o *n*-heptano, produzindo um óleo

desasfaltado com melhores propriedades físico-químicas, menor conteúdo de metais, de enxofre, nitrogênio e melhores propriedades reológicas. [19,20]

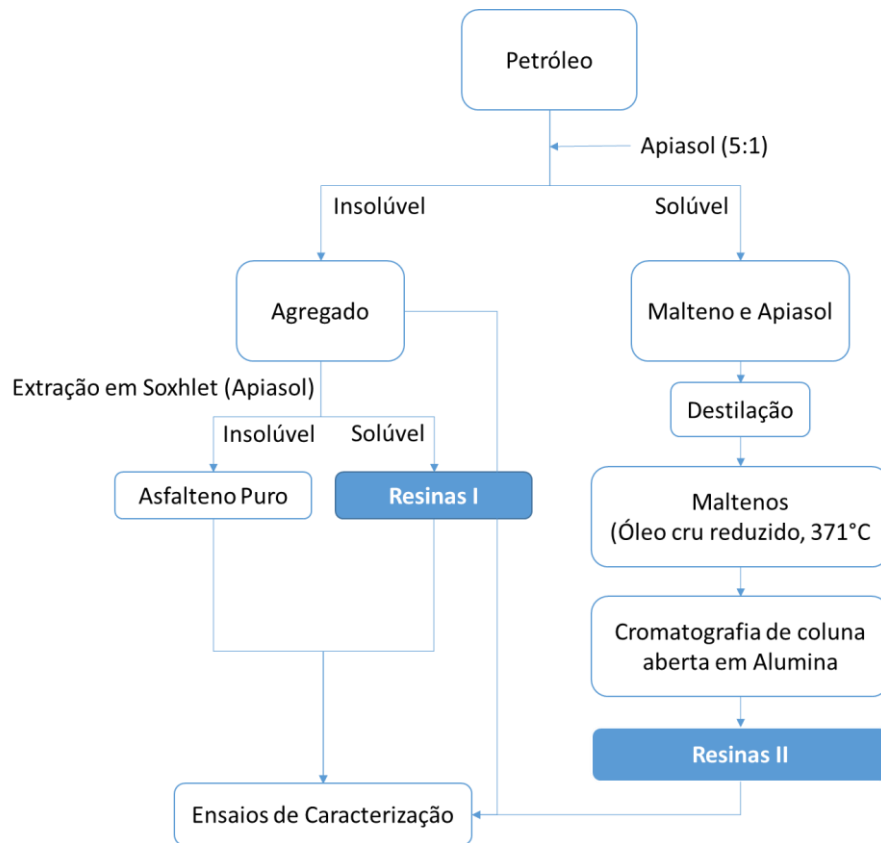


Figura 6. Diagrama esquemático de extração de Resinas usado no petróleo de Castilla – Colômbia.

Através dessa separação e das análises realizadas que vão desde análise elementar, espectroscopia de Infravermelho, cromatografia de permeabilização em gel (GPC) até técnicas espectroscópicas RMN de ^1H e ^{13}C , os autores propuseram as seguintes estruturas para o asfalto, (Figura 7a), resinas I, (Figura 7b) e resinas II, (Figura 7c). [19]

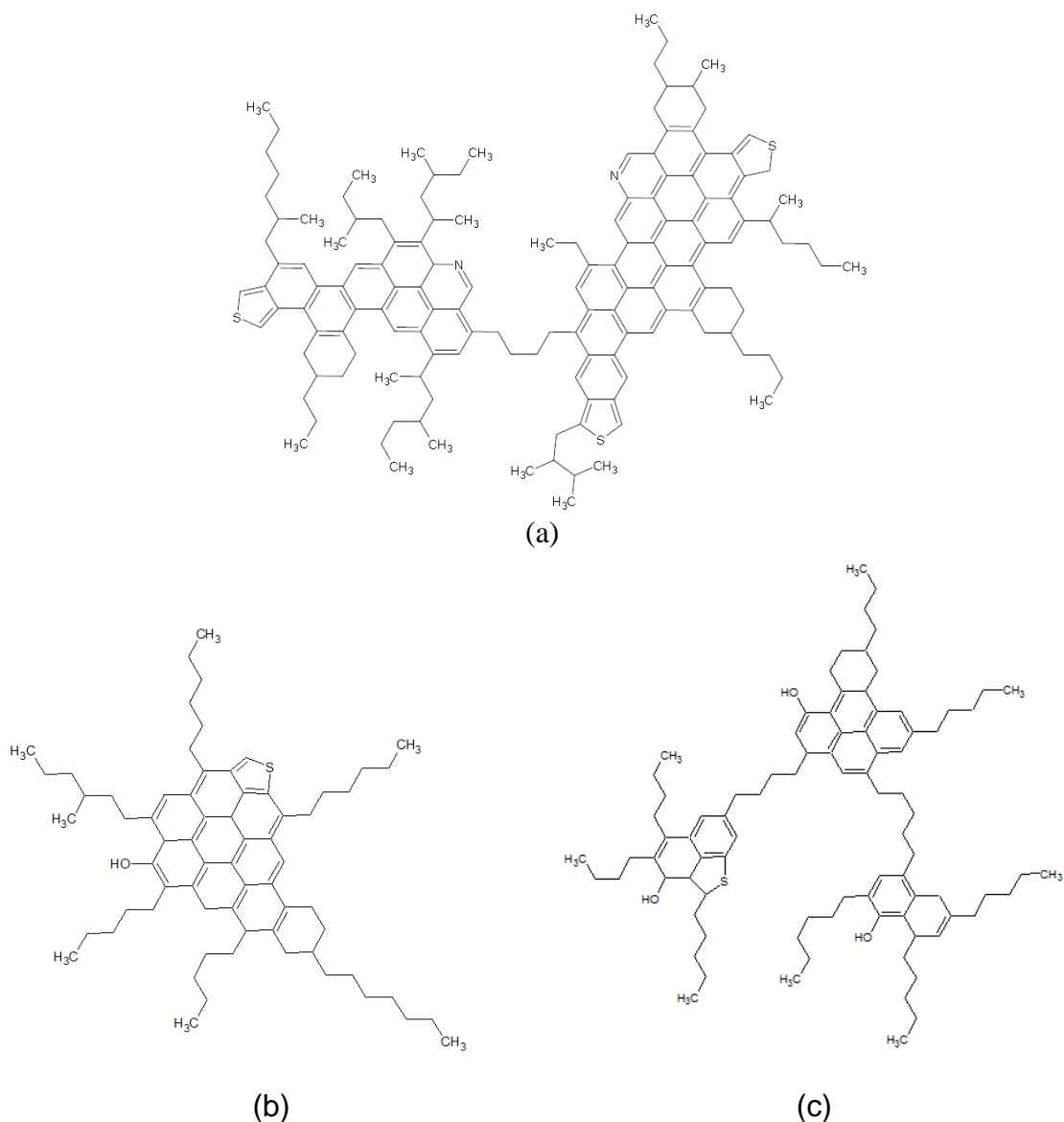


Figura 7. Estruturas propostas para o Asfalto (a), Resina I (b) e Resina II (c).

Os estudos mostraram a preferência da resina I para estabilizar os asfaltenos desse petróleo, dificultando ou atrasando a precipitação do asfalto e também foi observado que esse efeito cresce com o aumento da quantidade de resina. Este comportamento estabilizante pode ser atribuído a geração de interações moleculares entre a resina I adicionada e os agregados já presentes no petróleo. [19]

O conceito de que em alguns casos se podem obter resinas de um ou mais petróleos de diferentes origens e então usá-los para estabilizar asfaltenos em outros petróleos de diferentes origens não é universalmente aceita. Esse conceito, segundo Salager e colaboradores, é devido a uma quantidade limitada de dados de publicações experimentais sobre o efeito de resinas extraídas de petróleo e outros anfílicos

naturais na estabilidade de asfaltenos no petróleo em geral, conceitos equivocados sobre a compatibilidade de resinas e asfaltenos em petróleo de diferentes origens e ainda a escassez de análises e caracterização aprofundadas do comportamento das fases de petróleo, resina e asfalto em sistemas de petróleo. [16]

Estudos na recuperação, caracterização e uso de resinas encontradas naturalmente no petróleo e outros anfífilos derivados de petróleo para uso como aditivos na estabilização de asfaltenos tem sido muito limitada. Murzakov e colaboradores estudaram a influência de resinas extraídas de petróleo na estabilidade coloidal dos asfaltenos, Gonzales e Middea entre outros pesquisadores examinaram o uso de anfífilos sintéticos como agente estabilizante para asfaltenos em petróleo obtendo bons resultados na peptização ou estabilização de asfaltenos. [16,21,22]

1.4 Agregação dos Asfaltenos

Presume-se que os asfaltenos se encontram em suspensão coloidal no petróleo, de forma que a superfície dessas moléculas seja completamente rodeada de resinas, formando micelas, a qual pode ser vista de forma esquemática na Figura 8a. Desta forma as resinas são responsabilizadas por manter o sistema em estabilidade. Se esse sistema tem sua estabilidade perturbada, por exemplo, pela adição de solventes, as resinas são dissolvidas, e abandonam a estrutura micelar, como pode ser visto na Figura 8b e Figura 8c, deixando áreas ativas nas partículas de asfaltenos, levando à interação mútua entre estes asfaltenos, gerando o fenômeno conhecido como agregação. Logo, a agregação é o processo na qual as partículas individuais ou nanoagregados se aderem a outras partículas, como pode ser visto na Figura 8c, formando agregados maiores ou clusters. Além disso, fenômenos como gravidade e adsorção fazem com que esses agregados se acumulem no fundo ou nas paredes do local onde o óleo se encontra. Este fenômeno é conhecido como deposição de orgânicos. [10,23]

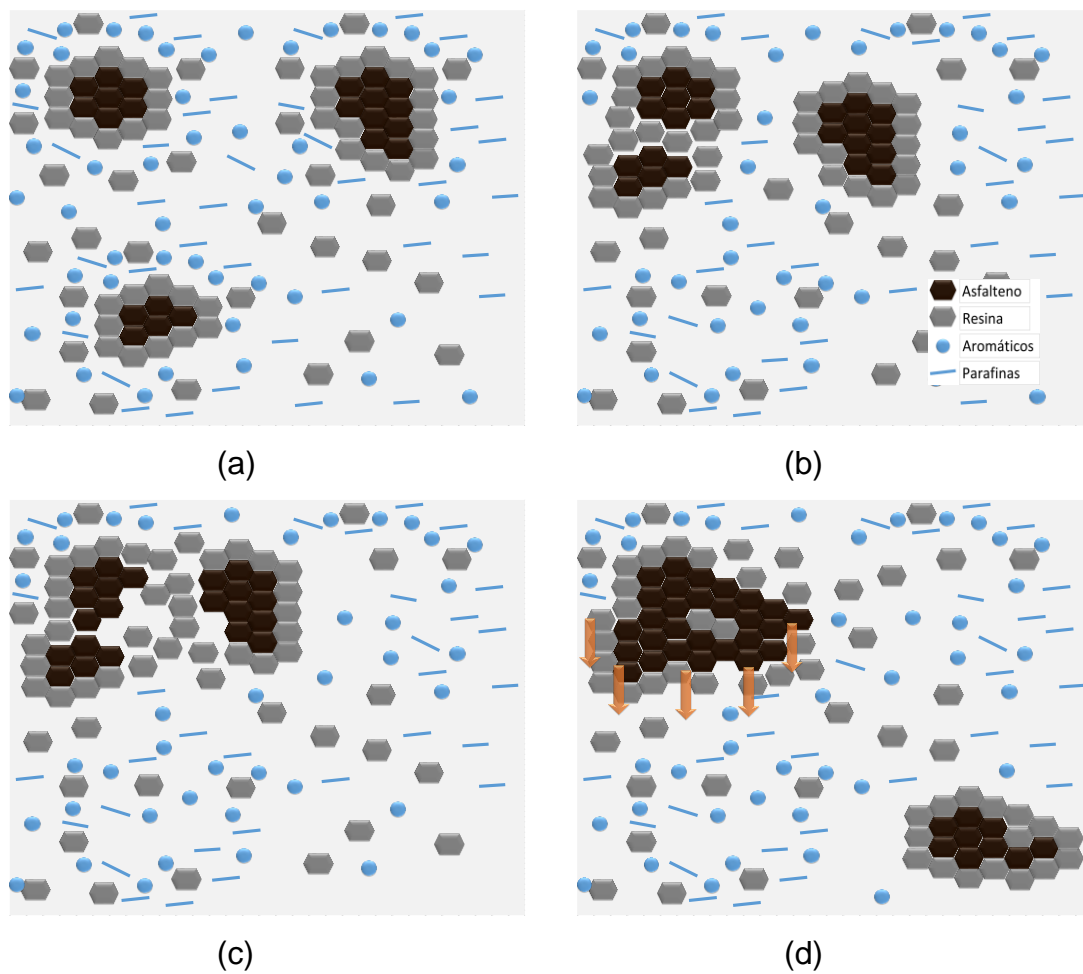


Figura 8. Fenômeno de agregação de asfaltenos: a) asfaltenos em estado coloidal. b) perturbação do sistema. c) formação dos agregados. d) deposição.

Os asfaltenos tendem a formar agregados que adsorvem em sua superfície uma camada de resinas, as quais estabilizam os asfaltenos e os mantêm solubilizados no petróleo cru, como é demonstrada na Figura 9. [23]

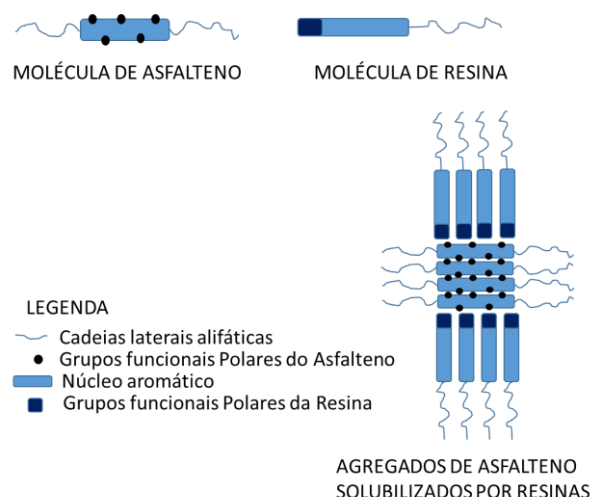


Figura 9. Diagrama esquemático do mecanismo de interação entre asfaltenos e resinas.

Estudos realizados em emulsões por Delgado e seus colaboradores mostraram que a composição química dos asfaltenos e das resinas é um dos fatores importantes na estabilidade das emulsões de petróleo em água. A formação de emulsões estáveis está associada a aromaticidade e a diminuição do tamanho das cadeias alifáticas. Com o incremento da quantidade de anéis aromáticos condensados ou fundidos e também a presença de carbonos quaternários, apontam uma clara tendência dos asfaltenos formarem emulsões estáveis. Dessa forma, ao se aumentar a condensação dos anéis aromáticos, se aumenta também o grau de substituição dos grupos alquílicos e a ramificação de cadeias alifáticas nos anéis aromáticos. [23]

Os asfaltenos são solvatados pelas resinas seguindo dois fatores principais: o aumento da aromaticidade do petróleo aumenta a aromaticidade tanto das resinas quanto dos asfaltenos, que ocasiona uma maior tendência dos asfaltenos permanecerem no estado molecular, o outro fator ocorre com as interações do tipo ligações de hidrogênio entre as resinas e asfaltenos, que induz a solvatação. Grupos polares em alta concentração, como grupos carbonílicos, reforçam a formação de micelas dos agregados de asfaltenos pelas resinas, diminuindo significativamente a sua atividade interfacial. [23]

1.5 Ressonância Magnética Nuclear – RMN

A técnica de Ressonância Magnética Nuclear – RMN, se utiliza das propriedades magnéticas dos núcleos que possuem momento magnético diferentes

de zero. Os núcleos de todos os átomos podem ser caracterizados por um número quântico de spin nuclear (I), que pode assumir valores maiores ou igual a zero e múltiplos de $\frac{1}{2}$. Quando um núcleo com número quântico de spin $\frac{1}{2}$ é submetido a um campo magnético externo os momentos magnéticos desses núcleos podem assumir duas posições em relação ao campo magnético aplicado, parcialmente paralelo (estado de spin α) ou parcialmente antiparalelo (estado de spin β) em relação ao campo magnético aplicado como pode ser visto na Figura 10. Isso ocorre porque para um número quântico de spin nuclear, existem $2I + 1$ possíveis estados de spins, de forma que para um núcleo com spin $\frac{1}{2}$ existem dois possíveis estados, denotados $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$. A diferença de energia (ΔE) dos estados de spins paralelos e antiparalelos variam com a magnitude do campo magnético aplicado e é dado pela distribuição de Boltzmann. [24,25]

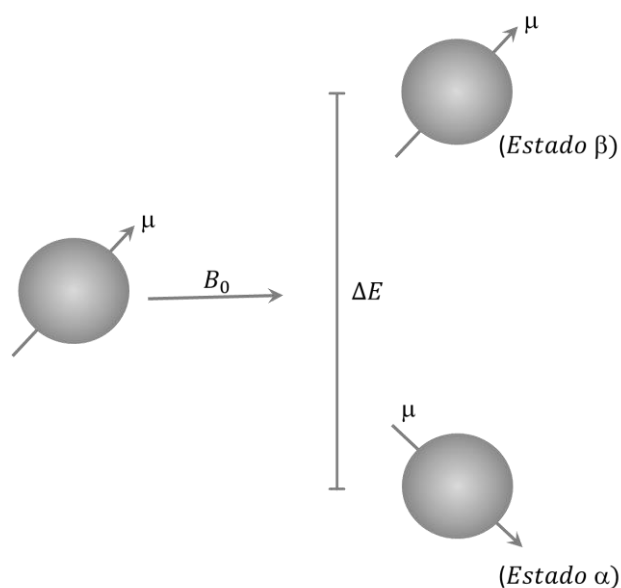


Figura 10. Momento magnético de um núcleo na ausência de um campo externo (B_0) e na presença de um campo externo (B_0).

A aplicação de um campo magnético externo impõe um torque no momento magnético, o qual descreve um caminho circular sobre o campo aplicado. Esse movimento é referido como precessão, e a frequência na qual esse movimento ocorre é conhecida como frequência de Larmor. O sentido desse movimento é determinado pelo sinal da constante magnetogírica γ , podendo ser horário ou anti-horário, mas é sempre a mesma para um dado núcleo.[25]

Para se observar as propriedades magnéticas de um núcleo, se faz uso de pulsos de radiofrequências. Assim como no caso do campo magnético externo, um campo eletromagnético de radiofrequência aplicado perpendicularmente ao campo externo, impõe um torque ao momento magnético. Ao cessar a aplicação do pulso de radiofrequência, o núcleo retornará ao seu estado de equilíbrio térmico, produzindo um sinal que dará origem ao espectro de RMN. O retorno ao equilíbrio é referenciado como relaxação e isso gera ao sinal de RMN um decaimento de magnetização por unidade de tempo, produzindo o FID (*Free Induction Decay*). O sinal FID, que está expresso no domínio do tempo, é tratado através do método de Transformada de Fourier, onde então se obtém o espectro de RMN em função da frequência. [26]

O fenômeno pelo qual aparecem sinais em diferentes frequências é conhecido por deslocamento químico. Essa diferença nas frequências dos núcleos é dada pela variação do ambiente magnético em que o núcleo se encontra. A variação do ambiente magnético se dá pela interação do campo magnético externo aplicado com um campo magnético gerado pela densidade eletrônica em que o núcleo se encontra, denominado campo induzido. Desta forma, o campo observado pelo núcleo será a diferença entre o campo aplicado externamente (B_0) e o campo induzido (B_i). [25]

A intensidade do campo magnético aplicado pode variar de equipamento para equipamento, fazendo com que um mesmo núcleo possa ter frequências diferentes para diferentes equipamentos. Com a introdução de um padrão, as frequências de uma amostra podem ser referenciadas em relação a esse padrão. Assim, o espectro de RMN pode ser dado pela diferença das frequências do composto em estudo em relação ao padrão de referência. Com este artefato, os espectros de um mesmo composto deverão ser idênticos em qualquer equipamento, não importando a intensidade do campo utilizado. O padrão mais utilizado para esse fim é o TMS (tetrametilsilano), que possui as vantagens de ser quimicamente inerte, simétrico, solúvel na maior parte dos solventes orgânicos. O TMS produz um único sinal de absorção, agudo e intenso e seus hidrogênios são mais blindados que quase todos os hidrogênios de compostos orgânicos conhecidos. Por convenção, o sinal do TMS é considerado como deslocamento químico zero. [24,25,26]

A diferença entre a frequência do padrão TMS e a frequência dos núcleos em estudo é denominado deslocamento químico (δ), e será dado em unidades de partes por milhão (ppm) da frequência aplicada. [25,26]

Uma vez que o deslocamento químico está relacionado com o campo observado pelos núcleos em estudo, um núcleo que apresenta maior densidade eletrônica deverá apresentar uma menor frequência ou menor deslocamento químico. Núcleos que apresentam menor densidade eletrônica apresentam maior deslocamento químico em relação ao TMS. Para esse fenômeno é denominado “blindagem” (proteção) ou “desblindagem” (desproteção). [25,26]

A técnica de Ressonância Magnética Nuclear tem sido empregada com muito sucesso na análise de petróleo. Williams e seus colaboradores realizaram estudos com o uso de RMN de ^1H já nos anos de 1959, delimitando as regiões para hidrogênios aromáticos, olefínicos, alfa-alquila e outros, para caracterizar os tipos de hidrocarbonetos em amostras de petróleo. [27] No final da década de 1970 foram realizados estudos aplicando a técnica de RMN de ^{13}C na caracterização de amostras de petróleo, mostrando-se de grande utilidade, complementando os espectros de RMN de ^1H , como os estudos de Cantor e seus colaboradores que usaram além do RMN de ^1H , o RMN de ^{13}C integrando as áreas de 100 a 175 ppm para carbonos aromáticos e de 5 a 50 ppm para carbonos alquilas. [28]

O uso somente da RMN de ^1H para análises quantitativas é muito limitado pelas faixas estreitas dos deslocamentos químicos, o que resulta em sinais não resolvidos e largos. Há também a dificuldade em relacionar a estrutura de hidrogênio para o esqueleto carbônico. Além disso, há a dificuldade em se obter informações sobre os carbonos quaternários. A espectroscopia de RMN de ^{13}C , no entanto, fornece uma observação direta da estrutura de carbono, normalmente com linhas bem resolvidas e espalhada sob uma vasta gama de deslocamentos químicos. A integração das intensidades dos picos pode fornecer dados quantitativos sem ambiguidade relativos a estrutura de petróleo bruto. No passado, o progresso nessa área foi muito limitado, devido a dificuldades experimentais, porém recentes avanços na instrumentação possibilitaram o uso do espectro de RMN de ^{13}C . Atualmente o espectro de RMN de ^{13}C pode ser obtido fácil e rapidamente, através do uso de campo pulsado com transformada de Fourier de alta resolução (PFT – *Pulsed Fourier Transform*). Entretanto, houve dois problemas inerentes à obtenção de resultados quantitativos de um espectro de RMN de ^{13}C PFT com hidrogênio desacoplado, os longos tempos de relaxação dos átomos de carbono quaternário e o efeito nuclear de Overhauser desigual dos diferentes núcleos de carbono. [29]

O efeito Nuclear Overhauser (NOE – *Nuclear Overhauser Enhancement*) para um espectro de RMN de ^{13}C com hidrogênio desacoplado consiste no aumento da intensidade do sinal de núcleos de carbono por acoplamento entre hidrogênios ligados diretamente ao carbono. A intensidade aumenta, mas nem sempre linearmente, com a quantidade de hidrogênios ligados ao carbono ligados entre si. Esse efeito pode ser tanto positivo quanto negativo, aumentando ou atenuando a intensidade do sinal, dependendo do tipo de núcleo envolvido. Nos casos de interação entre ^1H e ^{13}C esse efeito é sempre positivo, quando irradiado causará um aumento na intensidade do sinal do carbono. [25]

O primeiro problema pode ser minimizado pela utilização de reagentes que ajudam na relaxação dos núcleos de carbono de forma que os pulsos possam ser repetidos em intervalos de tempos menores. O último problema, um efeito nuclear de Overhauser, pode ser eliminado ao se realizar o desacoplamento somente no momento da aquisição dos dados, e desligando o desacoplamento na hora do pulso. [29]

No entanto, parâmetros estruturais detalhados e confiáveis podem ser obtidos pela combinação do uso da espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C . Hasan em seus trabalhos de caracterização de amostras de petróleo pesado usou as regiões dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C para a determinação de hidrogênios aromáticos foi usado uma região de 6,0 a 9,0 ppm e para os hidrogênios alifáticos a região de 0,5 a 4,0 ppm. Para um melhor detalhamento dos hidrogênios alifáticos, Hasan separou os hidrogênios alifáticos em três regiões: de 0,5 a 1,0 ppm para os Hidrogênios metílicos na posição γ ou mais afastados a partir de um anel aromático (H_γ), de 1,0 a 2,0 ppm para hidrogênios ligados a metilenos parafínicos, naftênicos e grupos metílicos ou metilênicos β ou mais afastados a partir de um anel aromático (H_β) e de 2,0 a 4,0 ppm para hidrogênios ligados a carbonos saturados na posição α ao anel aromático (H_α). [29]

Os parâmetros estruturais para determinação dos carbonos nos espectros de RMN de ^{13}C foram: de 0,0 a 70,0 ppm para os carbonos alifáticos totais (C_{sat}) e 110 a 160 para carbonos aromáticos totais (C_{ar}). Assim como no RMN de ^1H foi realizado um detalhamento dos hidrogênios, para os espectros de RMN de ^{13}C também foi apontado regiões para os diversos tipos de carbonos. Assim o deslocamento químico de 14,1 ppm para os carbonos na posição α em uma cadeia parafínica linear (C_α), o

deslocamento químico de 19,7 ppm para os carbonos metílicos de cadeias ramificadas (C_{Me-b}), o deslocamento químico 22,9 ppm para carbonos em posição β ao anel aromático (C_{β}), o deslocamento químico 29,7 ppm para carbonos na posição δ ou mais afastados em uma cadeia parafínica linear e o deslocamento químico 32,2 ppm para carbonos na posição γ em uma cadeia parafínica linear. [29]

Os carbonos da região aromática, também possuem detalhamento: na região de 110 a 130 ppm para os carbonos aromáticos protonados somados com os carbonos aromáticos na junção de três anéis ($C_{ar-H} + C_{ar,ar,ar}$), a região de 128 a 136 ppm para os carbonos aromáticos em cabeça de ponte, excluindo os carbonos aromáticos de junção de três anéis (C_{ar-b}), a região 129 a 137 ppm para carbonos metílicos ligados a anéis aromáticos (C_{ar-Me}), onde esse região e a anterior se encontra sobreposta e é separada através de cálculos usando dados de análise elementar. E a última região, de 137 a 160 ppm para grupamentos alquilas substituídas, exceto grupamentos metilas, ligados a sistemas aromáticos. [29]

Poveda e seus colaboradores realizaram uma revisão nos parâmetros já disponíveis na literatura para as regiões de deslocamento químico tanto para RMN de 1H quanto para RMN de ^{13}C . Em seus estudos, demonstrou através da relação entre as áreas dos espectros e a os percentuais obtidos através de análise elementar uma classificação bastante ampla para a composição de petróleos e suas frações. Para o espectro de RMN de 1H as áreas usadas podem ser vistas na Tabela 4, e as áreas para os espectros de RMN de ^{13}C podem ser visto na Tabela 5. [30]

Tabela 4. Regiões de Deslocamento Químico de Interesse em RMN de 1H (adaptado da ref. [30]).

Parâmetros	Gupta (1986)	Delpuech (1985)	Rongbao (1988) Cyr (1987) Quian (1984)	Clutter (1972)	Myers (1975)	Cantor (1978)	Gillet (1981) Yokoyama (1981)
H_{Ar}	6,0–9,0	6,3–9,3	6,0–9,5	6,0–8,0	6,6–8,0	6,0–9,0	6,30–9,30
H_{Ole}					4,5–6,0		
$H_{Par}^{\alpha, \alpha} (CH_2)$						2,0–4,0	1,85–4,30
$H_{Par, Nap}^{\alpha} (CH_2)$	2,0–4,0	1,85–4,3	2,0–4,0	1,95–4,0	2,0–3,0		
$H_{Par}^{\alpha} (CH_2, CH)$	2,3–4,0						
$H_{Par}^{\alpha} (CH_3)$	2,0–2,3						
$H_{Par}^{\beta} (CH_3)$	1,0–2,0	1,0–1,85				0,3–2,0	1,0–1,85
$H_{Par}^{\beta} (CH_2)$	1,0–1,6	1,0–1,85	1,05–2,0	1,0–1,95	1,0–2,0		
$H_{Par}^{\beta+} (CH)$	1,6–2,0	1,0–1,85					
$H_{Par}^{\gamma+} (CH_3)$	0,5–1,0	0,5–1,0	0,5–1,05	0,5–1,0	0,6–1,0		0,5–1,0

Tabela 5. Regiões de Deslocamento Químico de Interesse em RMN de ^{13}C (adaptado da ref. [30]).

Parametros	Delpuech (1985)	Rodríguez (1994)	Yokoyam a (1981)	Yoshida (1981)	Rongbao (1988)	Quian (1985)	Cantor (1978)	Neil (1987)
C_{Ar}		110,0–160,0	108,0–193,0			110,0–160,0	100,0– 175,0	110,0–150,0
C_{Ar-H}	118,0–130,5	118,0–129,5	118,0–129,0	115,0–129,2	110,0–129,0			
$C_{Ar}^{\alpha-Alq}$	137,0–160,0	138,0–160,0	148,0–178,0		129,0–160,0			
$C_{Ar-Sat}^{CH_3}$	129,0–137,0	133,0–135,0		132,5–137,2				
$C_{Ar}^{\alpha-Nap}$	132,0–137,0	135,0–138,0		137,2–149,2				
C_{Ar-Ar}				129,2–149,2				
C_{Ar}^{AA}	128,5–136,5	129,0–133,0						
C_{Ar}^{AAA}	123,5–126,5							
C_{Ole}		108,0–118,0						
$C_{Par-CH_3}^{\alpha-Ar}$	18,5–22,0		10,0–53,0					
$C_{Par-CH_3}^{\gamma-Ar}$								
C_{Nap}	22,0–31,0	25,0–60,0			25,0–50,0			10,0–40,0
C_{Par}	0,0–70,0	5,0–60,0			5,0–60,0	10,0–70,0	5,0–50,0	

A técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) tem sido empregada com muito sucesso no estudo estrutural de asfaltenos, [12] A maioria dos estudos de asfaltenos em solução são baseados em técnicas unidimensionais como ^1H , ^{13}C e ^{13}C -DEPT. Existe também uma enorme aplicação de RMN de ^1H e ^{13}C no estudo de estrutura molecular média das moléculas que compõe o óleo e seus derivados, incluindo os asfaltenos. [26]

Esta ferramenta tem também sido empregada no estudo de dinâmica de agregação dos asfaltenos, onde o tamanho do agregado pode ser estudado em relação ao seu coeficiente de difusão quando utilizada a técnica DOSY. [12]

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

O objetivo desse trabalho foi realizar um estudo dos parâmetros de RMN de resinas e asfaltenos obtidos de petróleos brasileiros através da técnica de RMN.

2.2 Objetivos Específicos

- Estabelecer um procedimento de extração e separação de asfaleno e resinas de amostras de petróleo cru;
- Caracterização por RMN de ^1H e ^{13}C das amostras de Resinas e Asfaltenos;
- Definir os principais parâmetros estruturais via RMN das resinas e asfaltenos e confrontá-los com propriedades de agregação dos asfaltenos;
- Análise em espectroscopia de massas de alta resolução.

3 METODOLOGIA

A metodologia empregada nesse trabalho se divide em quatro partes:

1. Extração das resinas e asfaltenos;
2. Separação da resina e do asfaleno;
3. Caracterização por Espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C ;
4. Caracterização por espectroscopia de massas de alta resolução.

3.1 Amostras

As amostras de petróleo foram fornecidas pela Petrobras através do LabPetro, localizado na Universidade Federal do Espírito Santo – UFES e nomeadas como

AM_1 , AM_2, AM_3 e AM_4 de forma a preservar a origem. As características das amostras podem ser encontradas na Tabela 6.

Tabela 6. Dados de caracterização das Amostras.

Amostra	AM_1	AM_2	AM_3	AM_4
Estabilidade	Estável	Estável	Instável	Estável
Parâmetro de Solubilidade (Mpa ^{1/2})	19,1	18,3	16,5	19,4
Densidade 20 °C (g/cm ³)	0,8586	0,8778	0,8119	0,9721
Viscosidade 40 °C (mm ² /s)	9,8	15,3	3,2	7,384,2

O parâmetro de solubilidade foi fornecido juntamente com as amostras, onde se considera que um óleo é estável quando tem o parâmetro de solubilidade maior que 16,5 (MPa)^{1/2}, e instável quando menor ou igual a 16,5 (MPa)^{1/2}.

Segundo a literatura, o parâmetro de solubilidade de Hildebrand ou parâmetro de floculação fornece uma forma de avaliar a estabilidade do petróleo. Esse parâmetro é calculado a partir de dados experimentais considerando o início da precipitação dos asfaltenos através da adição de um flocculante, normalmente é usado um *n*-alcano como agente flocculante. Esse parâmetro apresenta um valor constante o qual é utilizado como referência para a determinação do parâmetro de solubilidade de um determinado óleo. Wiehe e Kennedy estimaram um parâmetro de solubilidade do petróleo entre 15,95 (MPa)^{1/2} e 18,20(MPa)^{1/2}. [31] Em trabalhos mais recentes como o mostrado por Sousa, utilizando a técnica de Infravermelho com Transformada de Fourier, mostrou que o parâmetro de solubilidade de floculação está em torno de 16,6 (MPa)^{1/2} a 16,7 (MPa)^{1/2}. [32]

3.2 Extração das Resinas e Asfaltenos

As resinas foram extraídas dos seus óleos crus por adição de *n*-pentano (C5) na proporção de 30:1, o qual foi deixado cerca de uma hora em refluxo, e posteriormente, refrigeradas para decantação. Foram pesados cerca de 20 g de óleo cru para realizar as extrações, para amostras com baixo teor de precipitado, o

processo foi repetido até que se conseguisse massa suficiente para realizar as análises.

Após a precipitação da mistura asfalteno e resina, o precipitado foi filtrado em funil de Büchner e lavado exaustivamente com *n*-pentano a frio até se observar o *n*-pentano claro ou translucido no funil de Büchner. A parte solúvel foi recuperada o solvente por destilação simples e o restante do óleo desasfaltado foi reservado e denominado malteno.

O sólido foi extraído com extrator Soxhlet usando tolueno como solvente, obtendo-se uma solução de asfalteno e resina. Foram usados cerca de 300 mL de tolueno para um extrator de Soxhlet de capacidade de 500 mL. O tolueno foi recuperado por destilação simples e o resíduo separado e secado em estufa a uma temperatura de 100 a 110°C.

Ao resíduo contendo o asfalteno e a resina foi adicionado *n*-heptano (C7) na proporção 30:1 e posto em refluxo por uma hora e posteriormente em refrigeração para decantação do asfalteno.

Após a precipitação do asfalteno, este precipitado foi filtrado em funil de Büchner e lavado exaustivamente com pequenas porções de *n*-heptano a frio até se observar o *n*-heptano claro ou translucido no funil de Büchner.

O resíduo de asfalteno foi extraído do papel filtro com extrator de Soxhlet, usando tolueno como solvente. Foram usados cerca de 300 mL de tolueno para um extrator de Soxhlet de capacidade de 500 mL. O tolueno foi recuperado por destilação simples e o resíduo secado em estufa a uma temperatura de 100 a 110°C. Os teores de recuperação dos asfaltenos podem ser vistos na Tabela 11.

Da parte solúvel, o *n*-heptano foi evaporado e o resíduo obtido foi reservado e denominado resina. As resinas foram lavadas em *n*-pentano e centrifugadas até o clareamento do solvente, substituindo o solvente, agitando e centrifugando novamente. A Figura 11 mostra a resina após centrifugação depois de várias lavagens com *n*-pentano. Os teores de recuperação das resinas podem ser vistos na Tabela 11.

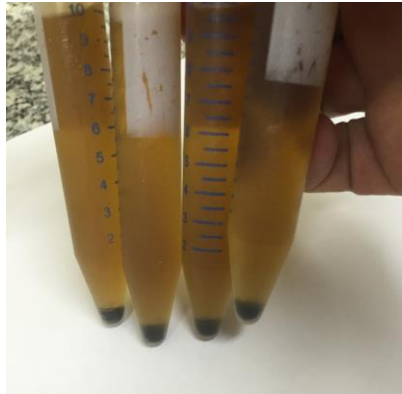


Figura 11. Fotografia de uma amostra de resina centrifugada em *n*-pentano.

A Figura 12 resume de forma esquemática como foi realizada a separação do malteno, asfalteno e resina.

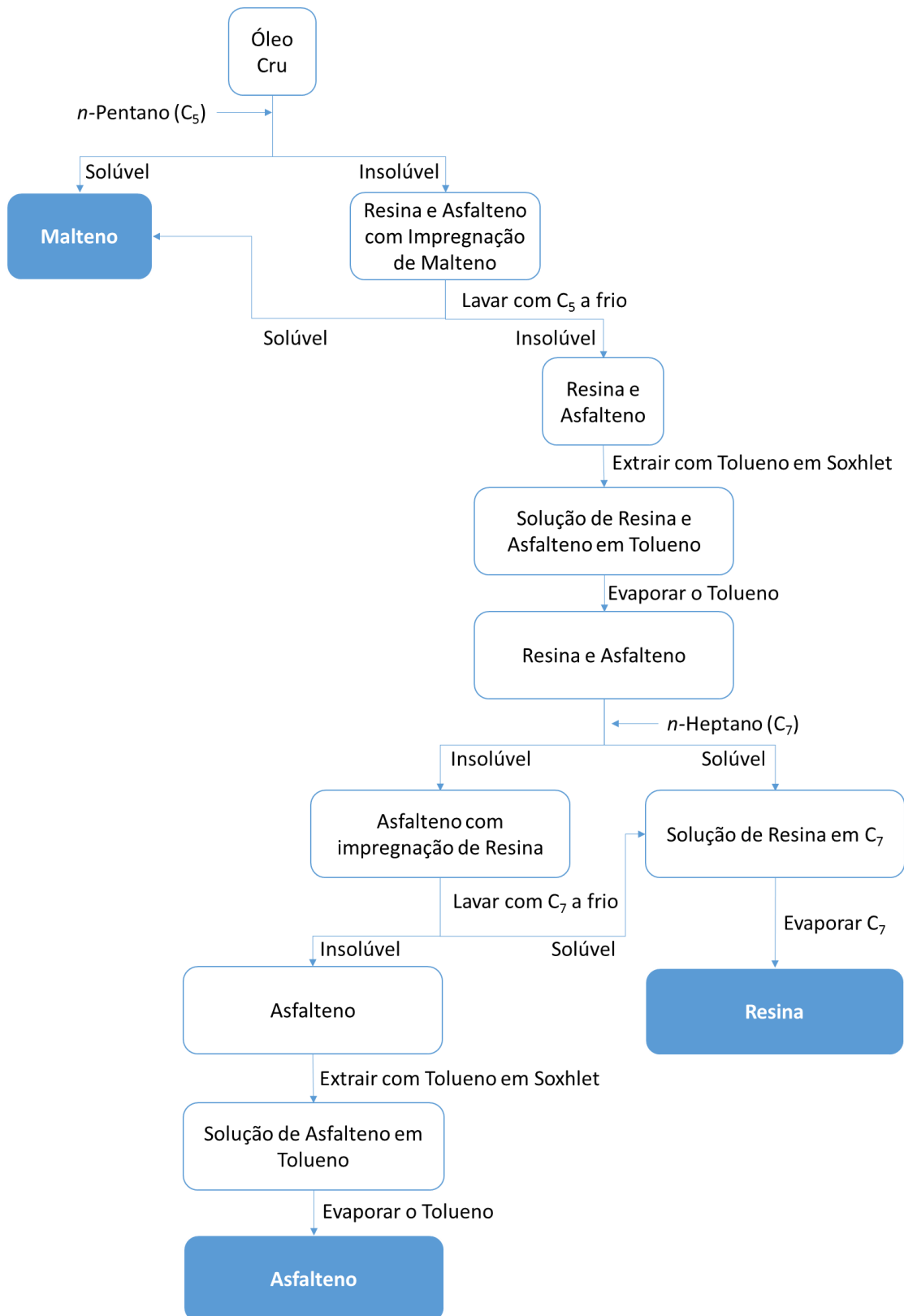


Figura 12. Diagrama esquemático usado para extração de Resinas em Petróleo, adaptado da ASTM D6560-00.

3.3 Caracterização

3.3.1 Ressonância Magnética Nuclear

A caracterização das resinas e dos asfaltenos foi realizada por meio de técnicas de RMN de ^1H e ^{13}C . Para as análises de RMN de ^1H , foram preparadas soluções de aproximadamente 15 mg da amostra dissolvidas em 600 μL de diclorometano deuterado (CD_2Cl_2), tendo o tetrametilsilano (TMS) como padrão interno, Para as análises de RMN de ^{13}C , foram preparadas soluções de aproximadamente 100 mg da amostra dissolvidas em 600 μL de uma solução de clorofórmio deuterado (CDCl_3) e $\text{Cr}(\text{aca})_3$ (0,05 M), como agente de relaxação.

Os experimentos foram realizados em um espectrômetro Varian 400 MHz, modelo VNMRS 400, operando com um campo de 9,4 T, utilizando uma sonda de 5 mm BroadBand $^1\text{H}/^{19}\text{F}/\text{X}$.

Os parâmetros de análises foram baseados nos trabalhos posteriores do grupo, conforme as condições abaixo:

Tabela 7. Condições operacionais do RMN, adaptado da referência.

Parâmetros	^1H	^{13}C
Frequência (MHz)	399,73	100,52
Janela Espectral (Hz)	6,410,3	25,000,0
Tempo de Aquisição (s)	2,556	1,3107
Tempo de Espera (s) ¹	1,5	7
Pulso	90° (12,7 μs)	90° (9,5 μs)
Número de Transientes	256	10,000
Referência	TMS a 0,0 ppm	CDCl_3 a 77,24 ppm; [33]
Processamento	Linebroadening de 0,5 Hz	Alargamento Exponencial de 5,0 Hz
Núcleo Desacoplado ²		^1H

¹ Otimizado por meio da sequência de inversão-recuperação nas amostras contendo o agente de relaxação.

² Modo do desacoplador: nny, ou seja, o desacoplador ficou desligado durante o pulso e o tempo de espera, e ligado somente durante a aquisição dos dados, com isso o aumento de intensidade do sinal ocasionado pelo Efeito Nuclear Overhauser (NOE) é eliminado, garantido assim um experimento quantitativo.

Como forma de classificação na elaboração de uma estrutura predominante ou média, foi usado as faixas de deslocamento químico das principais regiões de

interesse no espectro de ^1H , adaptado de estudos realizado por Poveda e colaboradores e Hasan (Tabela 8 e Figura 13). [30,34,35]

Tabela 8. Regiões de Deslocamento Químico de Interesse em RMN de ^1H .

Faixa de Deslocamento Químico (ppm)		Assinalamento
6,0 – 9,0	H_{ar}	Hidrogênios Aromáticos ligados a carbonos aromáticos.
0,5 – 4,0	H_{alif}	Hidrogênios Alifáticos Totais.
0,5 – 1,0	H_{γ}	Hidrogênios Parafínicos do tipo CH_3 , em posição γ ou mais em relação ao sistema aromático.
1,0 – 2,0	H_{β}	Hidrogênios Parafínicos ou Naftênicos, do tipo CH_2 , em posição β em relação ao sistema aromático e alquil terminal.
2,0 – 4,0	H_{α}	Hidrogênios Parafínicos ou Naftênicos, do tipo CH α , além de outros grupos que podem aparecer nessa região (tais como OH e SH).

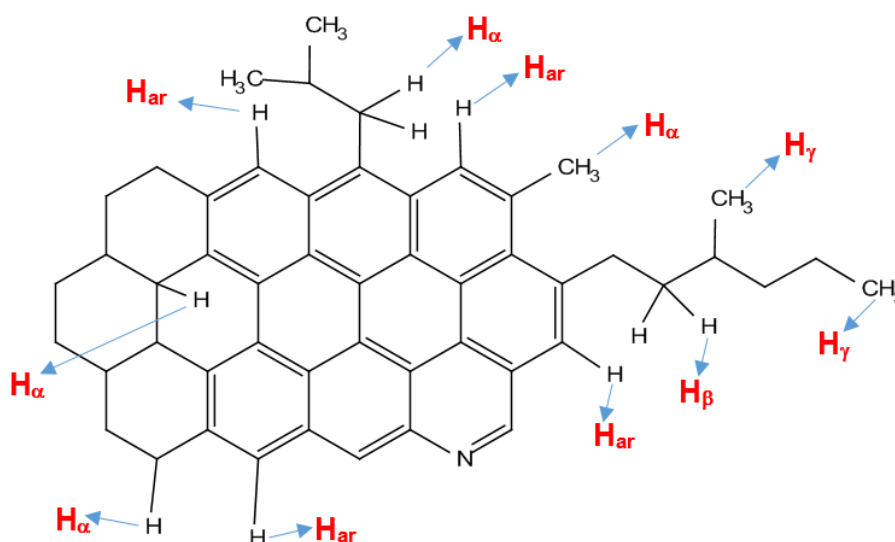


Figura 13. Esquema de Parâmetros Obtidos por RMN de ^1H Representados em uma Molécula Hipotética (adaptada das referências).

Tabela 9. Regiões de Deslocamento Químico de Interesse em RMN de ^{13}C .

Faixa de Deslocamento Químico (ppm)	Assinalamento	Descrição
0,5 – 70,0	C_{alk}	Carbonos Alifáticos Totais.
110,0 – 160,0	C_{ar}	Carbonos Aromáticos Totais.
110,0 – 129,5	$\text{C}_{\text{ar-H}} + \text{C}_{\text{ar,ar,ar}}$	Carbonos aromáticos ligados a hidrogênio e carbonos em junção de três anéis aromáticos.
129,5 – 137,5	$\text{C}_{\text{ar-Me}} + \text{C}_{\text{ar-b}}$	Carbonos aromáticos ligados a grupos metila e carbonos cabeça de ponte entre anéis aromáticos ($\text{C}_{\text{ar-b}}$), excluídos os carbonos de junção entre três anéis ($\text{C}_{\text{ar,ar,ar}}$).
137,5 – 160,0	$\text{C}_{\text{ar-alk}}$	Carbonos aromáticos substituídos por cadeias alquílicas, exceto grupos metila.

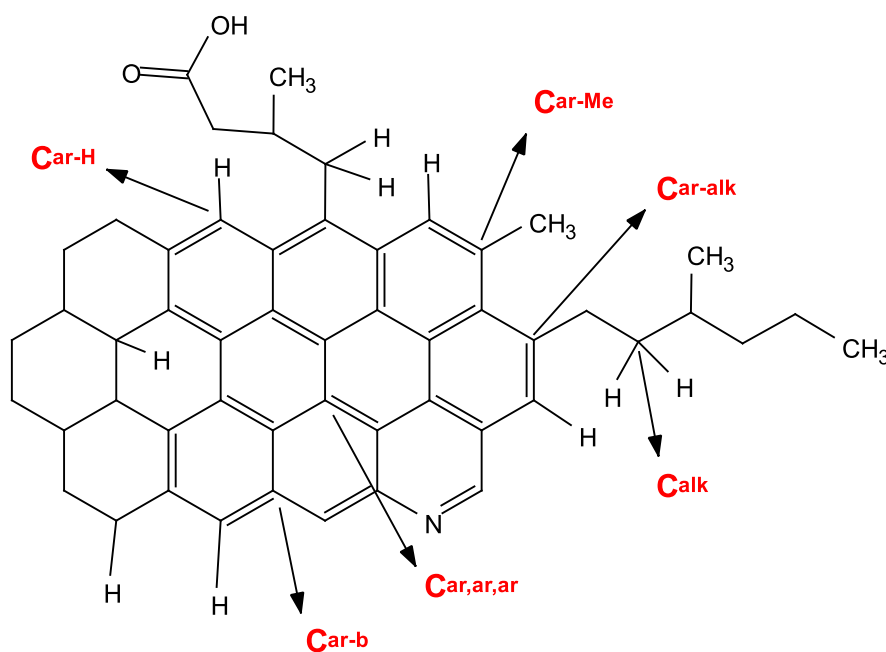


Figura 14. Esquema de Parâmetros Obtidos por RMN de ^{13}C Representados em uma Molécula Hipotética (adaptada das referências).

3.3.2 Espectrometria de Massas de Ressonância Ciclotrônica de Íons por Transformada de Fourier (FT-ICR MS)

As análises de FT-ICR MS foram realizadas usando um campo magnético de 9,4 T Q (Bruker Daltonics, modelo Solarix do LabPetro DQUI/UFES). Foi usado uma amostra de 1,5 mg mL⁻¹ em tolueno para as resinas e asfaltenos. Como fonte ionização foi usado APPI (+), fotoionização a pressão atmosférica, utilizando parâmetros já otimizados pelo grupo de pesquisa em Petroleômica e Forense, que podem ser encontrados na Tabela 10. [36,37]

As amostras foram injetadas com um fluxo de injeção de 13 µL min⁻¹, uma faixa de aquisição de 200 a 1200 *m/z* com um tempo de acumulação de íons (*Ion Accumulation Time*) de 0,1 s e tempo de voo (*Time of Flight*) de 0,8 ms. Os espectrogramas foram obtidos com uma acumulação de 200 scans com um domínio de tempo de 4M (*mega-point*). Antes da aquisição, o equipamento foi externamente calibrado a partir de uma solução de NaTFA. [36,37]

Tabela 10. Parâmetros usados nas análise de FT-ICR MS.

Parâmetro	APPI(+)
Voltagem no Capilar – Cone (V)	– 3000
End Plate Offset (V) ¹	– 500
Temperatura Gás de Secagem (°C)	250
Fluxo de Gás de Secagem (L/min)	4
Pressão do Gás Nebulizador (bar)	1,5
Temperatura do Gás Nebulizador (°C)	320
Skimmer (V)	50
Voltagem de Colisão (V)	– 60
Lâmpada	Xenônio

¹ potencial utilizado para direcionar os íons para dentro do equipamento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Teor de Asfalto e Resina

O teor de asfaltos e resinas recuperadas das amostras estão representados na Tabela 11.

Tabela 11. Teor de Asfalto e Resina Recuperados.

Amostra	AM_1	AM_2	AM_3	AM_4
Asfalto (%)	1,45	1,06	0,78	12,38
Resina (%)	2,51	2,23	1,45	12,61
Grau API	32,6	29	41,9	13,5
Tipo de Óleo	Leve	Médio	Leve	Pesado
Estabilidade	Estável	Estável	Instável	Estável

Inicialmente, pode-se observar que os teores tanto de asfalto quanto de resina para a amostra considerada instável, AM_3, é menor, sendo o menor entre as demais amostras consideradas estáveis. Também pode-se observar que o padrão de recuperação de asfaltos e resinas se dá de aproximadamente 1:2 na relação de resina para asfalto, para as amostras AM_1, AM_2 e AM_3, não diferenciando se é estável ou instável, à exceção da amostra AM_4 que é de 1:1.

Comparando os resultados para os asfaltos recuperados, pode-se observar que a amostra AM_4 tem um percentual muito mais elevado que as demais amostras, chegando a quase dez vezes a amostra AM_1 e superando a dez vezes as demais, isso se deve a amostra AM_4 ser óleo pesado.

O teor de resinas apresentou uma variação similar a dos asfaltos, porém apresentando um percentual maior de resinas do que asfaltos nas amostras AM_1, AM_2, e AM_3. Já na amostra AM_4 o teor de resina ficou muito próximo ao teor de asfalto. A amostra AM_2 possui um teor de resinas de mais do que o dobro (cerca de 110 %), do que de asfalto. Enquanto que a amostra AM_4 possui apenas cerca de 2%, já as amostras AM_1 e AM_3 tiveram um teor de resinas em relação ao seu asfalto de cerca de 74% e 86% respectivamente.

Relacionando com o grau API, o teor de asfaltos observa-se que a medida que o teor tanto de resinas quanto de asfaltos decresce, o grau API aumenta. Esse comportamento já era esperado, pois petróleos com maiores quantidades de asfaltos tendem a ser petróleos mais pesados. Embora o aumento da concentração

de asfaltenos esteja relacionado com a diminuição do grau API, a concentração de asfaltenos em uma amostra de petróleo não é função do grau API. [15,38,39]

4.2 Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

Foram obtidos os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio para as quatro amostras e ao analisar pode-se perceber diferenças entre alguns espectros, porém os sinais aparecem na mesma região em todos os espectros, como pode ser visto no Anexo 1 e na Figura 15 para os asfaltenos e na Figura 16 para as resinas

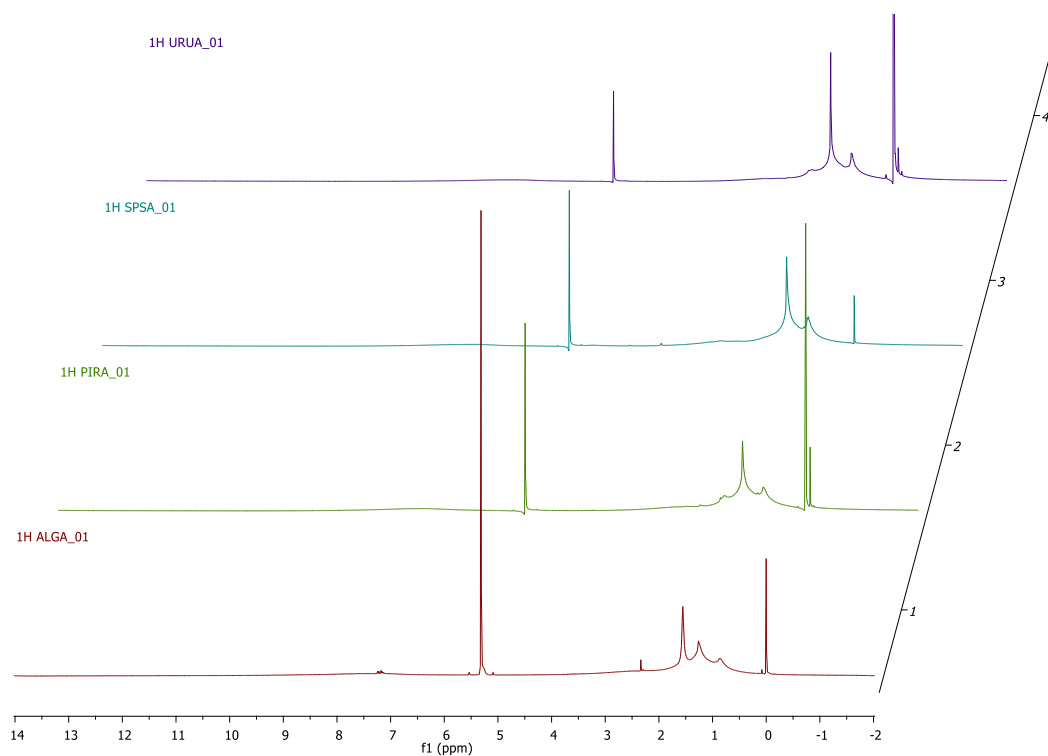


Figura 15. Espectros de RMN de ^1H dos asfaltenos.

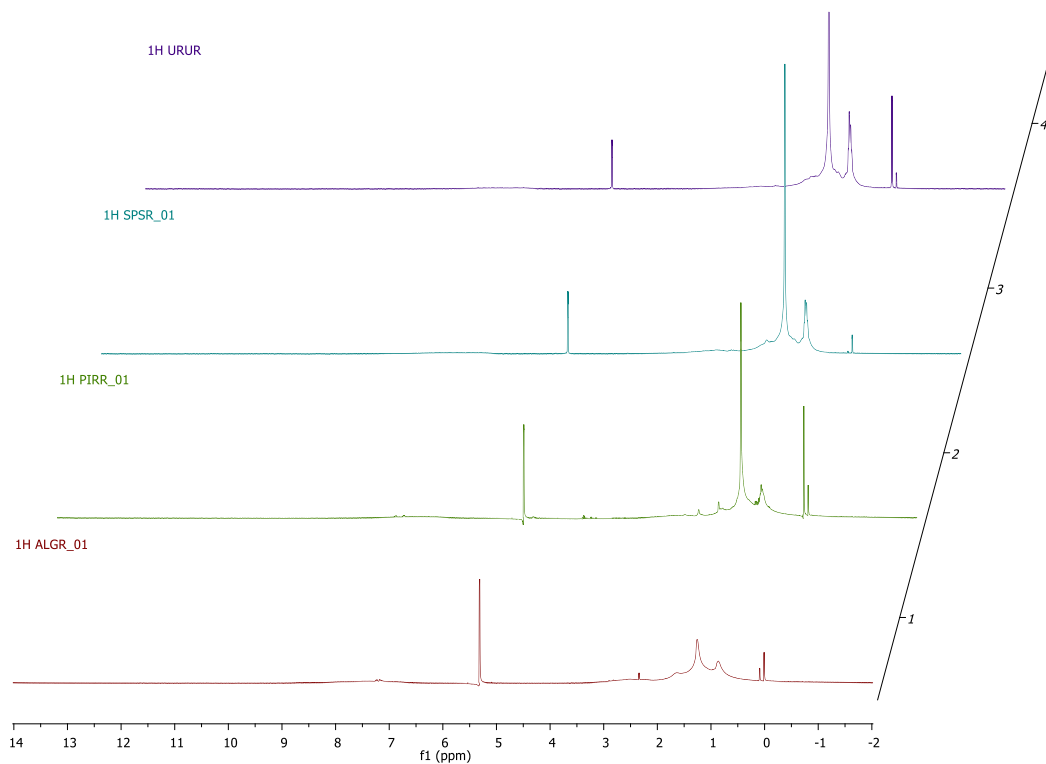


Figura 16. Espectros de RMN de ¹H das resinas.

Ao se comparar o espectro da resina com o seu respectivo asfalteno não se consegue detectar diferenças significativas por deslocamento dos sinais, porém há uma diferença que pode ser percebida na intensidade dos sinais. Os espectros de RMN de ¹H de asfaltenos podem ser encontrados com certa abundância na literatura, porém pode-se observar a similaridade entre os respectivos espectros da literatura e os obtidos, apresentando sinais nas regiões esperadas. A Figura 17 mostra como foi calculado as integrações das regiões aromáticas e alifáticas. [3,9,23,40]

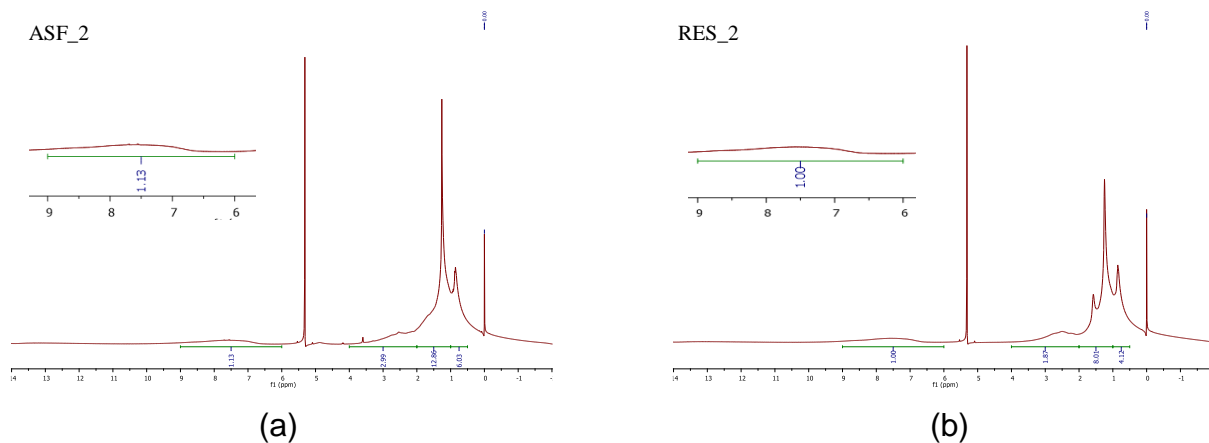


Figura 17. Exemplo de espectro de RMN de ^1H com as integrações para os Hidrogênios Aromáticos e Hidrogênios Alifáticos para as amostras (a) de asfalto AM_2 e (b) resina AM_2

Dessa forma, uma comparação entre a proporcionalidade de hidrogênios aromáticos e alifáticos totais fornece um parâmetro de comparação entre a resina e seu respectivo asfalto.

A proporção de hidrogênios aromáticos é fornecida por meio da integração da região do espectro de RMN de ^1H correspondente aos sinais dos hidrogênios aromáticos, que compreende a faixa de deslocamento químico entre 6,0 a 9,0 ppm. Da mesma forma, a região de deslocamento químico entre 0,5 a 4,0 ppm corresponde aos sinais dos hidrogênios alifáticos. Como as amostras foram dissolvidas em diclorometano, que apresenta um sinal em torno de 5,24 ppm, não há interferência do sinal do solvente, o qual fica fora das regiões analisadas. [29,30]

A Tabela 12 e Tabela 13 mostra o percentual de hidrogênios aromáticos e alifáticos. Para uma melhor visualização, os resultados também foram dispostos na forma de gráfico, que pode ser encontrado na Figura 18 e Figura 19 mostra os seguintes resultados para hidrogênios aromáticos e alifáticos para as amostras:

Tabela 12. Percentuais de Hidrogênios Aromático e Hidrogênios Alifático.

Amostras	Percentual (%) H_{ARM}	Percentual (%) H_{ALIF}
ASF_1	7,52	92,48
ASF_2	4,91	95,09
ASF_3	12,00	88,00
ASF_4	8,11	91,89

Tabela 13. Percentuais de Hidrogênios Aromático e Hidrogênios Alifático.

Amostras	Percentual (%) H_{ARM}	Percentual (%) H_{ALIF}
RES_1	11,47	88,53
RES_2	6,67	93,33
RES_3	8,80	91,20
RES_4	8,95	91,05

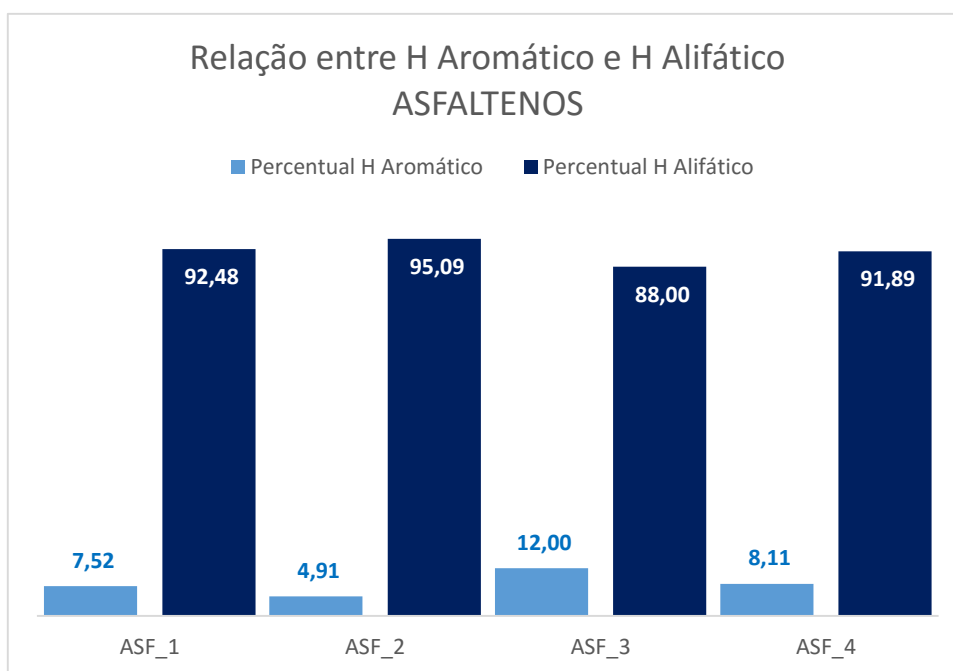


Figura 18. Relação entre os Hidrogênios Aromáticos e Hidrogênios Alifáticos dos asfaltenos.

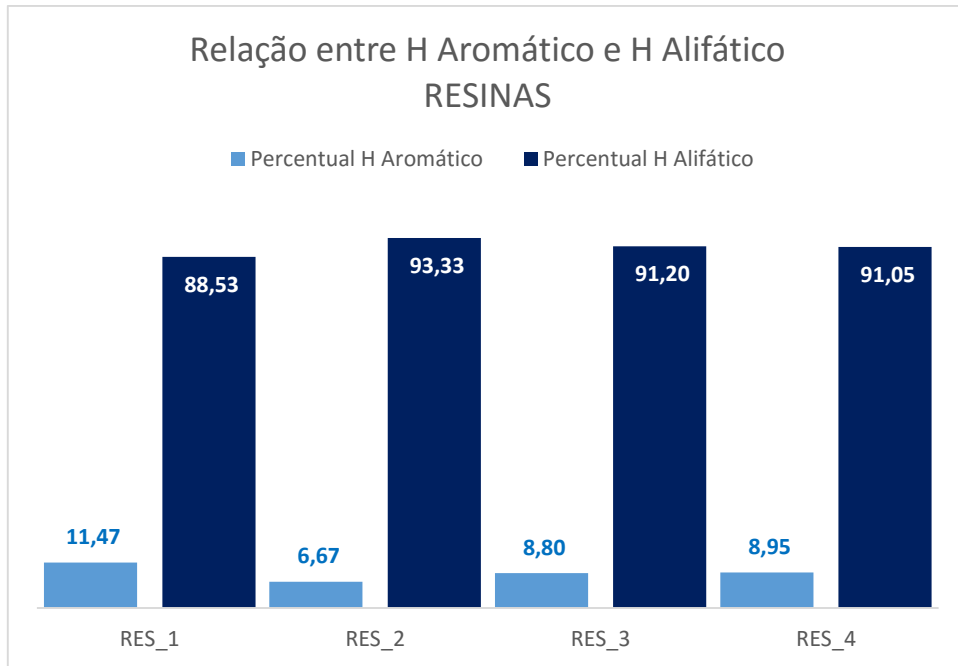


Figura 19. Relação entre os Hidrogênios Aromáticos e Hidrogênios Alifáticos das resinas.

Todas as amostras possuem uma relação de 88% a 95% de hidrogênios alifáticos e 12% a 5% de hidrogênios aromáticos. Observa-se uma na Figura 18 a amostra ASF_3 apresentou o menor percentual de hidrogênio aromático que as demais amostras.

Pode-se observar que as amostras apresentam características ligeiramente diferentes em relação ao caráter aromático da resina e seu respectivo asfalteno. Essas diferenças se tornam mais aparentes quando se observa os percentuais de hidrogênios aromáticos entre a resina e seus respectivos asfalteno. A Figura 20 mostra a diferença entre o percentual de hidrogênios aromáticos e o percentual de hidrogênios alifáticos.

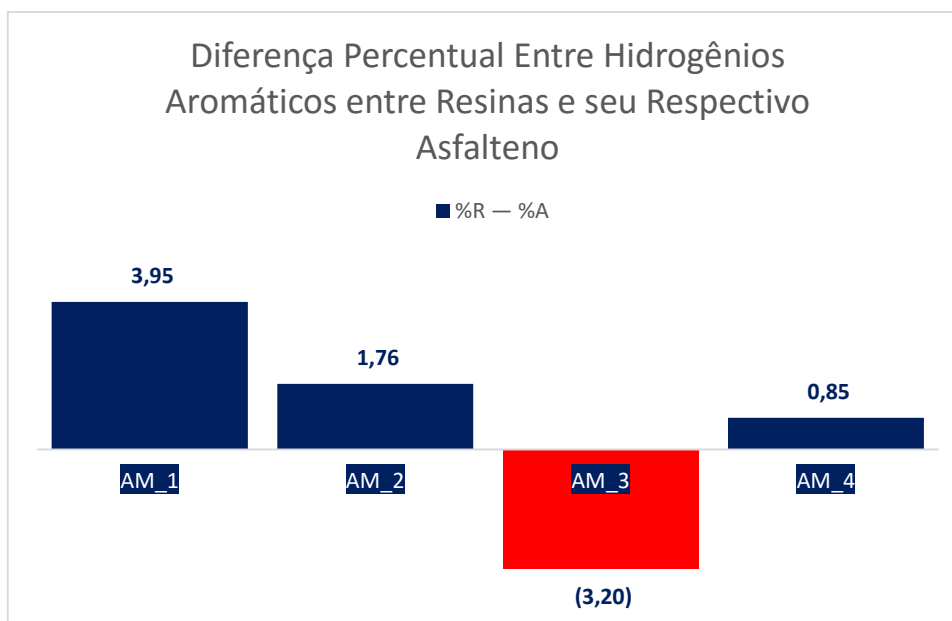


Figura 20. Diferença entre os Percentuais de Hidrogênios Aromáticos da Resina e seus Respectivos Asfaltenos.

Na Figura 20 pode-se observar com maior facilidade as diferenças entre os percentuais dos hidrogênios aromáticos entre resinas e seu respectivo asfalteno das amostras estudadas ($\%H_{Arom}^{Res} - \%H_{Arom}^{Asf}$). Essa análise apresenta que a amostra AM_3 possui uma diferença negativa, enquanto que as demais possuem uma diferença positiva. Ao se relacionar com a estabilidade percebe-se que a amostra AM_3, que é instável, apresenta um percentual de hidrogênios aromáticos maior nos asfaltenos do que as demais amostras.

Para uma melhor avaliação dos hidrogênios alifáticos, foram calculadas regiões do espectro mais específicas, dando um detalhamento mais abrangente, conforme descritos por Hasan e mostrados na Tabela 14. [34]

Tabela 14. Percentuais (%) dos tipos de Hidrogênios nos Asfaltenos.

AMOSTRA	H _{ARM}	H _{ALIF}	H _α	H _β	H _γ
ASF_1	7,52	92,48	13,52	54,62	24,34
ASF_2	4,91	95,09	12,99	55,89	26,21
ASF_3	12,00	88,00	6,38	53,53	28,09
ASF_4	8,11	91,89	13,14	51,35	27,41

A Tabela 14 mostra que o asfalteno da amostra ASF_3 possui o menor teor de H_α que são os hidrogênios parafínicos ou naftênicos ligados na posição α em relação

ao sistema aromático, do que as demais amostras, e também pode observar que os H_{β} que são os hidrogênios parafínicos ou naftênicos ligados na posição β em relação ao sistema aromático, de todas as amostras apresentam percentuais muito semelhantes entre si, em uma faixa entre 51% e 56%. Isso sugere que o asfalto da amostra ASF_3 seja constituído por grupos de cadeias maiores que CH_3 ligados ao anel aromático ou com maior ramificação no C_{α} . Portanto é considerável que o asfalto ASF_3 pode apresentar menor número de cadeias ligadas ao sistema aromático.

Tabela 15. Percentuais (%) dos tipos de Hidrogênios nas Resinas.

AMOSTRA	H_{ARM}	H_{ALIF}	H_{α}	H_{β}	H_{γ}
RES_1	11,47	88,53	14,91	53,21	20,41
RES_2	6,67	93,33	12,47	53,40	27,47
RES_3	8,80	91,20	14,32	50,99	25,89
RES_4	8,95	91,05	13,64	50,77	26,64

É possível observar uma diferença relativamente alta para os H_{γ} , que são hidrogênios parafínicos do tipo CH_3 , em posição γ ou mais em relação ao sistema aromático, na resina RES_1, que pode sugerir uma grande quantidade de grupos CH_3 terminais em posição γ , apresentado na Tabela 15. Os demais hidrogênios parafínicos ou alifáticos possuem uma semelhança entre as amostras.

4.3 Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C

Para obtenção dos espectros de RMN de ^{13}C foram usados parâmetro já otimizados pelos estudos realizados no nosso grupo de pesquisa. Como agente de relaxação foi usado o $Cr(acac)_3$. Os espectros obtidos podem ser encontrados no Anexo 2. [12,41]

Os espectros obtidos apresentaram certa similaridade entre si nas regiões dos carbonos aromáticos (110 – 160 ppm) para as amostras de asfaltos, como pode ser visto na Figura 21, porém nas resinas se observa que a amostra RES_4 apresenta uma intensidade um pouco mais pronunciada que as demais amostras de resinas. Observa-se também que as amostras de asfaltos apresentam uma maior intensidade relativa na região dos aromáticos do que as amostras de resinas, sendo

que o asfalteno da amostra ASF_4 possui uma intensidade muito parecida com sua respectiva resina, como pode ser visto na Figura 22.

Na região dos carbonos alifáticos (0,5 – 70,0 ppm) pode-se observar uma diferenciação mais pronunciada entre as amostras. As amostras RES_3 e RES_2 apresentam uma intensidade um pouco mais pronunciada nessa região, concordando com sua característica de ser um óleo mais leve, com grau API maior em relação a amostra AM_4. Ao se comparar as amostras de asfaltenos com as de resinas, observa que para a região dos carbonos alifáticos, a intensidade é maior para as resinas do que para os asfaltenos, sendo que a amostra AM_4 apresenta maior similaridade entre a resina e seu respectivo asfalteno.

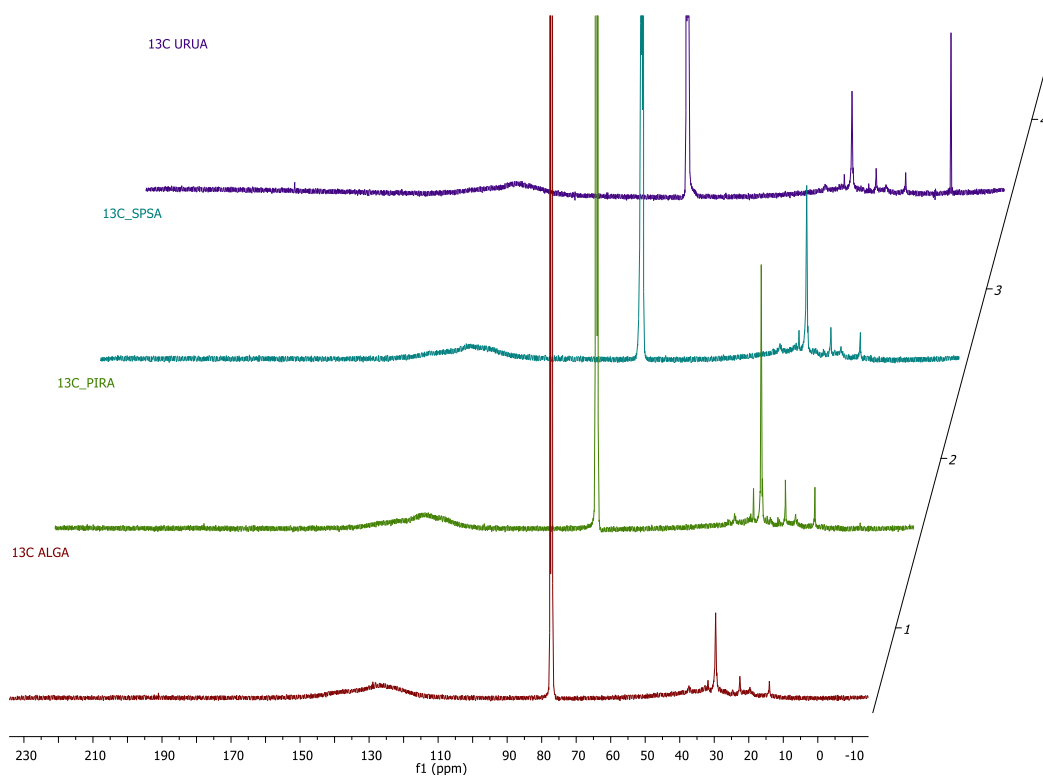


Figura 21. Espectros de RMN de ^{13}C dos asfaltenos.

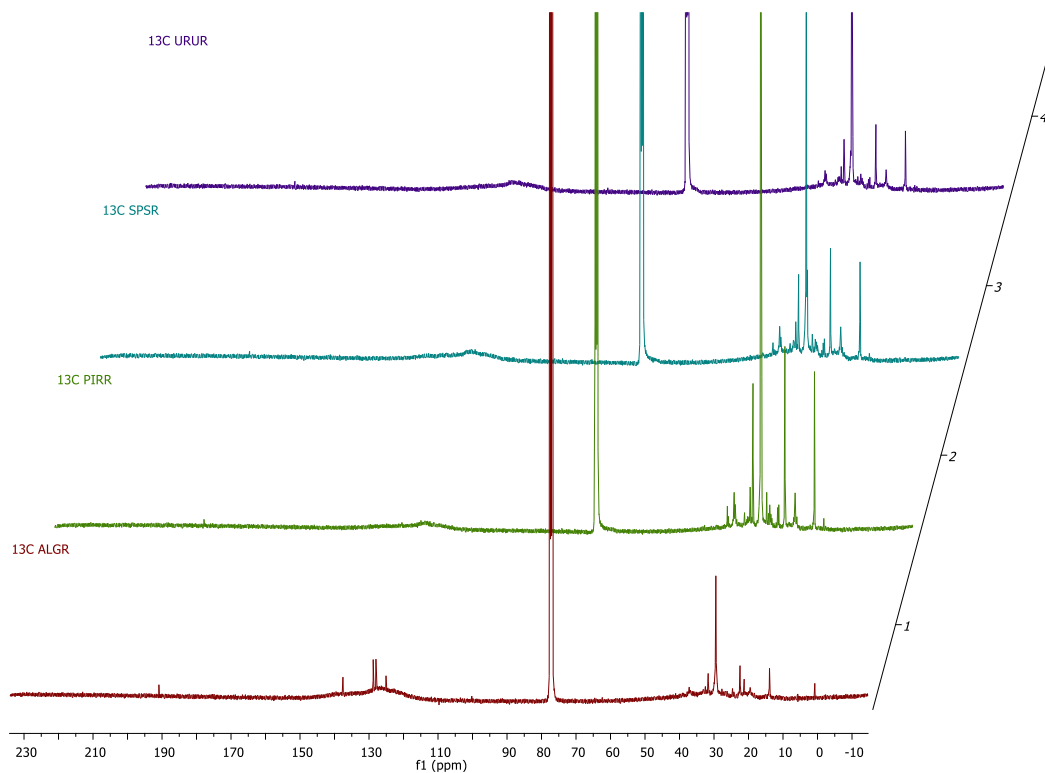


Figura 22. Espectros de RMN de ^{13}C das resinas.

A Figura 23 mostra as áreas de interesse integradas no espectro de RMN de ^{13}C .

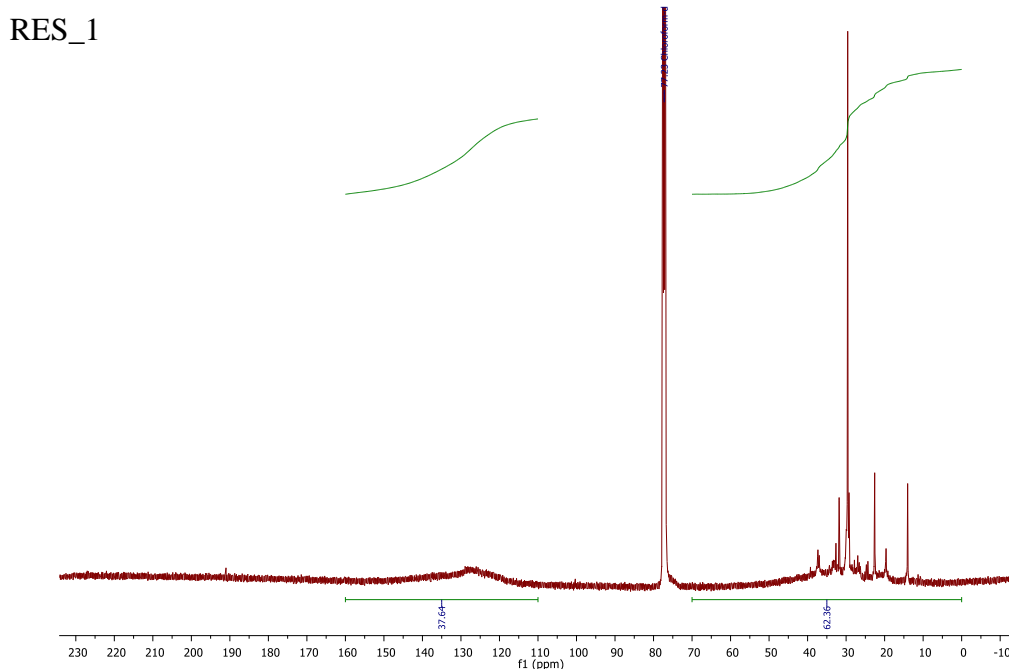


Figura 23. Exemplo de espectro de RMN de ^{13}C com as integrações para os Carbonos Aromáticos e Carbonos Alifáticos.

Os espectros obtidos, quando comparados com a literatura, apresentaram sinais em concordância as regiões encontradas, embora apresentem diferenças entre as intensidades de sinais o representa a característica de cada amostra. [9,10,14,40,42]

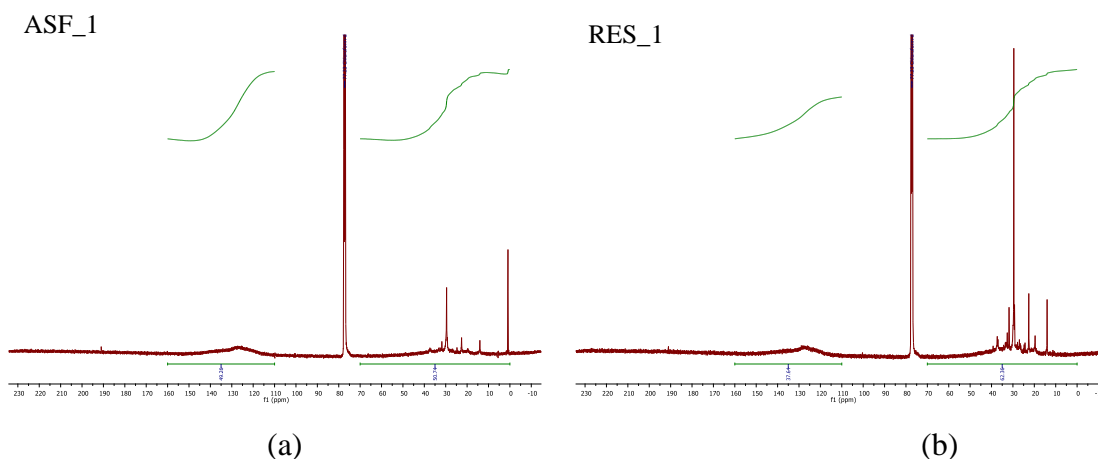


Figura 24. Comparativo os espectros de RMN de ^{13}C de asfaltenos (a) e resinas (b) para a amostra AM_1.

Da mesma forma que realizado para os espectros de RMN de ^1H , a proporção de carbonos é fornecida por meio da integração da região no espectro de RMN de ^{13}C , onde a região de 0 a 70 ppm compreende a região dos carbonos alifáticos e a região de 110 a 160 ppm compreende a região dos carbonos aromáticos. A Figura 23 mostra como foi calculado as integrações das regiões.

A Tabela 16 e mostra o percentual relativo de carbonos aromáticos e alifáticos. Para uma melhor visualização, os resultados também foram dispostos na forma de gráfico, que pode ser encontrado na Figura 26 mostra os seguintes resultados para hidrogênios aromáticos e alifáticos para as amostras:

Tabela 16. Percentuais de Carbonos Aromático e Carbonos Alifático dos Asfaltenos.

Amostra	Percentual Carbonos Aromático	Percentual Carbonos Alifático
ASF_1	50,75	49,25
ASF_2	48,07	51,93
ASF_3	48,69	51,31
ASF_4	66,00	34,00

Tabela 17. Percentuais de Carbonos Aromático e Carbonos Alifático das Resinas.

Amostra	Percentual Carbonos Aromático	Percentual Carbonos Alifático
RES_1	32,73	67,27
RES_2	21,31	78,69
RES_3	23,78	76,22
RES_4	47,76	52,24

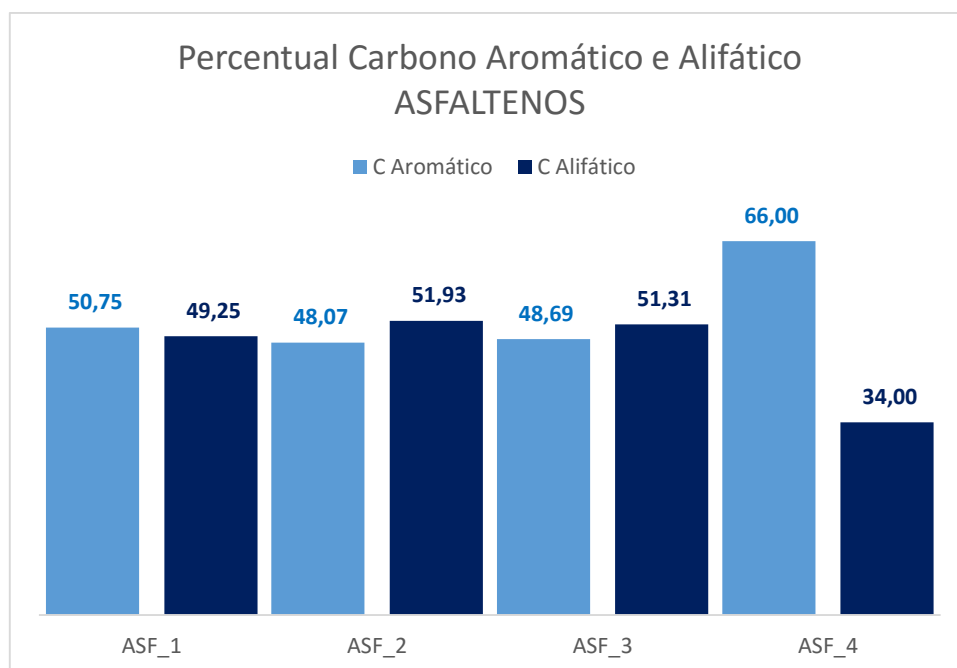


Figura 25. Relação entre os Carbonos Aromáticos e Carbonos Alifáticos dos asfaltenos.

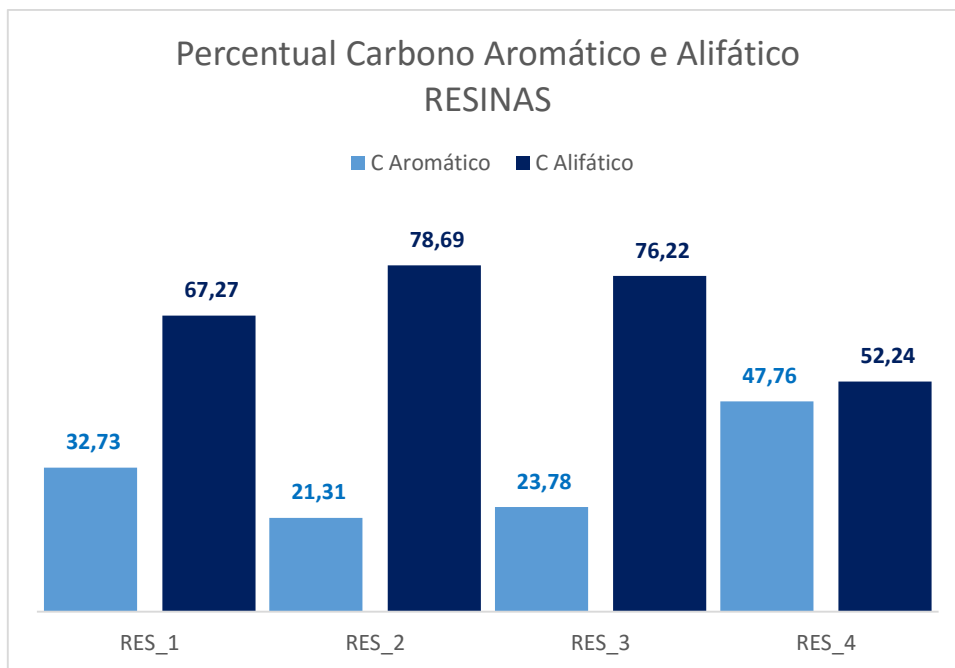


Figura 26. Relação entre os Carbonos Aromáticos e Carbonos Alifáticos as resinas.

Uma primeira observação é em relação ao percentual de carbonos aromáticos para os asfaltenos, que varia de 48,07 a 66,00%, ficando dentro da faixa de intervalo de aromaticidade média para asfaltenos, onde há evidências experimentais de que a aromaticidade média para asfaltenos se encontra entre 40 a 70%. [43] As resinas variam seu percentual de carbonos aromáticos de 21,31 a 47,76%, com uma diferença entre o máximo e o mínimo observado um pouco maior (26,45%) que observado para os asfaltenos (17,93%).

Da mesma forma como realizado para os hidrogênios, foi realizado a análise da diferença entre o percentual dos carbonos aromáticos das resinas e do percentual de hidrogênio dos asfaltenos. Essa diferença pode ser observada na Figura 27.

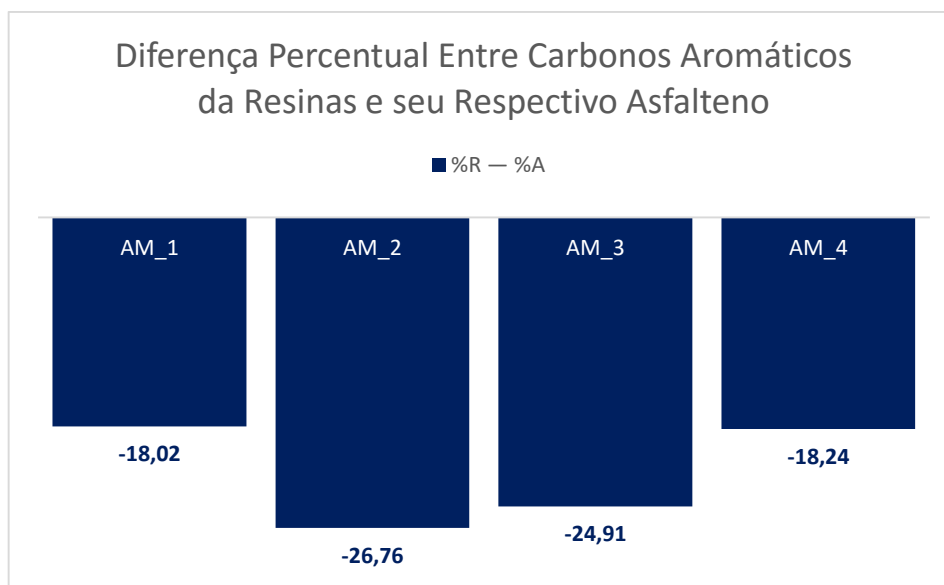


Figura 27. Diferença entre os Percentuais de Carbonos Aromáticos da Resina e seus Respetivos Asfaltenos.

Na Figura 27 pode-se observar que a diferença entre o percentual de carbonos aromático da resina e o percentual de carbonos aromáticos do asfalteno para as amostras AM_1 e AM_4 são muito semelhantes, com uma diferença de apenas 0,22%, enquanto que a amostra AM_2 apresenta a maior diferença, seguido da amostra AM_3.

Diferentemente do comportamento apresentado pelo percentual de hidrogênios aromático e alifáticos, o percentual de carbonos aromáticos e alifáticos não mostrou uma diferença tão significativa, porém as diferenças entre as amostras são mais perceptíveis.

O asfalteno da amostra AM_4 apresentou o maior percentual de carbonos aromáticos (66%), como era de se esperar, pois é o óleo com maior grau API, porém a resina dessa amostra apresentou o menor percentual de carbonos aromáticos (34%). A amostra AM_3, que é a amostra de petróleo instável, não apresenta diferença significativa que venha a se destacar, em relação as demais amostras, nessa análise.

Assim como a utilização da integração das regiões de deslocamento químico para a diferenciação entre os hidrogênios aromáticos e hidrogênios alifáticos, também foram utilizadas regiões mais específicas para o espectro de ^{13}C , descritas na Tabela 18 para os asfaltenos e na Tabela 19 para as resinas. [30]

Tabela 18. Percentuais dos tipos de Carbonos nos Asfaltenos.

Amostra	C_{ARM}	C_{ALIF}	C_{ar-H} + C_{ar,ar,ar}	C_{ar-Me} + C_{ar-b}	C_{ar-alk}
ASF_1	50,75	49,25	29,88	13,01	7,86
ASF_2	48,07	51,93	29,56	11,48	7,04
ASF_3	48,69	51,31	27,89	12,91	7,89
ASF_4	66,00	34,00	20,67	9,89	35,44

Na Tabela 18 pode-se observar que o asfalto da amostra de AM_4 tem o maior teor de carbonos aromáticos (C_{ARM}), como era de se esperar, por se tratar de um óleo pesado, enquanto que os demais óleos possuem um teor de carbonos aromáticos (C_{ARM}) relativamente próximos entre si. Observa-se também que a amostra AM_4 possui o maior teor de carbonos aromáticos substituídos por cadeias alquílicas (C_{ar-alk}) que os demais óleos, porém como também possui um teor de carbonos aromáticos (C_{ARM}) maior que os demais óleos, não se pode afirmar que possui um caráter estrutural arquipélago mais pronunciado que os demais óleos.

Tabela 19. Percentuais dos tipos de Carbonos nos Resinas.

Amostra	C_{ARM}	C_{ALIF}	C_{ar-H} + C_{ar,ar,ar}	C_{ar-Me} + C_{ar-b}	C_{ar-alk}
RES_1	32,73	67,27	18,72	8,72	5,29
RES_2	21,31	78,69	12,50	5,78	3,03
RES_3	23,78	76,22	12,63	6,32	4,83
RES_4	47,76	52,24	28,82	12,12	6,82

A Tabela 19 mostra que a resina da amostra RES_4, assim como o asfalto, possui o maior teor de carbonos aromáticos (C_{ARM}). Diferentemente do asfalto, a resina da amostra AM_4 possui um percentual mais elevado que as demais amostras nos demais carbonos analisados.

Com o detalhamento dos tipos de carbonos descritos na Tabela 18 e Tabela 19 é possível calcular os parâmetros estruturais como: fração de aromaticidade (f_a), o qual dá a fração de carbonos aromáticos em relação aos carbonos totais, e fração de carbonos ligados a cadeias alquílicas (f_{ar-alk}). [29]

O cálculo das frações foi obtido através das fórmulas da mostradas na Tabela 20.

Tabela 20. Cálculo da frações aromáticas e da fração de carbonos ligados a cadeias alquídicas.

Frações	Fórmula	Descrição	Região do Espectro de RMN ¹³ C
Fração Aromaticidade	$f_{ar} = C_{ARM} / (C_{ARM} + C_{ALIF})$	Razão entre o teor de carbonos aromáticos e os carbonos totais (aromáticos e alifáticos)	C _{ARM} de 110 a 160 ppm
Fração de Carbonos Ligados a Cadeias Alquídicas	$f_{ar} = C_{ALIF} / C_{ARM}$	Razão entre o teor de carbonos alifáticos e carbonos aromáticos	C _{ALIF} de 0,5 a 70 ppm

Os resultados podem ser vistos na Tabela 21 para as amostras de asfaltenos e na Tabela 22 para as amostras de resinas.

Tabela 21. Parâmetros Estruturais de Distribuição de Carbonos Aromáticos para as Amostras de Asfaltenos.

Amostras	f_a ¹	f_{ar-alk} ²
ASF_1	0,51	0,08
ASF_2	0,48	0,07
ASF_3	0,49	0,08
ASF_4	0,66	0,35

¹ fração de aromáticos.

² fração de carbonos aromáticos ligados a cadeias alquílicas.

Pode-se observar que a amostra de asfalto AM_4 possui a maior fração de aromáticos (f_a) e também uma maior fração de carbonos aromáticos ligados a cadeias alquílicas (f_{ar-alk}). Com somente estes dois parâmetros não se consegue estabelecer uma relação entre a estabilidade das amostras e suas frações aromáticas e alquílicas.

Tabela 22. Parâmetros Estruturais de Distribuição de Carbonos Aromáticos para as Amostras de Resinas.

Amostras	f_a ¹	f_{ar-alk} ²
RES_1	0,33	0,05
RES_2	0,21	0,03
RES_3	0,24	0,05
RES_4	0,48	0,07

¹ fração de aromáticos.

² fração de carbonos aromáticos ligados a cadeias alquílicas.

Já para as amostras de resinas, a amostra AM_4 possui a maior fração da fração de carbonos aromáticos (f_a), enquanto que para a fração de cadeias alquílicas (f_{ar-alk}) os valores mostraram valores muito parecidos.

4.4 Espectrometria de Massas de Ressonância Ciclotrônica de Íons por Transformada de Fourier (FT-ICR MS)

Os asfaltenos analisados em fonte de ionização APPI(+) mostraram compostos dentro de uma faixa de 200 a 750 m/z , exceto a amostra ASF_2 que mostrou compostos em uma segunda faixa de m/z de 780 a 960. Essa amostra também apresenta dois sinais entre cerca de 1140 m/z e 1165 m/z , a Figura 28 mostra os espectros e suas respectivas massas molares (M_w).

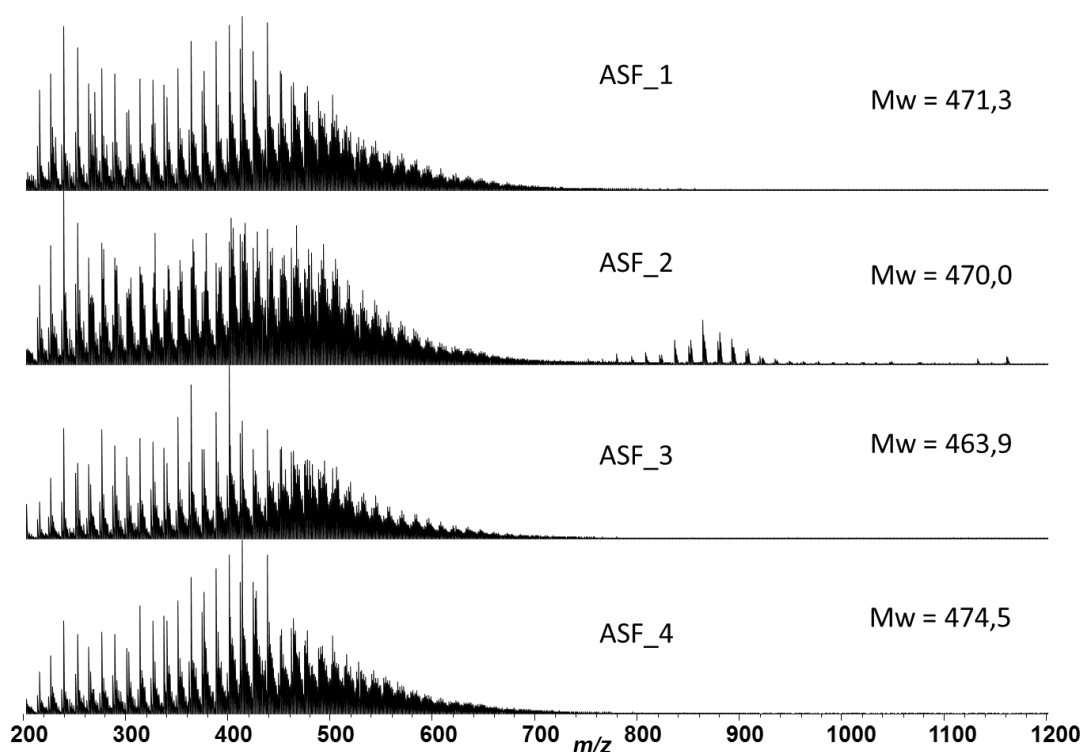


Figura 28. Espectros de APPI(+)FT-ICR para as amostras de asfaltenos.

As Amostras de asfaltenos mostraram massas molares relativamente próximas, na faixa de 460 a 470 m/z . Pode-se observar que as amostras de asfaltenos ASF_1 e ASF_2 mostraram uma massa molar muito próxima de 471,3 e 470,0 respectivamente. Entretanto, o perfil do espectro da amostra de asfalteno ASF_1 é relativamente parecido com o perfil do espectro da amostra de asfalteno ASF_2 até um m/z de cerca de 780, após esse valor, a amostra de asfalteno ASF_2 se diferencia por apresentar sinais que vão aumentando a intensidade até cerca de 880 e diminuindo até cerca de 960. Essa foi a única amostra a apresentar sinais mais pronunciados nessa região, se mostrando diferenciada das demais por esse aspecto.

Em outros trabalhos realizados pelo nosso grupo de pesquisa, onde a extração dos asfaltenos foi realizada com *n*-heptano, os espectros obtidos, na mesma fonte de ionização, mostraram compostos em uma faixa de 200 a 600 *m/z*, relativamente parecida com a faixa obtida pelo método de extração deste estudo, com exceção da amostra de asfalteno ASF_2. [37,41]

Observou-se que ao comparar as amostras de asfaltenos ao grau API, estas características apresentam uma certa correlação, onde a amostra de asfalteno ASF_4, que é um óleo pesado de grau API 13,5, apresentou a maior massa molar (474,4 *m/z*), a amostra de asfalteno ASF_1 que é um óleo mediano de grau API 32,6, apresentou uma massa molar de 471,3 *m/z*, a amostra de asfalteno ASF_2 que é um óleo leve de grau API 35,7, apresentou uma massa molar de 470,0 *m/z* a amostra ASF_3 que também é um óleo leve de grau API de 41,9, apresentou uma massa molar de 463,9.

Os estudos apresentados na literatura mostram amostras de petróleos mostram valores de massa molar muito próximos, comprometendo uma correlação entre as propriedades físico-químicas, entretanto os asfaltenos mostram valores distintos e correlacionáveis com as características físico-químicas de seus respectivos óleos. [37]

Após o processamento dos espectros de APPI(+) FT-ICR MS, foi obtido as distribuições de classes para as amostras de asfaltenos, onde então foi construído os gráficos das 5 maiores classes, mostrados na Figura 29.

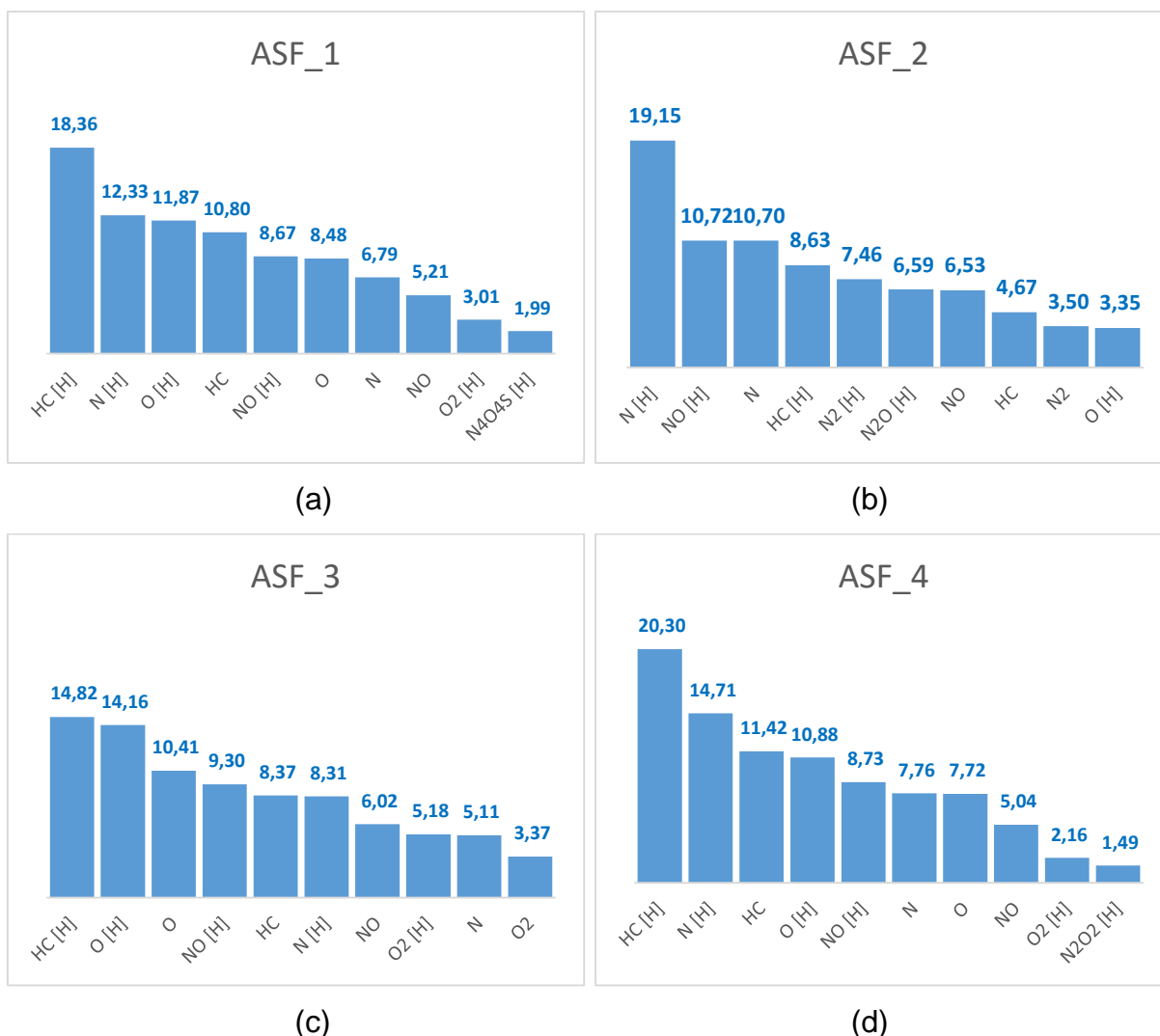


Figura 29. Perfil da distribuição das 10 maiores classes obtidas pela análise de APPI(+) FT-ICR MS dos asfaltenos.

A amostra ASF_2 (Figura 29b) mostrou um maior percentual para a classe N [H] enquanto que as demais amostras apresentaram a classe HC [H], o que diferencia essa amostra de asfalto das demais amostras, assim como há uma diferenciação que também pode ser observado no seu espectro na Figura 28.

Ao compararmos o grupo das amostras que apresentaram a classe HC [H] com maior percentual, observa-se que a amostra ASF_4 (Figura 29d) possui o maior percentual (20,3) seguido da amostra ASF_1 (18,32) (Figura 29a) e ASF_3 (14,32) (Figura 29c). Nesse grupo, a amostra de asfalto ASF_3 se destaca por não apresentar a classe N [H] entre os dois maiores percentuais de classe.

O processamento dos dados de espectroscopia de massas fornece também uma análise do grau de instaurações, ou DBE (do inglês double bond equivalente). Essa medida é também relacionada a quantidade de anéis associada a duplas

ligações, assim uma molécula com um DBE zero é uma molécula completamente hidrogenada, ou saturada, e quanto maior for o DBE, mais insaturada será a molécula. A formula de cálculo do DB pode ser visto na Equação 2.

$$DBE = c - \frac{h}{2} + \frac{n}{2} + 1 \quad (\text{Eq. 2})$$

Na qual c é o número de átomos de carbono, h é o número de hidrogênios e n o número de heteroátomos presentes em uma molécula.

Foram obtidos gráficos de DBE em relação ao número de carbonos para a classes O [H], onde a amostra ASF_3 possui maior intensidade para compostos oxigenados em DBE próximo de 30 com número de carbono próximo de 40, o que não é observado com a mesma intensidade ou abundância nas outras amostras. O gráfico de DBE em relação ao número de carbonos para a classe O [H] pode ser observado na Figura 30.

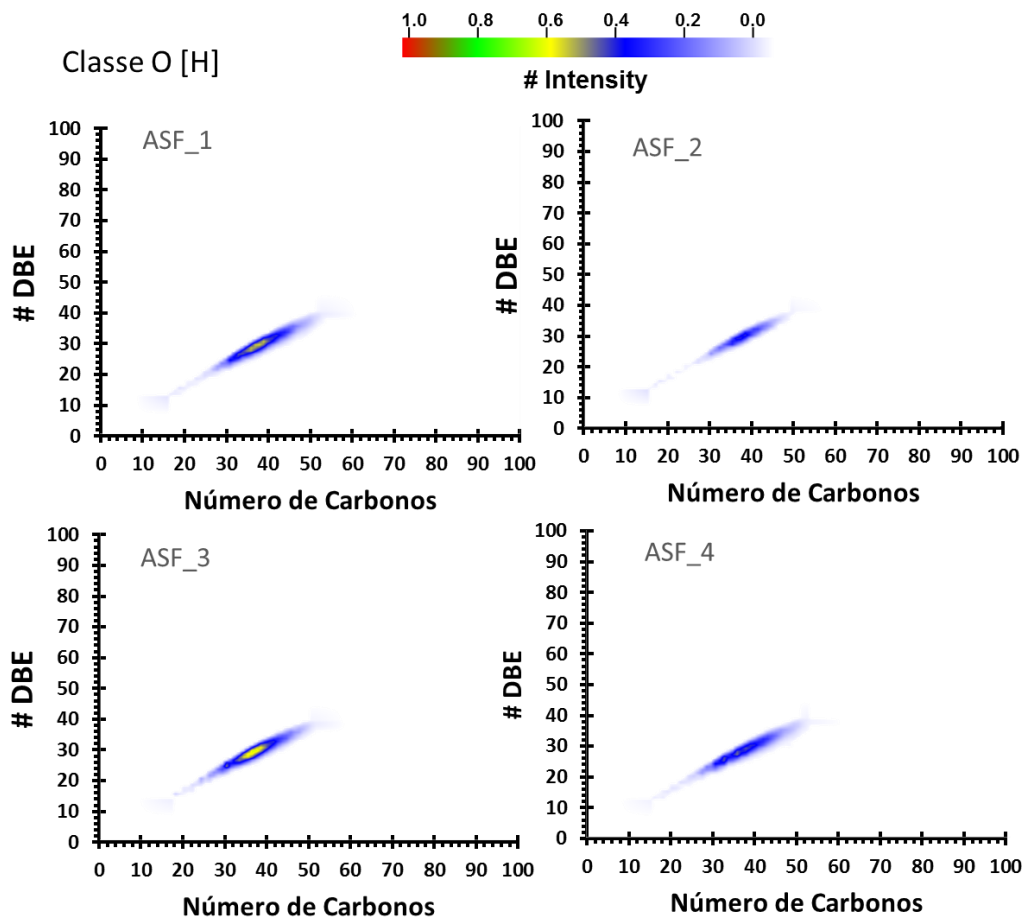


Figura 30. Gráficos de Número de Carbonos versus DBE para a classe O [H] obtidos a partir do processamento dos dados de APPI(+)-FT-ICR MS para as amostras de asfaltos.

Como a amostra ASF_2 mostrou o maior percentual para a classe N [H] no gráfico de classe (Figura 29), foram gerados os gráficos de DBE para essa classe, onde se pode observar uma maior abundância desses compostos com DBE próximo de 30 e um número de carbonos também próximo de 30, como pode ser visto na figura Figura 31.

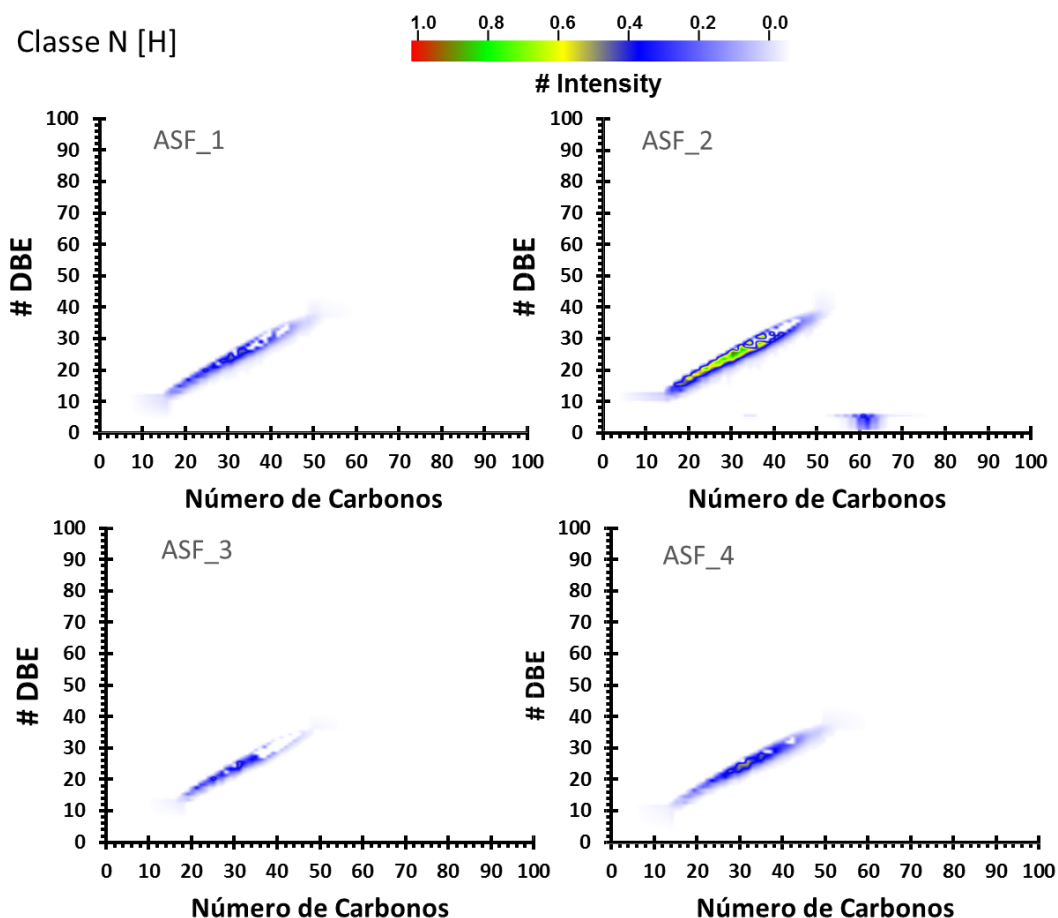


Figura 31. Gráficos de Número de Carbonos versus DBE para a classe N [H] obtidos a partir do processamento dos dados de APPI(+)-FT-ICR MS para as amostras de asfaltenos.

Assim como os asfaltenos, as resinas também foram analisadas em fonte de ionização APPI(+), mostrando um perfil muito semelhante quando comparado com os asfaltenos. As amostras mostraram uma variação de massa molar de 42,9 m/z enquanto que os asfaltenos mostraram uma variação de apenas 10,6 m/z .

Os espectros de APPI (+) das resinas podem ser vistos na Figura 32. Observe-se que as amostras mostraram um perfil semelhante ao encontrado na literatura. [44]

Pode observar também que a amostra RES_2 mostrou presença de sinais na região pouco abaixo de 900 m/z tanto no asfalteno quanto na resina.

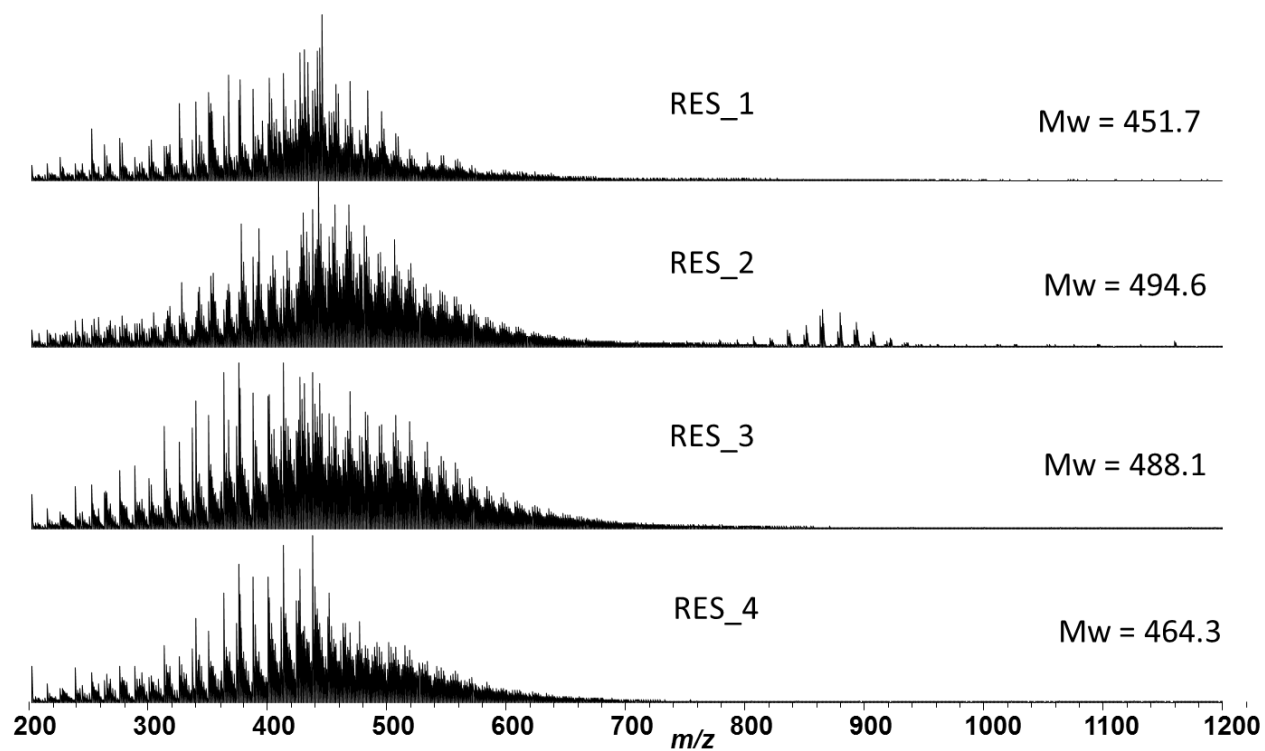


Figura 32. Espectros de APPI(+)-FT-ICR para as amostras de resinas.

Os espectros de APPI(+)-FT-ICR MS foram processados também para as resinas onde foram obtidas as distribuições de classes, onde foram construídos os gráficos das 5 maiores classes, mostrados na Figura 33.

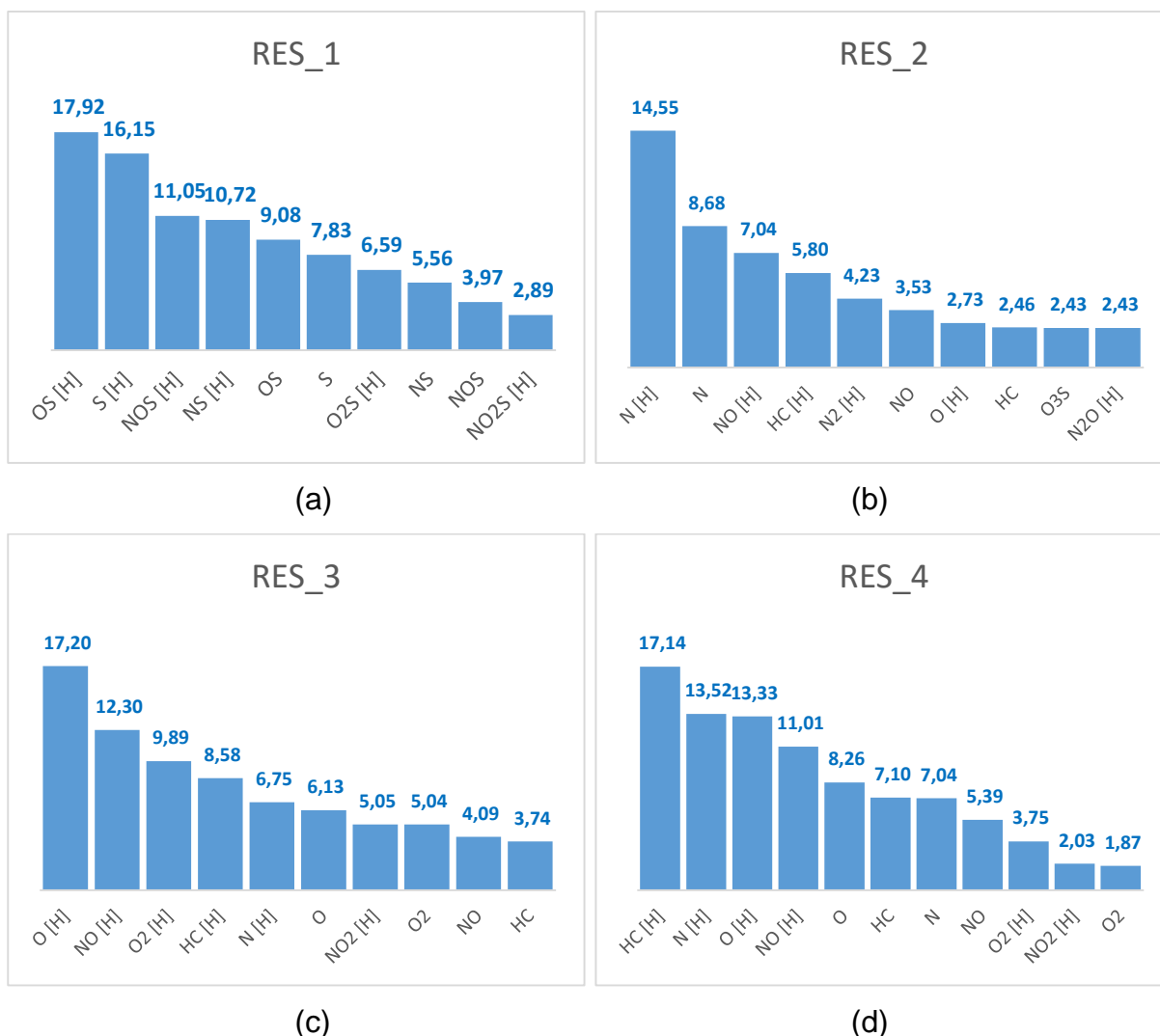


Figura 33. Perfil da distribuição das 10 maiores classes obtidas pela análise de APPI(+) FT-ICR MS das resinas.

As resinas mostraram uma variação de classes entre si muito maior que os asfaltenos. A amostra de RES_1 (Figura 33a) apresentou classes ligadas ao enxofre em todas as dez classes, tais como OS [H], S [H], NOS [H], NS [H] entre outras, em uma proporção muito maior que as demais resinas. A amostra RES_2 (Figura 33b) apresentou uma proporção menor de classes ligadas ao oxigênio em relação as demais amostras, essa amostra apresenta um percentual maior da classe N [H] que as demais amostras, já na amostra RES_3 (Figura 33c) apresentou o maior percentual para a classe O [H].

Foram obtidos gráficos de DBE em relação ao número de carbonos para a classes N [H], onde a amostra RES_1 possui maior intensidade para compostos nitrogenados em DBE próximo de 18 com número de carbono próximo de 34, sendo que as demais amostras apresentam maior intensidade em uma DBE próximo de 26

com número de carbono próximo de 34. O gráfico de DBE em relação ao número de carbonos para a classe N [H] pode ser observado na Figura 34. Os gráficos de DBE para a classe O [H] não foram analisados por não apresentar uma boa resolução para todas as amostras.

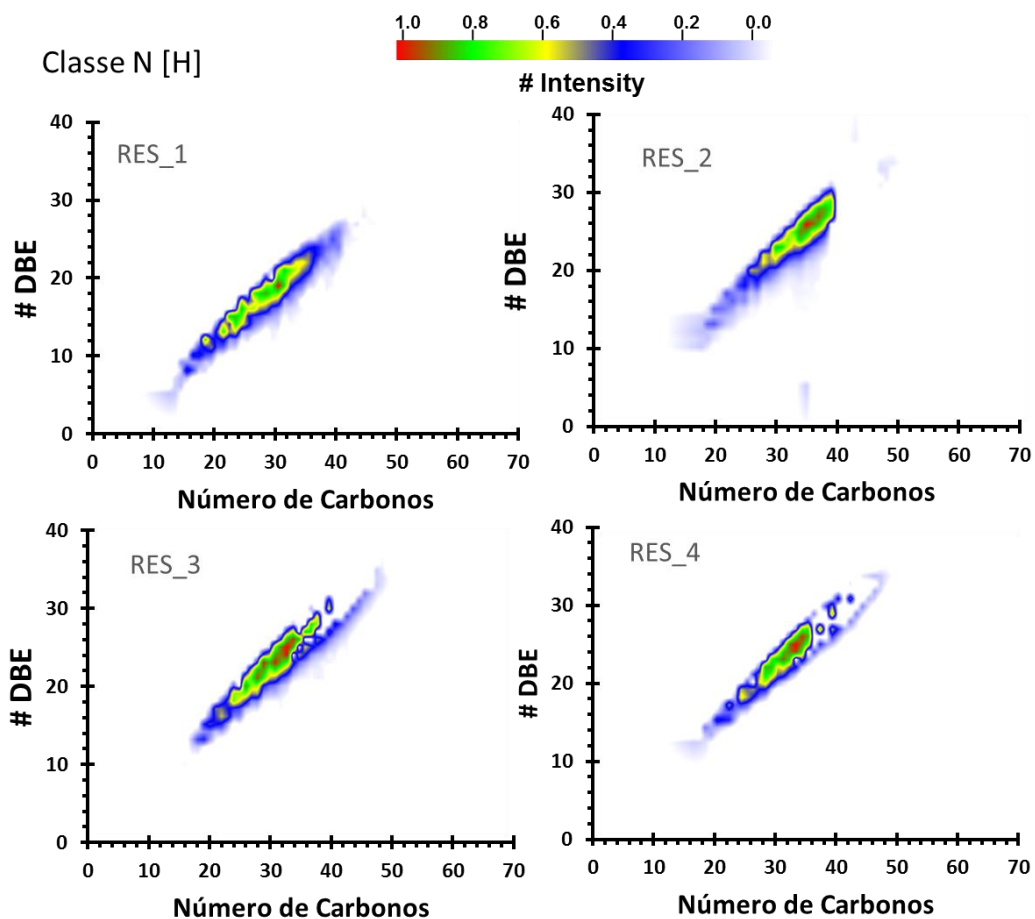


Figura 34. Gráficos de Número de Carbonos versus DBE para a classe N [H] obtidos a partir do processamento dos dados de APPI(+)-FT-ICR MS para as amostras de resinas.

5 CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que os espectros de RMN de ^1H são muito semelhantes, apresentando sinais nas mesmas regiões, variando apenas em intensidade, tanto para as resinas quanto para os asfaltenos quando se observa diretamente os espectros obtidos. Porém, ao se comparar as integrações das regiões aromáticas, observa-se diferenças entre nos percentuais de hidrogênios aromáticos e os diferentes tipos de hidrogênios alifáticos entre a resina e seu respectivo asfalteno. O mesmo comportamento é observado para os espectros de RMN de ^{13}C .

Através dessa metodologia de separação, foi observado que as amostras AM_1, AM_2 e AM_3 possuem teores de resina duas vezes maior que o teor de asfalteno em massa, e que a amostra AM_4 possui teores de resina e asfalteno praticamente iguais entre si e um percentual muito mais elevado do que as demais amostras, não mostrando nenhuma correlação entre a estabilidade das amostras.

Em relação ao grau API, observa-se que o teor tanto de asfaltenos quanto de resinas decresce enquanto que o grau API aumenta, um comportamento que já era esperado, devido a petróleos com maiores quantidades de asfaltenos tendem a ser mais pesados.

Os resultados obtidos para os asfaltenos das integrações das regiões dos espectros de RMN ^1H mostraram que a amostra ASF_3 se diferenciou das demais apresentando um percentual de hidrogênios aromáticos muito superior e um teor de hidrogênios alifáticos na posição alfa muito inferior. Enquanto que as demais amostras mostraram percentuais muito semelhantes entre si para todos os tipos de hidrogênios. A diferença do comportamento da amostra ASF_3 nos permite relacionar com a estabilidade das amostras, pois somente essa amostra é considerada instável. O que se pode concluir que para as amostras analisadas, há uma relação entre o aumento do teor de hidrogênios aromáticos e também uma diminuição do teor de hidrogênios alifáticos na posição alfa com relação a estabilidade.

Já os resultados das integrações das regiões dos espectros de RMN ^1H para as resinas não mostraram diferenças muito significativas ou que pudessem ser associadas a estabilidade das amostras.

As análises dos resultados obtidos para os asfaltenos das integrações das regiões dos espectros de RMN de ^{13}C não tiveram muita diferença entre o percentual de carbonos aromáticos e alifáticos, com destaque apenas para a mostra de ASF_4,

que possui um teor de carbonos aromáticos maior que as demais amostras. Já para as resinas, pode-se observar que o teor de carbonos alifáticos é superior ao aromático, comportamento já esperado e descrito na literatura onde as resinas são análogas aos asfaltenos, porém com menor massa molecular, apresentam núcleo aromático, mas com uma quantidade maior de cadeias alquílicas e de maior número de carbonos. [10,13,14] Não se observou correlação direta dos resultados apresentados para as análises das integrações dos espectros de RMN de ^{13}C com a estabilidade das amostras.

As análises de espectrometria de massas estão de acordo com o que é apresentado na literatura, tanto para os asfaltenos quanto para as resinas. [37,41] O processamento dos espectros de APPI(+) FT-ICR MS observou que a amostra ASF_2 diferenciou-se das demais por apresentar as classes de nitrogênio em maior percentual, enquanto que as demais amostras apresentaram a classe HC [H] com maior percentual. Já para as resinas a amostra RES_1 apresentou o enxofre nas dez classes de maior percentual.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Rocha LC, Ferreira MS, da Silva Ramos AC. **Inhibition of asphaltene precipitation in Brazilian crude oils using new oil soluble amphiphiles.** *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2006, pp. 26–36.
- [2] Abdel-raouf EME. *Crude Oil Emulsions- Composition Stability and Characterization*. Epub ahead of print 2012. DOI: 10.5772/2677.
- [3] Akmaz S, Iscan O, Gurkaynak MA, et al. **The Structural Characterization of Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltene Fractions of Batiraman Crude Oil.** *Pet Sci Technol*; 29: 160–171.
- [4] Bernucci LB, Motta LMG da, Ceratti JAP, et al. *Pavimentação Asfáltica - Formação Básica para Engenheiros*. 3a Reimpre. Rio de janeiro: Petrobras, ABEDA, 2006.
- [5] Thomas JE. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. 2. Rio de janeiro: Petrobras, 2001. Epub ahead of print 2001. DOI: f977.
- [6] Speight JG. *Handbook of Petroleum Product Analysis*. 2nd ed. Laramie, WY, USA, 2015.
- [7] ANP. *Portaria Nº 009 DE 21 de Janeiro de 2000*. 2000.
- [8] Silva ALF da, Souza Filho JE de, Ramalho JBV da S, et al. *Processamento Primário de Petróleo*. Rio de janeiro: Univesidade Petrobras, 2007.
- [9] Durand E, Clemancey M, Lancelin J-M, et al. **Effect of Chemical Composition on Asphaltenes Aggregation.** *Energy & Fuels*, 2010, pp. 1051–1062.
- [10] Mullins OC, Sheu EY, Hammami A, et al. *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*. 2007.
- [11] Merdrignac I, Espinat D. **Physicochemical Characterization of Petroleum Fractions: the State of the Art.** *Oil Gas Sci Technol - Rev l'IFP*; 62: 7–32.
- [12] Oliveira EC da S, Neto AC, Júnior VL, et al. **Study of Brazilian Asphaltene Aggregation by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy.** *Fuel*; 117: 146–151.
- [13] Speight JG. **Petroleum Asphaltenes - Part 1: Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum.** *Oil Gas Sci Technol*; 59: 467–477.
- [14] Dutta Majumdar R, Gerken M, Mikula R, et al. **Validation of the Yen–Mullins Model of Athabasca Oil-Sands Asphaltenes using Solution-State 1 H NMR Relaxation and 2D HSQC Spectroscopy.** *Energy & Fuels*; 27: 6528–6537.
- [15] Speight JG. *The Chemistry an Technology of Petroleum*. 3rd ed. New York, NY, 1998.

- [16] Carnahan NF, Salager J, Antón R, et al. **Properties of Resins Extracted from Boscan Crude Oil and Their Effect on the Stability of Asphaltenes in Boscan and Hamaca Crude Oils.** *Energy & Fuels*, 1999, pp. 309–314.
- [17] Goual L, Firoozabadi A. **Effect of Resins and DBSA on Asphaltene Precipitation from Petroleum Fluids.** *AIChE Journal*, 2004, pp. 470–479.
- [18] Hammami A, Ferworn KA, Nighswander JA, et al. **Asphaltenic Crude Oil Characterization: An Experimental Investigation of the Effect of Resins on the Stability of Asphaltenes.** *Pet Sci Technol*; 16: 227–249.
- [19] Navarro L, Álvarez M, Grosso JL, et al. **Separación y Caracterización de Resinas y Asfaltenos Provenientes del Crudo Castilla. Evaluación de su Interacción Molecular.** *CT y F - Ciencia, Tecnología y Futuro*, 2004, pp. 53–67.
- [20] Grosso JL, Afanador LE, Guzmán EK, et al. **Proceso de Desasfaltado de Hidrocarburos Pesados con Alto Contenido de Asfaltenos a Condiciones Bajas de Presión y Temperatura (DAO).** Piedecuesta. - Colombia, 2003.
- [21] González G, Middea A. **Peptization of Asphaltene by Various Oil Soluble Amphiphiles.** *Colloids and Surfaces*; 52: 207–217.
- [22] Carboognani L, Espidel J, Izquierdo A. **Characterization of Asphaltenic Deposits from Oil Production and Transportation Operations.** In: *Asphaltenes and Asphalts*, 2, pp. 335–362.
- [23] Delgado J. **Asfaltenos - Composición, Agregación y Precipitación.** Mérida - Venezuela, 2006.
- [24] Silverstein RM, Webster FX, Kiemle DJ. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** 7th ed. Rio de Janeiro, 2006.
- [25] PAVIA, LAPMAN K. **Introduction to Spectroscopy.** Washington - USA, 2001.
- [26] Claridge TDW. **Introducing High-Resolution NMR.** In: *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry.* Oxford - UK: Elsevier, pp. 11–34.
- [27] Williams RB. **Nuclear Magnetic Resonance in Petroleum Analytical Research.** *Spectrochim Acta*; 14: 24–44.
- [28] Cantor DM. **Nuclear Magnetic Resonance Spectrometric Determination of Average Molecular Structure Parameters for Coal-Derived Liquids.** *Anal Chem*; 50: 1185–1187.
- [29] HASAN M, ALI M, BUKHARI A. **Structural Characterization of Saudi Arabian Heavy Crude Oil by N.M.R. Spectroscopy.** *Fuel*; 62: 518–523.
- [30] Poveda JC, Molina DR. **Average Molecular Parameters of Heavy Crude Oils and**

- Their Fractions Using NMR Spectroscopy.** *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2012, pp. 1–7.
- [31] Wiehe IA, Kennedy RJ. **The Oil Compatibility Model and Crude Oil Incompatibility.** *Energy & Fuels*; 14: 56–59.
- [32] Sousa M dos A de., Oliveira GE de., Lucas EF, et al. **The onset of precipitation of asphaltenes in solvents of different solubility parameters.** In: *Surface and Colloid Science*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, pp. 283–287.
- [33] O’Neil MJ, Heckelman PE, Koch CB, et al. **The Merck Index, an Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals.** *Cambridge Isotope Laboratories, Inc.*, 2010, pp. 5–6.
- [34] HASAN M, BUKHARI A, ALI M. **Structural Characterization of Saudi Arabian Medium Crude Oil by N.M.R. Spectroscopy.** *Fuel*; 64: 839–841.
- [35] Gillet S, Rubini P, Delpuech J-J, et al. **Quantitative Carbon-13 and Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Crude Oil and Petroleum Products. I. Some Rules for Obtaining a Set of Reliable Structural Parameters.** *Fuel*; 60: 221–225.
- [36] Pereira TMC, Vanini G, Tose L V., et al. **FT-ICR MS Analysis of Asphaltenes: Asphaltenes Go in, Fullerenes Come Out.** *Fuel*; 131: 49–58.
- [37] Pereira TMC, Vanini G, Oliveira ECS, et al. **An Evaluation of the Aromaticity of Asphaltenes Using Atmospheric Pressure Photoionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry – APPI(±)FT-ICR MS.** *Fuel*; 118: 348–357.
- [38] Evdokimov IN. **The Importance of Asphaltene Content in Petroleum III—New Criteria for Prediction of Incompatibility in Crude Oil Blends.** *Pet Sci Technol*; 28: 1351–1357.
- [39] Mansoori GA. **An Unified Perspective on the Phase Behaviour of Petroleum Fluids.** *Int J Oil, Gas Coal Technol*; 2: 141.
- [40] Mullins O, Sheu E. *Structures and Dynamics of Asphaltenes*. Boston, MA: Springer US. Epub ahead of print 1998. DOI: 10.1007/978-1-4899-1615-0.
- [41] Oliveira EC. *Estudo de Agregação em Asfaltenos por Ressonância Magnética Nuclear de Alto Campo*. Universidade Federal do Espírito Santo, 2013.
- [42] TAKEGAMI Y, WATANABE Y, SUZUKI T, et al. **Structural Investigation on Column-Chromatographed Vacuum Residues of Various Petroleum Crudes by ¹³C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy.** *Fuel*; 59: 253–259.
- [43] Bouhadda Y, Florian P, Bendedouch D, et al. **Determination of Algerian Hassi-**

Messaoud Asphaltene Aromaticity with Different Solid-State NMR Sequences.

Fuel; 89: 522–526.

- [44] Porter DJ, Mayer PM, Fingas M. **Analysis of Petroleum Resins Using Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry.** *Energy & Fuels*; 18: 987–994.

ANEXOS

Anexo 1 – Espectros de RMN de ^1H dos asfaltenos e suas resinas

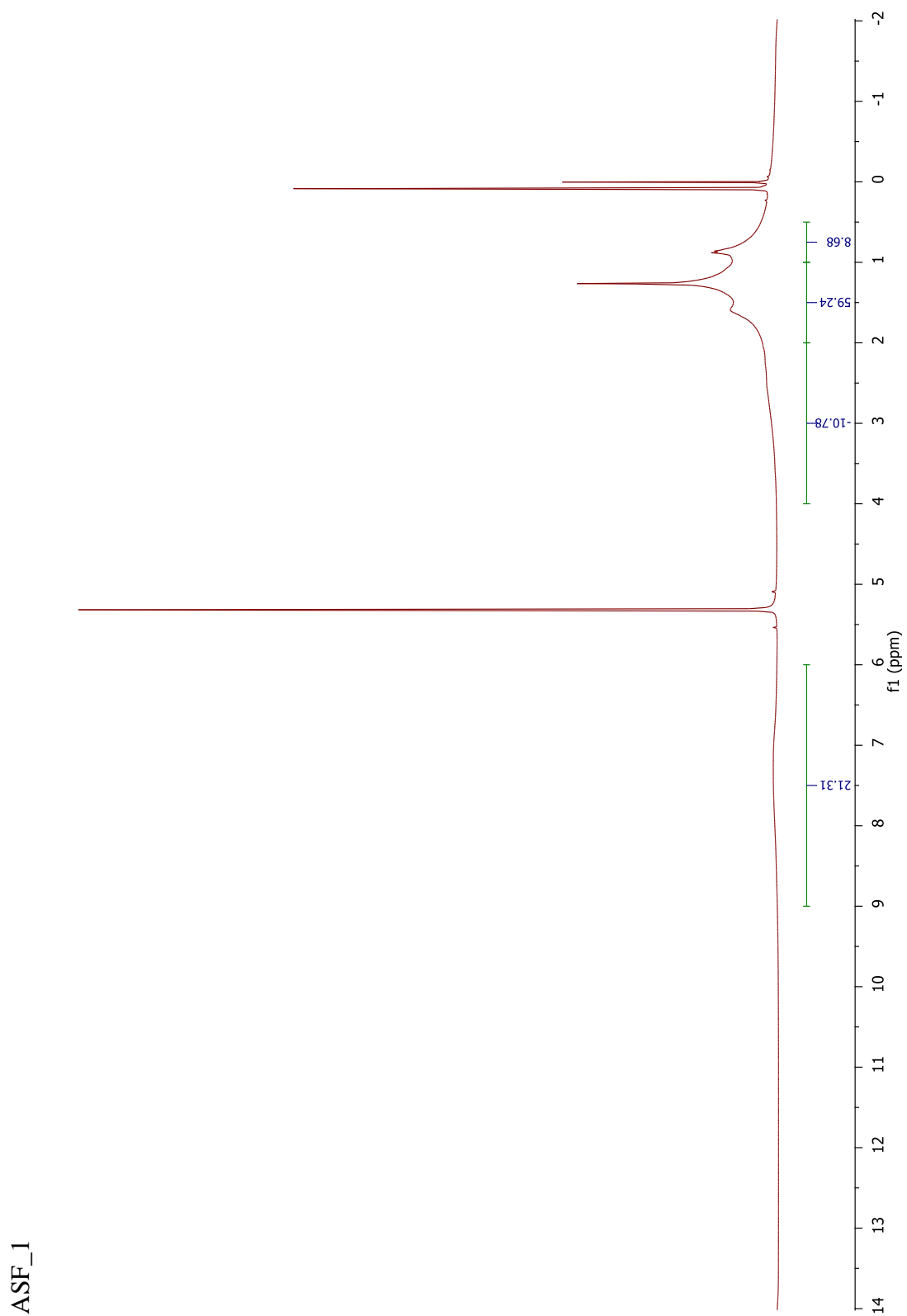


Figura 35. Espectro de Ressonância Magnética ^1H da amostra da amostra ASF_1.

RES_1

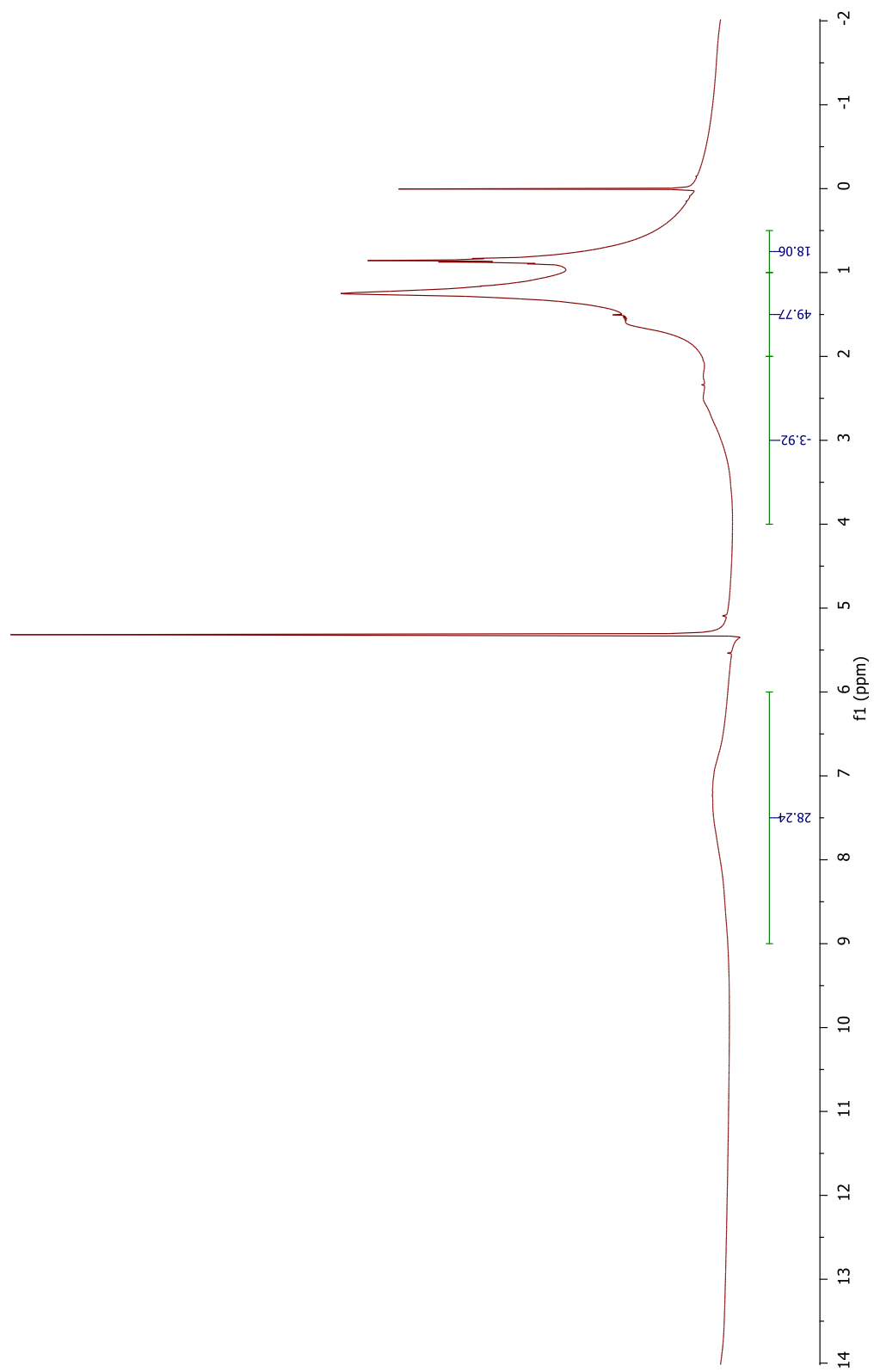


Figura 36. Espectro de Ressonância Magnética ¹H da amostra da amostra RES_1.

ASF_2

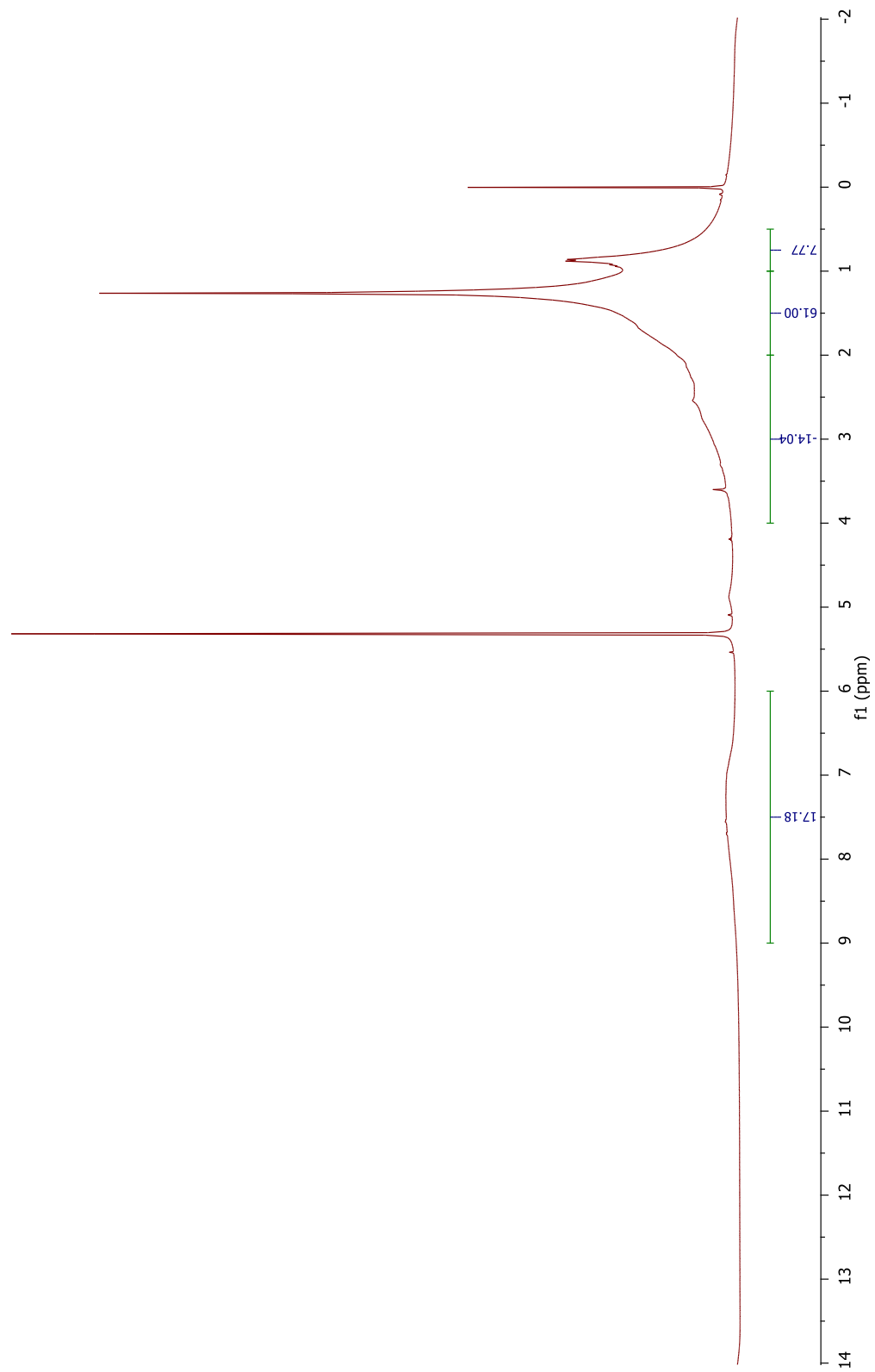


Figura 37. Espectro de Ressonância Magnética ^1H da amostra da amostra ASF_2.

RES_2

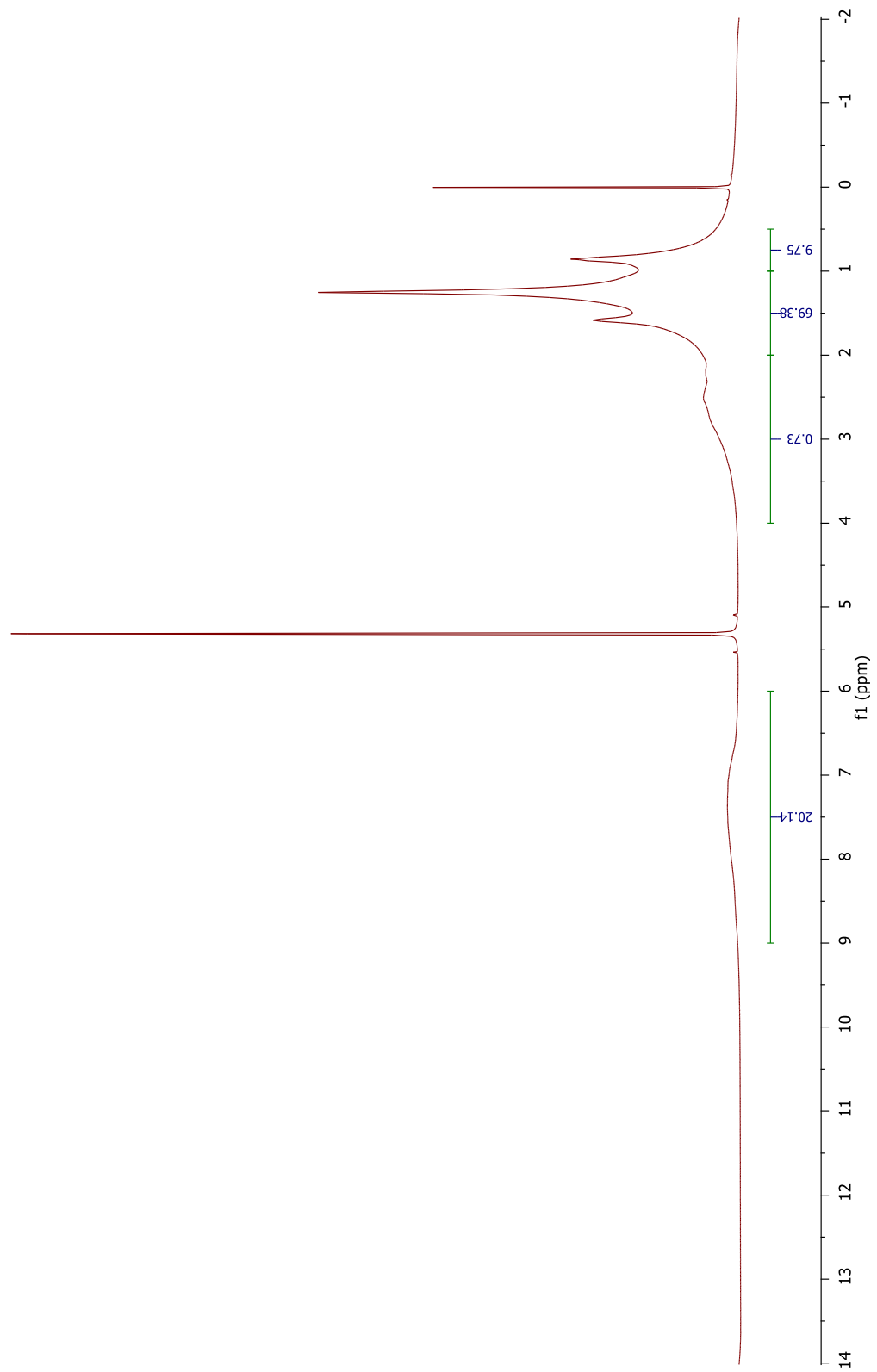


Figura 38. Espectro de Ressonância Magnética ¹H da amostra da amostra RES_2.

ASF_3

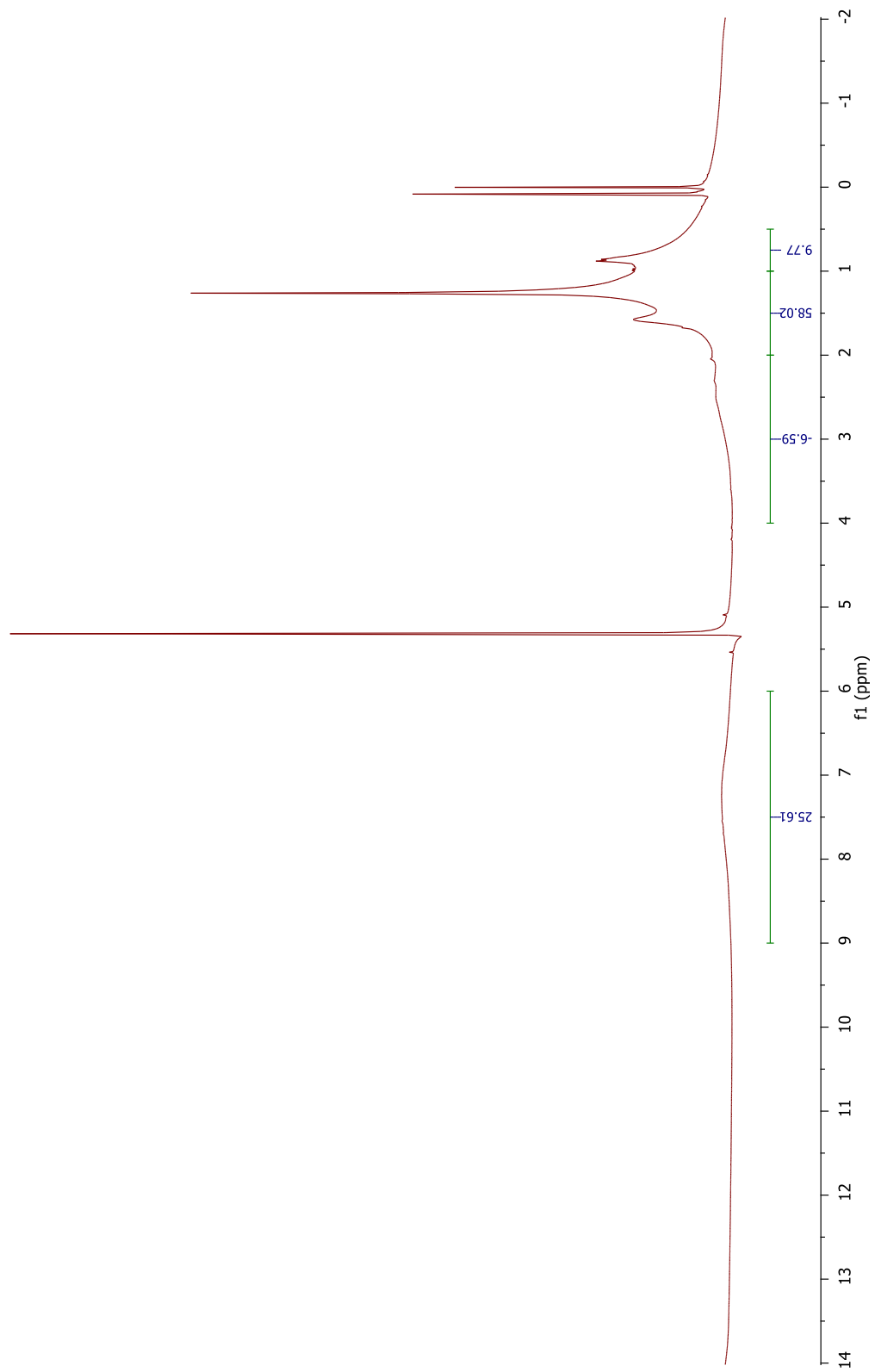


Figura 39. Espectro de Ressonância Magnética ¹H da amostra da amostra ASF-3.

RES_3

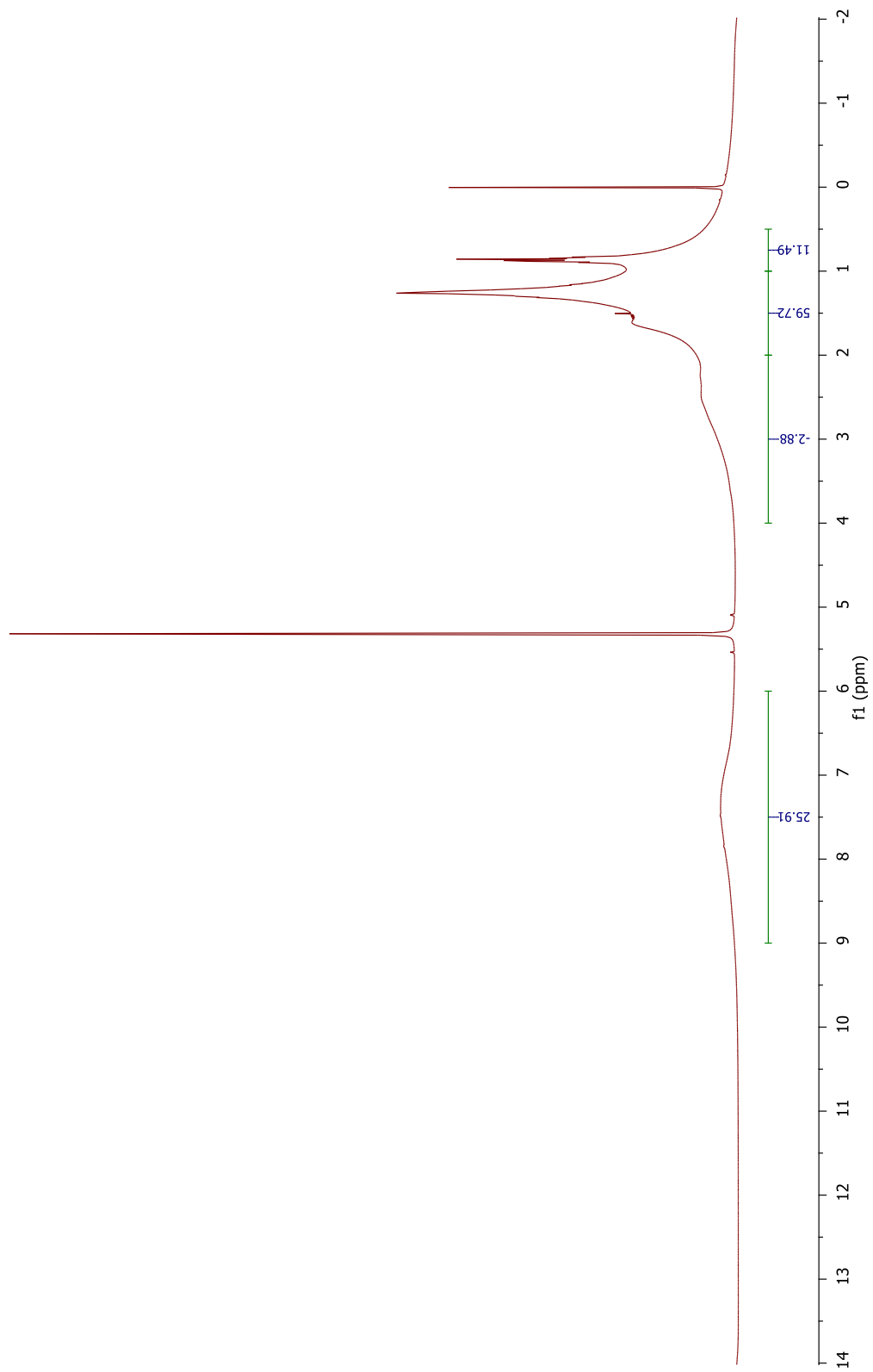


Figura 40. Espectro de Ressonância Magnética ¹H da amostra da amostra RES_3.

ASF_4

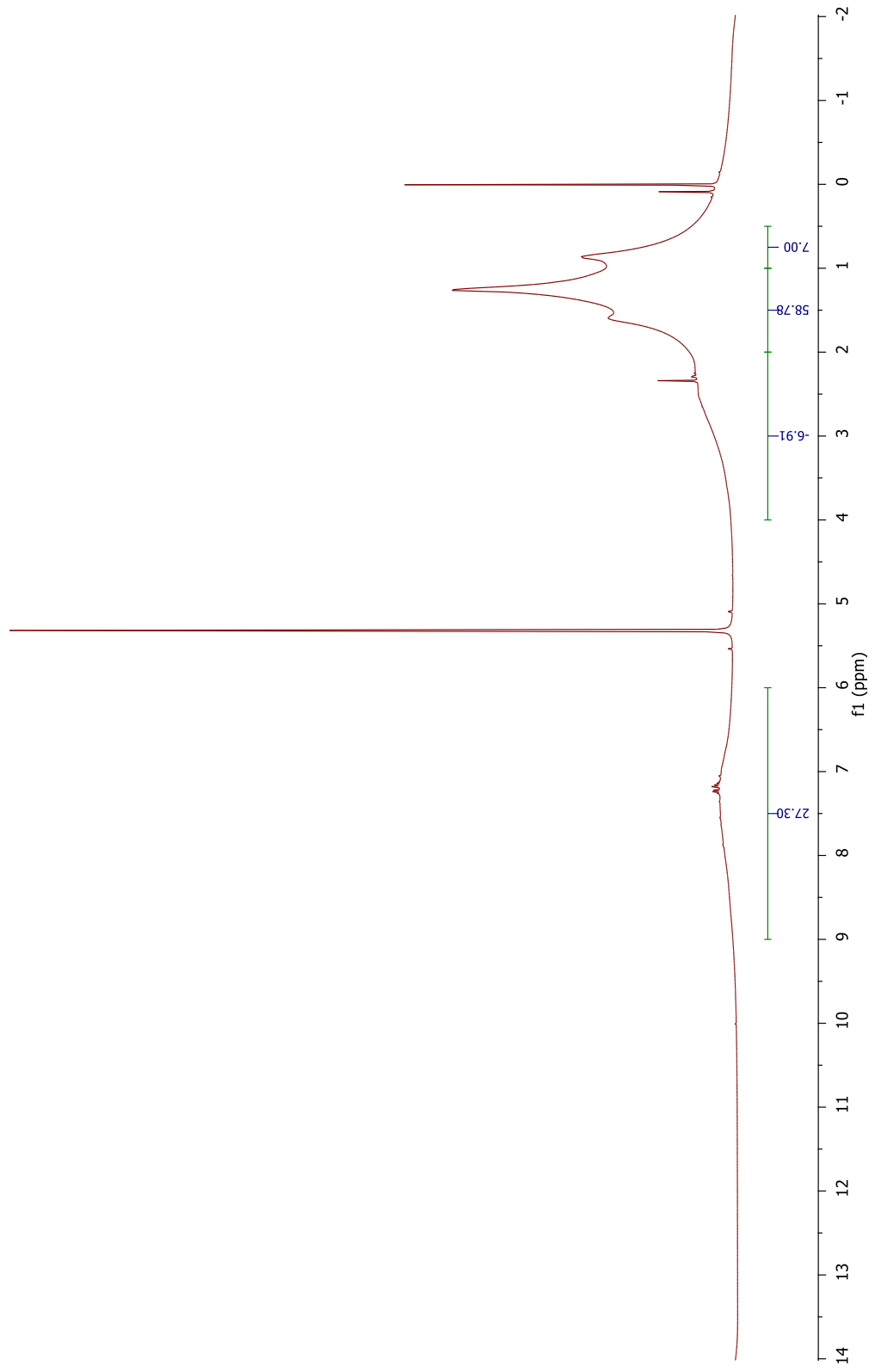


Figura 41. Espectro de Ressonância Magnética ¹H da amostra da amostra ASF_4.

RES_4

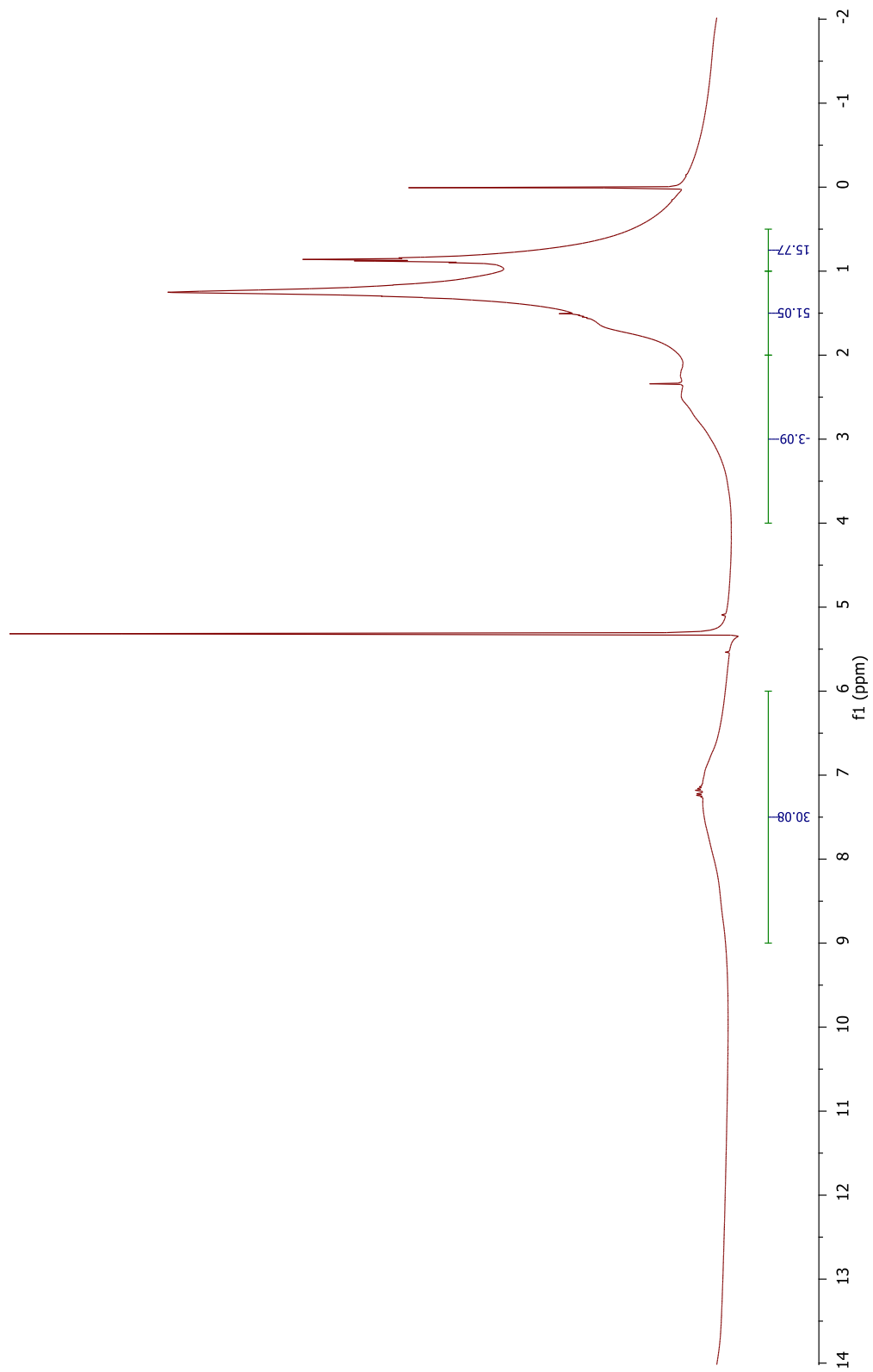


Figura 42. Espectro de Ressonância Magnética ¹H da amostra da amostra RES_4.

Anexo 2 – Espectros de RMN de ^{13}C dos asfaltenos e suas resinas

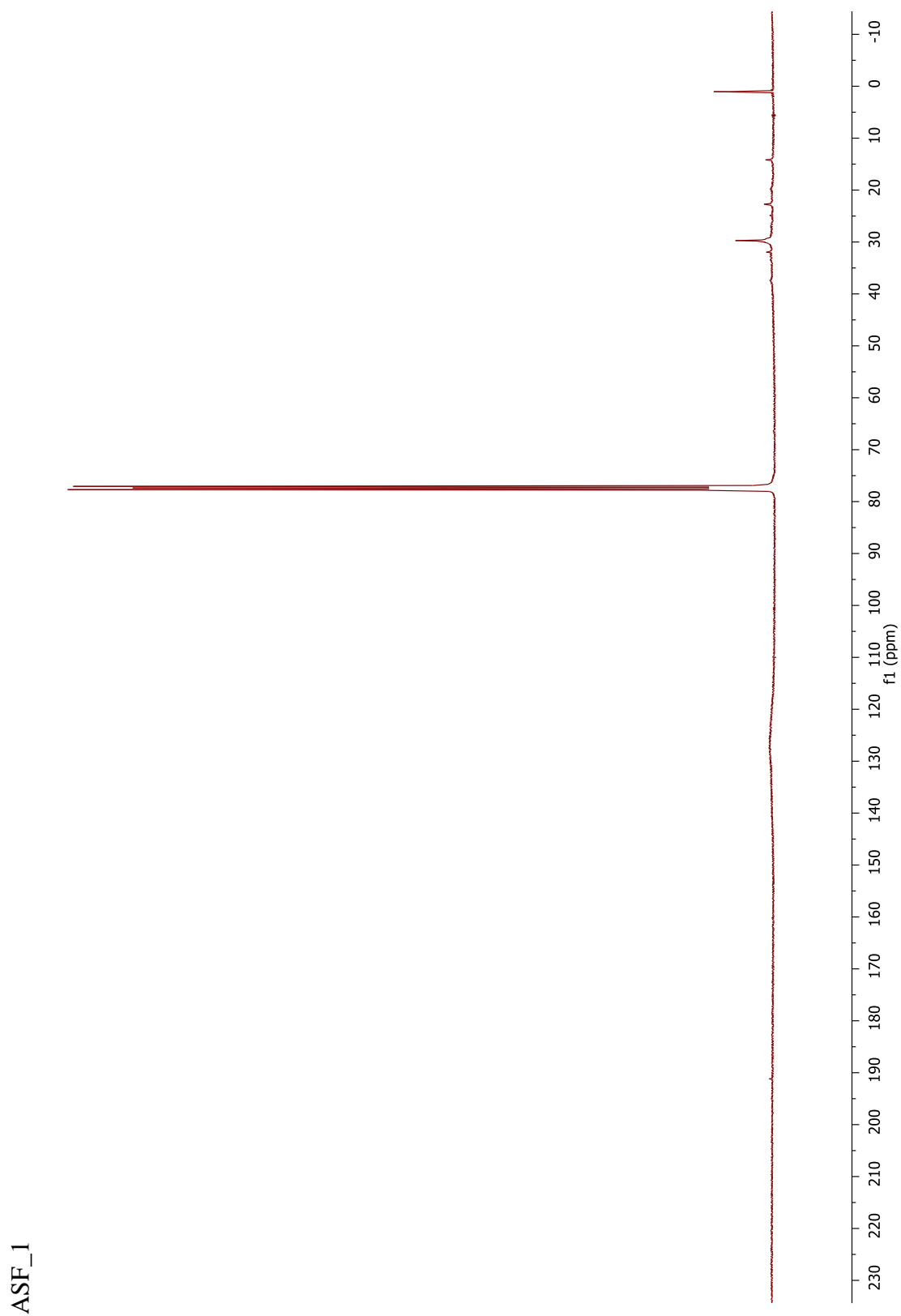


Figura 43. Espectro de Ressonância Magnética ^{13}C da amostra da amostra ASF_1.

RES_1

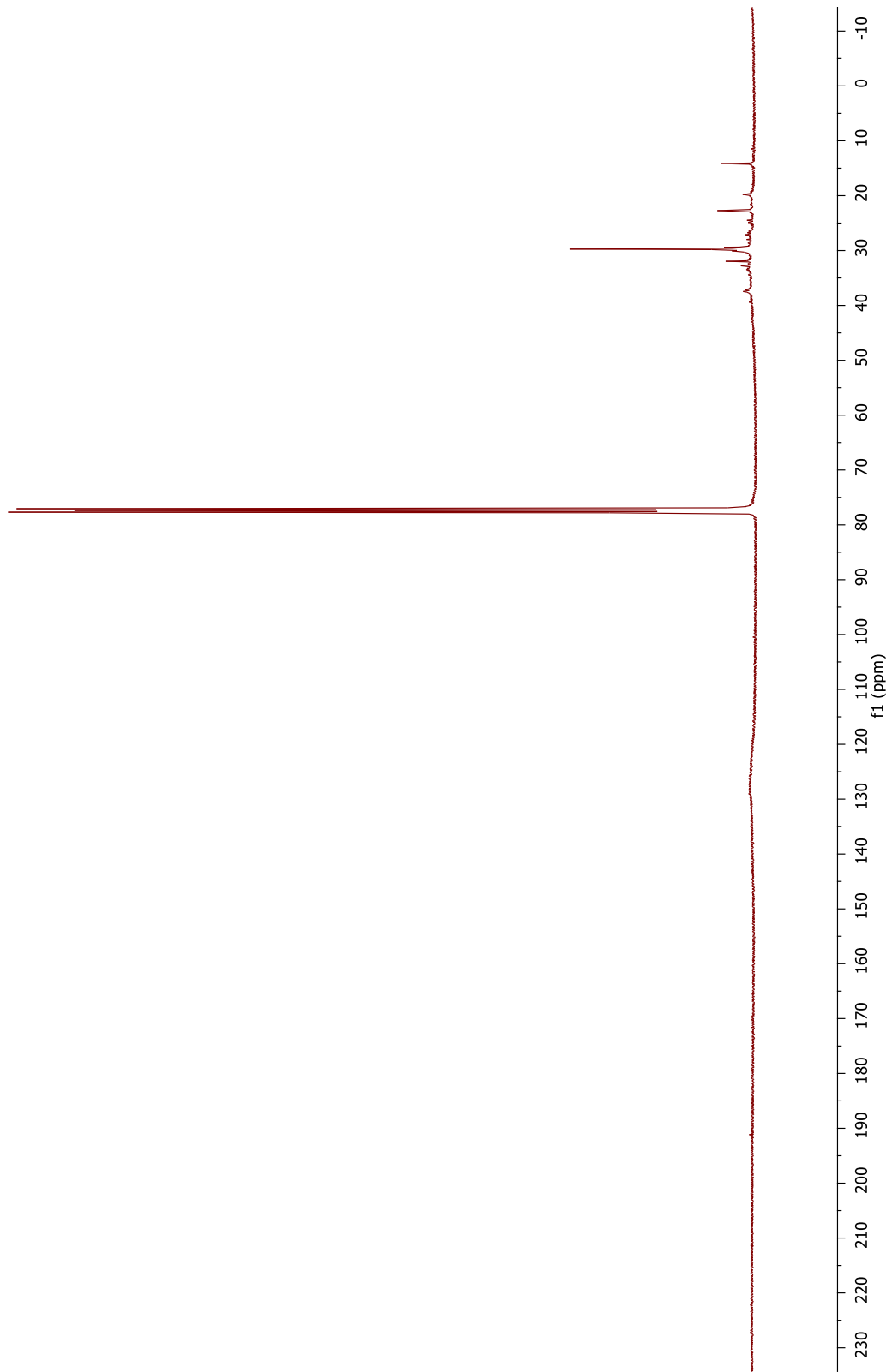


Figura 44. Espectro de Ressonância Magnética ^{13}C da amostra da amostra RES_1.

ASF_2

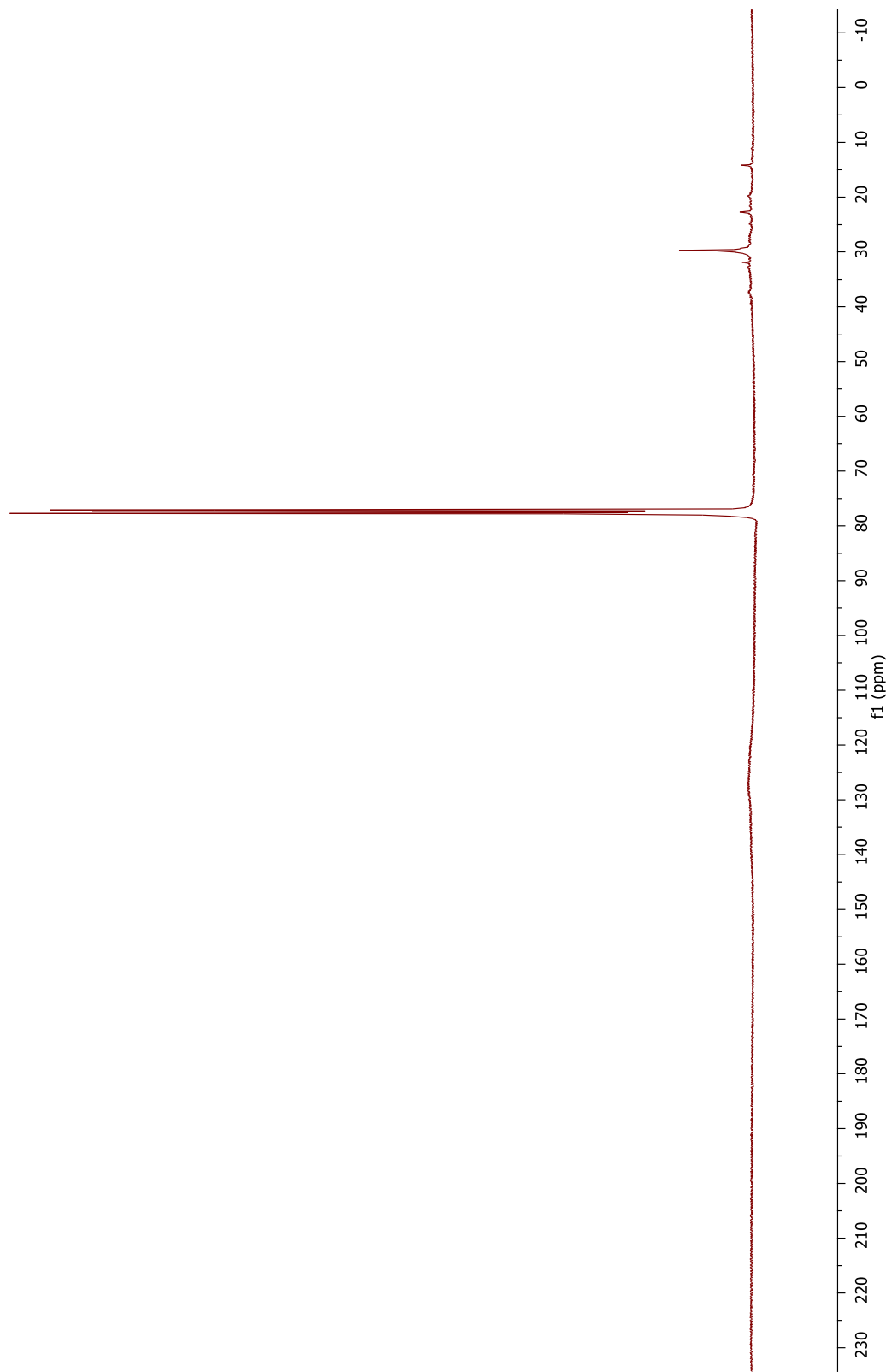


Figura 45. Espectro de Ressonância Magnética ^{13}C da amostra da amostra ASF_2.

RES_2

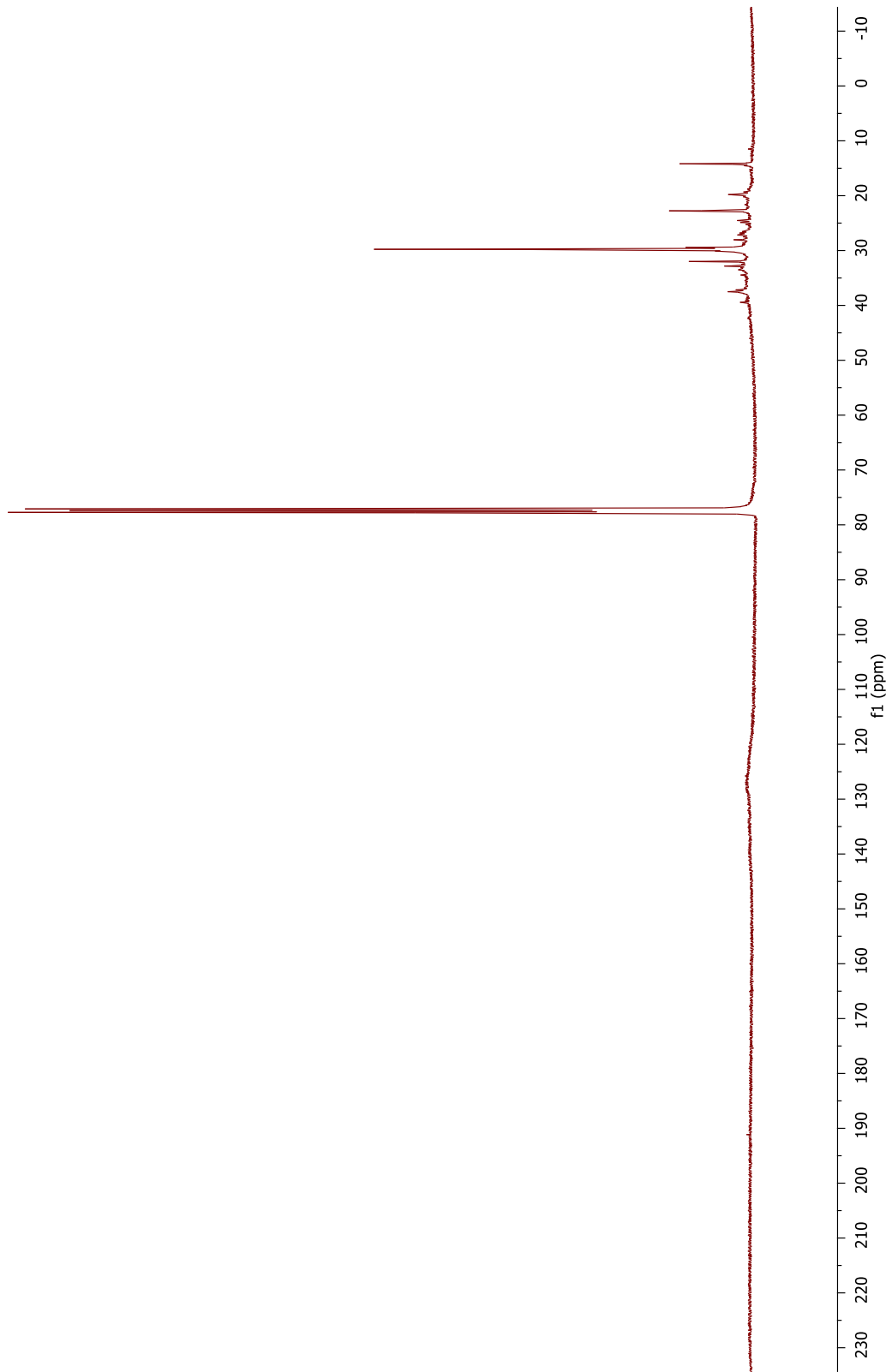


Figura 46. Espectro de Ressonância Magnética ^{13}C da amostra da amostra RES_2.

ASF_3

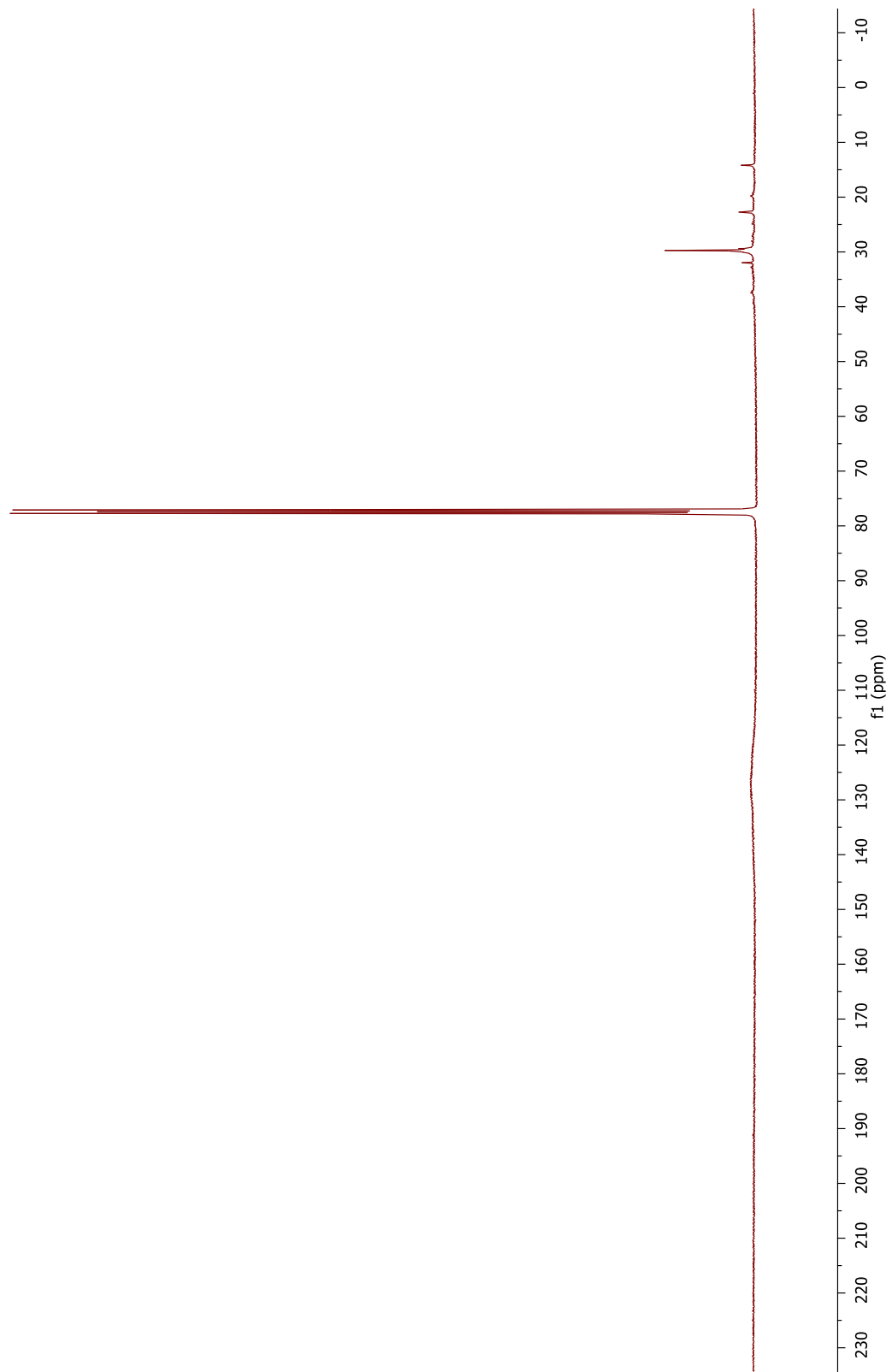


Figura 47. Espectro de Ressonância Magnética ^{13}C da amostra da amostra ASF_3.

RES_3

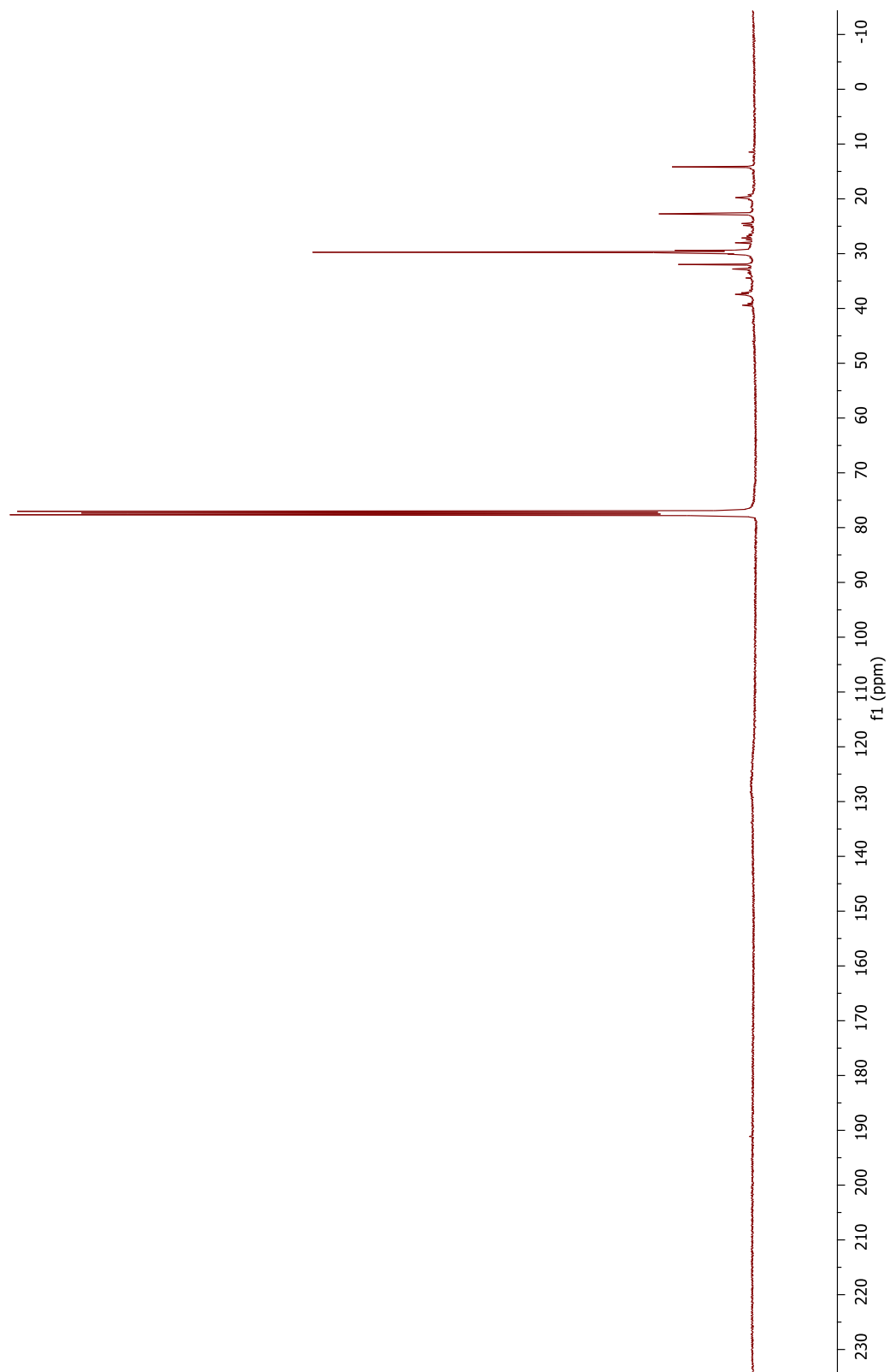


Figura 48. Espectro de Ressonância Magnética ^{13}C da amostra da amostra RES_3.

ASF_4

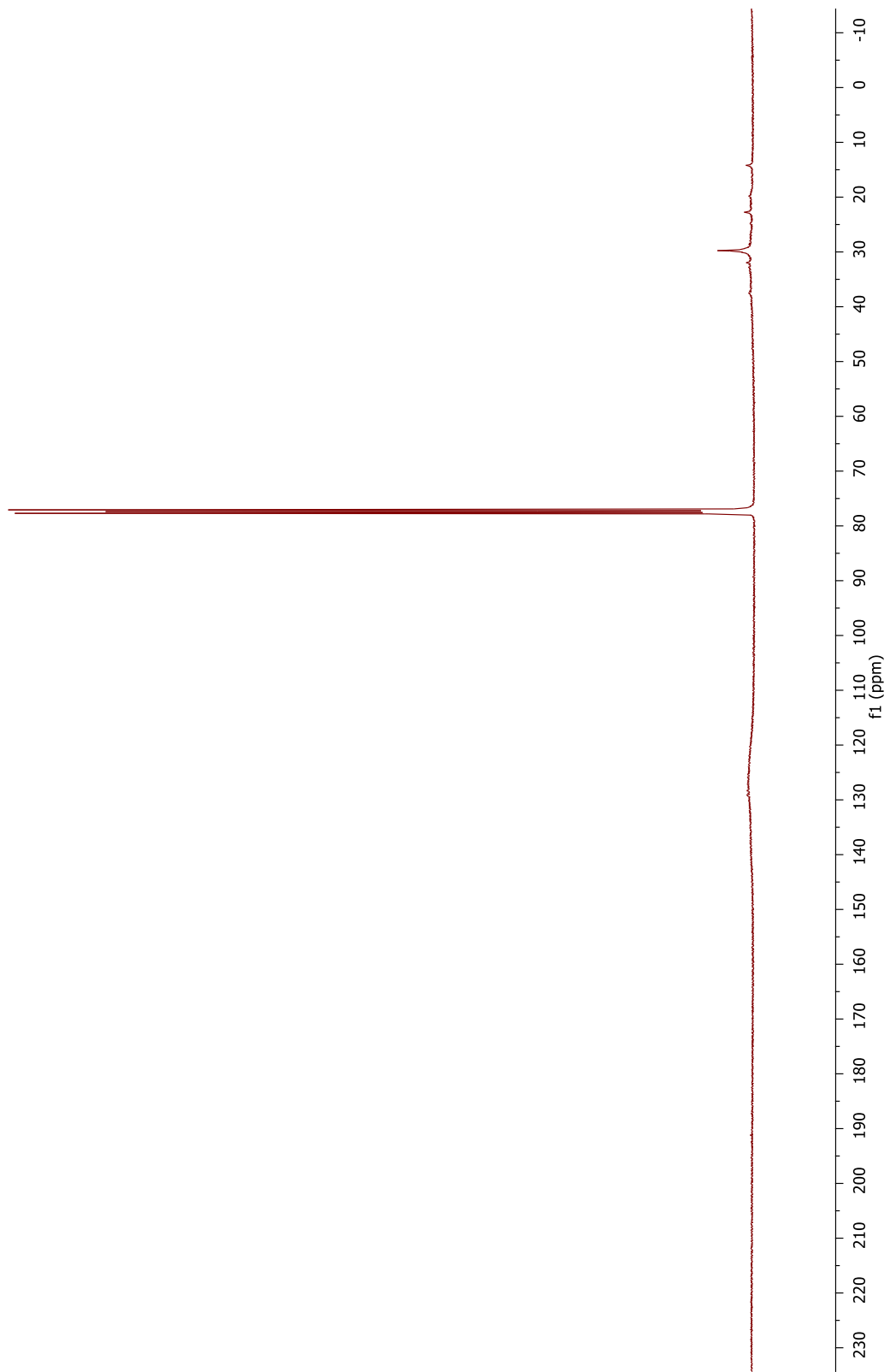


Figura 49. Espectro de Ressonância Magnética ^{13}C da amostra da amostra ASF_4.

RES_4

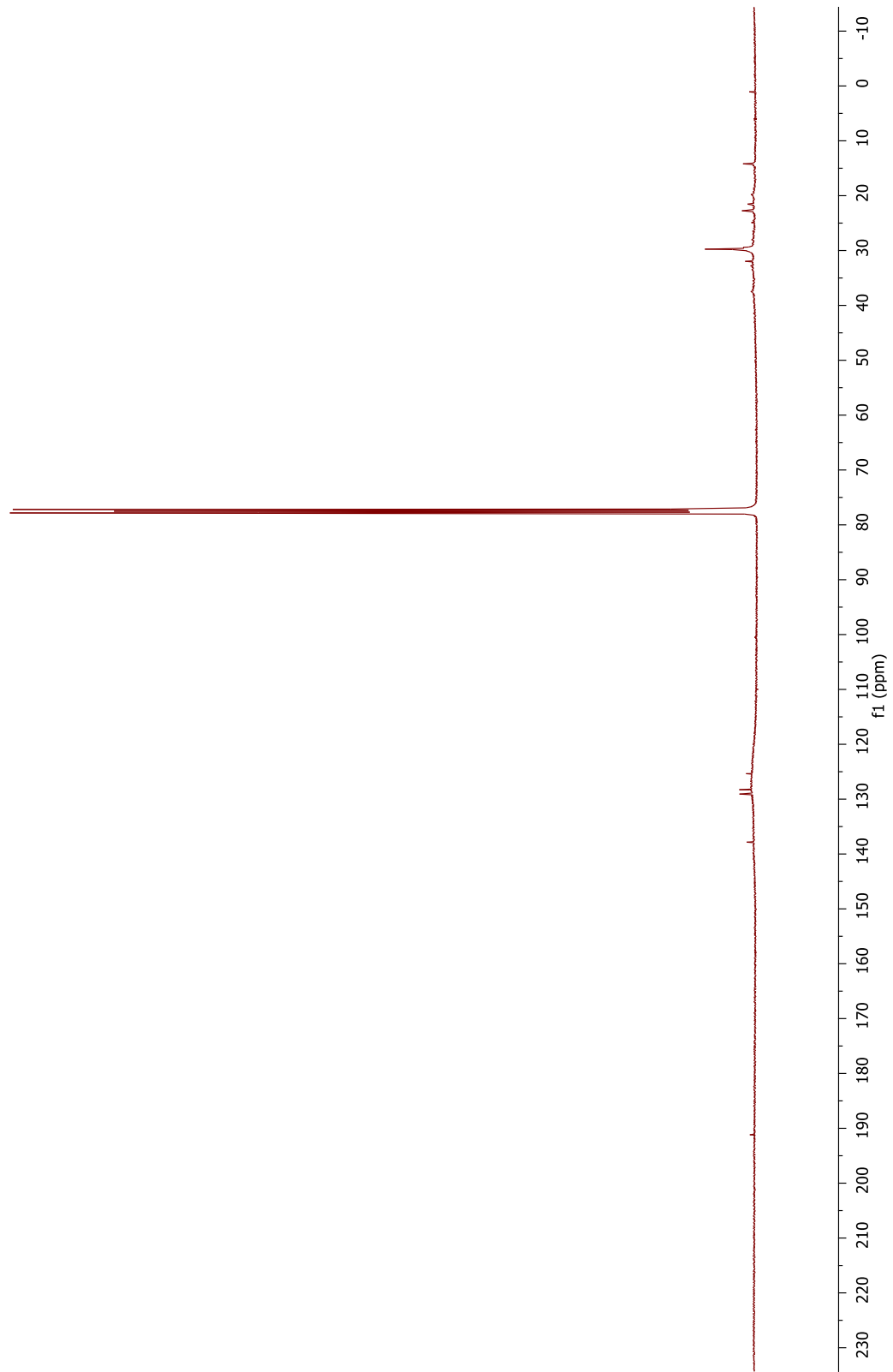


Figura 50. Espectro de Ressonância Magnética ^{13}C da amostra da amostra RES_4.