

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

**“Estudo de Agregação em Asfaltenos por Ressonância
Magnética Nuclear de Alto Campo”.**

Emanuele Catarina da Silva Oliveira

Dissertação de Mestrado em Química

**VITÓRIA
2013**

Emanuele Catarina da Silva Oliveira

“Estudo de Agregação em Asfaltenos por Ressonância Magnética Nuclear de Alto Campo”.

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 de Petróleo.

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Cunha Neto

**VITÓRIA
2013**

**“Estudo de Agregação em Asfaltenos por Ressonância
Magnética Nuclear de Alto Campo”.**

Emanuele Catarina da Silva Oliveira

**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(a) em 25/03/2013 por:

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

**Dra. Sonia Maria Cabral de Menezes
Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello
(Cenpes – Petrobras/RJ)**

**Prof. Dr. Jair C. C. Freitas
Universidade Federal do Espírito Santo**

**Prof. Dr. Eustáquio V. R. de Castro
Universidade Federal do Espírito Santo**

**Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, Março de 2013**

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela sabedoria, inteligência, saúde, por todas as conquistas até aqui e por renovar minhas forças a cada amanhecer.

Ao meu esposo Filipe pela paciência, compreensão, pelos momentos de alegria, apoio e amor infinito.

Aos meus pais, José Ricardo de Oliveira e Gislene Aparecida da Silva Oliveira, a minha irmã, Emyli, que sempre estiveram do meu lado em todos os momentos da minha vida.

Ao meu orientador Professor Dr. Álvaro Cunha Neto por todos os ensinamentos transmitidos, pela orientação, confiança, amizade e excelente convivência.

Agradeço ao grupo de RMN de alto campo – Christiane Feijó e Lucas Gama que ofereceram enorme ajuda nos momentos em que precisei, ouviram e discutiram minhas argumentações.

Aos membros da banca que aceitaram fazer parte deste momento tão importante em minha vida: Sonia Cabral, Jair C. C. Freitas e Eustáquio V. R. de Castro.

Meus agradecimentos a: Verônica Soares e Cristina Sad, por ajudar-me a selecionar as amostras de petróleo e buscar suas propriedades; Carlos José Fraga, pela ajuda logística e de infraestrutura à época da instalação do equipamento; Gustavo Gonçalves, pelas análises no CHNS-O; Helen Pessoa, pelas análises de metais; Thieres Costa e Wanderson Romão, pelas análises de MS.

Aos grandes amigos: Roberta Quintino Frinhani, Renzo Correa Silva e Julia Tristão, pelo apoio e grande amizade.

À toda família LabPetro, da qual me orgulho de fazer parte há tantos anos.

“O que as suas mãos tiverem que fazer que o façam com toda a sua força, pois na sepultura, para onde você vai, não há atividade nem planejamento, não há conhecimento nem sabedoria.”

Eclesiastes 9:10 (NVI)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Distribuição de petróleo no mundo.....	21
Figura 2: Sistema rocha geradora, reservatório e selante.....	23
Figura 3: Exemplo de estruturas de asfaltenos: a) estrutura tipo continental e b) estrutura tipo arquipélago.....	29
Figura 4: Modelo modificado de Yen. (<i>esquerda</i>) A estrutura molecular predominante dos asfaltenos em estudo. (<i>Centro</i>) As moléculas de asfaltenos formam nanoagregados. (<i>Direita</i>) Os nanoagregados de asfaltenos podem formar clusters.....	29
Figura 5: Fenômeno de agregação de asfaltenos : a) asfaltenos em estado coloidal. b) perturbação do sistema. c) formação dos agregados. d) deposição.....	30
Figura 6: Exemplos de asfaltenos separados com excesso de a) n-pentano (n-C ₅) e b) n-heptano (n-C ₇)	31
Figura 7: Diagrama com as características dos asfaltenos obtidos com n-C ₅ e n-C ₇	32
Figura 8: Representação do comportamento dos momentos magnéticos nucleares de um núcleo de <i>spin</i> 1/2. Na ausência de campo magnético externo (A), na presença de campo magnético externo (B) alinhamento dos <i>spins</i> (C), magnetização resultante M _z (D)	36
Figura 9: Conjunto de <i>spins</i> em movimento de precessão (a) e (b) a magnetização resultante (M ₀) na direção B ₀	37
Figura 10: Magnetização resultante após interação com o campo oscilante	38
Figura 11: Sequência de inversão-recuperação.....	39
Figura 12: Processo Inversão – Recuperação	39
Figura 13: Crescimento exponencial da magnetização longitudinal ditada pela constante de tempo T ₁	40
Figura 14: Relaxação transversal.....	41
Figura 15: Diagrama de evolução dos <i>spins</i> em um experimento de ecos de <i>spin</i>	42
Figura 16: Sequência PFGSE	44
Figura 17: Representação esquemática da atenuação do sinal devido à difusão molecular.....	45
Figura 18: Sequência PFGSTE	45

Figura 19: Espectros de ^1H 1D, mostrando progressivo decaimento da intensidade do sinal conforme aumenta-se a intensidade do gradiente aplicado (de trás para frente).....	50
Figura 20: Espectro DOSY de uma mistura equimolar dos aminoácidos: alanina (A), valina (V) e fenilalanina (F).....	51
Figura 21: Esquema do Método ASTM D6560-00 de extração e quantificação do teor de asfaltenos.....	54
Figura 22: A sequência de difusão <i>Oneshot</i> . Onde G_1 são pulsos bipolares.	59
Figura 23: Valores dos teores obtidos na análise elementar para cada asfaleno ...	63
Figura 24: Distribuição de Ni e V nas amostras de óleo e em seus respectivos asfaltenos.....	64
Figura 25: Espectros de APPI(+)-FT-ICR MS para os petróleos e suas respectivas frações asfálticas.....	66
Figura 26: Perfil da distribuição de classes obtidas pela análise de APPI(+)-FT-ICR MS dos óleos originais	68
Figura 27: Perfil da distribuição de classes obtidas pela análise de APPI(+)-FT-ICR MS dos asfaltenos obtidos.	68
Figura 28: Gráficos de NC vs DBE para as classes HC e HC[H] construídos a partir os dados de APPI(+)-FT-ICR MS para as amostras de asfaleno.	70
Figura 29: Gráficos de NC vs DBE para as classes N e N[H] construídos a partir os dados de APPI(+)-FT-ICR MS para as amostras de asfaleno.....	71
Figura 30: Cálculo da DBE para os dois modelos estruturais em moléculas genéricas de asfaltenos	72
Figura 31: Esquema dos parâmetros moleculares obtidos por RMN de ^1H representados em uma molécula hipotética de asfaleno	73
Figura 32: Esquema dos parâmetros moleculares obtidos por RMN de ^{13}C representados em uma molécula hipotética de asfaleno	74
Figura 33: Comparação dos espectros de RMN de ^1H dos petróleos e de seus respectivos asfaltenos.....	75
Figura 34: Exemplo das regiões de integração para hidrogênios aromáticos e alifáticos.....	76
Figura 35: Aromaticidade em relação aos hidrogênios dos asfaltenos e óleos de origem.	77

Figura 36: Comparação dos espectros de RMN de ^{13}C dos petróleos e de seus respectivos asfaltenos.	80
Figura 37: Exemplo das regiões de integração para carbonos aromáticos e alifáticos.	81
Figura 38: Ilustração da influência do tempo de difusão (Δ) no decaimento do sinal para $\delta=2\text{ms}$ da amostra ASF_C 10%.	84
Figura 39: Ilustração da influência do tempo de aplicação do gradiente (δ) no decaimento do sinal para $\Delta=150\text{ms}$ da amostra ASF_C 10%.	84
Figura 40: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_A analisado 8% em tolueno d_8	86
Figura 41: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_B analisado 8% em tolueno d_8	87
Figura 42: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_C analisado 8% em tolueno d_8	87
Figura 43: Perfis de difusão dos três asfaltenos em estudo na concentração de 8% m/m em tolueno- d_8	89
Figura 44: Difusão relativa do ASF_A, como função da concentração em tolueno- d_8	91
Figura 45: Difusão relativa do ASF_B, como função da concentração em tolueno- d_8	91
Figura 46: Difusão relativa do ASF_C, como função da concentração em tolueno- d_8	92
Figura 49: Espectro de RMN de ^1H do petróleo AM_A em clorofórmio- d	103
Figura 50: Espectro de RMN de ^{13}C do petróleo AM_A em clorofórmio- d	103
Figura 51: Espectro de RMN de ^1H do petróleo AM_B em clorofórmio- d	104
Figura 52: Espectro de RMN de ^{13}C do petróleo AM_B em clorofórmio- d	104
Figura 53: Espectro de RMN de ^1H do petróleo AM_C em clorofórmio- d	105
Figura 54: Espectro de RMN de ^{13}C do petróleo AM_C em clorofórmio- d	105
Figura 55: Espectro de RMN de ^1H do petróleo AM_D em clorofórmio- d	106
Figura 56: Espectro de RMN de ^{13}C do petróleo AM_D em clorofórmio- d	106
Figura 57: Espectro de RMN de ^1H do petróleo ASF_A em clorofórmio- d	107
Figura 58: Espectro de RMN de ^{13}C do petróleo ASF_A em clorofórmio- d	107
Figura 59: Espectro de RMN de ^1H do petróleo ASF_B em clorofórmio- d	108

Figura 60: Espectro de RMN de ^{13}C do petróleo ASF_B em clorofórmio- <i>d</i>	108
Figura 61: Espectro de RMN de ^1H do petróleo ASF_C em clorofórmio- <i>d</i>	109
Figura 62: Espectro de RMN de ^{13}C do petróleo ASF_C em clorofórmio- <i>d</i>	109
Figura 63: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_A analisado 10% m/m em tolueno d_8	110
Figura 64: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_A analisado 8% em tolueno d_8	111
Figura 65: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_A analisado 5% em tolueno d_8	112
Figura 66: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_A analisado 1% em tolueno d_8	113
Figura 67: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_A analisado 0,5% em tolueno d_8	114
Figura 68: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_A analisado 0,1% em tolueno d_8	115
Figura 69: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_A analisado 0,05% em tolueno d_8	116
Figura 70: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_A analisado 0,01% em tolueno d_8	117
Figura 71: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_B analisado 8% em tolueno d_8	118
Figura 72: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_B analisado 5% em tolueno d_8	119
Figura 73: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_B analisado 1% em tolueno d_8	120
Figura 74: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_B analisado 0,5% em tolueno d_8	121
Figura 75: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_B analisado 0,1% em tolueno d_8	122
Figura 76: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_B analisado 0,05% em tolueno d_8	123
Figura 77: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_B analisado 0,01% em tolueno d_8	124

Figura 78: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_C analisado 10% em tolueno d_8	125
Figura 79: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_C analisado 8% em tolueno d_8	126
Figura 80: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_C analisado 5% em tolueno d_8	127
Figura 81: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_C analisado 1% em tolueno d_8	128
Figura 82: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_C analisado 0,5% em tolueno d_8	129
Figura 83: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_C analisado 0,1% em tolueno d_8	130
Figura 84: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_C analisado 0,05% em tolueno d_8	131
Figura 85: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_C analisado 0,01% em tolueno d_8	132

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Análise elementar de um óleo cru típico (% em peso).....	24
Tabela 2: Composição química de um petróleo típico	25
Tabela 3: Classificação mais comum do petróleo.....	25
Tabela 4: Caracterização físico-química dos petróleos utilizados.	60
Tabela 5: Teores médios dos asfaltenos obtidos pela ASTM D6560-00 para cada petróleo e seus respectivos desvios padrão.....	61
Tabela 6: Análise Elementar dos asfaltenos obtidos.	62
Tabela 7: Teores de metais traço obtidos por espectrometria de absorção atômica segundo ASTM 5863.....	64
Tabela 8: Regiões de deslocamento químico de interesse em RMN de ^1H	73
Tabela 9: Regiões de deslocamento químico de interesse em RMN de ^{13}C	74
Tabela 10: Dados de RMN de ^1H dos asfaltenos e de seus óleos de origem.....	77
Tabela 11: Classificação dos tipos de hidrogênios presentes nos asfaltenos obtidos por RMN de ^1H	78
Tabela 12: Dados de RMN de ^{13}C dos asfaltenos e de seus óleos de origem.	81
Tabela 13: Dados de RMN de ^{13}C dos asfaltenos obtidos.....	82
Tabela 14: Parâmetros estruturais de acordo com Hassan et al.	82
Tabela 15: Parâmetros estruturais obtidos	83
Tabela 16: Parâmetros ajustados para as concentrações de cada uma das amostras.....	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A, B, C e D – Identificação das amostras em estudo de acordo com o petróleo de origem.

ADC – Conversor do sinal analógico para o digital (do inglês, *analogue-to-digital converter*).

AM – Amostra de óleo cru.

APPI – Fotoionização à pressão atmosférica (do inglês, *Atmospheric Pressure Photoionization*).

ASF – Asfalto obtido.

ASTM – *American Society for Testing and Materials*.

CPMG – Carr-Purcell-Meiboom-Gill

DBE – Número de insaturações e anéis (do inglês, *double bond equivalent*).

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral.

DOSY – Espectroscopia ordenada por difusão (do inglês, *Diffusion Ordered Spectroscopy*).

DQUI – Departamento de Química.

FIA – Análise de injeção em fluxo (do inglês, *Flow injection analysis*).

FID – Decaimento Livre de Indução (do inglês, *Free Induction Decay*).

FPSO – *Floating Production Storage Offloading*.

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*).

HPA – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

ICR – Ressonância Ciclotrônica de Íons (do inglês, *Ion Cyclotron Resonance*).

LabPetro - Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análises de Petróleo

LMC – Laboratório de Materiais Carbonosos.

m/z – Razão massa-carga.

n-C₅ – n-pentano.

n-C₇ – n-heptano.

NOE – Efeito Nuclear Overhauser (do inglês, *nuclear Overhauser effect*).

PFG – Gradiente de campo pulsado (do inglês, *pulsed field gradient*) .

PFGSE – Ecos de *spin* com gradientes de campo magnético pulsados (do inglês, *pulsed-field-gradient spin-echo*).

PFGSTE – Ecos de *spin* estimulados com gradientes de campo magnético pulsados (do inglês, *pulsed-field-gradient stimulated echo*).

RF – Radiofrequência.

RMN – Ressonância Magnética Nuclear.

RMN de ^1H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

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

SARA – Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos.

TOF – Tempo de voo (do inglês, *time-of-flight*).

UFES – Universidade Federal do Espírito Santo.

LISTA DE SÍMBOLOS

θ – Ângulo do desvio sofrido pela magnetização após a aplicação do pulso de RF

q – Área do gradiente de campo magnético pulsado

D – Coeficiente de difusão translacional da molécula

M_x – Componente da magnetização transversal no eixo x

M_y – Componente da magnetização transversal no eixo y

k_B – Constante de Boltzmann

h – Constante de Planck ($6,6 \times 10^{-34}$)

T_2^* – Constante de decaimento da relaxação transversal total

T_1 – Constante de tempo da relaxação Longitudinal

T_2 – Constante de tempo da relaxação transversal

γ – Constante giromagnética

E – Energia de um estado de *spin* nuclear

f – Fator de fricção da partícula com o solvente

J – Fluxo – Quantidade líquida de soluto que se difunde através de uma unidade de área por unidade de tempo

$\omega(x)$ – Frequência de precessão de um núcleo

$(\partial c / \partial x)_t$ – Gradiente de concentração da substância que se difunde no tempo

HC – Hidrocarbonetos Radicalares

HC[H] – Hidrocarbonetos radicalares protonados

B_0 – Intensidade do campo magnético externo

G – Intensidade do gradiente de campo magnético aplicado

I – Intensidade do sinal de RMN

M_0 – Magnetização resultante na direção do campo magnético externo

M_z – Magnetização resultante na direção do eixo z ou magnetização longitudinal, coincidente com a direção do campo magnético externo

M_{xy} – Magnetização resultante no plano transversal x-y

$B(x)$ – Magnitude dos campos magnéticos locais (densidade de fluxo)

μ – Momento magnético

N_α – Número de núcleos no estado de menor energia α

N_β – Número de núcleos no estado de maior energia β

$N_{\alpha,\beta}$ – Número de núcleos nos estados energéticos

N_C – Número de átomos de carbonos

m – Número quântico de *spin* de um núcleo

Δ – Período de difusão

$P(x_0, x, T)$ – Probabilidade condicional de difusão de uma molécula

B_1 – Pulso de excitação

N – Radicais nitrogenados

$N[H]$ – Radicais nitrogenados protonados

r – Raio hidrodinâmico da partícula

I – *Spin* nuclear

T – Temperatura

δ – Tempo de aplicação do gradiente

t – Tempo decorrido após a aplicação do pulso

τ – Tempo de espera entre os pulsos de 90° a 180°

η – Viscosidade do solvente

RESUMO

Os petróleos pesados são de grande 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. Buscando minimizar estes problemas, pesquisadores têm investido cada vez mais no conhecimento da estrutura molecular e estabilidade dos asfaltenos, no entendimento de suas propriedades físico-químicas e no desenvolvimento de metodologias que impeçam sua precipitação indesejada. Nas últimas décadas, a ressonância magnética nuclear (RMN) tem sido amplamente utilizada como ferramenta no estudo de petróleos e seus derivados. A obtenção de espectros de RMN de ^1H e ^{13}C permite a determinação direta de uma série de parâmetros estruturais, tais como a fração de carbonos aromáticos e de carbonos ligados em uma cadeia alquílica. O desenvolvimento de novas técnicas de RMN, como a espectroscopia de RMN ordenada pela difusão (DOSY), baseada na sequência de gradiente de campo pulsado (PFG), têm se mostrado excelentes ferramentas na elucidação de misturas complexas. Neste trabalho, procurou-se identificar as diferenças observadas nos parâmetros moleculares médios dos asfaltenos provenientes de petróleos nacionais, bem como correlacioná-las com as propriedades físico-químicas do próprio asfaleno e do óleo de origem. Pretende-se, ainda, investigar e comparar os asfaltenos, a partir de dados de coeficiente de difusão, concentração desses compostos no óleo e forma de agregação. A extração e quantificação do teor de asfaltenos foram realizadas utilizando-se a norma ASTM D6560-00 e a caracterização dos asfaltenos foi realizada através das técnicas analíticas de: análise elementar, espectrometria de absorção atômica, espectrometria de massas de alta resolução, RMN de ^1H e ^{13}C e, RMN DOSY. Foram observadas modificações significativas em praticamente todos os parâmetros estudados. No estudo do comportamento de agregação com a técnica RMN DOSY os asfaltenos foram diluídos em concentrações diferentes de tolueno deuterado e os espectros correlacionados com os seus respectivos estados de agregação. As propriedades de difusão se mostraram altamente dependentes da concentração e do tipo de óleo utilizado para a obtenção dos asfaltenos.

Palavras-chave: Asfaleno. Agregação. RMN. DOSY.

ABSTRACT

Heavy crude oils have attracted a growing interest from oil industries around the world. In this scenario, asphaltenes, which are molecules known for their low reactivity and high molecular weight, have received special attention in recent decades, due to the problems they cause during oil processing. In an effort to minimize these problems, researchers have increasingly looked for a better understanding of aspects such as molecular structure, stability and physicochemical properties of asphaltenes, as well as for the development of methods to prevent their unwanted precipitation. In recent decades, nuclear magnetic resonance (NMR) has been widely used as a tool for the study of petroleum and its derivatives. The analysis of ^1H and ^{13}C NMR spectra allows the direct determination of a series of structural parameters such as the fractions of aromatic carbons and of carbon atoms in alkyl chains. Diffusion-ordered NMR spectroscopy (DOSY), which is based on the results of pulsed-field gradient (PFG) experiments, is a new developed NMR technique highly useful for the elucidation of complex mixtures. This work sought to identify the differences in average molecular parameters of asphaltenes from national crudes and to correlate them with the physicochemical properties of the asphaltene and of the original crude. The aim was also to investigate and to compare the asphaltenes among themselves, using data such as diffusion coefficient, concentration of these compounds in the oil and state of aggregation. Extraction and quantification of the amount of asphaltenes were performed using ASTM D6560-00 standard and the characterization of the asphaltenes was performed using the following analytical techniques: elemental analysis, atomic absorption spectrometry, mass spectrometry, high-resolution ^1H and ^{13}C NMR and DOSY. Significant changes were observed in almost all studied parameters. To study the asphaltene aggregation behavior using DOSY, the asphaltenes were diluted in various concentrations of deuterated toluene and the DOSY spectra were correlated with their respective states of aggregation. The diffusion properties were highly dependent on the concentration and type of oil from which the asphaltene was extracted.

Keyword: Asphaltene. Aggregation. NMR. DOSY.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	PETRÓLEO.....	20
1.1.1	Histórico	20
1.1.2	Origem do petróleo	22
1.1.3	Aspectos Técnicos.....	23
1.2	ASFALTENOS	26
1.2.1	Aspectos Técnicos.....	26
1.2.2	Agregação dos asfaltenos.....	30
1.2.3	Extração de asfaltenos.....	31
1.2.4	Caracterização	32
1.3	Ressonância Magnética Nuclear.....	33
1.3.1	Histórico	33
1.3.2	Fundamentos da RMN	35
1.4	Técnica DOSY	46
1.4.1	Difusão e Coeficiente de Difusão.....	46
1.4.2	Espectroscopia por difusão ordenada (DOSY)	49
2	Objetivos	52
2.1	Objetivos Gerais.....	52
2.2	Objetivos Específicos	52
3	METODOLOGIA.....	53
3.1	Extração dos asfaltenos	53
3.2	Caracterização	54
3.2.1	Análise Elementar	54
3.2.2	Espectrometria de Absorção Atômica.....	55
3.2.3	Espectrometria de Massas de Ressonância Ciclotrônica de Íons por Transformada de Fourier (FT-ICR MS).....	56
3.2.4	Ressonância Magnética Nuclear	57
3.3	Experimentos DOSY	58
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
4.1	Caracterização dos petróleos utilizados.....	60
4.2	Teor de asfaltenos.....	61

4.3	Caracterização dos Asfaltenos.....	62
4.3.1	Composição Química.....	62
4.3.2	Espectrometria de Massas de Ressonância Ciclotrônica de Íons por Transformada de Fourier (FT-ICR MS).....	65
4.3.3	Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C	72
4.4	RMN DOSY de ^1H	83
5	CONCLUSÕES	94
6	REFERÊNCIAS	97
	ANEXOS	102

1 INTRODUÇÃO

O petróleo, no estado em que é extraído, tem pouquíssimas aplicações. É uma complexa mistura de moléculas, compostas principalmente de carbono e hidrogênio – os hidrocarbonetos, além de algumas impurezas. Para que o potencial energético deste produto seja aproveitado ao máximo, deve-se submetê-lo a uma série de processos. Dessa forma, o óleo deve ser processado e transformado de maneira conveniente, com o propósito de obter-se a maior quantidade possível de produtos de maior qualidade e valor comercial. Atingir este objetivo, com o menor custo operacional, é a diretriz básica do refino.¹

Os petróleos pesados e extra-pesados são de grande interesse das indústrias petroleiras ao redor do mundo, mas o principal problema encontrado durante o processamento desses tipos de óleo é a deposição de compostos orgânicos.² Dentre os compostos que sofrem esse fenômeno, pode-se destacar como grupo predominante, os asfaltenos.

Quando a deposição ocorre na rocha-reservatório, causa obstrução de seus poros, resultando em uma redução em sua permeabilidade, podendo comprometer seriamente a produção de óleo. Caso esse fenômeno se dê ao longo da coluna de produção, causará uma redução no diâmetro útil da tubulação, devido ao depósito de material na parede, levando a uma perda de produtividade. Além disso, outros problemas podem ocorrer como, por exemplo, a impregnação de asfaltenos em equipamentos de bombeio e processamento do óleo.³ No refino, esses constituintes podem levar a desativação de catalisadores e à formação de borras durante os processamentos térmicos de resíduos pesados de petróleo.

A deposição pode ocorrer em quase todas as etapas da produção, do processamento e do transporte do petróleo, sendo um problema extremamente sério que afeta significativamente os custos.⁴

Devido ao impacto econômico deste problema, a literatura existente sobre os asfaltenos é vasta, complexa e não conclusiva. Por isso, os asfaltenos vêm sendo extensivamente estudados ao longo das últimas décadas, a fim de desvendar sua

composição e estrutura molecular ² para que se possa determinar as condições nas quais as deposições ocorrem e a forma com a qual elas podem ser evitadas, com o objetivo de gerar o menor prejuízo possível ao processo.

1.1 PETRÓLEO

1.1.1 Histórico

O registro da participação do petróleo na vida do homem remonta a tempos bíblicos. Na antiga Babilônia, os tijolos eram assentados com asfalto, e o betume era utilizado pelos fenícios na calefação de embarcações. Os egípcios o usavam na construção de pirâmides, embalsamento de seus mortos e na pavimentação de estradas, já os gregos lançavam mão dele para fins bélicos. O petróleo era conhecido pelos índios pré-colombianos, os quais o utilizavam na decoração e impermeabilização de cerâmicas. Os incas, maias e outras civilizações antigas também estavam familiarizados com essa matéria-prima, uma vez que a aproveitavam para diversos fins.

O início da exploração para fins comerciais se deu em 1859, nos Estados Unidos, com a descoberta de que a destilação do petróleo resultava em produtos que substituíam, com grande margem de lucro, o querosene para iluminação, que até então era obtido do carvão e do óleo de baleia. Posteriormente, com a inserção de motores a gasolina e diesel, o uso do querosene torna-se de importância secundária.

As décadas de 50 e 60 foram marcadas pelas descobertas de petróleo na Ásia e Europa oriental, passando a concorrer com o petróleo dos Estados Unidos, que até então detinha 50% de toda produção mundial. Além disso, nesse período registrou-se uma abundância de petróleo disponível no mundo. Uma brutal elevação no preço do petróleo marcou os anos 70, acarretando em grandes descobertas no Mar do Norte, no México e em países de terceiro mundo. Nos anos de 80 e 90, os avanços tecnológicos reduziram os custos de exploração e produção, criando um novo ciclo econômico para a indústria petrolífera.⁵

Assim, ao longo do tempo, o petróleo foi se impondo como fonte de energia e, com o avanço da petroquímica, seus derivados foram largamente utilizados em diversos

processos químicos industriais. Uma série de novos compostos foi produzida, como plásticos, borrachas sintéticas, tintas, corantes, solventes, adesivos, detergentes, explosivos, produtos farmacêuticos, cosméticos, etc. com isso, o petróleo, além de produzir combustível, passou a ser fundamental à vida moderna.⁴

A Figura 1 mostra a distribuição das reservas conhecidas de petróleo no mundo, referente a relatórios até junho de 2011, de acordo com BP Statistical Review of World Energy.⁶

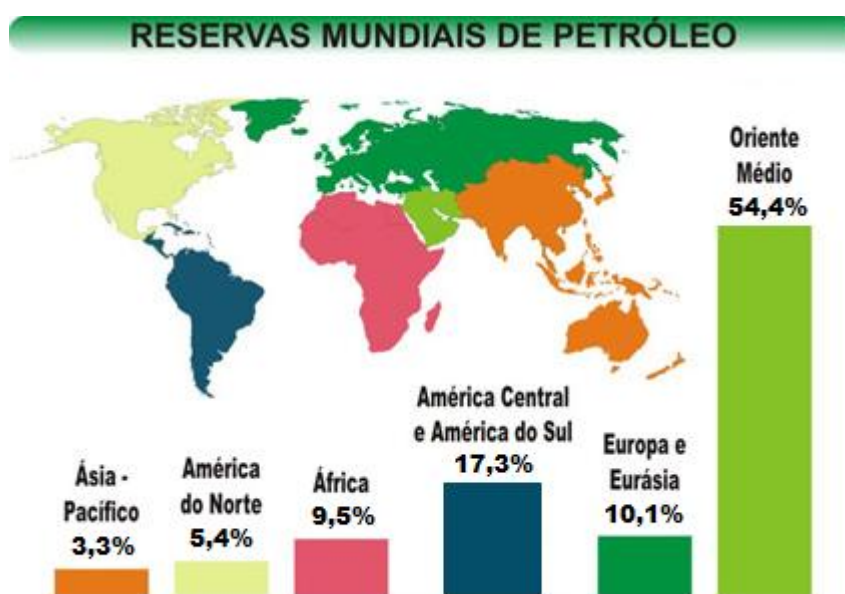


Figura 1: Distribuição de petróleo no mundo.⁶

No Brasil, a história do petróleo começou quando Marquês de Olinda concedeu a José Barros Pimentel o direito de extrair mineral betuminoso para fabricação de querosene, na província da Bahia. Mas, somente em 1897, foi perfurado o primeiro poço brasileiro, a fim de encontrar petróleo, no município de Bofete, no estado de São Paulo, com profundidade de 488 metros e, segundo relatos da época, produziu apenas 0,5 m³ de óleo. Porém, quem realmente ficou conhecido como o grande descobridor de petróleo no Brasil foi Monteiro Lobato, que em 1939, já sob a jurisdição do recém-criado Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), iniciou a perfuração do poço DNPM-163, na Bahia.⁵

E em 1953, foi dada a partida decisiva nas pesquisas do petróleo brasileiro pelo governo de Vargas, que instituiu o monopólio estatal do petróleo, com a criação da Petrobrás, que desde então, já descobriu petróleo em vários estados e, a cada

década, novos campos de petróleo são descobertos. No ano de 2006, o Brasil alcançou a auto-suficiência na produção de petróleo, com o início das operações da FPSO (*Floating Production Storage Offloading*) P-50, na Bacia de Campos (RJ).⁴

O início das pesquisas petrolíferas no Espírito Santo deu-se em 1957 com o deslocamento de uma equipe Gravimétrica para São Mateus. Em 1959 o primeiro poço foi perfurado no estado, em Conceição da Barra, mas nada foi descoberto no local. Já na década seguinte, em 1967, no município de São Mateus, evidenciou-se a primeira ocorrência de petróleo no estado. Em 1978, foi descoberto o primeiro poço de petróleo no mar em condições comerciais no campo de Cação. Em meados da década de 80 o Espírito Santo alcança uma produção de 24.984 barris de óleo por dia, um recorde que perdurou até o ano de 2001. Em 2006, iniciou-se a extração experimental de óleo na camada do Pré-sal, no Campo de Jubarte, Sul do Estado, considerada uma das mais importantes jazidas de petróleo já descobertas no Brasil.

Nos últimos anos, o Espírito Santo tem sido destaque na produção de petróleo e gás natural no Brasil. Com as descobertas realizadas, principalmente pela Petrobrás, o Estado tornou-se a segunda maior região petrolífera do País.⁷

1.1.2 Origem do petróleo

A origem do petróleo ainda é um assunto muito discutido e estudado. Porém, a teoria mais aceita atualmente é a da origem a partir da matéria orgânica depositada junto com os sedimentos.

Para a formação do petróleo é necessário um ambiente não oxidante, assim, pressupõe-se um ambiente de deposição composto de sedimentos de baixa permeabilidade, inibidor da ação da água circulante em seu interior. Após a incorporação da matéria orgânica ao sedimento, há um aumento da carga sedimentar e de temperatura, iniciando de fato o processo de formação do petróleo. Inicialmente a atividade bacteriana converte a matéria orgânica em querogênio. Em seguida, com o aumento da temperatura, têm-se novos processos de transformação, gerando os hidrocarbonetos líquidos e gasosos que constituem o petróleo. A rocha na qual este processo ocorre é chamada de rocha geradora. Em seguida, ocorre a migração dos fluidos, devido à expulsão da água das rochas geradoras que levam

também o petróleo durante os processos de compactação. O petróleo então migra, percorrendo espaços por rochas permeáveis até que seja contido por uma armadilha geológica, onde se acumula. Para que ocorra a acumulação é necessário que haja uma combinação de uma rocha porosa e permeável - geralmente arenitos e calcarenitos - e de uma rocha de baixa permeabilidade e alta plasticidade, que funciona como uma barreira, interrompendo a migração do petróleo. A rocha porosa é dita rocha reservatório, enquanto que a impermeável é dita rocha selante. As rochas selantes geralmente são folhelos e os evaporitos (sais), cada um dos tipos de rocha citados acima, os quais são de extrema importância no processo de formação do petróleo podem ser visualizados no esquema da Figura 2.⁵



Figura 2: Sistema rocha geradora, reservatório e selante.⁴

1.1.3 Aspectos Técnicos

Do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), o petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água.⁵ O petróleo (também chamado, óleo cru) pode ser definido como uma mistura complexa de ocorrência natural, constituída predominantemente de hidrocarbonetos (podendo chegar a mais de 90% de sua composição) e derivados orgânicos sulfurados (presentes como mercaptanas, sulfetos, tiofenos, etc), nitrogenados (na forma de piridina, pirrol, quinolina, porfirinas, etc), oxigenados (presentes como ácidos carboxílicos e naftênicos, fenol, cresol) e organometálicos.⁸

Os óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características diferentes. Alguns são pretos, densos, viscosos, liberando pouco ou nenhum gás, enquanto que outros são castanhos ou bastante claros, com baixa viscosidade e densidade, liberando quantidade apreciável de gás. Outros reservatórios, ainda, podem produzir somente gás. Entretanto, todos eles possuem quantidades semelhantes dos elementos que os compõem, como pode ser visto na Tabela 1.⁵

Tabela 1: Análise elementar de um óleo cru típico (% em peso).⁵

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

A alta porcentagem de carbono e hidrogênio existente no petróleo mostra que os principais constituintes são os hidrocarbonetos, os quais, de acordo com a estrutura, podem ser classificados em saturados ou parafinas, insaturados ou olefinas, aromáticos ou arenos. Os componentes presentes no petróleo são agrupados em quatro classes principais os hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos, resinas e asfaltenos,⁵ uma das formas de se fazer essa separação é baseando-se na diferença de solubilidade entre as classes, esse método de fracionamento do petróleo é conhecido como análise SARA ⁸ de acordo com a norma ASTM D2007 (American Society for Testing and Materials), o qual se baseia na diferença de solubilidade de cada uma das frações, por meio de cromatografia de coluna.

Os hidrocarbonetos saturados são caracterizados por compostos cujos átomos de carbono são unidos somente por ligações simples e ao maior número possível de átomos de hidrogênio, no petróleo os compostos saturados são subdivididos em dois grupos: as parafinas que são constituídas por hidrocarbonetos de cadeia aberta lineares ou ramificadas; e os compostos naftênicos constituídos pelos hidrocarbonetos de cadeia fechada. Os hidrocarbonetos aromáticos são aqueles que apresentam pelo menos um anel benzênico em sua estrutura e, são encontrados na

forma de naftenoaromáticos e benzotiofenos e seus derivados. Já as resinas e asfaltenos são moléculas grandes, com alta relação carbono/hidrogênio e presença de enxofre, oxigênio e nitrogênio (6,9 – 7,3%). As estruturas básicas das resinas e asfaltenos são semelhantes, mas existem diferenças importantes. Os asfaltenos não estão dissolvidos no petróleo e sim dispersos na forma coloidal, as resinas, ao contrário, são facilmente solúveis. Asfaltenos puros são sólidos escuros e não-voláteis; e as resinas puras além de serem líquidos pesados ou sólidos pastosos, são tão voláteis quanto um hidrocarboneto do mesmo tamanho. A Tabela 2 ⁵ apresenta a composição química de um petróleo típico.

Tabela 2: Composição química de um petróleo típico [adaptado da ref. 5]

Saturados	60%
Aromáticos	30%
Resinas e Asfaltenos	10%

Os teores de cada um desses compostos são os responsáveis pela classificação dos diversos tipos de petróleos, uma vez que essa divisão é feita de acordo seus constituintes em relação aos demais constituintes existentes. A Tabela 3 mostra as classes nas quais o petróleo é geralmente classificado.

Tabela 3: Classificação mais comum do petróleo.⁵

Classe parafínica	75% ou mais de parafinas e até 10% de resinas e asfaltenos
Classe parafínico-naftênica	50-70% de parafina, 25-40% de naftênicos e 5-15% de resinas e asfaltenos
Classe naftênica	70% ou mais de naftênicos
Classe aromática intermediária	50% ou mais de hidrocarbonetos aromáticos e 10-30% de resinas e asfaltenos
Classe aromático-naftênica	35% ou mais de naftênicos e 25% ou mais de resinas e asfaltenos
Classe aromático-asfáltica	35% ou mais de resinas e asfaltenos

A classificação do petróleo de acordo com seus constituintes interessa desde os geoquímicos até os refinadores. Os primeiros visam caracterizar o óleo para relacioná-lo à rocha-mãe e medir o seu grau de degradação. Os refinadores querem

saber a quantidade das diversas frações que podem ser obtidas, assim como sua composição e propriedades físicas.⁵

1.2 ASFALTENOS

Os petróleos pesados e extra-pesados têm despertado um crescente interesse das indústrias petroleiras ao redor do mundo, uma vez que representam uma importante fonte de energia, e com isso os investimentos em exploração e processamento desses tipos de óleo têm se tornado muito importantes. As frações pesadas do petróleo podem ser processadas de várias formas, tais como viscorredução (processo de redução da viscosidade de um líquido em altas temperaturas – um tipo de craqueamento térmico) e hidroprocessamento (eliminação dos heteroátomos das frações para aumentar a razão hidrogênio /carbono e com isso reduzir a emissão de poluentes), porém a presença de asfaltenos nessas frações gera inúmeros problemas.² Esses problemas estão relacionados com o fato de que, durante a produção e processamento do óleo, os asfaltenos podem sair de solução e formar depósitos no reservatório e nos equipamentos de produção, ocasionando uma perda de eficiência e um aumento de custos.³

1.2.1 Aspectos Técnicos

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 é extremamente válida.⁹

Asfaltenos consistem em moléculas de alto peso molecular com anéis aromáticos policondensados e inúmeras cadeias laterais alifáticas. Esses compostos também contêm alguns heteroátomos (nitrogênio, enxofre, oxigênio) e metais traço, cujas proporções dependem da origem do petróleo. Níquel e vanádio são os metais mais abundantes e estão na forma de complexos quelatos porfirínicos, os quais

envenenam catalisadores durante o hidroprocessamento. Os asfaltenos constituem a fração de compostos mais pesados e polares do petróleo.²

Em variações de pressão, temperatura ou composição do petróleo os asfaltenos tendem a se associar e precipitar causando vários problemas operacionais desde a exploração até o refino.⁴ Em baixas concentrações os asfaltenos formam nanoagregados, e ao aumentar a concentração, esses agregados aumentam de tamanho podendo formar até espécies floculares.² A porção aromática onde estão presentes os heteroátomos são as principais responsáveis pela agregação, floculação e precipitação, e para evitar esses fenômenos é fundamental conhecer o comportamento e a estrutura dos asfaltenos a fim de ajustar os parâmetros de produção e processamento do óleo, minimizando os prejuízos relacionados com a sua presença.¹⁰

Os asfaltenos são indiscutivelmente a fração mais complexa do petróleo. Ao longo dos últimos anos, houve um aumento significativo no estudo de asfaltenos devido à crescente produção de petróleos mais pesados e diminuição das reservas de petróleos mais leves.⁴ Apesar de já estarem sendo estudados por décadas, todas as propriedades dos asfaltenos, exceto composição elementar, têm sido objetos de debate. Mesmo com os dados científicos obtidos até então, algumas informações tais como peso molecular, tamanho, forma e estrutura molecular ainda não estão claramente estabelecidos e representam grandes problemas para o processo de caracterização dos asfaltenos.² O melhor entendimento desses compostos é essencial uma vez que os mesmos têm um impacto significante nas propriedades físicas e químicas do petróleo bruto e nos sistemas relacionados.¹¹

Entre todas as frações de petróleo, a estrutura molecular dos asfaltenos é a menos compreendida. Várias pesquisas têm sido feitas 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.

A composição elementar no asfaleno varia numa razão de C/H de $1,15 \pm 0,05\%$, no entanto valores fora desse intervalo são às vezes encontrados. Variações notáveis

podem ocorrer, em particular, nas proporções de heteroátomos como oxigênio e enxofre, porém os mesmos estão sempre expostos de forma bem característica. Por exemplo, o nitrogênio ocorre nos asfaltenos em vários tipos de cadeias heterocíclicas; o oxigênio pode ser identificado na forma carboxílica, fenólica e cetônica; enquanto que o enxofre ocorre na forma de tióis, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos e naftebenzotiofenos, bem como em sistemas sulfídricos como, alquil-aril, aril-aril e alquil-alquil.⁴ Os asfaltenos consistem de aproximadamente 40 a 45% de carbono aromático, e o restante é alifático. As cadeias alquílicas têm em média 4 a 5 carbonos cada.¹¹

A estrutura básica dos asfaltenos é constituída por um certo número de anéis policondensados, substituídos por grupamentos alifáticos ou naftênicos, podendo haver entre 6 e 20 anéis.⁴ Dois modelos estruturais têm sido propostos para essas moléculas: modelo continental e o modelo arquipélago.

A estrutura continental (Figura 3a) é definida por moléculas de asfaltenos com uma grande região central de anéis aromáticos condensados, são compostos formados de um ou dois hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), substituídos por algumas cadeias alquílicas laterais. Esse modelo defende que a atração entre as moléculas de asfaltenos se dá por meio de interações entre camadas de poliaromáticos, sendo limitada pela repulsão estérica das cadeias alifáticas.

A estrutura arquipélago (Figura 3b) descreve moléculas de asfaltenos com várias regiões aromáticas menores unidas por alcanos. Como as interações do tipo anel-anel não são favorecidas devido a considerações estéricas, as moléculas de asfaltenos desse modelo se atraem por meio de ligações de hidrogênio e ligações covalentes.^{2,12}

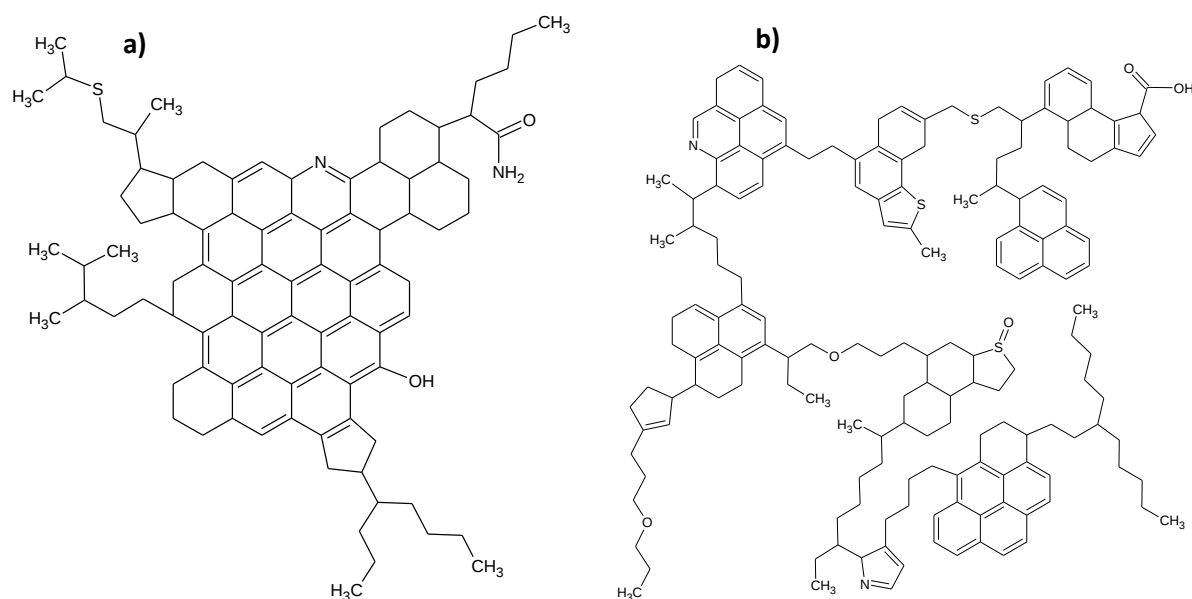


Figura 3: Exemplo de estruturas de asfaltenos: a) estrutura tipo continental e b) estrutura tipo arquipélago. (adaptado de ref. 2)

Pelo modelo modificado de Yen (também conhecido como modelo de Yen-Mullins), que está ilustrado na Figura 4, essas estruturas, por meio das interações citadas acima, se juntam em pilhas, no nível dos anéis aromáticos formando, então, nanoagregados, os quais são constituídos de 4 a 6 estruturas. Esses nanoagregados podem se juntar formando uma estrutura chamada agregado ou cluster¹¹

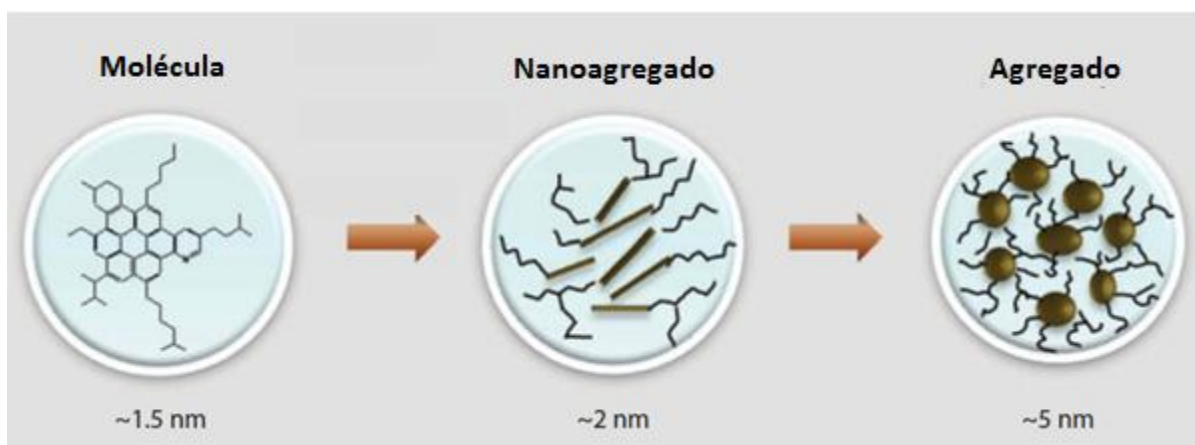


Figura 4: Modelo modificado de Yen. (esquerda) A estrutura molecular predominante dos asfalteno em estudo. (Centro) As moléculas de asfaltenos formam nanoagregados. (Direita) Os nanoagregados de asfaltenos podem formar clusters.(adaptado da ref. 11)

1.2.2 Agregação dos asfaltenos

Acredita-se que os asfaltenos se encontram em suspensão no petróleo, porque a superfície dessas moléculas é completamente rodeada de resinas formando micelas. Tais asfaltenos se difundem no óleo seguindo um movimento aleatório conhecido como movimento browniano (Figura 5a). As resinas são as responsáveis por manter o sistema em estabilidade, devido à força de repulsão eletrostática que é maior que a força de atração de van der Waals. No entanto se esse sistema tem sua estabilidade perturbada, por exemplo, pela adição de solventes, as resinas são dissolvidas, as quais abandonam a estrutura micelar, deixando áreas ativas nas partículas de asfaltenos, e essa alteração no equilíbrio causa um enfraquecimento das forças repulsivas, levando à interação mútua entre os asfaltenos (Figura 5b e 5c), este fenômeno é conhecido como agregação. Em outras palavras, a agregação é o processo no qual partículas individuais ou nanoagregados de partículas se aderem a outras partículas, 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 (Figura 5d).¹³

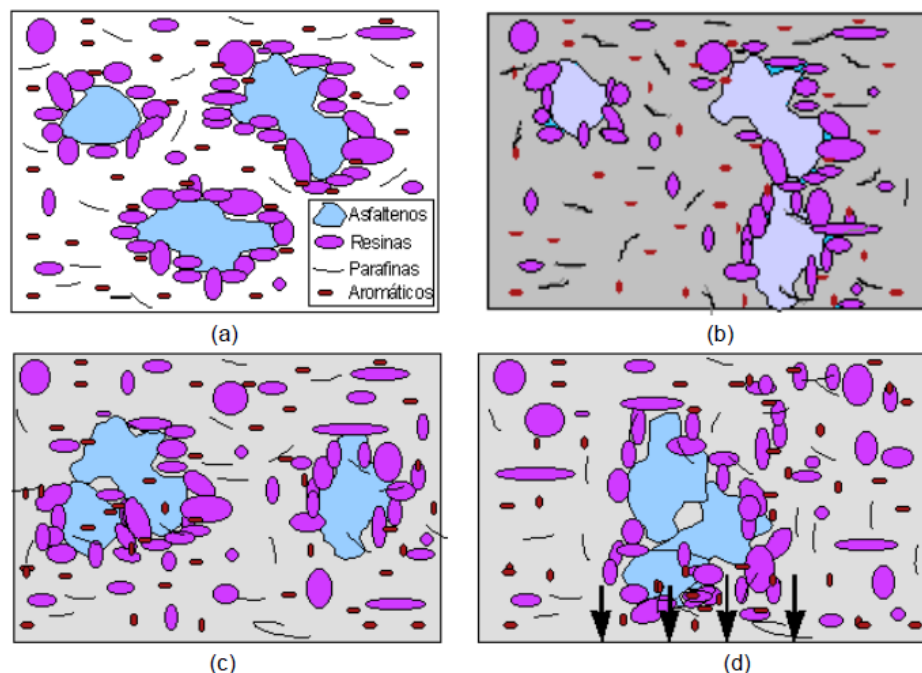


Figura 5: Fenômeno de agregação de asfaltenos : a) asfaltenos em estado coloidal. b) perturbação do sistema. c) formação dos agregados. d) deposição.(retirado da ref. 13)

Variações de temperatura, pressão e composição química podem causar a precipitação de asfaltenos no óleo cru. A alteração de algum desses parâmetros provocará a instabilidade do sistema, que se traduzirá na agregação dos asfaltenos e dará lugar a formação de um material insolúvel no óleo. A precipitação e a consequente deposição dos asfaltenos podem causar problemas em todas as etapas de produção.⁴

1.2.3 Extração de asfaltenos

O *Institute of Petroleum of London (Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products – vol. 1 IP-143)* desenvolveu uma metodologia que é um ensaio padronizado que consiste na precipitação de parte do petróleo com n-heptano e, em seguida, solubilização do precipitado com tolueno. O precipitado que é solúvel em tolueno é, então, denominado de asfaltenos. Esta metodologia, bem como sua versão americana (ASTM D6560-00), são normalmente utilizadas pelas indústrias de petróleo para quantificação dos asfaltenos.⁴

De forma geral, acredita-se que o teor e a natureza dos asfaltenos em uma amostra são dependentes de uma série de parâmetros, como a origem do óleo, o agente floculante, o tempo usado para a precipitação, a temperatura, o procedimento usado e a razão amostra de óleo/agente floculante. Todos esses parâmetros combinados não apenas influenciam na quantidade de asfalto precipitada, como também na sua composição, podendo se obter desde um asfalto sólido de cor marrom escura até um preto (Figura 6).⁴

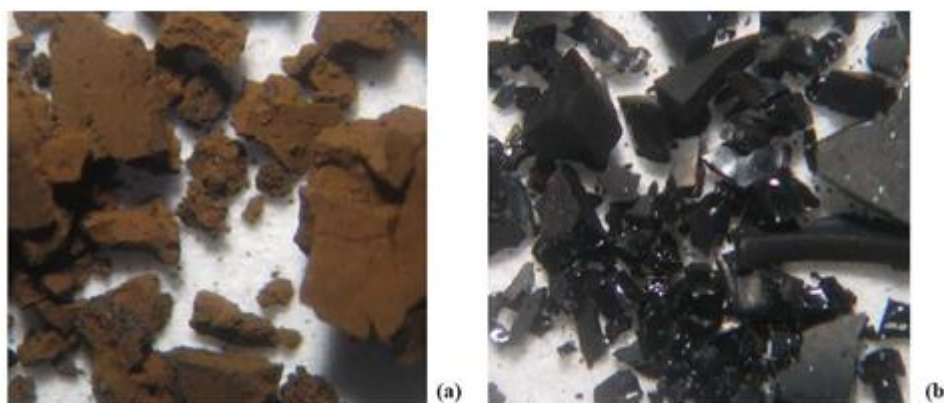


Figura 6: Exemplos de asfaltenos separados com excesso de a) n-pentano ($n\text{-C}_5$) e b) n-heptano ($n\text{-C}_7$). (retirado da ref.4)

Existem diversas metodologias de extração de asfaltenos e, apesar destas serem bem aceitas, existem questionamentos, quanto ao tempo empregado na precipitação, solvente utilizado, temperatura de precipitação, dentre outros. Muito se discute sobre os diferentes métodos de extração e as modificações que estes procedimentos podem gerar nas propriedades desta fração asfáltica. Um exemplo disso pode ser visto na Figura 6, onde se percebe uma significativa diferença entre os asfaltenos precipitados com n-pentano e com n-heptano. Na Figura 7, essa diferença é mostrada graficamente a partir das principais características das frações asfálticas obtidas pelos dois solventes e sua relação com o peso molecular.¹³

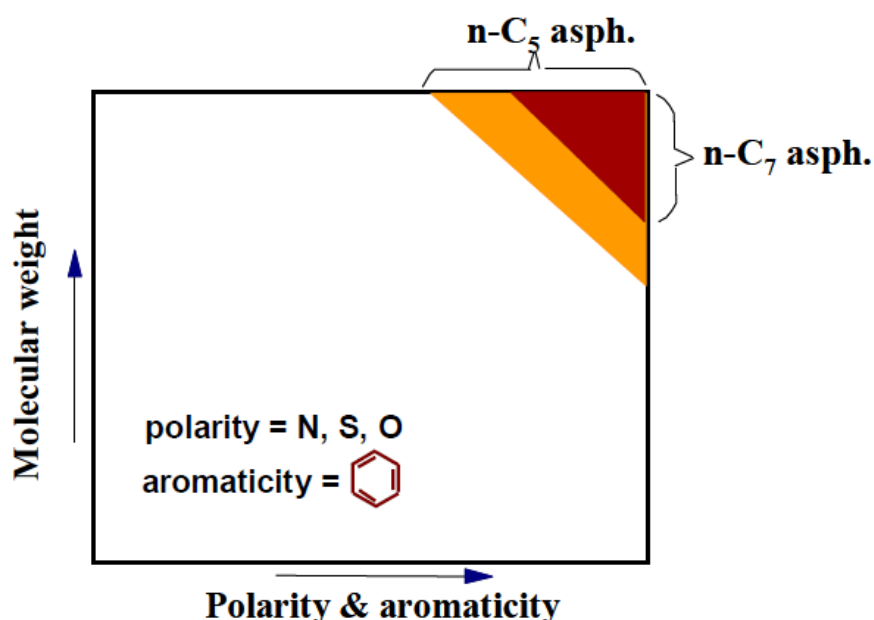


Figura 7: Diagrama com as características dos asfaltenos obtidos com n-C₅ e n-C₇.(adaptada de 13)

As variações na metodologia de extração de asfaltenos dificultam muito a comparação dos resultados por gerarem asfaltenos diferenciados. Atualmente, os pesquisadores mais atuantes nesta área já discutem sobre a busca de uma metodologia única e padrão para garantir a uniformidade dos conceitos. Para o desenvolvimento deste trabalho, foi escolhido o método descrito na ASTM D6560, por se tratar do método universalmente utilizado e aceito para tal fim.

1.2.4 Caracterização

A necessidade do conhecimento da estrutura molecular dos asfaltenos é fundamental para o desenvolvimento de tratamentos e produtos químicos que são

necessários para evitar sua precipitação. A caracterização estrutural detalhada de frações pesadas é geralmente difícil de alcançar, principalmente devido à grande complexidade das frações e às limitações das técnicas analíticas. Informações estruturais têm sido obtidas, porém não podem representar toda a variedade química e estrutural que tais misturas complexas de asfaltenos podem conter.

Outro problema que dificulta a caracterização é o fenômeno de agregação apresentado pelos asfaltenos, como dito anteriormente, o que dificulta conhecer a sua verdadeira distribuição dentro do óleo original.⁴

Segundo Merdrignac¹⁴, as caracterizações de frações pesadas podem ser divididas em dois tipos: as caracterizações químicas e coloidais. A caracterização química fornece informação sobre a composição química e principais grupos funcionais, assim como o estado estrutural de metais e heteroátomos nas macromoléculas. Já a caracterização coloidal complementa a química e consiste no estudo da dispersão das frações pesadas em um solvente.^{4,14}

Nas últimas décadas a ressonância magnética nuclear (RMN) tem sido amplamente utilizada como ferramenta para a caracterização de misturas, fornecendo informações relevantes sobre a estrutura de sistemas complexos como os asfaltenos. O uso simultâneo de RMN de ^1H e ^{13}C permite a determinação de uma série de parâmetros estruturais, tais como a fração de carbono aromático, o número médio de carbonos em um grupamento alquila ligado a sistemas aromáticos e o percentual de substituição desse sistema.^{15,4}

1.3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

1.3.1 Histórico

A primeira observação do fenômeno da RMN em amostras sólidas e líquidas data de 1945. Porém foi só na década de 50 que a técnica realmente ganhou uma base mais sólida, quando se descobriu que a frequência de ressonância de um núcleo é influenciada pelo ambiente químico ao qual ele está submetido, caracterizando os deslocamentos químicos. A década de 1950 também foi marcada por uma série de avanços no desenvolvimento instrumental da RMN, dentre eles o uso da rotação da amostra durante a análise a fim de minimizar os efeitos de inomogeneidade do

campo magnético, acarretando num substancial aumento na resolução, revelando finas separações provenientes do acoplamento *spin-spin*.¹⁶

A inclusão de computadores durante a década de 1960 possibilitou a aquisição de inúmeros espectros repetidas vezes, que combinados geravam ganhos significativos em sensibilidade por meio da utilização da média do sinal, permitindo o uso de menores quantidades de amostra. Foi introduzido também, o processo conhecido como Transformada de Fourier (FT), como técnica mais rápida e eficiente para a obtenção do sinal adquirido, aumentando substancialmente a razão sinal/ruído. Ainda em meados dessa década iniciou-se o emprego do Efeito Nuclear Overhauser (NOE) em estudos conformacionais.¹⁶

O próximo grande avanço da RMN ocorreu na década de 1970, com a introdução dos imãs supercondutores capazes de gerar campos magnéticos mais intensos. Esse aumento nos campos magnéticos acoplado ao procedimento de FT possibilitou a observação de uma variedade de núcleos com baixa abundância isotópica até então inacessíveis. Foram também iniciadas nessa época as primeiras discussões a respeito de experimentos com frequências em duas dimensões (bidimensionais), que começaram a ser realizados em meados da década de 1980, com a automatização da técnica de RMN.

A evolução dos métodos continuou no decorrer dos anos 90, com o uso de gradientes de campo magnético pulsado, gerando espectros de melhor qualidade em tempos de aquisição menores, o que consolidou a RMN como técnica de elucidação estrutural. Além disso, ocorreu o desenvolvimento de métodos analíticos acoplados a RMN, como a cromatografia líquida.

A última década foi marcada pelo desenvolvimento das sondas criogênicas de alta sensibilidade, as quais aumentam significativamente a razão sinal/ruído. E a disponibilidade de imãs blindados reduzindo a dispersão do campo magnético no ambiente onde se encontra o equipamento. A espectroscopia de RMN moderna é considerada altamente desenvolvida e tecnologicamente avançada.^{16,17}

1.3.2 Fundamentos da RMN

A espectroscopia RMN, como forma de espectroscopia que é, constitui um exemplo de interação da matéria com a radiação eletromagnética.¹⁷ Os núcleos possuem diversas propriedades físicas importantes, dentre elas, podemos destacar: massa, carga elétrica, momento magnético (μ) e *spin* nuclear (I). Sendo as duas últimas de fundamental importância para o estudo do fenômeno da RMN, as quais conferem ao núcleo uma propriedade denominada magnetismo, isto é, confere ao núcleo um comportamento semelhante a pequenos ímãs.¹⁸ Um núcleo pode assumir valores de *spin* nuclear de zero, semi-inteiro ou inteiro, de acordo com a quantidade de prótons e nêutrons que apresenta. Somente núcleos com valores de *spin* nuclear diferente de zero irão apresentar propriedades magnéticas, porque o momento de dipolo magnético está relacionado com o *spin* nuclear através da equação

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{I}, \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde γ é a razão giromagnética, uma constante para cada isótopo. Como também pode ser observado na Equação 1, quanto maior γ , maior será o momento magnético do núcleo e, portanto, maior a interação deste com o campo magnético externo. A abundância natural dos isótopos também é um fator importante na RMN, pois a baixa sensibilidade - uma característica inerente à técnica - somada à baixa abundância isotópica de certos núcleos limita a análise dos mesmos.¹⁷

Na ausência de campo magnético, os momentos magnéticos dos núcleos estão espalhados aleatoriamente e apresentam uma magnetização resultante nula, pois os momentos magnéticos de cada núcleo se cancelam mutuamente. Porém, na presença de um campo magnético externo B_0 , os momentos magnéticos se orientam de maneira que a soma de todas as contribuições geram uma magnetização resultante M_0 na direção de B_0 . A direção do campo magnético B_0 é convencionalizada como eixo z, conforme Figura 8 no caso de *spin* 1/2.

O número de estados de *spins* nucleares após a aplicação de B_0 é de $2I + 1$, e a energia de cada estado gerada pela aplicação do campo é dada por

$$E = \frac{-m\gamma h B_0}{2\pi}, \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde m é o número quântico de *spin* nuclear, h é a constante de Planck e B_0 é a intensidade do campo magnético aplicado.^{19,20}

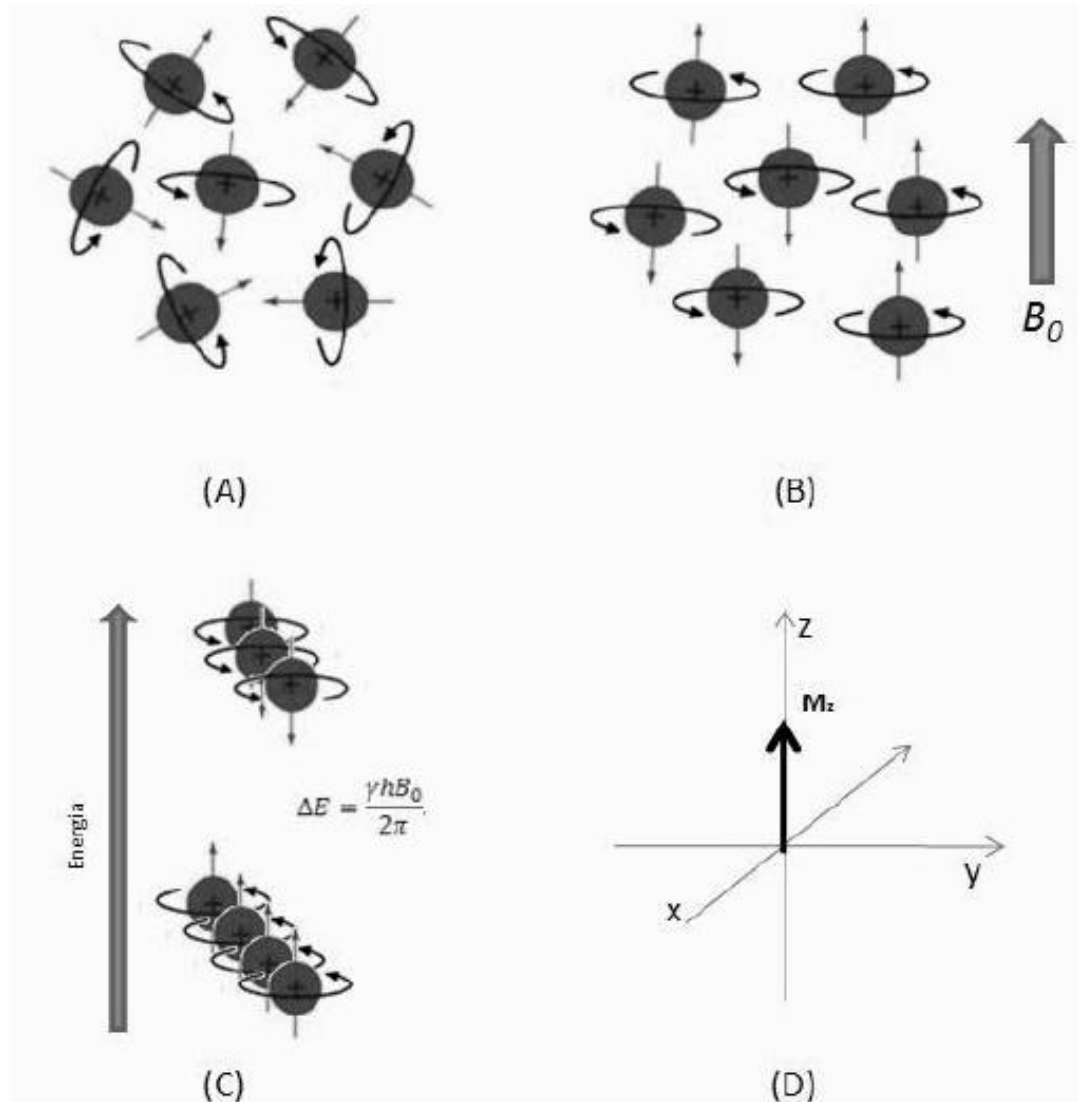


Figura 8: Representação do comportamento dos momentos magnéticos nucleares de um núcleo de *spin* 1/2. Na ausência de campo magnético externo (A), na presença de campo magnético externo (B) alinhamento dos *spins* (C), magnetização resultante M_z (D).²⁰

O efeito do campo magnético estático sobre os momentos magnéticos do núcleo pode ser explicado em termos de mecânica clássica. O campo cria um torque sobre o momento magnético, que passa a descrever uma trajetória circular em torno de B_0 (Figura 9a). Esse movimento recebe o nome de precessão, ou mais especificamente precessão de Larmor. A frequência deste movimento é chamada de frequência de Larmor. Para um conjunto de núcleos, considera-se a magnetização resultante M_0 (Figura 9b), uma vez que existem mais núcleos no estado de menor energia.¹⁶

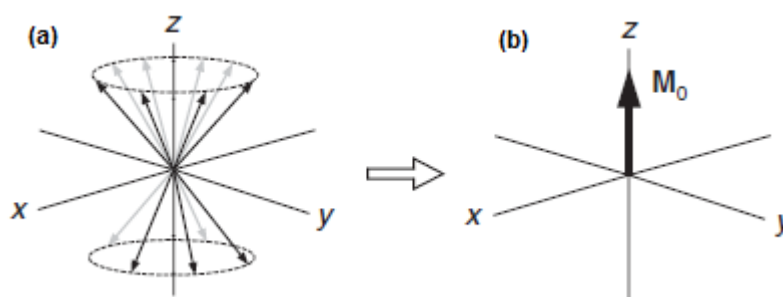


Figura 9: Conjunto de *spins* em movimento de precessão (a) e (b) a magnetização resultante (M_0) na direção B_0 .¹⁶

Esse excesso populacional existente no estado de menor energia (α), quando comparado ao estado de maior energia (β) é definido pela distribuição de Boltzmann, conforma a equação 3:

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{\Delta E/k_B T} \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde $N_{\alpha,\beta}$ representa o número de núcleos em cada uma das orientações dos *spin*, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura. A diferença entre os níveis de energia é pequena, por isso as diferenças populacionais correspondentes são igualmente pequenas, aproximadamente 1 núcleo no estado de maior energia para 10^4 núcleos no estado de menor energia. Por isso a RMN é considerada uma técnica muito insensível, em relação às outras técnicas espectroscópicas. O excesso populacional, como já foi dito, dá origem a um vetor magnetização resultante (M_0) ao longo do eixo z (Figura 10).¹⁶

Porém sob um campo oscilante B_1 (ondas de radiofrequência – RF), ocorre uma alteração nessa distribuição, e a magnetização resultante sofre um desvio de θ da direção z . Esse desvio causa o aparecimento de uma magnetização no plano xy , com componentes M_x e M_y (Figura 10), que induz uma corrente elétrica numa bobina receptora, esse sinal é gerado precisamente quando se verifica absorção da radiação eletromagnética.¹⁷

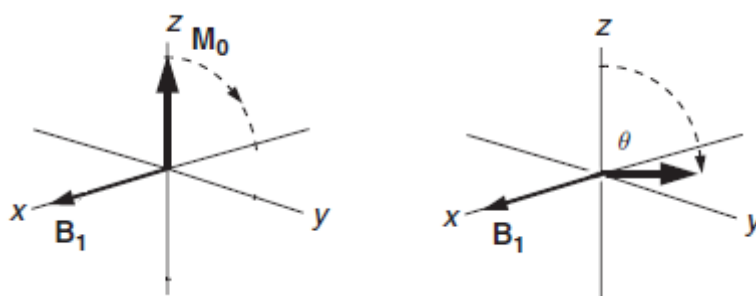


Figura 10: Magnetização resultante após interação com o campo oscilante.¹⁶

Instantes após o cessar do pulso de excitação (B_1), os momentos magnéticos retornam à posição de equilíbrio, no sentido do eixo z, perdendo assim a energia transmitida pelo pulso de RF, esse retorno é regido pelo fenômeno de relaxação. O sinal gerado no plano transversal é denominado de FID (do inglês *Free Induction Decay*).¹⁶

1.3.2.1 Relaxação Longitudinal

A recuperação da magnetização ao longo do eixo z, denominada relaxação longitudinal, corresponde ao retorno das populações de *spins* ao equilíbrio térmico inicial, por meio da perda de energia absorvida durante a excitação. A energia perdida pelos *spins* é transferida para o ambiente, sob a forma de calor, porém esse calor liberado não gera mudanças de temperatura na amostra, pois as energias envolvidas no processo são muito pequenas, não sendo detectado. Isso explica o fato desse tipo de relaxação também ser chamada de relaxação *spin-rede*.¹⁶ Sobre esse processo de recomposição da magnetização longitudinal (eixo z), tem-se três pontos importantes a salientar: o fenômeno é entálpico, com transferência de energia; a energia é dissipada na rede através de campos magnéticos oscilantes com frequências em torno da frequência de Larmor; e assume que a relaxação ocorra de forma exponencial, com constante de tempo T_1 .

O método mais comum de medir T_1 é a sequência de pulsos de Inversão – Recuperação (Figura 11), cujo objetivo é inverter a magnetização com um pulso de 180° , aguardar um tempo τ para que ocorra a relaxação e aplicar um pulso de 90° para medir a intensidade da magnetização, e o que ocorre com a magnetização pode ser visualizado no modelo vetorial da Figura 12.

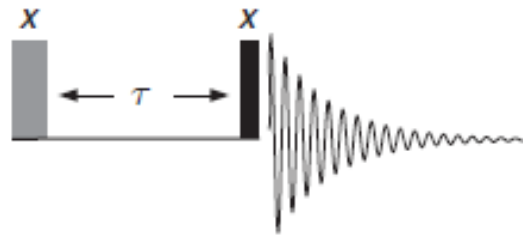


Figura 11: Sequência de inversão-recuperação.¹⁶

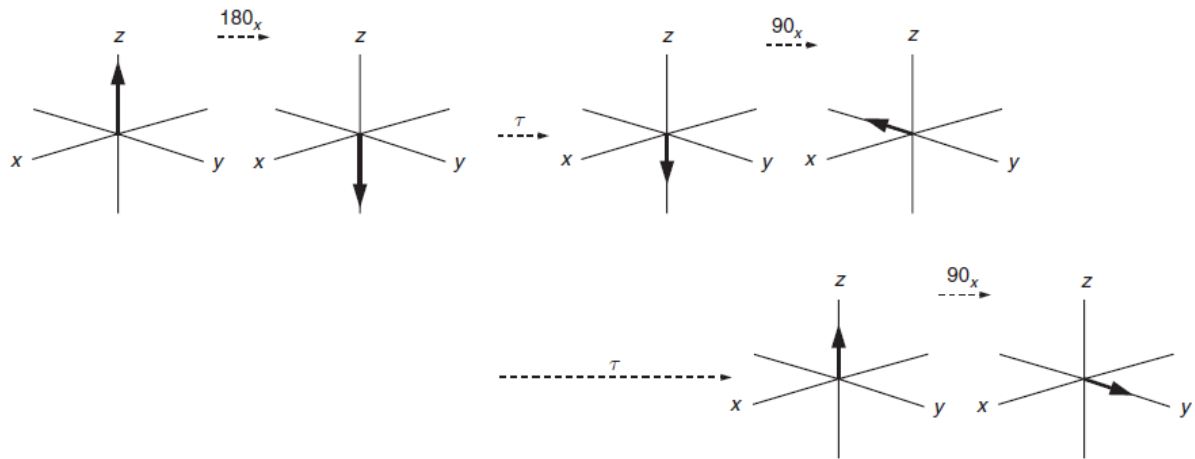


Figura 12: Processo Inversão – Recuperação.¹⁶

Se τ for igual a zero, o vetor magnetização terminará com uma componente única ao longo do eixo $-y$. Repetindo o experimento com valores maiores de τ , permite-se que ocorra a relaxação dos *spins* (Figura 13).^{16,20}

Um tempo de relaxação longo significa que os núcleos interagem pouco com as vizinhanças e as trocas de energia ocorrem lentamente. Uma das formas de se controlar a relaxação longitudinal é disponibilizando mais um caminho pelo qual o sistema perde energia. Transições de RMN são estimuladas na presença de substâncias paramagnéticas, e por isso existe a prática de se adicionar tais substâncias (denominadas agentes de relaxação) para se diminuir o tempo de relaxação e consequentemente o tempo experimental.^{16, 20}

A intensidade da magnetização detectada, M_t é descrita na equação 4.

$$M_t = M_0 (1 - 2e^{-\tau/T_1}) \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde M_0 é a magnetização no equilíbrio térmico, M_t é a magnetização detectada e τ é o tempo decorrido após o pulso. A recuperação se inicia logo após a inversão da magnetização, por isso o fator dois. O tempo de relaxação é determinado pelo ajuste das intensidades de sinal nessa equação.

Da equação tem-se a informação de que em um tempo igual a cinco vezes o T_1 , o percentual de mais de 99% da magnetização é recuperada para o eixo z, conforme a Figura 13. Esse parâmetro é extremamente importante para a execução de experimentos em série, pois se esse intervalo não for respeitado o sinal diminuirá ao longo dos experimentos como efeito da saturação do sinal, uma vez que a sequência será aplicada antes da magnetização ter retornado ao seu estado inicial.¹⁶

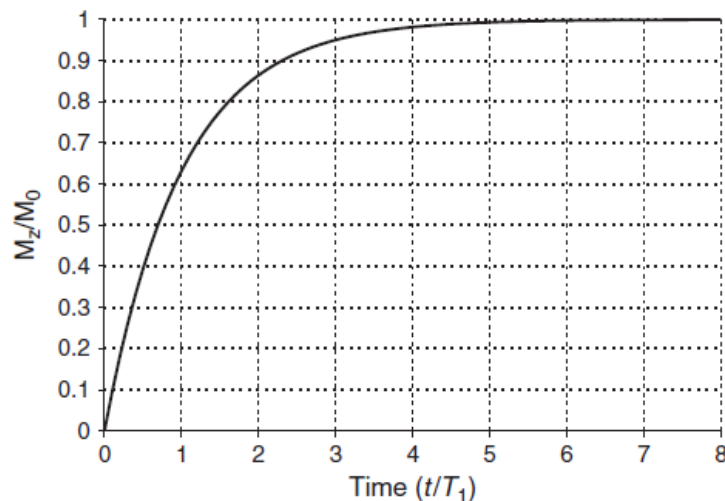


Figura 13: Crescimento exponencial da magnetização longitudinal ditada pela constante de tempo T_1 .¹⁶

1.3.2.2 Relaxação Transversal

Paralelamente à relaxação longitudinal, ocorre a magnetização transversal, caracterizada pela diminuição da magnetização no plano x-y chamada de relaxação transversal ou relaxação *spin-spin*. O vetor magnetização resultante caracteriza a soma de inúmeros vetores microscópicos de núcleos individuais que estão em coerência de fase após a aplicação do pulso de excitação. Em uma amostra esperar-se-ia que após a aplicação de B_1 , os vetores permanecessem estáticos perfeitamente alinhados ao longo do eixo y (no caso de um pulso de 90° no eixo x), no entanto isso só se verificaria se o campo magnético experimentado por cada *spin* da amostra fosse exatamente o mesmo. Porém esse não é o caso, alguns *spins*

experimentam um campo local, ligeiramente maior que a média total, fazendo com que tenham uma frequência de precessão maior que outros, isso resulta em uma defasagem dos vetores magnetização individuais, isto é, perda de coerência de fase, que acaba conduzindo a uma diminuição da magnetização resultante no plano transversal (Figura 14).

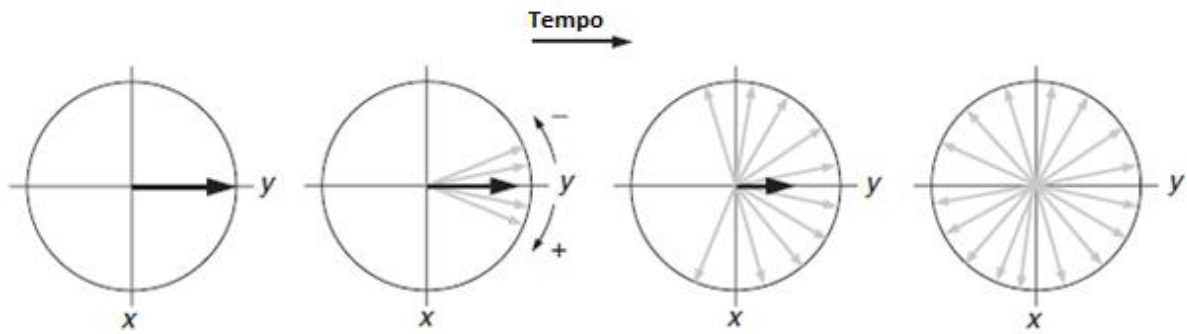


Figura 14: Relaxação transversal.¹⁶

Diferentemente da relaxação longitudinal, essa relaxação tem natureza entrópica, e essas diferenças nas frequências dos núcleos da amostra podem ser originadas de duas fontes: devido à inomogeneidade local proveniente do campo magnético externo ao longo da amostra, que é realmente uma imperfeição instrumental e pode ser minimizado por meio de otimizações do campo magnético externo e, a segunda fonte, como resultado das interações intermoleculares e intramoleculares na amostra, que representam o processo de relaxação “natural” ou “genuína”.¹⁶ A constante de tempo de relaxação que caracteriza as duas fontes citadas acima combinadas é designada por T_2^*

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_{2(\Delta B_0)}} \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde $T_{2(\Delta B_0)}$ se refere à relaxação devida a inomogeneidade do campo magnético externo.¹⁶

O sinal do FID retrata justamente o decaimento de M_{xy} , pois é somente a magnetização nesse plano que gera sinal no receptor. De uma maneira geral, os mecanismos de relaxação que operam para restaurar a magnetização longitudinal também atuam para diminuir a magnetização transversal, e T_2 nunca poderá ser

maior que T_1 . Isso porque é possível que a magnetização transversal decaia completamente por relaxação antes de a magnetização longitudinal atingir o valor de equilíbrio térmico. Por outro lado, esta não pode atingir o equilíbrio enquanto a magnetização transversal não desaparecer completamente.²⁰

A medida do tempo de relaxação transversal natural (T_2), pode ser obtida, utilizando a sequência CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill). O componente instrumental desse decaimento, ou seja, a relaxação transversa relacionada à inhomogeneidade do campo magnético pode ser suprimida com essa técnica causando artifícios chamados de ecos de *spin*. Além disso, o efeito da difusão durante o tempo de formação do eco pode ser minimizado ao se utilizar menores valores do intervalo entre os ecos.

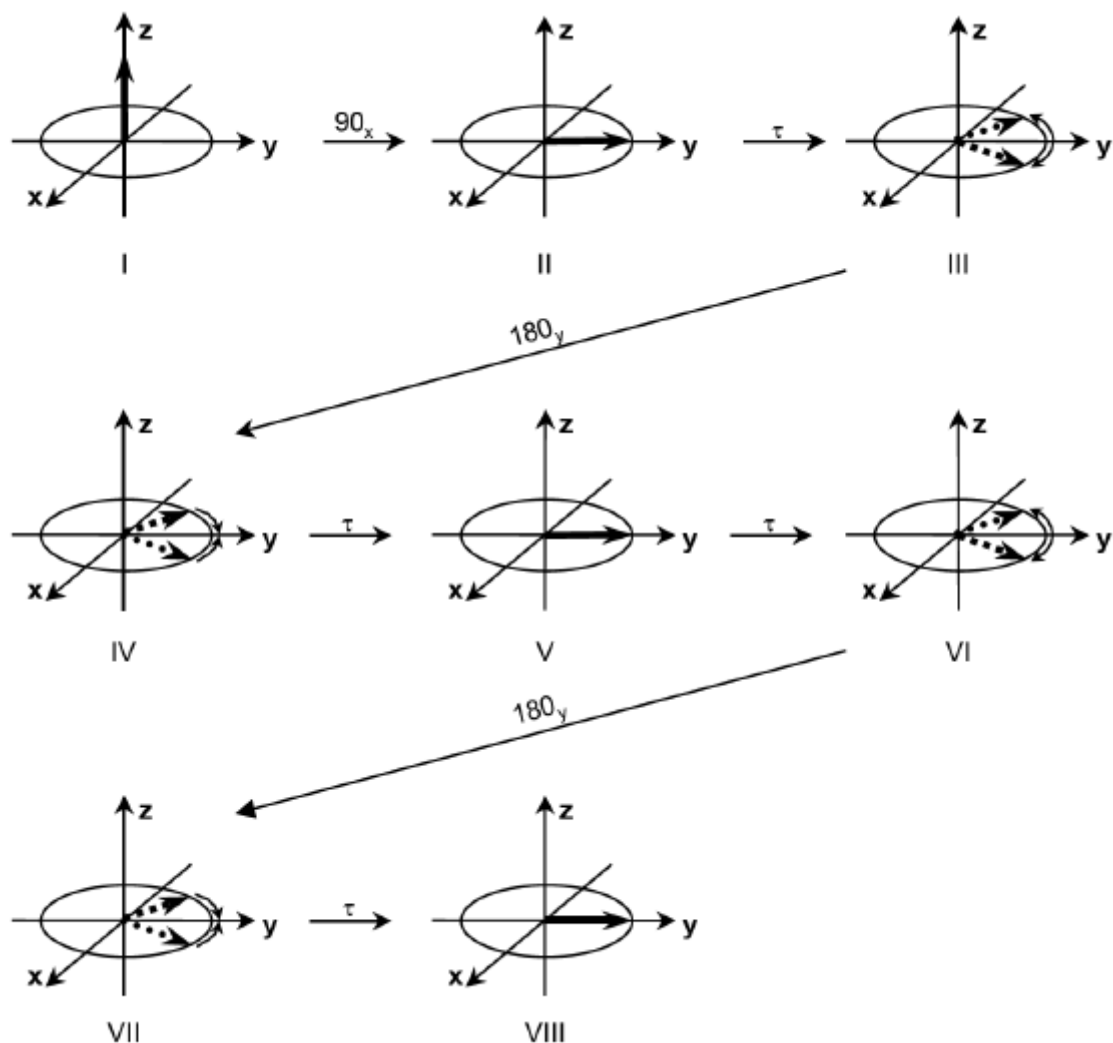


Figura 15: Diagrama de evolução dos *spins* em um experimento de ecos de *spin*.²⁰

Imediatamente após aplicar o pulso de 90° (Figura 15, II), M_{xy} é máximo e vai decaindo exponencialmente por causa da perda de coerência (Figura 15, III). Após um tempo τ é aplicado um pulso de 180° e a magnetização que antes perdia coerência é refocalizada (Figura 15, V), gerando um eco de *spin* no tempo de 2τ . O sinal do eco é menor que o sinal inicial de M_{xy} , pois só é compensada a relaxação por inhomogeneidade: a desordem derivada da interação *spin-spin* é mantida e é a responsável pela diferença nos sinais dos ecos. Repete-se o procedimento a partir de (III), ainda na Figura 15, e são armazenados os sinais dos ecos em (V) e (VIII). É gerada então uma sequência de ecos de cuja constante de decaimento do sinal é igual a T_2 . O fato dos pulsos de 180° serem realizados no eixo y, garante ainda a diminuição dos erros acumulados na reorientação gerada por erros no comprimento desses pulsos.^{16,20} De maneira análoga à determinação de T_2 , o decaimento da magnetização no plano transversal é dado pela equação 6:¹⁹

$$M_t = M_0 \left[\exp \left(-\frac{\tau}{T_2} \right) \right] \quad (\text{Eq. 6})$$

1.3.2.3 Método de eco de *spin* para medir difusão molecular

Experimentos de RMN baseados no uso de sequências de pulsos de ecos de *spin* com gradientes de campo magnéticos pulsados (PFGSE) para determinação do coeficiente de difusão translacional, em estudos relacionados com o tamanho e estrutura de moléculas, têm se tornado de grande interesse nos últimos anos.²¹ O estudo da difusão molecular em solução oferece uma série de propriedades físicas, tais como tamanho molecular, forma, agregação, encapsulamento, complexação e ligação de hidrogênio.¹⁶

Originalmente, nos anos de 1960, a técnica PFGSE foi utilizada para medir coeficientes de difusão de componentes em solução e definir o tamanho de domínios em emulsões. Nos anos de 1970, esses experimentos se tornaram mais populares com o melhoramento da instrumentação e da resolução espectral. A ideia do uso desta técnica na análise de misturas foi sugerida no início dos anos 1980. Apesar disto, até então não havia bobinas de gradientes blindadas e amplificadores de gradiente estáveis, que se tornaram comercialmente disponíveis apenas no início dos anos de 1990, quando o uso desta metodologia ganhou mais popularidade.²¹

A sequência PFGSE é baseada na introdução de dois pulsos de gradientes de campo idênticos, inseridos em cada período τ , na sequência de eco de *spin* de Hahn (Figura 16).

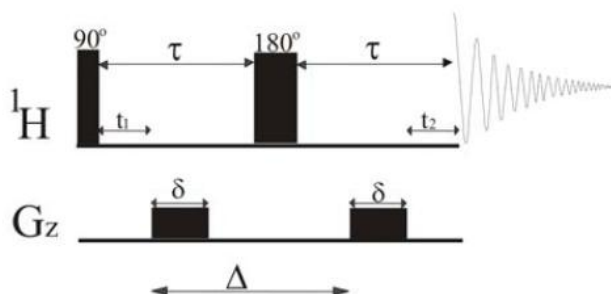


Figura 16: Sequência PFGSE.²²

Se os pulsos de gradiente não fossem aplicados, o pulso de RF de 180° iria refocar a evolução dos deslocamentos químicos e o sinal detectado seria atenuado somente pela relaxação transversal, ocorrida durante o período 2τ , como acontece nos experimentos de determinação de T_2 . Quando os pulsos de gradiente são aplicados, o primeiro pulso irá impor uma fase espacialmente dependente do vetor magnetização, o qual pode ser refocalizado pelo segundo pulso de gradiente de igual duração e magnitude, embora esses pulsos sejam aplicados no mesmo sentido, seus efeitos serão cancelados durante a aplicação do pulso de 180° entre eles. Porém a refocagem total somente será obtida se os *spins* permanecerem na mesma localização física durante o período de difusão (Δ). Se a molécula se difundir durante o período de difusão, afastando-se da sua posição inicial, o campo magnético local que ela estará sujeita durante o segundo pulso de gradiente (de recuperação da fase) não será igual ao primeiro (de perda da fase), e somente uma refocagem parcial do sinal irá ocorrer (Figura 17). Ao final do experimento, o sinal detectado será atenuado, devido a distância que a molécula moveu-se durante o período Δ , que é ditado pelo seu coeficiente de difusão (D).

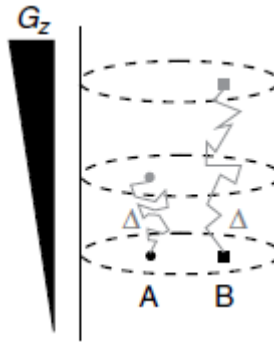


Figura 17: Representação esquemática da atenuação do sinal devido à difusão molecular.¹⁶

A sequência PFGSE é limitada pelas perdas de magnetização que ocorrem devido à relaxação transversal (T_2), o que pode levar a degradações significativas da relação sinal/ruído em moléculas com T_2 curto.²²

Uma variação importante da técnica PFGSE é a chamada sequência de ecos de *spin* estimulados (PFGSTE),²⁵ a qual resolve a limitação encontrada nos experimentos de PFGSE. Na sequência PFGSTE (Figura 18), a magnetização é mantida longitudinalmente (alinhada ao eixo z) durante o período de difusão.

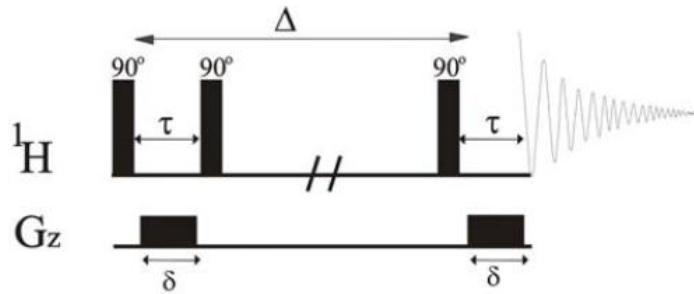


Figura 18: Sequência PFGSTE.²²

Nessa sequência, um segundo pulso de RF de 90° transfere a magnetização para o eixo $-z$. Ao final do período de difusão (Δ) a magnetização é retornada ao plano transversal (x - y) por um terceiro pulso de 90° e a recuperação da coerência da magnetização é obtida pelo segundo pulso de gradiente. A intensidade dos sinais de acordo com os gradientes aplicados é dado pela equação 7:¹⁶

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \exp\left[-(\gamma\delta G)^2 D_n \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right] \quad (\text{Eq. 7})$$

onde I_0 é a intensidade dos sinais de RMN para $G = 0$, ou seja, quando não há aplicação de gradiente; D_n é o coeficiente de difusão de cada componente, Δ é o tempo durante o qual a difusão está sendo monitorada e δ é tempo de aplicação do gradiente.

A principal desvantagem da sequência PFGSTE é que a metade do sinal em potencial é perdida após a aplicação do segundo pulso de 90° , somente a componente em y (M_y) ou a componente em x (M_x) da magnetização retorna para o eixo $\pm z$, a outra componente é destruída pelo pulso de gradiente ou por um ciclo de fases apropriado. Apesar disso, como na maioria das moléculas o tempo T_1 é maior que o tempo T_2 , os benefícios da sequência PFGSTE se sobrepõem a sua desvantagem e ela é empregada na maioria das medidas de difusão.

Para se realizar experimentos com PFG é necessária uma sonda equipada com uma bobina geradora de gradiente e um amplificador de gradiente. O gradiente de campo é gerado pela aplicação de uma corrente na bobina específica, invertendo-se a corrente aplicada, inverte-se também a polaridade do gradiente. Os campos máximos de aplicação dos gradientes de campo são de aproximadamente 0,5 T/m (50 G/cm), embora a magnitude do gradiente utilizada seja frequentemente menor.²²

1.4 Técnica DOSY

1.4.1 Difusão e Coeficiente de Difusão

Difusão é o processo pelo qual gradientes de concentração em uma solução diminuem espontaneamente até ser obtida uma distribuição homogênea uniforme. O processo de difusão é importante em muitos sistemas biológicos. Por exemplo, ele é o principal mecanismo pelo qual o dióxido de carbono alcança os sítios de fotossíntese nos cloroplastos. Além disso, o fenômeno difusão tem um papel importante na determinação da massa molar de macromoléculas.²³

Uma molécula em solução fica cercada de outras moléculas, podendo se mover apenas uma fração de um diâmetro, talvez por seus vizinhos se movimentarem momentaneamente para os lados, antes de colidirem. O movimento molecular nos líquidos é uma série de deslocamentos curtos, com direções incessantemente mutáveis, como pessoas numa multidão sem direção, andando em círculos. Esse

processo de migração por meio de um movimento de colisão aleatória através de um líquido é o que chamamos de difusão. Se existe um gradiente de concentração inicial no líquido (por exemplo, uma solução pode ter uma alta concentração de um soluto em uma região), então a velocidade com que as moléculas se difundem é proporcional ao gradiente de concentração,²⁴ e escrevemos:

$$\text{Taxa de difusão} = D * \text{gradiente de concentração} \quad (\text{Eq. 8})$$

Para exemplificar, podemos imaginar um recipiente com uma solução no fundo e o solvente puro por cima. Inicialmente, há uma fronteira distinta entre a solução e o solvente, com o passar do tempo, as moléculas do soluto gradualmente se movem para cima por difusão. Esse processo continua até que o sistema inteiro fique homogêneo. Em 1855, o fisiologista alemão, Adolf Eugen Fick estudou o fenômeno de difusão e descobriu que o fluxo (J), isto é, a quantidade líquida de soluto que se difunde através de uma unidade de área por unidade de tempo, é proporcional ao gradiente de concentração. Expressando essa relação matematicamente em uma dimensão ao longo do eixo x , escrevemos:

$$J \propto -\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_t \quad (\text{Eq. 9})$$

$$J = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_t \quad (\text{Eq. 10})$$

A Equação 7 é conhecida com primeira lei de Fick da difusão em uma dimensão.^{21,23} A quantidade $(\partial c/\partial x)_t$ é o gradiente de concentração da substância que se difunde no tempo t da difusão, e D é o coeficiente de difusão da substância que se difunde no meio em questão. Suas unidades são $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ou $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. O sinal negativo indica que a difusão procede da maior concentração para a menor concentração, porque o gradiente de concentração é negativo na direção da difusão. Dessa forma, o fluxo é uma grandeza vetorial positiva.²³

O valor do coeficiente de difusão obtido experimentalmente depende da temperatura, da pressão e da composição da solução.²¹**Erro! Fonte de referência não encontrada.** Ele aumenta com o aumento da temperatura, pois um aumento da

temperatura possibilita a uma molécula escapar mais facilmente das forças atrativas exercidas por suas vizinhas.²⁴

Grande parte do interesse sobre a difusão advém da conexão entre o coeficiente de difusão e tamanho molecular. Os coeficientes de difusão podem ser relacionados aos raios hidrodinâmicos das partículas que difundem, através da relação de Stokes-Einstein, Equação 11,

$$D = k_B T / f \quad (\text{Eq. 11})$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura termodinâmica da solução e f , um fator que representa a fricção da partícula com o solvente, ou seja, a resistência da partícula à difusão. Para o caso de uma partícula esférica, este fator de fricção (f) pode ser expresso como mostrado na Equação 12:

$$f = c\pi\eta r^3 \quad (\text{Eq. 12})$$

em que η é a viscosidade do solvente, r , o raio hidrodinâmico da partícula, e c pode assumir valores de 4 e 6. Estes valores de c representam os casos extremos em que se considera um coeficiente de atrito infinito entre a partícula e o solvente, $c = 6$, ou o caso de atrito nulo, em que $c = 4$.

Vários métodos são empregados para a determinação dos coeficientes de difusão em líquidos. Os principais métodos são: célula de diafragma, métodos óticos (interferômetros), métodos eletroquímicos, dispersão de Taylor, injeção em fluxo (FIA), espalhamento de luz e RMN.²¹**Erro! Fonte de referência não encontrada.**²⁵ A maioria deles, com exceção da técnica de RMN, envolve o estabelecimento de um gradiente de concentração no sistema, o qual, sob condições arranjadas, pode ser independente do tempo, possibilitando a utilização das leis de Fick para a determinação de coeficientes de interdifusão ou difusão mútua.

O experimento de eco de spin é a base das medidas de difusão por RMN, este experimento envolve a refocalização da magnetização em campos magnéticos não homogêneos, um processo que é extremamente sensível ao movimento

translacional de *spins*. A habilidade da técnica de RMN em detectar o movimento translacional consiste em imaginar que a densidade de *spins* depende de dois fatores essenciais:

- Um núcleo na posição x precessa com a frequência $\omega(x) = -\gamma B(x)$, onde $B(x)$ é a magnitude dos diferentes campos magnéticos experimentados pela amostra ao longo do tubo no qual está inserida (densidade de fluxo);
- Os campos magnéticos locais podem ser manipulados através do uso de pulsos de gradientes de campo magnético para que as posições espaciais dos núcleos possam ser codificadas.²¹

1.4.2 Espectroscopia por difusão ordenada (DOSY)

Em 1992, Morris e Johnson desenvolveram a primeira técnica bidimensional de RMN capaz de avaliar a difusão molecular. Esta técnica se baseia na metodologia de ecos de *spin* com gradiente de campo magnético pulsado (PFGSE) e foi denominada DOSY, que permite discriminar e caracterizar os diversos componentes de uma mistura.^{21,25}

Os experimentos de DOSY são formados por uma série de experimentos unidimensionais (Figura 19), que diferem entre si pela amplitude (g) dos pulsos de gradiente aplicados, que é aumentada gradativamente ao longo dos experimentos. O aumento do gradiente de campo corresponde a uma maior atenuação na intensidade dos sinais, que diminuem exponencialmente ao longo dos experimentos. Uma vez que a atenuação está relacionada com o coeficiente de difusão dos componentes da amostra, a taxa com que esse decaimento ocorre é igual para todos os sinais da molécula, sendo diferente para diferentes moléculas. Quanto maior essa taxa de decaimento dos sinais, maior o coeficiente de difusão da molécula.

A aplicação da transformada inversa de Laplace a esse conjunto de dados origina o espectro de DOSY; um espectro pseudobidimensional, onde os deslocamentos químicos das espécies (RMN 1D) são apresentados em uma dimensão e a distribuição ordenada do coeficiente de difusão (D) em outra. O valor do coeficiente de difusão de cada substância pode ser obtido facilmente pela correlação com seus

sinais de RMN, assim como todos os sinais de uma molécula podem ser identificados inequivocamente (mesmo estando em mistura) através da correlação com o valor de seu coeficiente de difusão.²²

Os experimentos de DOSY são montados para adquirir automaticamente um conjunto de dados de RMN de alta resolução a partir de um conjunto de valores variando-se a área do gradiente de campo magnético pulsado ($q = \gamma g \delta$), onde γ é a constante giromagnética, g é a magnitude do gradiente e δ é o tempo de aplicação do gradiente de campo. Os espectros de RMN adquiridos para cada valor de q são obtidos por transformada de Fourier. Na Figura 19 pode ser visto o decaimento exponencial através das intensidades (I) dos sinais de RMN em função da intensidade do gradiente.

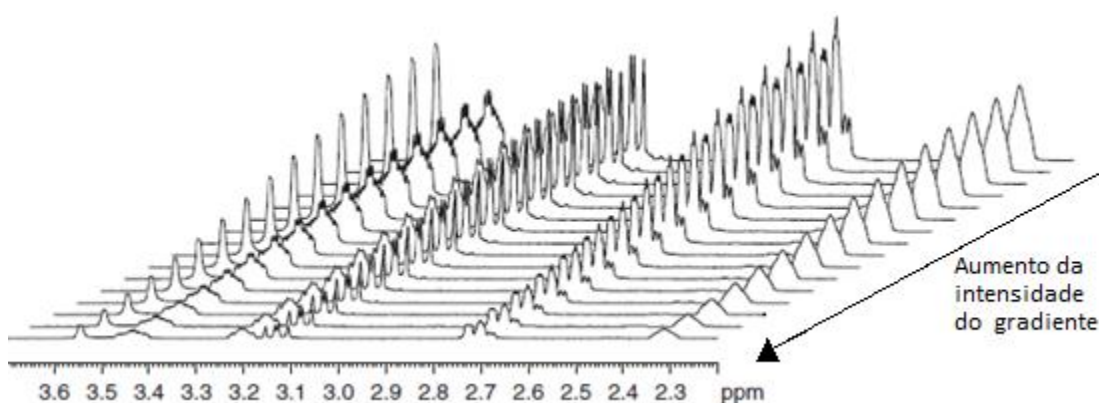


Figura 19: Espectros de ^1H 1D, mostrando progressivo decaimento da intensidade do sinal conforme aumenta-se a intensidade do gradiente aplicado (de trás para frente). (Adaptada da ref. 16)

Os conjuntos de dados obtidos para cada deslocamento químico são invertidos por transformadas inversas de Laplace obtendo-se uma distribuição de coeficientes de difusão, que corresponde a um procedimento matemático bastante complicado por se tratar de um problema que aceita diversas soluções, além de ser extremamente sensível ao ruído experimental. Consequentemente, caracteriza-se por ser um procedimento que adiciona incerteza aos dados.²⁶ Esse cálculo gera um espectro de DOSY bidimensional. Um exemplo de espectro DOSY pode ser visto na Figura 20.²¹

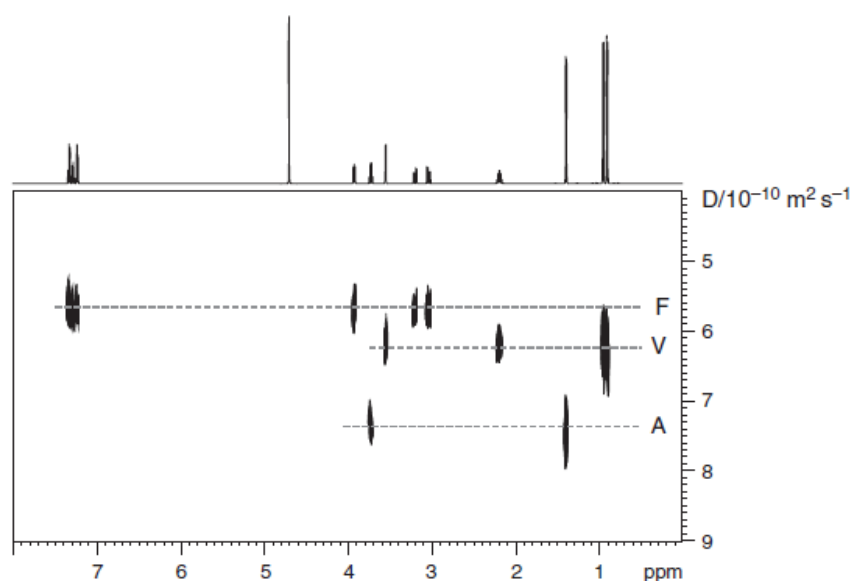


Figura 20: Espectro DOSY de uma mistura equimolar dos aminoácidos: alanina (A), valina (V) e fenilalanina (F).¹⁶

Os coeficientes de difusão dependem de inúmeros parâmetros, tais como tamanho e forma do soluto estudado, propriedades do solvente como viscosidade, temperatura da amostra, concentração etc., assim devem-se determinar os parâmetros ótimos de análise. Quando as condições físicas são escolhidas (solvente, temperatura etc.), os principais parâmetros que devem ser otimizados e bem definidos são: período de difusão (Δ), duração do pulso de gradiente (δ) e a rampa de intensidades de gradiente que serão aplicados, $g_{\min}$ até o $g_{\max}$.

A maior vantagem deste método é a sua capacidade de proporcionar uma visão global da dinâmica translacional dos constituintes de uma mistura, sejam eles moléculas pequenas, macromoléculas, complexos ou agregados moleculares. As limitações da técnica DOSY são aquelas inerentes à RMN: como por exemplo, a baixa sensibilidade. Se houver superposição de sinais de RMN de diferentes moléculas e se os respectivos coeficientes de difusão diferirem de um fator menor do que 2, um único sinal aparecerá na dimensão da difusão do espectro de DOSY, correspondente ao coeficiente de difusão médio.²¹

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Este trabalho tem como objetivo principal estudar o comportamento de agregação dos asfaltenos obtidos de petróleos da costa brasileira, por meio de técnicas de Ressonância Magnética Nuclear bem como obter informações a respeito de sua composição estrutural.

2.2 Objetivos Específicos

Para alcançar o objetivo geral, foram delineados os seguintes passos específicos:

- Extração e quantificação do teor de asfaltenos, utilizando como base a norma ASTM D6560-00, de quatro petróleos brasileiros;
- Caracterização dos asfaltenos obtidos e dos óleos crus por meio de técnicas analíticas como análise elementar, espectrometria de absorção atômica, espectrometria de massas de alta resolução e ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C ;
- Implementação e avaliação da potencialidade da técnica DOSY como ferramenta de estudos de difusão;
- Otimização dos experimentos DOSY;
- Utilização da RMN de ^1H por DOSY para determinar os coeficientes de difusão, a fim de obter informações a respeito dos agregados formados pelos asfaltenos;
- Determinação da existência de correlação entre os resultados obtidos e as propriedades físico-químicas de cada tipo de petróleo, levando a um maior conhecimento não apenas da constituição destes óleos, mas também de suas propriedades.

3 METODOLOGIA

Foram utilizados quatro petróleos brasileiros para que fossem empregados no estudo, intitulados AM_A, AM_B, AM_C e AM_D. As amostras de óleo correspondiam a *blends offloadings*, ou seja, são misturas tratadas de mais de um petróleo bruto de uma área de exploração, as quais serão enviadas para o refino.

A metodologia empregada nesta dissertação se dividiu em 4 partes. Uma primeira parte envolvendo a aplicação da metodologia ASTM D6560-00 para extração e quantificação do teor de asfaleno de cada um dos petróleos.

Na segunda parte onde foram utilizadas técnicas de análise para a caracterização de cada uma das amostras de óleo cru e de asfaleno, sendo elas: análise elementar para análise do teor de C, H, N e O; espectrometria de absorção atômica por chama para a quantificação de Níquel e Vanádio de acordo com a metodologia ASTM D5863-00; espectrometria de massas de altíssima resolução; e RMN de ^1H e ^{13}C para determinação da aromaticidade dos óleos e asfaltenos.

Uma terceira etapa de implementação, otimização da técnica DOSY e realização de experimentos de RMN DOSY de ^1H a fim de se estudar o comportamento de agregação dos asfaltenos em diferentes concentrações e, por fim, todos os resultados obtidos foram analisados para estabelecer as correlações entre algumas características físico-químicas com o comportamento de agregação dos asfaltenos.

3.1 Extração dos asfaltenos

A extração dos asfaltenos foi realizada seguindo a norma baseada na ASTM D6560-00. Essa norma descreve a metodologia usada para extrair e quantificar essa fração pesada em petróleos e em resíduos atmosféricos ou de vácuo.

Um esquema das etapas do método de extração é mostrado na Figura 21, baseado no método utilizado.

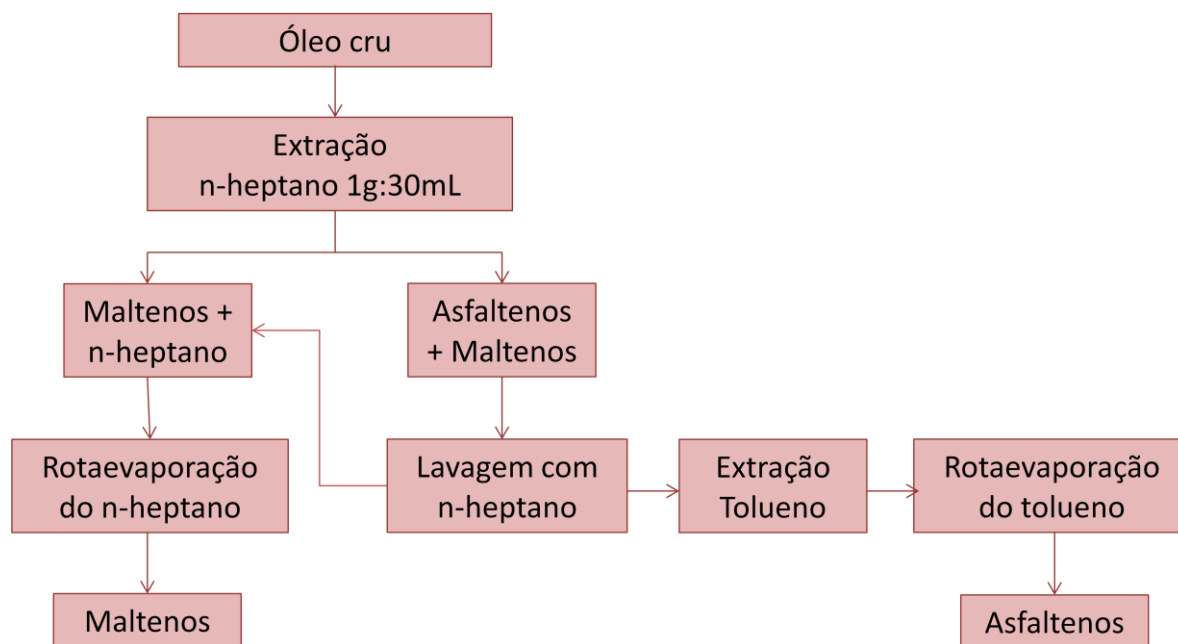


Figura 21: Esquema do Método ASTM D6560-00 de extração e quantificação do teor de asfaltenos.

A extração e determinação do teor de asfaltenos foram realizadas em triplicata nos quatro óleos crus. Os solventes utilizados foram n-heptano P.A. 99,5% e tolueno P.A. ACS sendo utilizados diretamente como recebidos.

Os resíduos dos solventes, obtidos após o procedimento de extração, foram recolhidos separadamente e recuperados por rotaevaporação, reduzindo a carga de efluentes a serem descartados e propiciando o reaproveitamento destes com a minimização de recursos.

Os asfaltenos obtidos foram nomeados como ASF_A, ASF_B e ASF_C, de acordo com o petróleo de origem.

3.2 Caracterização

3.2.1 Análise Elementar

A análise elementar foi realizada no LMC (DFIS/UFES) a fim de obter a determinação dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio nas amostras de asfaltenos para os petróleos A, B, C e D, para cada amostra foram realizadas três medidas, sendo o resultado final obtido a partir do cálculo da média e desvio padrão dos três resultados obtidos em cada medida. Para as análises foi utilizado um

analisador LECO CHNS 932, acoplado a um forno VT-900 (para as análises de oxigênio), nas seguintes condições:

- As análises de C, H e N foram realizadas nas seguintes condições:
 - Gás de arraste: Hélio;
 - Gás de queima: Oxigênio ultra puro (99,9999%);
 - Temperatura do forno de oxidação: 1100°C;
 - Tempo de corrida: 2 a 3 minutos;
 - Calibração: EDTA.
- As análises de Oxigênio foram realizadas nas seguintes condições:
 - Gás de arraste e de queima: Hélio ultra puro (99,9999%);
 - Temperatura do forno de oxidação: 1300°C;
 - Tempo de corrida: 2 a 3 minutos;
 - Calibração: Acetanilida.

3.2.2 Espectrometria de Absorção Atômica

As determinações dos metais níquel e vanádio nas amostras de petróleo e asfaltenos foram realizadas utilizando-se um Espectrômetro de Absorção Atômica modelo AAS ZEEnit (Analytik Jena, Alemanha) do LabPetro (DQUI/UFES) operando no modo de atomização em chama, equipado com lâmpada de Deutério como corretor de fundo. Foi utilizada como fonte de energia uma lâmpada de catodo oco (HCl, Analytik Jena, Alemanha) para cada elemento. Foram empregadas linhas de ressonância primária para os dois analitos estudados. As análises foram feitas de acordo com a norma ASTM D5863-00 – Teste B e os parâmetros utilizados foram:

- Níquel:
 - Queimador com fenda de 100 mm;
 - Lâmpada de catodo oco de Níquel;
 - Comprimento de onda: 232,0 nm;
 - Corrente da Lâmpada: 3,0 mA;
 - Fenda: 0,8 mm;
 - Chama: Ar/Acetileno;
 - Fluxo da amostra: 3,0 mL/min.;
 - Diluições: - AM A, B, C e D: diluída 5 vezes;

- ASF_A: diluída 50 vezes;
- ASF_B e C: diluída 100 vezes.
- Vanádio:
 - Queimador com fenda de 50 mm;
 - Lâmpada de catodo oco de Vanádio;
 - Comprimento de onda: 318,4 nm;
 - Corrente da Lâmpada: 5,0 mA;
 - Fenda: 1,2 mm;
 - Chama: Óxido nitroso/Acetileno;
 - Utilizou-se Alumínio 15 µg/L como agente liberador
 - Fluxo da amostra: 3,0 mL/min.;
 - Diluições:
 - AM A, B, C e D: diluída 5 vezes;
 - ASF_A e C: diluída 100 vezes;
 - ASF_B: diluída 350 vezes.

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

As análises por espectrometria de massas foram realizadas em um espectrômetro de massas modelo SOLARIX de 9,4T da marca Bruker Daltonics do LabPetro (DQUI/UFES). As amostras foram preparadas em concentrações de 0,250 mg/mL e 0,500 mg/mL em tolueno para os petróleos de origem e os asfaltenos, respectivamente, conforme a literatura.²⁷ A solução preparada foi injetada para dentro de uma fonte de fotoionização a pressão atmosférica (APPI(+)) a um fluxo de 10 µL/min. A faixa dinâmica de aquisição de íons na cela de ICR foi de m/z 200-1000. Os demais parâmetros da fonte de APPI são:

- Voltagem no capilar (cone): - 3000 V;
- *End plate offset* (potencial utilizado para direcionar os íons para dentro do equipamento): - 500 V;
- Temperatura do gás de secagem: 250°C;
- Fluxo do gás de secagem: 4 L/min;
- Pressão do gás nebulizador: 1,5 bar;
- Temperatura do gás nebulizador: 320°C;

- *Skimmer*: 75 V;
- Voltagem de colisão: - 60 V;
- Lâmpada de xenônio.

Na transmissão de íons, o tempo de acumulação de íons no hexapolo e o tempo de voo (TOF – *time-of-flight*) foram de 0,3 s e 0,8 ms, respectivamente. Cada espectro foi adquirido a partir da acumulação de 200 repetições com um domínio de tempo de 4M (*mega-point*). Os espectros foram adquiridos utilizando o *software Compass Data Analysis* (Bruker Daltonics) e processados pelo *software Composer Petroleum Analysis* com a finalidade de facilitar a interpretação e a visualização das informações.

3.2.4 Ressonância Magnética Nuclear

As análises de RMN de ^1H e ^{13}C foram realizadas no LabPetro (DQUI/UFES) no espectrômetro da marca Varian, modelo VNMRs 400, operando com um campo magnético de 9,4 T, utilizando uma sonda 5 mm BroadBand $^1\text{H}/^{19}\text{F}/\text{X}$ a 25°C.

As amostras de petróleos e asfaltenos foram preparadas dissolvendo-se 20 mg em 600 μL de uma solução 0,05 mol/L de $\text{Cr}(\text{acac})_3$ em CDCl_3 , este complexo funciona como um agente de relaxação, o qual diminui o tempo de espera necessário, reduzindo o tempo de análise. As análises foram feitas conforme as condições descritas abaixo:

- RMN de ^1H :
 - Frequência: 399,73 MHz;
 - Janela espectral: 6410,3 Hz;
 - Tempo de Aquisição: 2,556 s;
 - Tempo espera: 1,5 s (otimizado por meio da sequencia de inversão-recuperação nas amostras contendo o agente de relaxação);
 - Pulso: 90° (12,7 μs);
 - Número de transientes: 512;
 - Referência: TMS a 0,0 ppm;
 - Processamento: linebroadening de 0,5 Hz.

- RMN de ^{13}C :
 - Frequência: 100,51 MHz;
 - Janela espectral: 25510,2 Hz;
 - Tempo de Aquisição: 1,285 s;
 - Tempo espera: 15 s (otimizado por meio da sequência de inversão-recuperação nas amostras contendo o agente de relaxação);
 - Pulso: 90° (9,5 μs);
 - Núcleo desacoplado: ^1H ;
 - 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;
 - Número de transientes: 20000;
 - Referência: TMS a 0,0 ppm;
 - Processamento: alargamento exponencial de 5,0 Hz.

3.3 Experimentos DOSY

O comportamento dinâmico dos asfaltenos foi investigado por RMN DOSY de ^1H . Os asfaltenos foram dissolvidos em tolueno deuterado ($\text{D} - 99,5\%$) do fabricante CIL – Cambridge Isotope Laboratories Inc. Foi preparada uma larga faixa de concentrações (0,01 – 10% m/m) de asfaltenos em tolueno- d_8 . Os experimentos DOSY foram realizados também no espectrômetro da marca Varian, modelo VNMRs 400, operando com um campo magnético de 9,4 T, utilizando a sonda de 5 mm BroadBand $^1\text{H}/^{19}\text{F}/\text{X}$, capaz de gerar um gradiente de campo magnético pulsado de 18 G/cm.

A sequência *Doneshot* foi utilizada na determinação dos valores de coeficientes de difusão do soluto e solvente. Essa é uma das sequências disponíveis nos espectrômetros da Varian, da sequência original de Morris, *Oneshot*.²⁸ Ela se baseia na sequência de ecos de *spin* estimulados com gradientes de campo magnético pulsados (PFGSTE), requer apenas um único pulso para cada valor de gradiente aplicado, permitindo um tempo relativamente curto de análise. A sequência é

composta de pares de pulsos bipolares de gradiente de campo aplicados com uma defasagem relativa de $1 + \alpha : 1 - \alpha$, com um pulso adicional para que se estabeleça o equilíbrio com intensidade de 2α (Figura 22), que permitem a supressão de artefatos causados pela relaxação de sistemas de spin fortemente acoplados, evitando perda de sinal durante a difusão, a além de eliminar o efeito causado por algum resíduo de magnetização que não foi refocalizada no pulso de 180° .

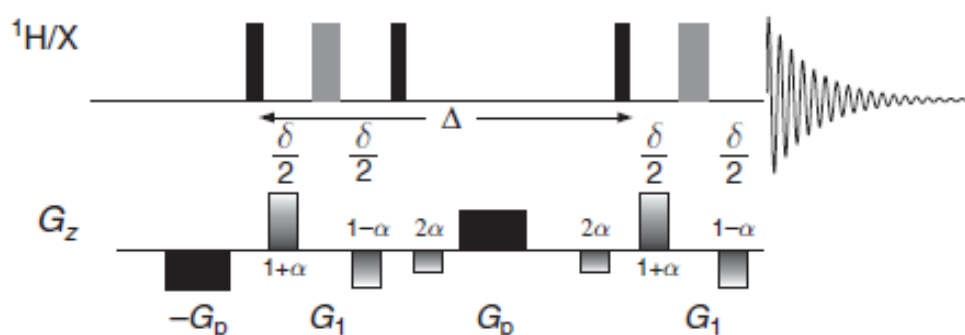


Figura 22: A sequência de difusão *Oneshot*. Onde G_1 são pulsos bipolares.^{16,28}

Onde G_p corresponde a um pulso intenso que é aplicado durante o período de difusão, o qual é equilibrado pelo pulso $-G_p$ durante o tempo de espera entre a aplicação de cada transiente. A intensidade do gradiente aplicado (g) foi variada de acordo com uma curva linear de 25 valores de 0 a 18 G/cm para se obter uma completa atenuação do sinal. O gradiente foi calibrado com 1% $H_2O/99\%$ D_2O a $25^\circ C$, conforme especificação do fabricante. Na sequência *Doneshot*, a qual é baseada nos experimentos de ecos de spin estimulados, a duração do pulso do gradiente (δ) e o tempo de difusão (Δ) foram otimizados para cada concentração de asfalto, variando entre 1,5 e 3 ms para δ e entre 0,05 a 0,45 s para Δ . Os espectros foram adquiridos a 25 e $28^\circ C$ com duração do pulso de 90° de $12,7 \mu s$ e um tempo de espera de 30 s, baseado na referência^{2,12}

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos petróleos utilizados

Neste trabalho foram utilizados quatro amostras de petróleo fornecidos pela PETROBRAS através do LabPetro (Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análises de Petróleo), denominados AM_A, AM_B, AM_C e AM_D. Juntamente com esses petróleos, foram fornecidas algumas de suas características físico-químicas como °API, densidade e viscosidade, apresentadas na Tabela 4:

Tabela 4: Caracterização físico-química dos petróleos utilizados.

Análise	Petróleo A (AM_A)	Petróleo B (AM_B)	Petróleo C (AM_C)	Petróleo D (AM_D)
°API	17,3	22,0	13,5	29,0
Densidade 20°C (g/cm ³)	0,9469	0,9180	0,9721	0,8779
Viscosidade 20°C (mm ² /s)	2406,1	196,04	82163	59,795
Viscosidade 40°C (mm ² /s)	519,39	62,332	7384,2	21,427
Viscosidade 50°C (mm ² /s)	279,14	34,496	2827,3	15,107

Verifica-se que os petróleos apresentam características diferenciadas, tendo-se desde um petróleo leve (AM_D) até um petróleo pesado (AM_C) baseando-se no °API, valor obtido por meio da densidade (Equação 13),⁸ sendo inversamente proporcionais, ou seja, quanto maior a densidade menor o °API.

$$^{\circ}API_{60/60^{\circ}F} = \frac{141,5}{D_{60/60^{\circ}F}} - 131,5 \quad (\text{Eq. 13})$$

onde $D_{60/60^{\circ}F}$ é a densidade do petróleo a uma temperatura padrão de 60°F (15,56°C).⁸

Na Tabela 5, pode ser confirmada outra diferença existente entre os petróleos utilizados em relação à viscosidade dos mesmos. Observa-se que o petróleo AM_C é praticamente 1400 vezes mais viscoso que o petróleo mais leve AM_D na temperatura ambiente, e que essa relação vai diminuindo ao longo das determinações em temperaturas mais elevadas. Outra característica a ser ressaltada

é a queda da viscosidade, observada à medida que a temperatura aumenta, fato este coerente com os conceitos sobre o assunto.⁸

4.2 Teor de asfaltenos

Os asfaltenos foram extraídos com base na norma ASTM D6560-00 dos óleos crus de cada petróleo, determinados em triplicata.

Os asfaltenos foram nomeados de acordo com o petróleo de origem: ASF_A, ASF_B e ASF_C. Na Tabela 5 estão apresentados os teores médios dos asfaltenos obtidos em triplicata a partir de cada petróleo e os respectivos desvios padrão.

Tabela 5: Teores médios dos asfaltenos obtidos pela ASTM D6560-00 para cada petróleo e seus respectivos desvios padrão.

Amostra	Teor médio de asfaltenos (%)	Desvio Padrão
AM_A	2,23	0,25
AM_B	0,41	0,01
AM_C	7,63	0,65
AM_D	Abaixo do limite de detecção do método	-

Comparando-se os teores de asfaltenos nos quatro petróleos estudados, confirma-se a diferença existente entre eles e percebe-se que a mesma é bastante significativa. Uma vez que o petróleo mais pesado (AM_C) apresenta maior teor de asfaltenos, o que já era esperado, pois essa fração constitui a mais pesada do petróleo, e em contrapartida no petróleo mais leve (AM_D) não foram detectadas quantidades suficientes para a extração por este método. Assim pode-se afirmar que os óleos mais pesados são os que apresentam maiores teores de asfaltenos e os mais leves os menores teores, o que já era esperado, uma vez que petróleos pesados são mais ricos em frações mais complexas e formadas por compostos maiores.²⁹

Como essas informações ainda não são suficientes para se proceder a uma caracterização química destas amostras, torna-se, portanto, necessário o uso de outros métodos de caracterização que permitam a visualização das possíveis diferenças estruturais existentes em cada um desses asfaltenos.

4.3 Caracterização dos Asfaltenos

A composição química das diferentes amostras de asfaltenos foi estudada a fim de investigar a existência de uma relação com o seu comportamento de agregação.

4.3.1 Composição Química

Na análise elementar primeiramente foram determinadas as percentagens (em m/m) de **C**, **H**, **N** e **O** de cada amostra de asfalto provenientes dos três petróleos. As análises foram realizadas em triplicata e as incertezas foram determinadas tomando-se os desvios padrões das três análises de cada uma das amostras. O teor de enxofre, por não causar prejuízo nas conclusões do trabalho e pela impossibilidade da realização dessas análises em tempo hábil, foi calculado como mostrado na equação 14.⁴

$$\text{Teor de S} = 100 - (C + H + N + O) \quad (\text{Eq. 14})$$

Os resultados obtidos da análise elementar para cada asfalto obtido estão apresentados na Tabela 6 e na Figura 23. Deve-se ressaltar que a razão entre as quantidades atômicas de Carbono e Hidrogênio (**C/H**) dos asfaltenos apresentam valores característicos de frações pesadas, uma vez que estão bem próximos de um e que seus valores de **N**, **O** e **S** são consideráveis.^{5,8}

Tabela 6: Análise Elementar dos asfaltenos obtidos.

Análise Elementar	Percentuais		
	ASF_A	ASF_B	ASF_C
Carbono (%m/m)	79,34 ± 0,44	79,33 ± 0,93	88,37 ± 0,90
Hidrogênio (%m/m)	7,52 ± 0,52	7,97 ± 0,30	7,83 ± 0,55
Nitrogênio (%m/m)	1,87 ± 0,06	1,89 ± 0,06	1,60 ± 0,03
Oxigênio (%m/m)	2,52 ± 0,28	4,19 ± 0,46	1,35 ± 0,22
Enxofre (%m/m)	8,75 ± 1,30	6,63 ± 1,75	0,86 ± 1,70
Relação C/H	0,88	0,83	0,94

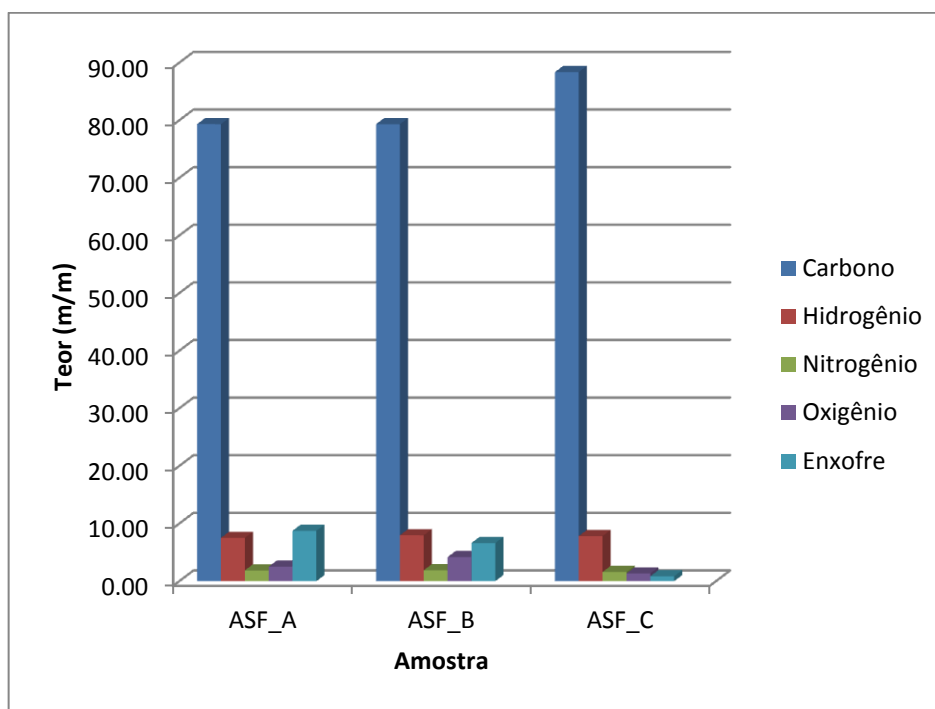


Figura 23: Valores dos teores obtidos na análise elementar para cada asfalto

A Figura 23 mostra que os asfaltenos provenientes de petróleos mais leves ou médios apresentam maiores teores de enxofre que aqueles obtidos de óleos pesados, como é o caso do asfalto ASF_C. De acordo com a Tabela 6, entre os asfaltenos ASF_A e ASF_B não há diferença suficientemente clara na composição elementar, havendo diferença apenas de ambos em relação ao ASF_C, o qual por ser originado de um óleo mais pesado, apresenta um percentual em massa de carbono maior que os demais. Além disso, pode-se destacar significativas diferenças na taxa C/H que variou de 0,83 para o ASF_B até 0,94 para ASF_C. Sabe-se que essa relação é fortemente dependente da densidade do óleo de origem. A razão C/H mais próxima de 1,0 está relacionada com uma maior densidade, e consequentemente, a moléculas maiores.² Nota-se que o asfalto ASF_C contém a menor quantidade de heteroátomos, em relação aos outros.

A fim de complementar esses resultados a técnica de espectrometria de absorção atômica foi aplicada, baseando-se na norma ASTM D5863-00 – Teste B, buscando-se quantificar os teores dos metais traços mais comuns no petróleo e suas frações, Níquel e Vanádio nas amostras de óleo originais e nos asfaltenos extraídos, foram obtidos os resultados mostrados na Tabela 7 e na Figura 24.

Tabela 7: Teores de metais traço obtidos por espectrometria de absorção atômica segundo ASTM D5863

Amostra	Níquel (mg/L)	Vanádio (mg/L)
AM_A	11,70 ± 0,53	20,95 ± 0,52
ASF_A	106,3 ± 5,2	199,5 ± 5,9
AM_B	4,86 ± 0,33	9,24 ± 0,36
ASF_B	67,58 ± 5,85	234,7 ± 26,1
AM_C	7,58 ± 0,70	4,79 ± 0,22
ASF_C	185,1 ± 6,1	43,55 ± 10,80
AM_D	2,89 ± 0,53	<LD (1,09)

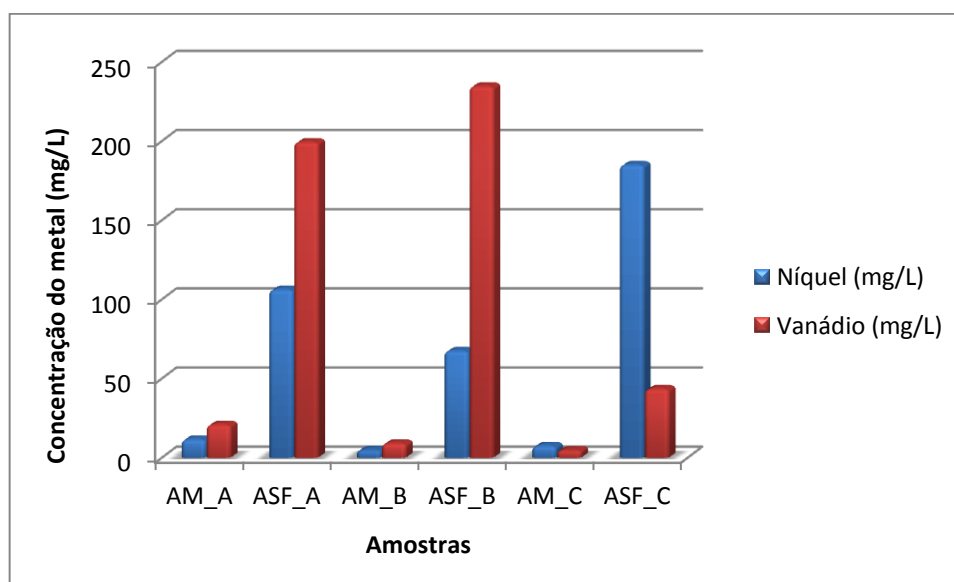


Figura 24: Distribuição de Ni e V nas amostras de óleo e em seus respectivos asfaltenos.

Os constituintes metálicos comprometem o processo de refino, causando corrosão e afetando a qualidade dos produtos gerados.⁸ Analisando-se a Tabela 7, primeiramente, as amostras originais, percebe-se que apresentam teores de metais traço baixos, com exceção da amostra AM_A que possui um teor maior tanto de níquel como de vanádio quando comparada às outras amostras de óleo.

O Níquel e o Vanádio são os metais mais abundantes no petróleo, chegando a níveis de concentração de mg/kg, se concentram na fração de asfaltenos. Os metais podem ser encontrados de duas formas principais, a primeira na forma complexada

ou de quelatos como compostos metaloporfirínicos (estruturas com um conjunto de anéis aromáticos condensados), a outra é caracterizada pela ligação dos íons metálicos diretamente aos centros do sistema aromático, preenchendo suas “lacunas”, nos chamados metalocenos.^{30,31,32,33,34}

Recentemente, foi proposto que os compostos metálicos juntamente com parafinas, radicais livres e resinas podem estar associados aos asfaltenos e consequentemente aos agregados formados por eles, além disso, estudos mostram que esses compostos metálicos são dificilmente separados dos asfaltenos após a extração destes do óleo de origem.³¹ Os dados da Tabela 7 mostram um significativo aumento no teor de metais traço nos asfaltenos em relação aos seus petróleos de origem, mostrando que esses elementos se concentram nessa fração complexa do óleo.

Levando em consideração a densidade dos óleos de onde foram extraídos cada um dos asfaltenos, é interessante salientar que a concentração de níquel diminui e a de vanádio aumenta com o aumento do °API do óleo de origem, conforme pode ser visto na Figura 28. Esse comportamento também foi observado em alguns outros artigos da literatura.^{31,33} A partir dos resultados obtidos para as análises de metais, não foi possível tirar informações relevantes a respeito dos tipos de asfaltenos estudados.

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

Os espectros de APPI(+)-FT-ICR MS dos três diferentes petróleos (A, B e C) e seus respectivos asfaltenos são mostrados na Figura 25. Em geral, todas as amostras apresentam compostos com amplitude de m/z 200-600. Os experimentos de espectrometria de massas permitem a obtenção da distribuição da massa molar média, M_w , os quais também são mostrados na Figura 25.

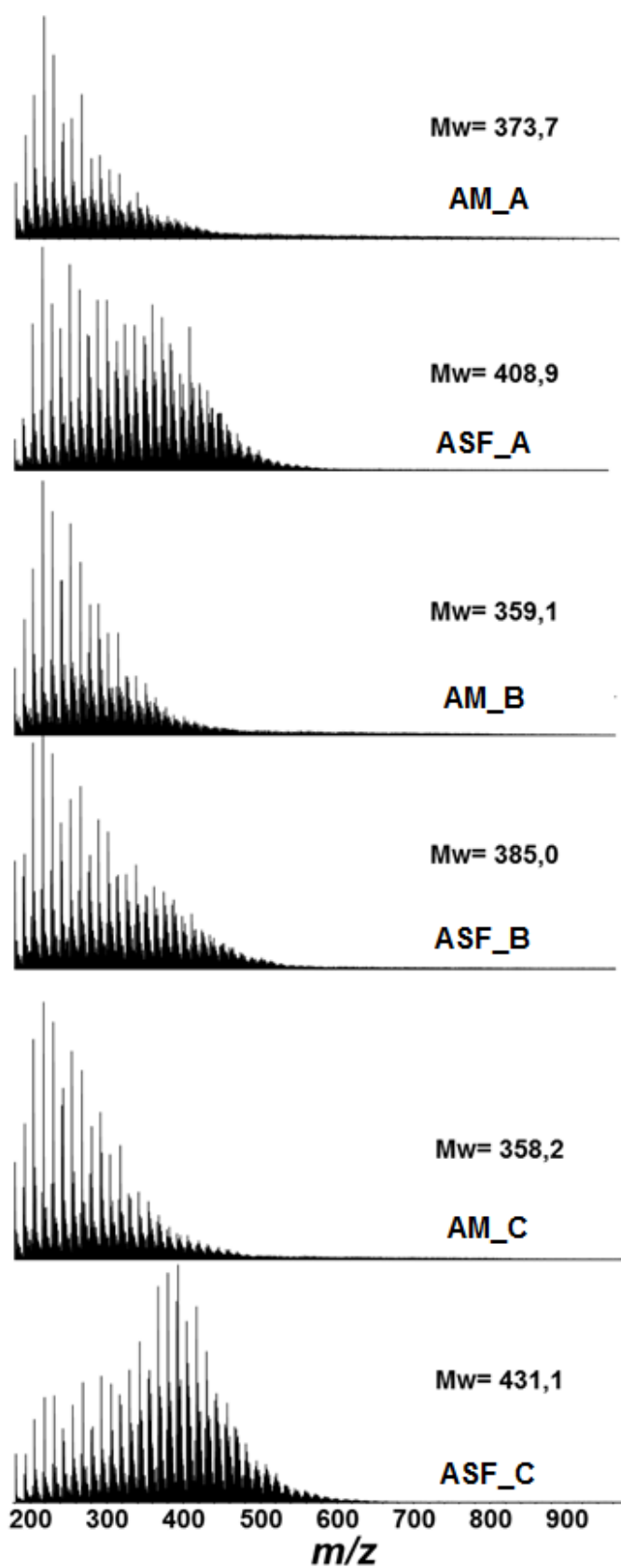


Figura 25: Espectros de APPI(+)-FT-ICR MS para os petróleos e suas respectivas frações asfálticas.

De acordo com a Figura 25, os valores de M_w para as amostras de petróleo são menores e próximos, apresentando a seguinte ordem: AM_C (m/z 358) $\cong$ AM_B (m/z 359) $<$ AM_A (m/z 373). Entretanto, esses valores não predizem algumas propriedades do petróleo, uma vez que o petróleo AM_C apresentou os menores valores de $^\circ API$, ou seja, corresponde ao petróleo mais pesado, e conseqüentemente, o que possui a maior quantidade de asfalteno. Já para as amostras de asfalteno, valores de M_w maiores e distintos são observados: ASF_C (m/z 431) $>$ ASF_A (m/z 409) $>$ ASF_B (m/z 385). Esse resultado condiz com os teores de asfaltenos obtidos no processo de extração a partir do óleo cru, que seguem uma ordem decrescente a partir do petróleo AM_C , onde um maior percentual de asfalteno foi observado ($7,63 \pm 0,65$), seguido do óleo AM_A ($2,23 \pm 0,25$) e por último com menor teor de asfaltenos entre os três óleos em que essa fração foi encontrada a amostra AM_B ($0,41 \pm 0,01$).

Existem alguns trabalhos na literatura também direcionados à caracterização de asfaltenos por APPI(+). Tachon et. al.³⁵ isolaram compostos orgânicos a partir do betume via método de extração SARA e caracterizaram usando um espectrômetro de massas híbrido. A fração de asfalteno precipitada com heptano ($\cong 13$ wt %) apresentou valor de $M_w \cong 500$ Da. Purcell et. al.³⁶ também observaram um resultado similar usando o método SARA, aplicado em um petróleo pesado arábico, um valor de $M_w \cong 600$ Da foi também encontrado. Portanto, em geral, as frações asfálticas obtidos em bacias brasileiras neste trabalho, apresentaram valores de M_w menores do que os registrados na literatura.

A partir do processamento dos espectros de APPI(+)-FT-ICR MS foi possível construir gráficos de distribuição de classes para os petróleos e seus asfaltenos, que são mostrados nas Figuras 26 e 27, respectivamente. Devido à ocorrência do mecanismo de transferência de carga e de elétrons, obtiveram-se classes protonadas ($M[H]$) e radicalares (M).

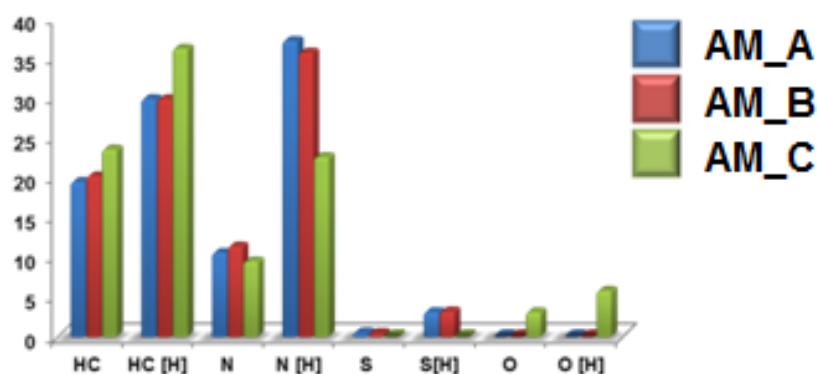


Figura 26: Perfil da distribuição de classes obtidas pela análise de APPI(+) FT-ICR MS dos óleos originais

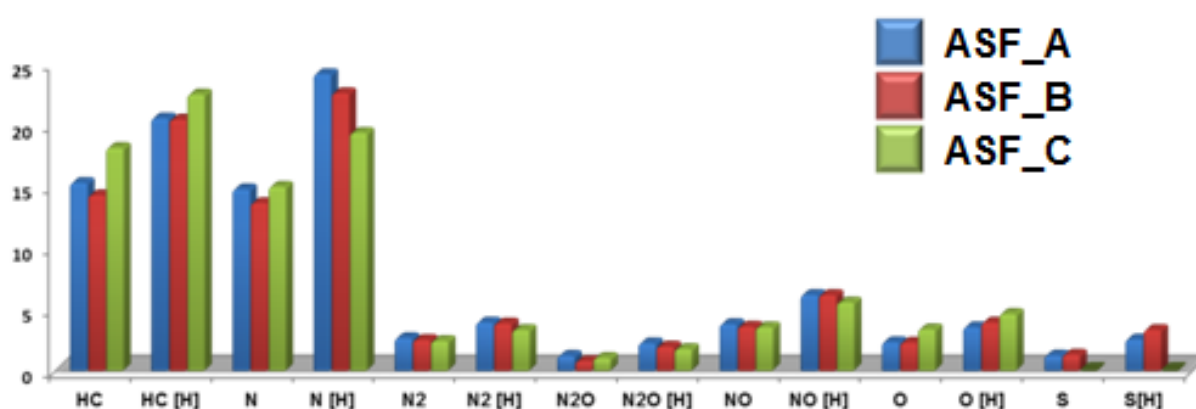


Figura 27: Perfil da distribuição de classes obtidas pela análise de APPI(+) FT-ICR MS dos asfaltenos obtidos.

Analisando o histograma de distribuição de classes das Figuras 26 e 27, pode-se dizer que as amostras dos óleos originais e seus respectivos asfaltenos apresentaram elevada proporção de compostos da classe HC, HC[H], N e N[H]. Em geral, o petróleo AM_C e seu asfalteno ASF_C apresentaram a maior abundância de hidrocarbonetos (classes HC e HC[H]). Por outro lado, as amostras de óleo AM_A e AM_B e seus respectivos asfaltenos ASF_A e ASF_B apresentaram uma maior abundância de espécies heteroatômicas (classes N, N[H], e S[H]). Esses resultados condizem com os dados de análise elementar, onde maiores teores de heteroátomos foram observados para as frações asfálticas ASF_A e ASF_B.

Observando-se ainda as Figuras 26 e 27, percebemos um aumento da quantidade e diversidade das classes heteroatômicas (N2, N2[H], N2O, N2O[H], NO, NO[H], O e O[H]) nos asfaltenos em relação aos seus óleos de origem. Consequentemente,

uma menor proporção das classes de hidrocarbonetos (HC e HC[H]) é observada em relação ao óleo original, comprovando assim, a sua maior polaridade.^{2, 12, al³⁶}

Ao se trabalhar com analitos de alta complexidade estrutural, por exemplo, petróleo e proteínas, faz-se necessário a utilização de técnicas que possuem como características principais o alto poder de resolução e exatidão em massas, para isso um termo comumente usado é o DBE (*double bond equivalent*) que é a medida da quantidade de anéis e/ou duplas ligações na molécula (Equação 15), de tal forma que uma molécula com DBE 0 é completamente hidrogenada e a adição de uma ligação dupla ou um anel resulta na perda de dois átomos de hidrogênio, portanto podemos dizer que quanto mais alto é o valor de DBE, maior a deficiência em hidrogênio, logo mais insaturado é o composto.

$$DBE = C - \frac{\text{número de hidrogênios}}{2} + \frac{\text{número de heteroátomos}}{2} + 1 \quad (\text{Eq.15})$$

Onde C é o número de átomos de carbonos em uma fórmula molecular.³⁷

Foram construídos, então, gráficos que mostram os dados de DBE em relação ao número de carbonos (NC) para as classes mais abundantes presentes nos asfaltenos: HC e HC[H], Figura 28; e N e N[H], Figura 29, para que essas frações pudessem ser comparadas entre si.

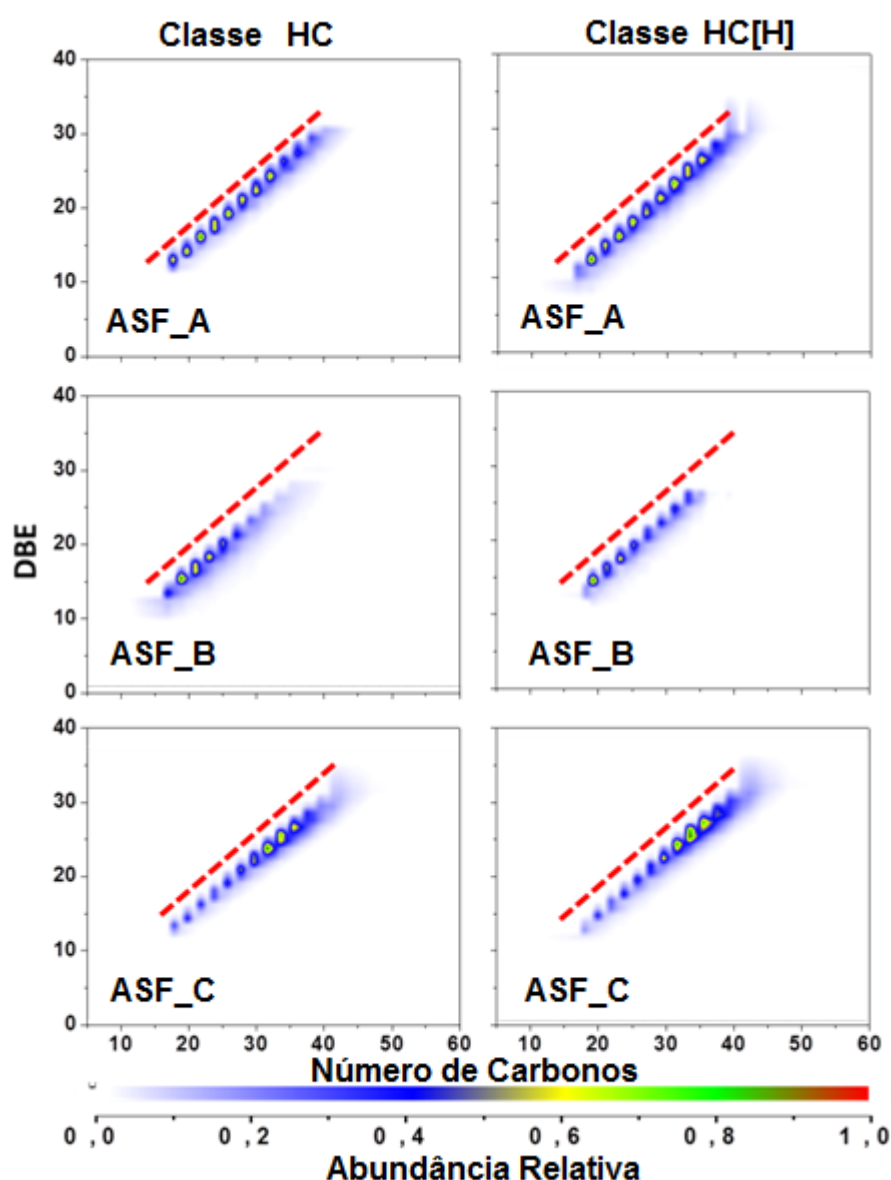


Figura 28: Gráficos de NC vs DBE para as classes HC e HC[H] construídos a partir os dados de APPI(+)-FT-ICR MS para as amostras de asfalto.

Analisando-se o gráfico NC vs DBE para as classes HC e HC[H], Figura 28, os asfaltenos ASF_A e ASF_C apresentaram uma faixa de distribuições homogêneas com maior amplitude (DBE = 10-30 e NC = C₁₅-C₄₅) do que o asfalto ASF_B (DBE = 10-27 e NC = C₁₅-C₃₅). Adicionalmente, os compostos de maior abundância no ASF_C são mais insaturados (espécies mais abundantes com DBE = 24-30 e NC = C₃₀-C₄₀), seguidos pelas amostras ASF_A e ASF_B (ASF_B tem um máximo de DBE = 10-27 e NC = C₁₅-C₃₅). Por fim, para cada valor de DBE, uma amplitude de compostos em relação ao NC pequena foi observada, conferindo assim, imagens que formam uma linha de 45° entre os eixos DBE e NC. Isso indica que estes

compostos não apresentam cadeias alquílicas grandes, sendo compostos formados basicamente por núcleos aromáticos.

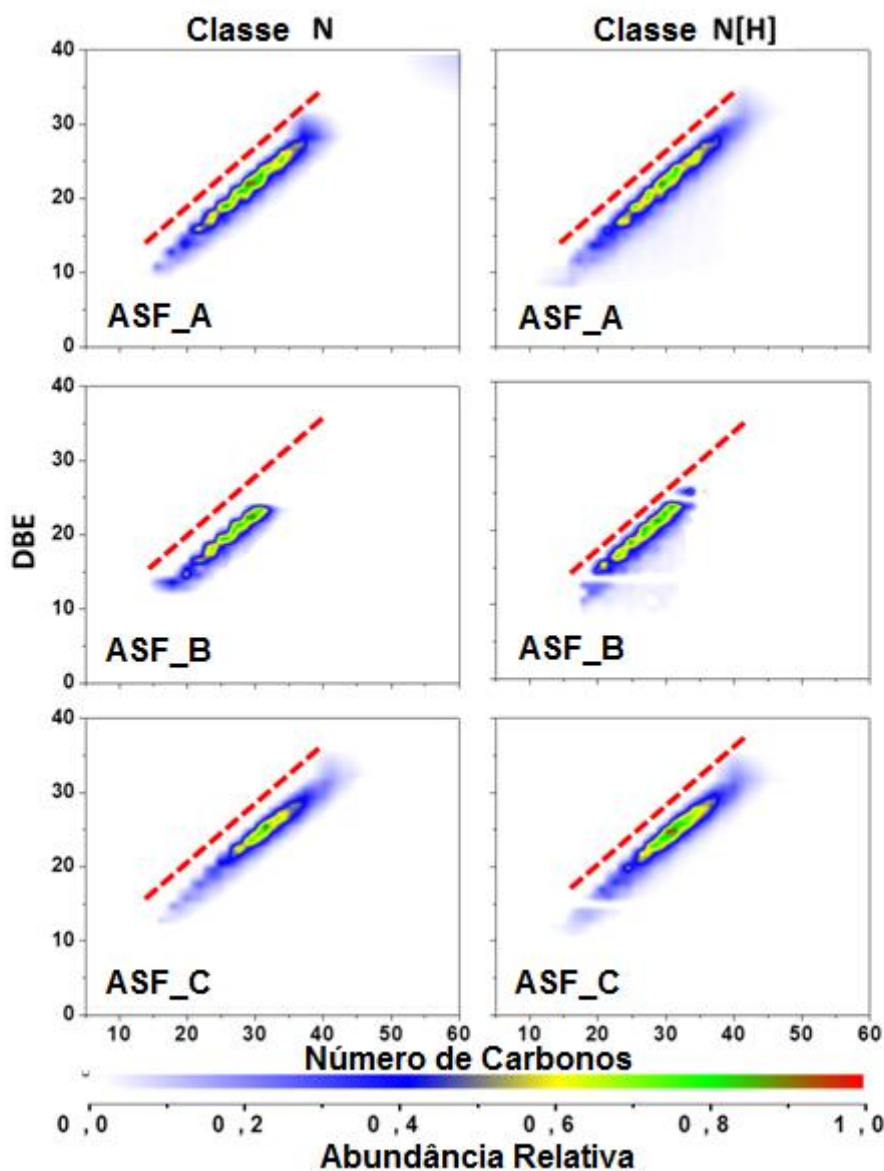


Figura 29: Gráficos de NC vs DBE para as classes N e N[H] construídos a partir os dados de APPI(+)-FT-ICR MS para as amostras de asfalto.

Similarmente à Figura 28, a Figura 29 mostra os gráficos de NC vs DBE para frações asfálticas, agora referente as classes nitrogenadas N e N[H]. Um comportamento análogo as classe HC e HC[H] foi observado. Novamente, os asfaltenos ASF_A e ASF_C apresentaram uma extensa faixa de amplitude e DBE (15 – 35) e número de carbonos ($C_{15} - C_{45}$), e o asfalto ASF_B (DBE = 20 – 25) e (NC = $C_{15} - C_{35}$).

Com esses resultados, podemos começar a especular a respeito do modelo estrutural majoritário em cada um dos asfaltenos estudados, uma vez que o tipo continental apresenta valores de DBE maiores que no tipo arquipélago, assim podemos supor que o asfalto ASF_B é formado em sua maioria por moléculas com estrutura do tipo arquipélago e os demais do tipo continental. Percebemos essa diferença nos valores de DBE quando efetuamos esse cálculo para moléculas genéricas dos dois modelos estruturais possíveis como pode ser visto na Figura 30.

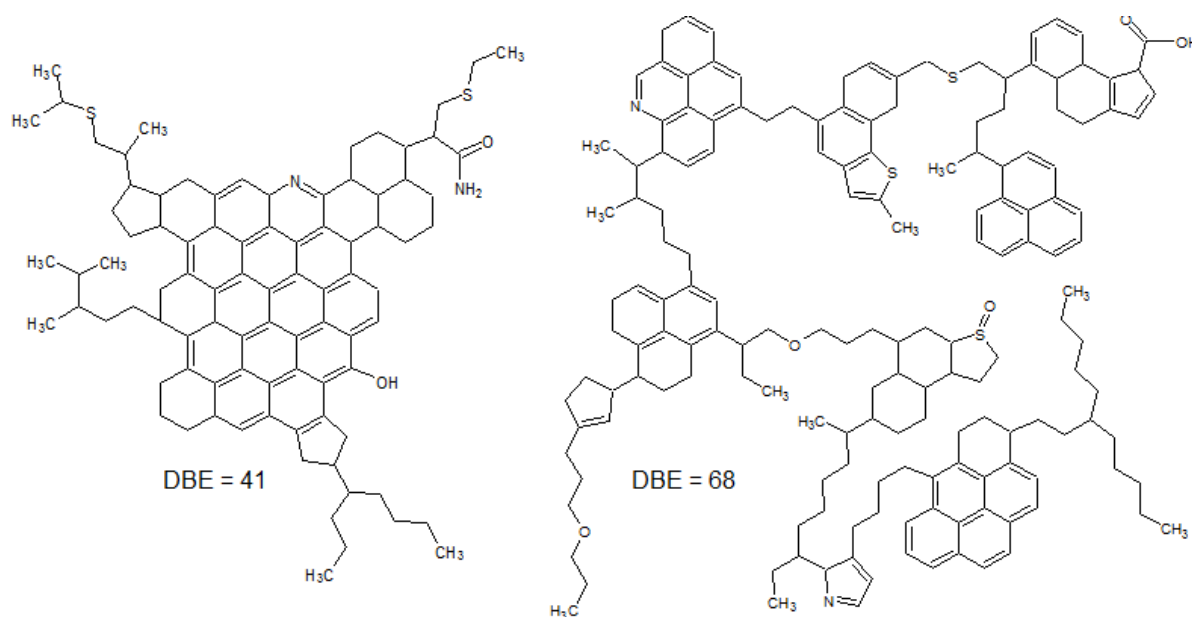


Figura 30: Cálculo da DBE para os dois modelos estruturais em moléculas genéricas de asfaltenos

4.3.3 Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C

A RMN é uma técnica espectrométrica que auxilia na determinação de parâmetros estruturais das moléculas em estudo. A RMN de ^1H e ^{13}C foi utilizada para a identificação dos diferentes tipos de carbono e de hidrogênio como fonte básica de informação para permitir o entendimento das diferenças estruturais existentes entre os asfaltenos obtidos.

Um parâmetro molecular muito importante obtido a partir da RMN de ^1H e ^{13}C é a aromaticidade, por meio das porcentagens de hidrogênios e carbonos aromáticos e alifáticos. Essa determinação foi feita baseando-se nas integrais das regiões correspondentes aos sinais desses grupos de átomos. Além da aromaticidade, outros parâmetros moleculares confiáveis sobre as características dos anéis

aromáticos e as cadeias alifáticas das estruturas asfálticas foram obtidos, baseando-se nas regiões de integração utilizadas na referência 38. As Tabelas 8 e 9 e as Figuras 31 e 32 apresentam o deslocamento químico das principais regiões de interesse no espectro de ^1H e ^{13}C .

Tabela 8: Regiões de deslocamento químico de interesse em RMN de ^1H .³⁸

Faixa de Deslocamento Químico (ppm)		Assinalamento
6,0 – 9,0	H_{ar}	Hidrogênios Aromáticos Totais
0,5 – 4,0	H_{alq}	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 terminais
2,0 – 4,0	H_{α}	Hidrogênios parafínicos ou naftênicos, do tipo CH , CH_2 e CH_3 , ligados ao sistema aromático em posição α , além de outros grupos que podem aparecer nessa região (-OH e -SH)

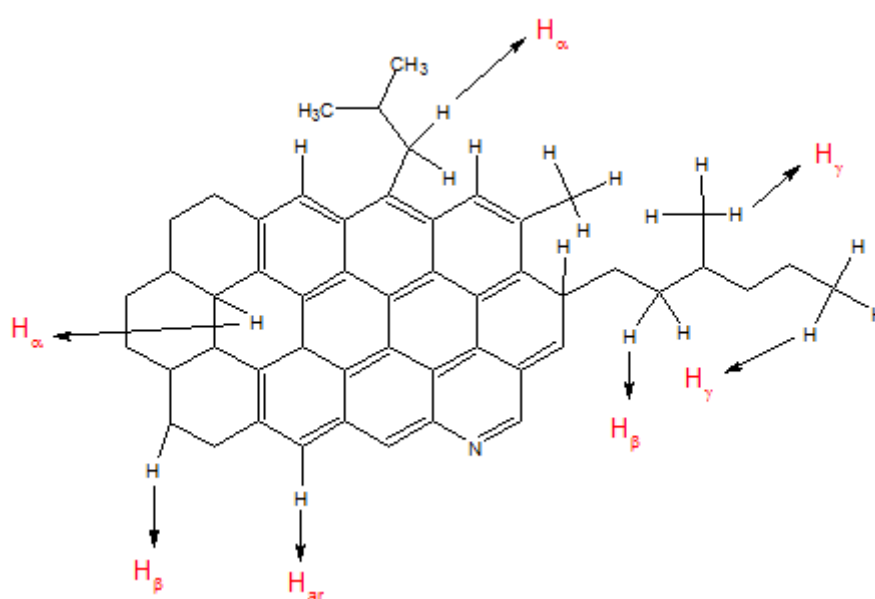
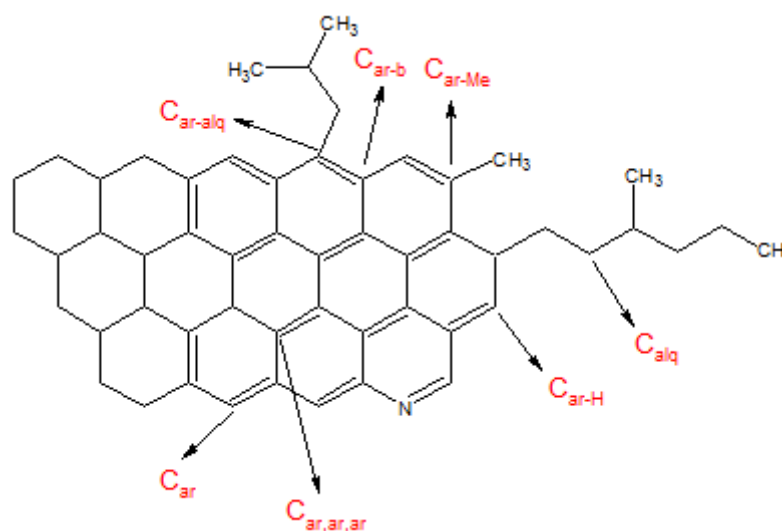


Figura 31: Esquema dos parâmetros moleculares obtidos por RMN de ^1H representados em uma molécula hipotética de asfalto. (adaptada da ref.4)

Tabela 9: Regiões de deslocamento químico de interesse em RMN de ^{13}C .³⁸

Faixa de Deslocamento Químico (ppm)		Assinalamento
0 – 70	C_{alq}	Carbonos Alifáticos Totais
110 – 160	C_{ar}	Carbonos Aromáticos Totais
110 – 130	$\text{C}_{\text{ar-H}} + \text{C}_{\text{ar,ar,ar}}$	Carbonos aromáticos protonados e carbonos em junção de três anéis aromáticos
128 – 136	$\text{C}_{\text{ar-b}}$	Carbonos cabeça de ponte entre anéis aromáticos (excluindo aqueles em junção de três anéis)
129 – 137	$\text{C}_{\text{ar-Me}}$	Carbonos aromáticos ligados a grupos metila
137 – 160	$\text{C}_{\text{ar-alq}}$	Carbonos aromáticos substituídos por cadeias alquílicas (exceto grupos metil)

Figura 32: Esquema dos parâmetros moleculares obtidos por RMN de ^{13}C representados em uma molécula hipotética de asfalto. (adaptado da ref.4)

4.3.3.1 Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

Primeiramente determinou-se T_1 para as amostras nos asfaltenos, por meio da sequência inversão-recuperação, a fim de ajustar os parâmetros da análise, e encontrou-se um valor de aproximadamente 0,3 s para os sinais com relaxação mais lenta, portanto na análise de ^1H aplicou-se um tempo de espera de 1,5 s. Todos os espectros estão no Anexo A.1. Analisando-se os espectros de RMN de ^1H obtidos para as amostras de óleo, percebe-se que os mesmos são qualitativamente similares (Figura 33), uma vez que os mesmos sinais são vistos em todas as amostras.

Quando se compara o asfalto com seu óleo de origem (Figura 33), não é possível detectar visualmente diferenças significativas entre eles, com exceção da intensidade dos sinais. Essa diferença nas intensidades dos sinais mostra que a concentração de alifáticos diminui nos asfaltenos em relação ao petróleo, o que já era esperado, uma vez que os asfaltenos são caracterizados por ser uma fração com pronunciado caráter aromático.^{2,4} Observando ainda a Figura 34, percebemos a presença de um sinal intenso próximo de zero, ao lado do sinal do TMS, em alguns dos espectros dos asfaltenos, o qual acreditamos ser contaminação por silicone, originada possivelmente das conexões do sistema de extração de asfaltenos.

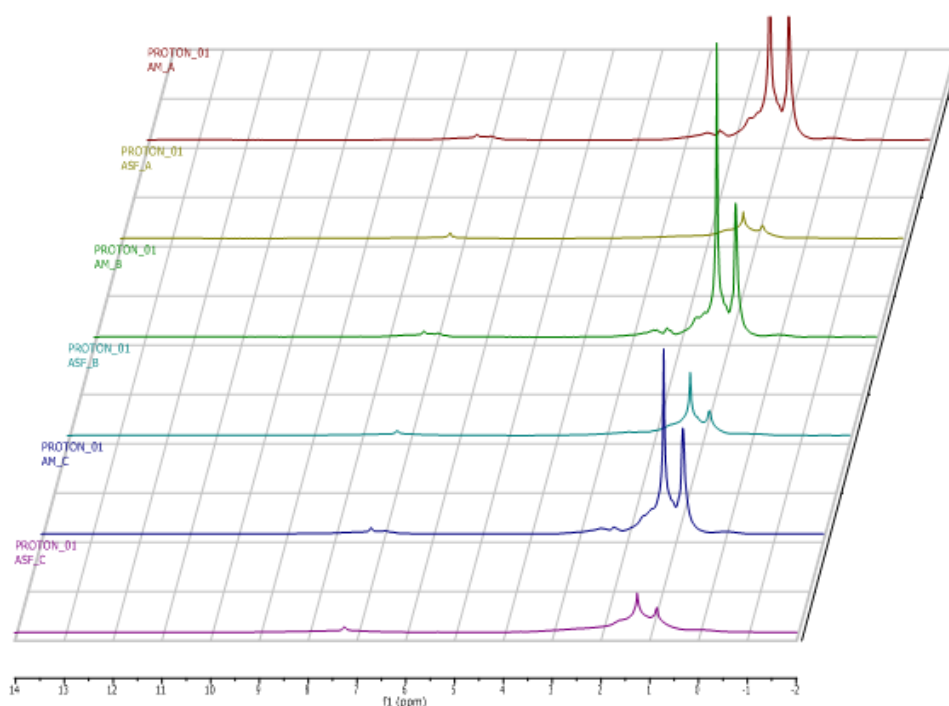


Figura 33: Comparação dos espectros de RMN de ^1H dos petróleos e de seus respectivos asfaltenos.

Primeiramente, os parâmetros moleculares obtidos na RMN de ^1H foram as porcentagens de hidrogênios aromáticos e alifáticos totais, os quais são muito importantes na comparação entre os asfaltenos e seus óleos de origem, além de fornecer características estruturais dessa fração tão complexa do óleo.

A porcentagem de hidrogênios aromáticos na amostra em estudo é medida por meio da comparação da integral da região do espectro de RMN de ^1H que corresponde aos sinais dos hidrogênios aromáticos (faixa de deslocamentos químicos de 6,0 a 9,0 ppm, suprimindo-se o sinal do solvente) com a soma das integrais da região aromática e da região que apresenta os sinais dos hidrogênios alifáticos (deslocamentos químicos de 0,0 a 4,0 ppm, suprimindo-se o sinal do TMS e da contaminação provável por silicone), a Figura 34 exemplifica essa determinação para um dos asfaltenos em estudo.

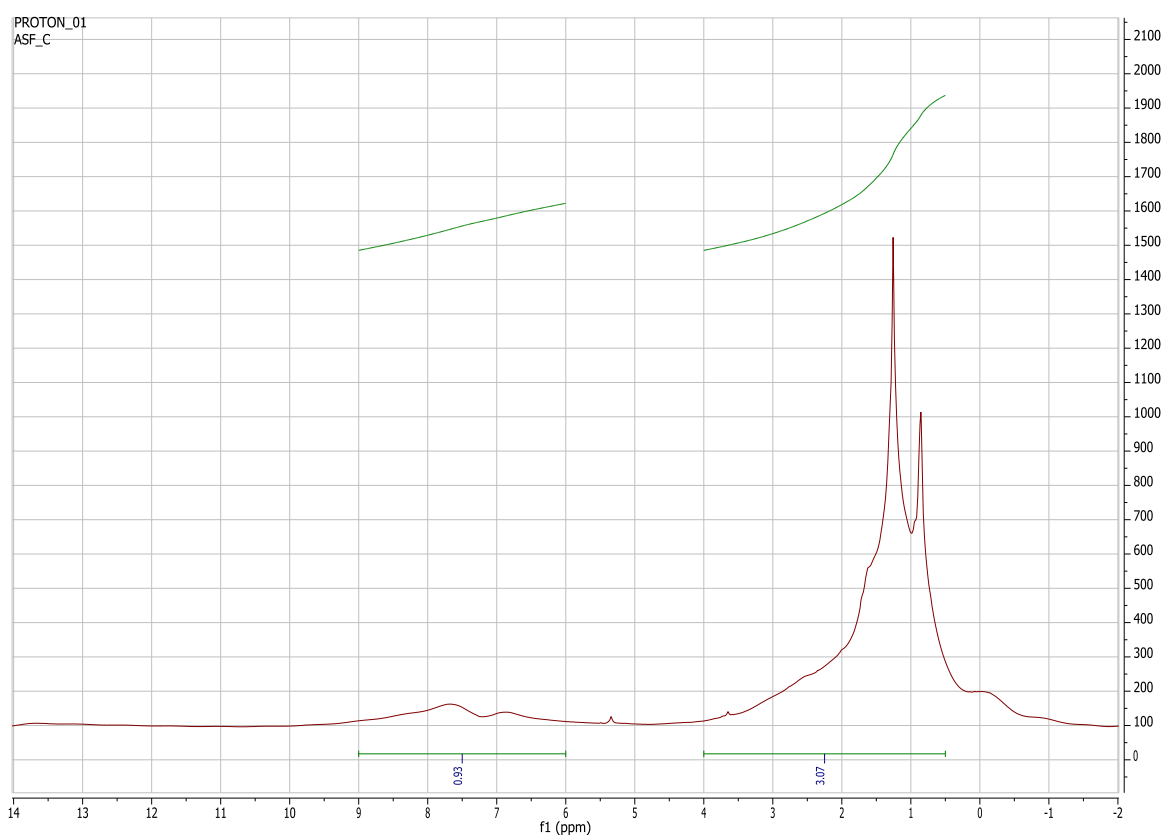


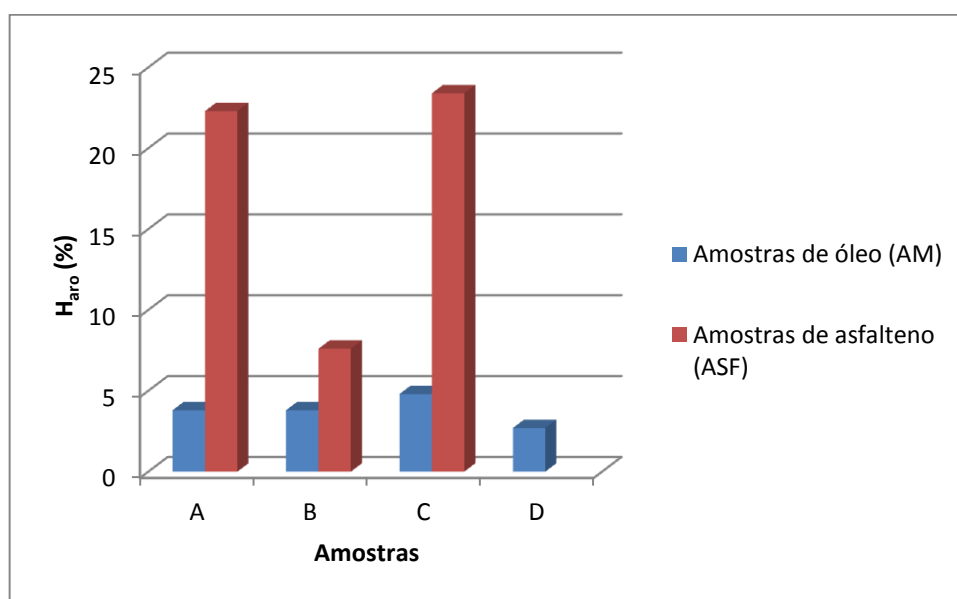
Figura 34: Exemplo das regiões de integração para hidrogênios aromáticos e alifáticos.

Na Tabela 10, estão apresentados os resultados para esses parâmetros moleculares obtidos por RMN de ^1H para os petróleos analisados e seus respectivos asfaltenos.

Tabela 10: Dados de RMN de ^1H dos asfaltenos e de seus óleos de origem.

Amostra	Teor de H aromático (%)	Teor de H alifático (%)
AM_A	3,8	96,2
ASF_A	22,3	77,7
AM_B	3,8	96,2
ASF_B	7,6	92,4
AM_C	4,8	95,2
ASF_C	23,4	76,6
AM_D	2,7	97,3

Para facilitar o entendimento das diferenças apresentadas na Tabela 10, resolveu-se criar um gráfico, mostrado na Figura 35, que esquematiza as variações observadas nas aromaticidades dos hidrogênios nos asfaltenos em relação aos seus óleos de origem.

**Figura 35: Aromaticidade em relação aos hidrogênios dos asfaltenos e óleos de origem.**

Ao compararmos o conteúdo de hidrogênios aromáticos entre o asfalto e seu petróleo de origem, confirmamos o que já havia sido observado na análise dos espectros, que é o aumento substancial da aromaticidade no asfalto.^{2,4,10,12}

Quando analisamos os resultados obtidos para os asfaltenos, percebemos o teor de hidrogênios aromáticos na amostra ASF_B é muito menor quando comparado aos outros asfaltenos, podemos dizer que esta apresenta maior número de anéis

fundidos e mais hidrogênios em cadeias saturadas que os asfaltenos ASF_A e ASF_C.

Para complementar os resultados obtidos, foram calculados os parâmetros moleculares mais específicos do hidrogênio para cada um dos asfaltenos em estudo, os quais estão mostrados na Tabela 11.

Tabela 11: Classificação dos tipos de hidrogênios presentes nos asfaltenos obtidos por RMN de ^1H ³⁸

Parâmetro molecular	Quantidade Relativa (%)		
	ASF_A	ASF_B	ASF_C
H _{ar}	22,3	7,6	23,4
H _{alq}	77,7	92,4	76,6
H _γ	16,2	22,6	16,3
H _β	40,4	57,9	37,7
H _α	21,1	11,9	22,6

De acordo com a Tabela 11, novamente percebemos a semelhança entre os parâmetros das amostras ASF_A e ASF_C, e a ASF_B por sua vez difere bastante das demais. Com esses resultados é também possível especular a respeito do modelo estrutural mais provável (arquipélago ou continental) dos asfaltenos em estudo. Podemos dizer que provavelmente as amostras ASF_A e ASF_C apresentam maior constituição de asfaltenos do tipo arquipélago e ASF_B do tipo continental, uma vez que a amostra ASF_B apresenta aproximadamente 90% de seus hidrogênios em cadeias alquílicas ou naftênicas, que também foi visto no cálculo da aromaticidade. Isso ocorre porque no modelo continental existem muitos anéis aromáticos condensados, reduzindo bastante a quantidade relativa de hidrogênios aromáticos por anel, fazendo com que estes estejam em sua maioria nas cadeias laterais ou em ciclos naftênicos, mostrando que estes estão mais propensos a formarem agregados maiores em solução, confirmando o que foi observado nos valores de DBE das amostras de asfaltenos obtidos por espectrometria de massas. Além disso, podemos citar o fato do asfaleno ASF_B apresentar o menor percentual de hidrogênios na posição α e em contrapartida maiores quantidades de hidrogênios nas posições β e γ , o que confirma o fato de

existirem mais anéis fundidos, uma vez que se tem menos carbonos aromáticos substituídos por cadeias alquílicas^{38, 38}.

4.3.3.2 Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C

Assim como na RMN de ^1H foi realizada a determinação de T_1 para os óleos e asfaltenos com e sem o agente de relaxação, por meio da sequência inversão-recuperação, a fim de ajustar os parâmetros da análise, e encontrou-se um valor de aproximadamente 3,0 s para os sinais com relaxação mais lenta na presença de $\text{Cr}(\text{acac})_3$, portanto na análise de ^{13}C aplicou-se um tempo de espera de 15,0 s. Todos os espectros estão no Anexo A.1.

Diferentemente do que ocorreu com os espectros de RMN de ^1H , nos espectros de RMN de ^{13}C podem-se detectar algumas diferenças visuais entre as amostras de petróleo (Figura 36). Dentre as variações que podem ser observadas, vale ressaltar a diferença existente na intensidade do sinal na região de aromáticos (110 a 160 ppm), uma vez que as amostras mais leves (AM_B e AM_D) têm menor intensidade, pois são óleos mais ricos em compostos alifáticos, e em contrapartida os óleos mais pesados (AM_A e AM_C) apresentam uma considerável intensidade dos sinais nessa região. Além disso, pode-se observar a presença de alguns sinais diferentes na região de alifáticos (0 a 70 ppm) quando se compara cada uma das amostras de petróleo.

Quando comparamos os espectros de RMN de ^{13}C dos asfaltenos com seus petróleos de origem (Figura 36), é possível perceber algumas variações, tais como: para todos os asfaltenos estudados houve uma diminuição no número de sinais na região de alifáticos, em relação aos respectivos óleos de origem, bem como um aumento na intensidade do sinal na região de aromáticos.

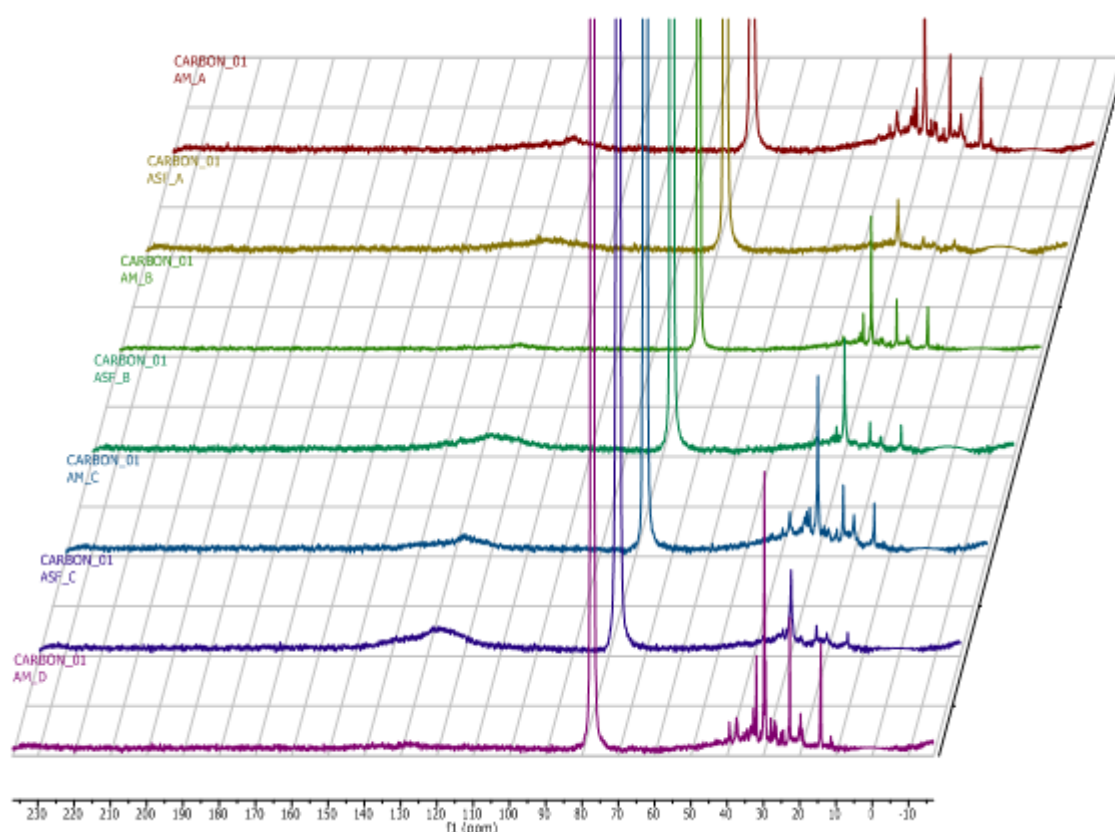


Figura 36: Comparação dos espectros de RMN de ^{13}C dos petróleos e de seus respectivos asfaltenos.

Os primeiros parâmetros moleculares obtidos na RMN de ^{13}C foram as porcentagens de carbonos aromáticos e alifáticos, que assim como para o hidrogênio, são muito importantes na comparação entre os asfaltenos e seus óleos de origem, uma vez que fornece características estruturais.

A porcentagem de carbonos aromáticos na amostra em estudo é medida por meio da comparação da integral da região do espectro de RMN de ^{13}C que corresponde aos sinais dos carbonos aromáticos (faixa de deslocamentos químicos de 110 a 160 ppm) com a soma das integrais da região aromática e da região que apresenta os sinais dos carbonos alifáticos (faixa de deslocamentos químicos de 0 a 70 ppm, suprimindo-se o sinal do TMS). A Figura 37 exemplifica essa determinação para um dos asfaltenos em estudo.

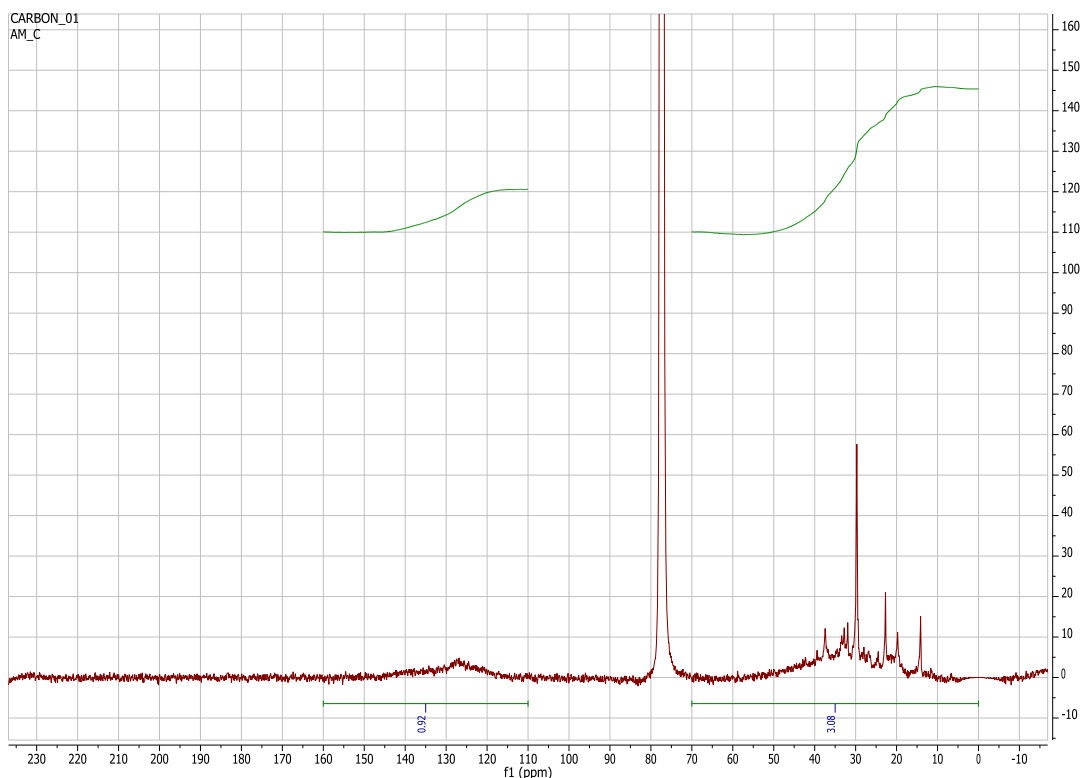


Figura 37: Exemplo das regiões de integração para carbonos aromáticos e alifáticos.

Na Tabela 12, estão apresentados os resultados para esses parâmetros moleculares obtidos por RMN de ^{13}C para os petróleos e seus asfaltenos.

Tabela 12: Dados de RMN de ^{13}C dos asfaltenos e de seus óleos de origem.

Amostra	Teor de C aromático (%)	Teor de C alifático (%)
AM_A	20,5	79,5
ASF_A	65,9	34,1
AM_B	18,1	81,9
ASF_B	62,1	37,9
AM_C	22,9	77,1
ASF_C	57,8	42,2
AM_D	8,0	92,0

Em relação à Tabela 12, uma observação importante é o fato das aromaticidades dos asfaltenos de diferentes petróleos serem muito próximas, confirmando o que a literatura diz a respeito, há evidências experimentais de que os intervalos de aromaticidade média para asfaltenos de 40 a 70%.¹⁰ Mais uma vez confirmando o pronunciado caráter aromático dessa fração tão complexa do petróleo.^{2,4,10,12} Percebe-se que as aromaticidades do carbono são muito próximas para os

asfaltenos, não sendo possível diferenciá-los. Na tentativa de diferenciar os três asfaltenos por meio das análises de RMN de ^{13}C , foi feita a classificação dos tipos de carbonos presentes em cada uma das amostras, cujos resultados são mostrados na Tabela 13.

Tabela 13: Dados de RMN de ^{13}C dos asfaltenos obtidos ³⁸

Parâmetro molecular	Quantidade Relativa (%)		
	ASF_A	ASF_B	ASF_C
C_{alq}	34,1	37,9	42,2
C_{ar}	65,9	62,1	57,8
$\text{C}_{\text{ar-H}} + \text{C}_{\text{ar,ar,ar}}$	41,3	39,0	35,9
$\text{C}_{\text{ar-b}}$	18,2	17,5	16,9
$\text{C}_{\text{ar-Me}}$	16,6	15,7	15,2
$\text{C}_{\text{ar-alq}}$	10,8	9,8	9,5

De acordo com a Tabela 13, mais uma vez, assim como nos dados da aromaticidade, não houve diferenças significativas entre as amostras de asfalto. Baseando-se em estudos de Hassan et al.,³⁸ a partir dos cálculos acima é possível determinar alguns parâmetros estruturais que fornecem algumas características de extrema importância na investigação da estrutura presente em cada um dos asfaltenos estudados. Essa determinação é feita por meio das equações mostradas na Tabela 14,³⁸³⁸ e os resultados obtidos podem ser vistos na Tabela 15.

Tabela 14: Parâmetros estruturais de acordo com a ref. 38.

Parâmetro	Equação	Descrição
$\text{C}_{\text{ar-H}}$	$\text{H}_{\text{ar}}/(\text{C}/\text{H})$	Carbono aromático protonado
$\text{C}_{\text{ar-B}}$	$\text{C}_{\text{ar}} - (\text{C}_{\text{ar-H}} + \text{C}_{\text{ar-alq}} + \text{C}_{\text{ar-Me}})$	Carbono aromático em junção de anéis
f_a	$\text{C}_{\text{ar}}/\text{C}_t$	Fração de carbonos aromáticos
f_c	$\text{C}_{\text{ar-B}}/\text{C}_{\text{ar}}$	Fração de carbonos em junção de anéis
f_p	$(\text{C}_{\text{ar-H}} + \text{C}_{\text{ar-alq}} + \text{C}_{\text{ar-Me}})/\text{C}_{\text{ar}}$	Fração de carbonos periféricos

Tabela 15: Parâmetros estruturais obtidos ³⁸

Parâmetros	Valor		
	ASF_A	ASF_B	ASF_C
C_{ar-H}	25,3	9,2	24,9
C_{ar-B}	13,2	27,4	8,2
f_a	0,66	0,62	0,58
f_c	0,20	0,44	0,14
f_p	0,80	0,56	0,86

Quando analisamos a Tabela 15, confirmamos a ideia de que o asfaleno ASF_B apresenta uma estrutura do tipo continental e os demais do tipo arquipélago, uma vez que o índice de condensação dos anéis, dado por f_c , é muito maior para o ASF_B (0,44), em relação aos asfaltenos ASF_A e ASF_C (0,20 e 0,14 respectivamente). Podemos citar também a fração de carbonos aromáticos periféricos (f_p), ou seja, aqueles que não estão em pontos de condensação entre anéis, que é bem menor para o asfaleno ASF_B que para os demais, mostrando a presença de uma maior quantidade de carbonos em junção de anéis.

4.4 RMN DOSY de 1H

A técnica DOSY foi aplicada a fim de estudar o comportamento de agregação dos asfaltenos em função da concentração dos mesmos. O estudo dos asfaltenos em tolueno deuterado foi iniciado com a implementação da técnica no LabPetro, por meio do ajuste dos parâmetros de análise para cada amostra.

As amostras de asfaltenos dos três petróleos de origem estudados foram dissolvidas em tolueno- d_8 ao longo de uma rampa de concentrações de 0,01 a 10,0% em massa, com exceção do asfaleno ASF_B que foi analisado de 0,01 a 8,0%, devido a problemas de solubilização.

Os experimentos com a técnica DOSY foram obtidos após o ajuste de três parâmetros para cada amostra de asfaleno em suas respectivas concentrações, são eles: tempo de difusão (Δ), tempo de aplicação do gradiente (δ) e intensidade do gradiente de campo magnético aplicado (G). Os valores foram modificados buscando obter curvas de decaimento exponenciais, em que as intensidades dos

sinais no espectro gerado pelo maior valor de gradiente seja entre 5 e 15% das intensidades dos sinais obtidos pela aplicação do menor gradiente de campo magnético, além de produzir espectros de DOSY com uma separação visual de seus componentes. Exemplos do decaimento na intensidade a partir do ajuste desses parâmetros podem ser vistos nas Figuras 38 e 39, os resultados obtidos na otimização estão listados na Tabela 16.

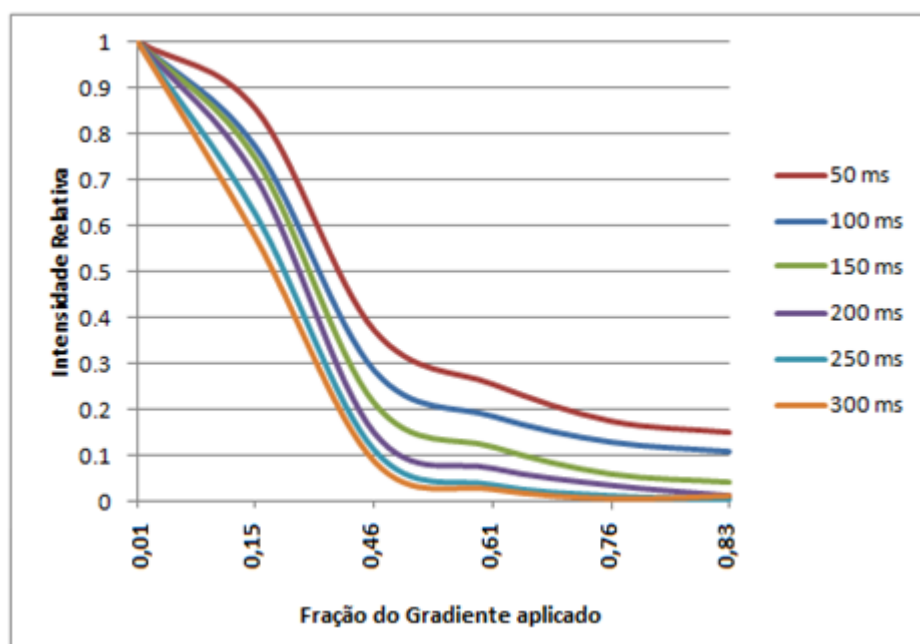


Figura 38: Ilustração da influência do tempo de difusão (Δ) no decaimento do sinal para $\delta=2\text{ms}$ da amostra ASF_C 10%.

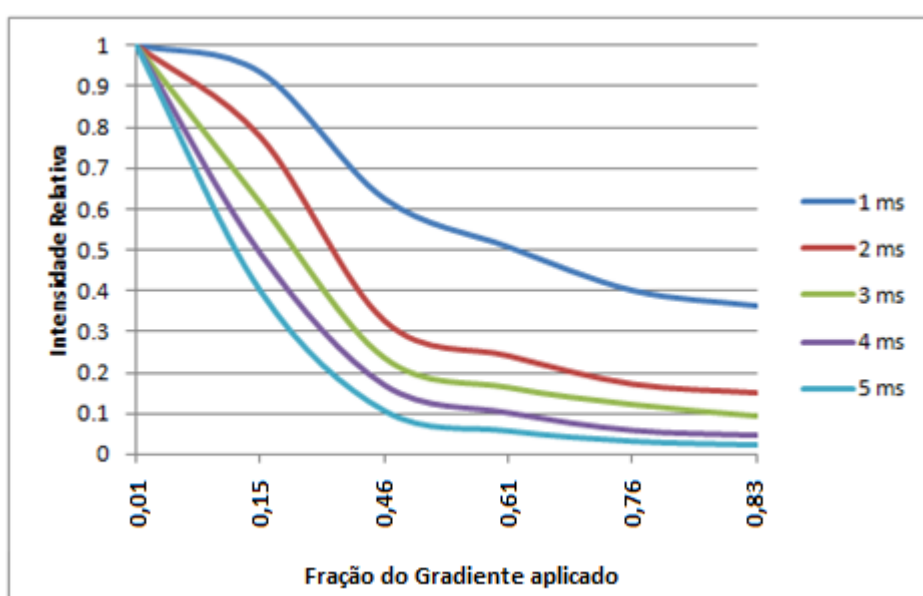


Figura 39: Ilustração da influência do tempo de aplicação do gradiente (δ) no decaimento do sinal para $\Delta=150\text{ms}$ da amostra ASF_C 10%.

Tabela 16: Parâmetros ajustados para as concentrações de cada uma das amostras.

Amostra	Concentração % (m/m)	Tempo de difusão Δ (ms)	Aplicação do gradiente δ (ms)
ASF_A	0,01	50	2,0
	0,05	50	1,5
	0,1	50	2,0
	0,5	50	2,0
	1,0	50	3,0
	5,0	100	2,0
	8,0	300	3,0
	10,0	450	3,0
ASF_B	0,01	50	1,5
	0,05	50	1,5
	0,1	50	1,5
	0,5	50	2,0
	1,0	50	2,0
	5,0	300	2,0
	8,0	300	3,0
ASF_C	0,01	50	2,0
	0,05	50	2,0
	0,1	50	1,5
	0,5	50	2,0
	1,0	50	2,0
	5,0	50	3,0
	8,0	150	2,0
	10,0	150	3,0

A rampa de gradiente foi mantida fixa entre aproximadamente 2 a 90% do gradiente máximo da sonda utilizada. Além desses parâmetros citados, a melhor temperatura para os experimentos também foi investigada. Testaram-se duas temperaturas: 298 e 300K. A temperatura de 300K pode ter gerado correntes de convecção na amostra, impossibilitando que os ajustes de Δ e δ demonstrassem bons resultados,^{21,22} uma vez que os sinais apresentaram uma “cauda”, dificultando a interpretação dos mesmos.

Apenas após o decréscimo da temperatura para 298K foi possível obter uma resolução satisfatória, em que os sinais de RMN de ^1H puderam ser correlacionados com seus coeficientes de difusão.

Após a etapa de implementação da técnica e otimização dos experimentos DOSY, partiu-se para o ajuste dos parâmetros de processamento dos espectros obtidos. Como em qualquer outro experimento de RMN, os parâmetros de processamento também podem ser empregados para melhorar a resolução dos espectros de DOSY. Neste trabalho três parâmetros foram avaliados quanto à influência da resolução dos espectros: o número de pontos empregados no processamento de ambos os eixos e o fator de multiplicação exponencial para o eixo dos deslocamentos químicos.²²

Uma vez estando a técnica implementada e otimizada, os asfaltenos das três diferentes origens foram analisados em tolueno- d_8 em toda a faixa de concentrações preparadas. As Figuras 40, 41 e 42 mostram os espectros DOSY dos três asfaltenos em estudo na concentração de 8%. Todos os espectros estão no Anexo A.2.

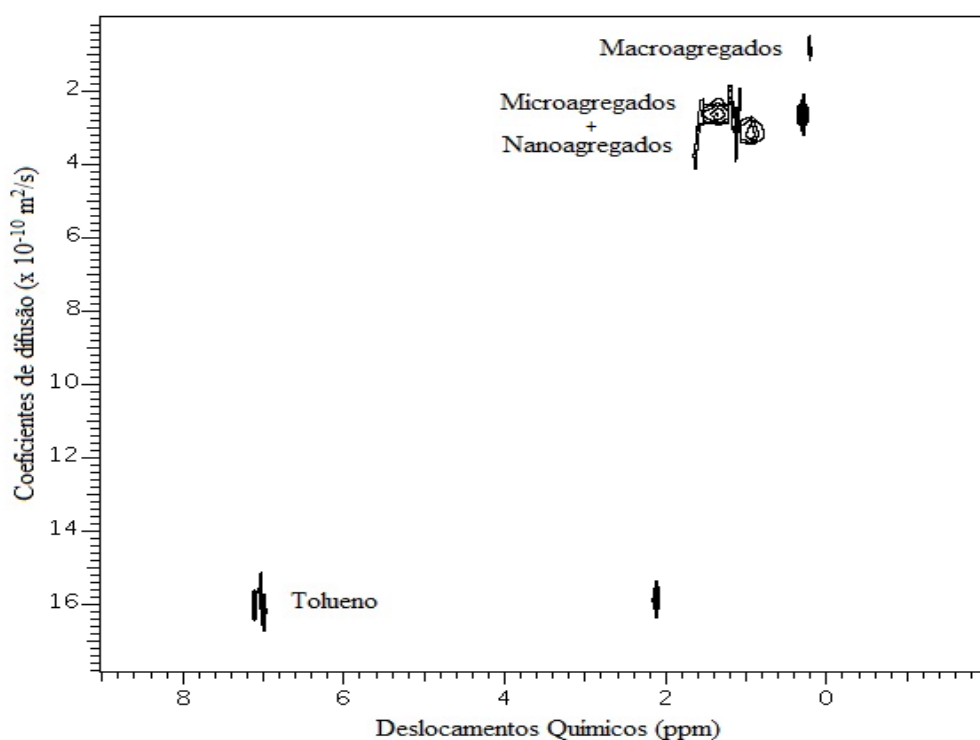


Figura 40: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_A analisado 8% em tolueno d_8

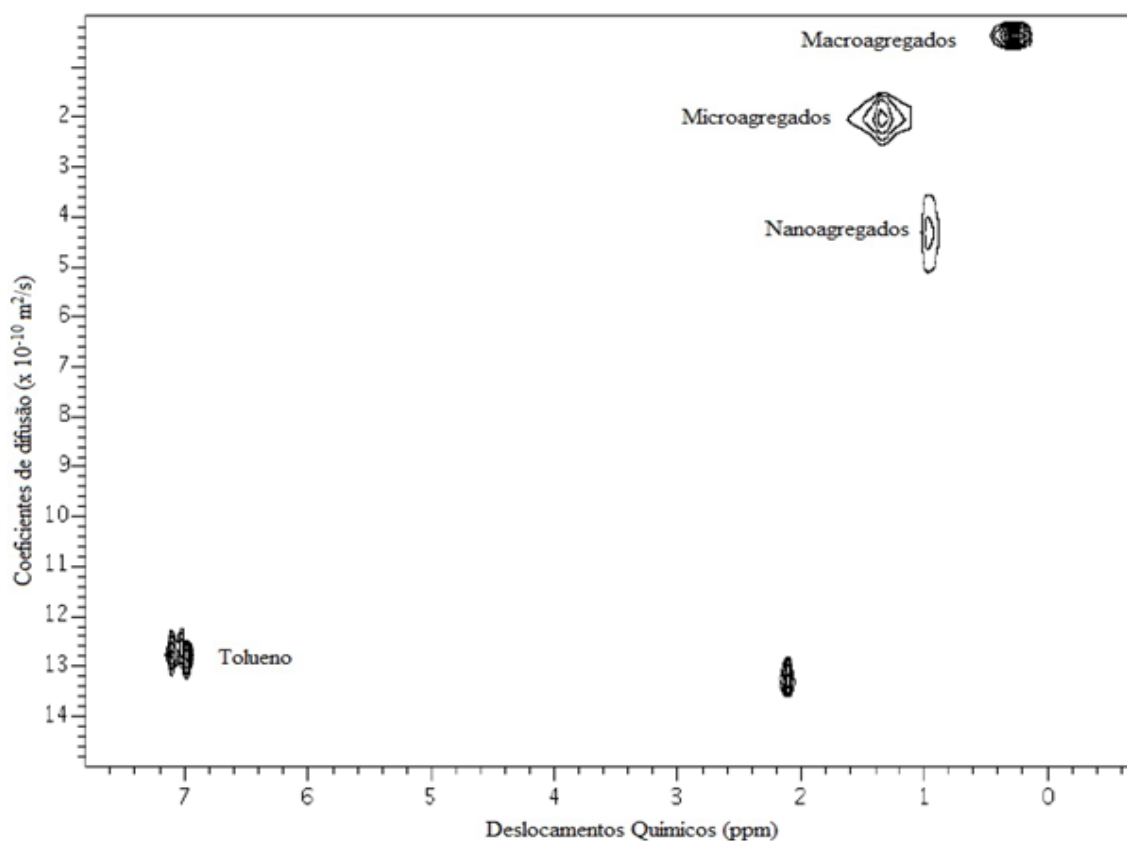


Figura 41: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_B analisado 8% em tolueno d_8 .

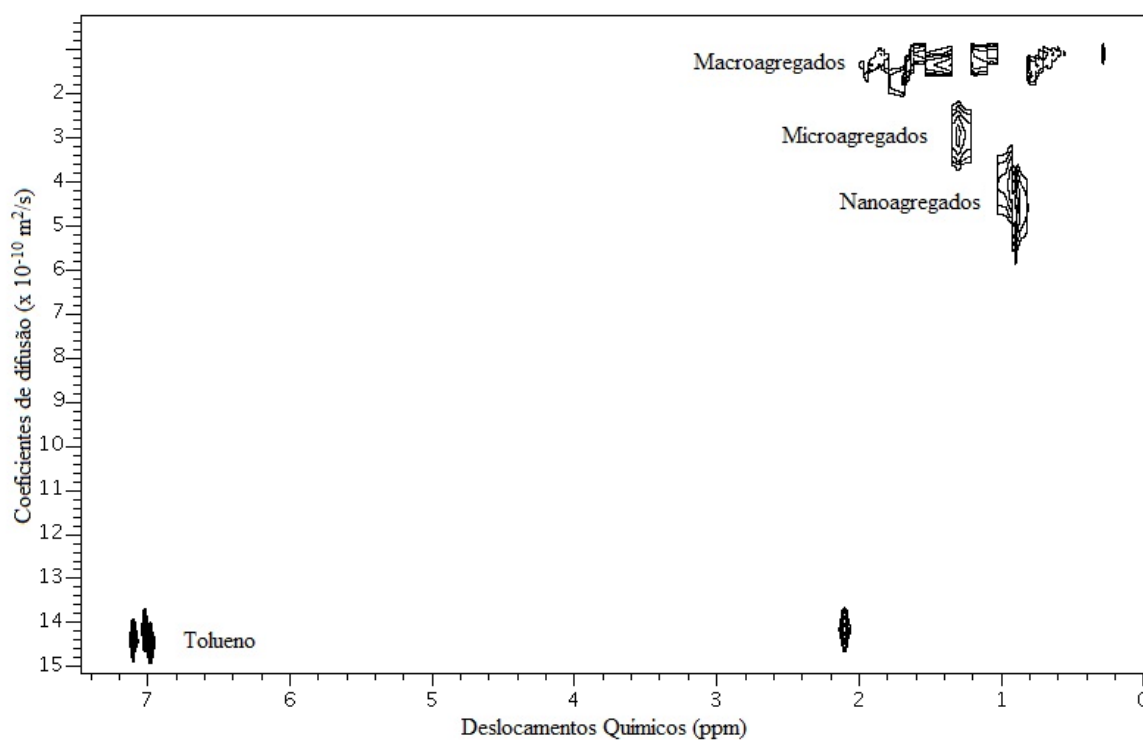


Figura 42: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_C analisado 8% em tolueno d_8 .

Diferentes sinais foram extraídos dos espectros 2D obtidos. Primeiramente, conforme os espectros de difusão mostrados anteriormente percebe-se que os sinais do solvente são claramente separados dos sinais dos asfaltenos, devido ao fato destes difundirem mais lentamente que o solvente. Essa observação não era possível em um espectro de ^1H simples, uma vez que os sinais se encontravam sobrepostos, mostrando uma grande vantagem da técnica DOSY.

Nas Figuras 40, 41 e 42 o coeficiente de difusão do tolueno é diferente para cada uma delas. Isso devido ao fato de o coeficiente de difusão ser dependente não apenas da concentração, mas também da forma, temperatura e composição da mistura a ser estudada.

Olhando agora para os sinais dos asfaltenos, nota-se que os hidrogênios aromáticos não são observados, isso ocorre porque existem poucos hidrogênios desse tipo, pois os núcleos aromáticos são altamente substituídos, o que já havia sido comprovado nos resultados da análise elementar e na razão C/H. Pode-se justificar o não aparecimento desse grupo de hidrogênios dos asfaltenos pelo curto tempo de relaxação (T_2) dos mesmos, além do fato dos sinais dos asfaltenos se apresentarem bem alargados, diminuindo suas intensidades, especialmente nos aromáticos.

Olhando agora para os sinais dos hidrogênios alifáticos, três diferentes tipos de agregados de asfaltenos são observados, e apresentam uma separação clara para as amostras ASF_B e ASF_C em uma concentração de 8% m/m (Figuras 41 e 42), e de forma um pouco menos clara na amostra ASF_A (Figura 40). Essas classes de agregados de asfaltenos possuem diferentes propriedades de difusão, o que confirma a variação entre os tamanhos desses agregados.

Podemos considerar facilmente que algumas moléculas de asfaltenos têm uma tendência mais pronunciada a formar agregados em tolueno, que leva a um maior peso molecular “aparente” do agregado e, como resultado, uma menor mobilidade. Estes foram denominados “macroagregados”. No entanto, as duas outras classes de agregados contêm compostos de asfaltenos que se mantêm em solução, conduzindo a um menor peso molecular aparente, essas classes de agregados com maior mobilidade receberam o nome de “nanoagregado” (para aquele com maior coeficiente de difusão), esses termos já foram utilizados na literatura para classificar

agregados de asfaltenos ^{2,12}, o novo agregado observado neste trabalho, por apresentar um coeficiente de difusão intermediário foi denominado “microagregado”. Além disso, de acordo com os espectros DOSY (Figuras 40, 41 e 42) e seus respectivos gráficos de difusão, mostrados na Figura 43, é possível ter uma visão geral das quantidades formadas de cada uma das classes de agregados, baseando-se nos sinais dos hidrogênios alifáticos.

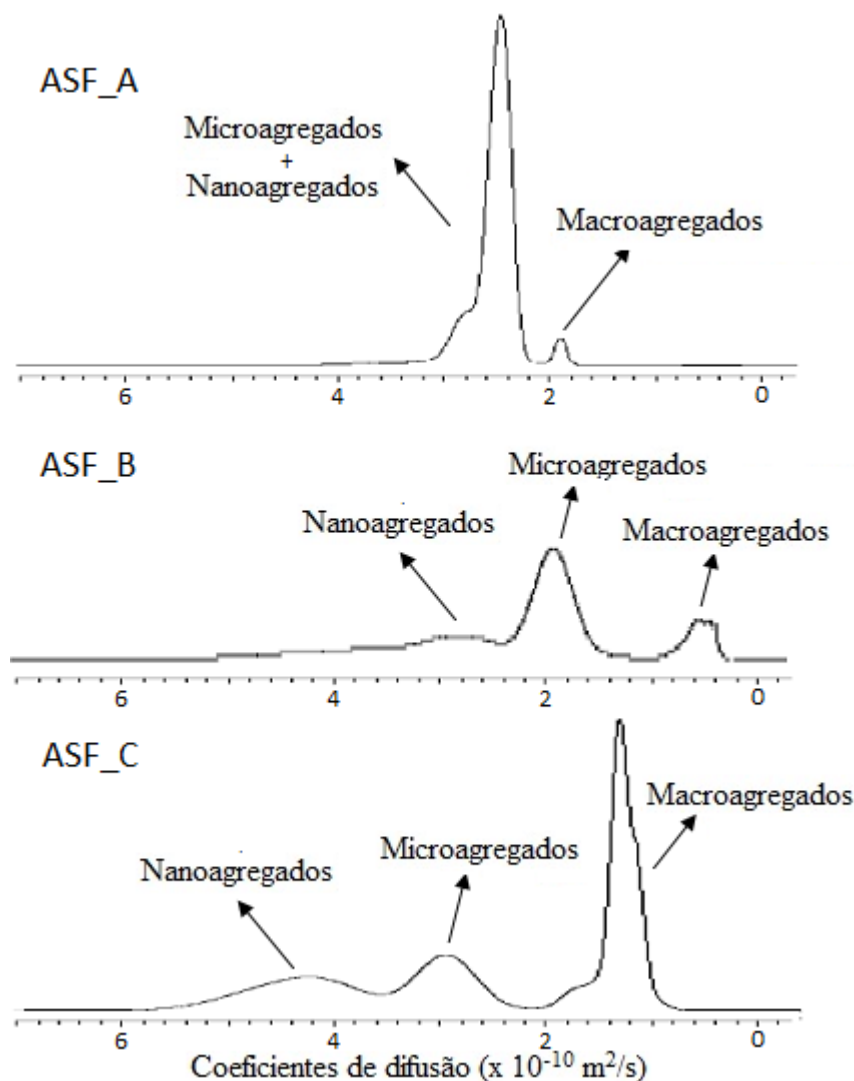


Figura 43: Perfis de difusão dos três asfaltenos em estudo na concentração de 8% m/m em tolueno- d_8 .

A Figura 43 mostra projeções da distribuição de coeficientes de difusão obtidas a partir dos picos alifáticos dos três tipos de asfaltenos a 8% em tolueno- d_8 . As intensidades correspondem a unidades arbitrárias e não estão normalizadas, logo as intensidades só podem ser comparadas dentro de um mesmo gráfico de uma amostra e não dos gráficos entre si. Embora não possamos relacionar a quantidade

de cada agregado formado para cada amostra, podemos analisar cada distribuição separadamente, observando a quantidade relativa de cada agregado formado na amostra. Os sinais nos espectros DOSY são bem alargados na dimensão da difusão, devido ao caráter polidisperso dos asfaltenos, uma vez que corresponde a milhares de moléculas com uma larga faixa de pesos moleculares e de estruturas químicas..

Percebe-se então que a separação entre as diferentes classes de agregados é mais clara no caso dos asfaltenos ASF_B e ASF_C que para a amostra ASF_A. Na distribuição de difusão do asfalteno ASF_A o pico à esquerda possui um “ombro”, sendo um pico duplo, com a contribuição atribuída aos nanoagregados (lado esquerdo do pico) e aos microagregados (lado direito do pico). Isso evidencia que o comportamento químico dos três asfaltenos investigados não é o mesmo quando comparados em uma mesma concentração de 8% em tolueno- d_8 , pois o processo de agregação é fortemente dependente das interações intermoleculares. A Figura 43 mostra ainda que o asfalteno ASF_C é principalmente constituído de macroagregados, enquanto que os asfaltenos ASF_A e ASF_B são mais concentrados em microagregados. Pode-se assumir que as diferenças entre os três tipos de agregados devem-se a afinidades de certos compostos orgânicos presentes nos asfaltenos em relação ao tolueno.²

O comportamento dos asfaltenos foi investigado em uma larga faixa de concentrações (0,01 – 10% para ASF_A e ASF_C, e 0,01 – 8% para ASF_B). As amostras ASF_A, ASF_B e ASF_C foram diluídas em tolueno- d_8 e analisadas a 25°C. Os coeficientes de difusão médios foram obtidos a partir dos sinais alifáticos no intervalo de deslocamentos químicos de 0 a 5 ppm para os asfaltenos e nos sinais aromáticos para o tolueno. A influência das concentrações na difusão relativa ($D_{\text{sample}}/D_{\text{solvente}}$) é apresentada nas Figuras 44, 45 e 46.

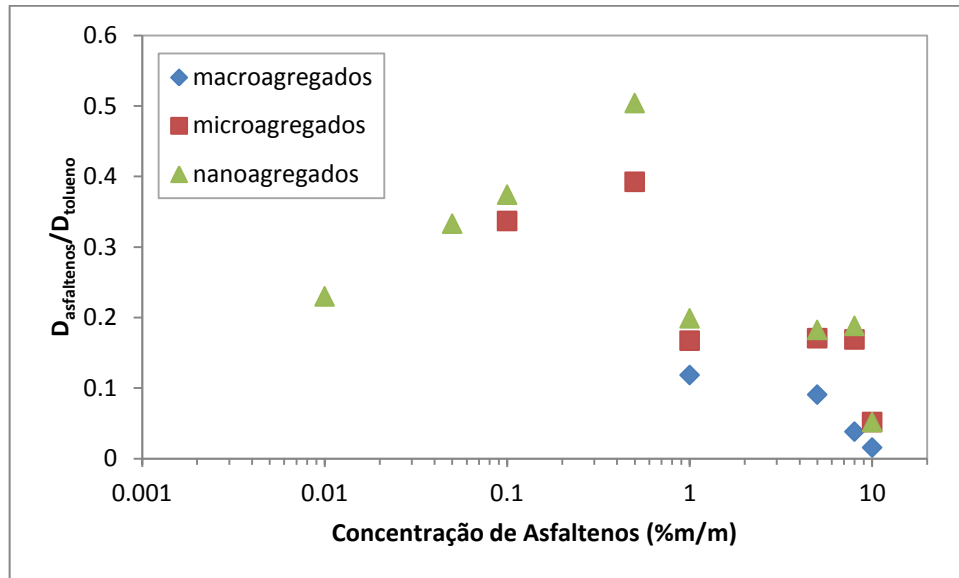


Figura 44: Difusão relativa do ASF_A, como função da concentração em tolueno- d_8 .

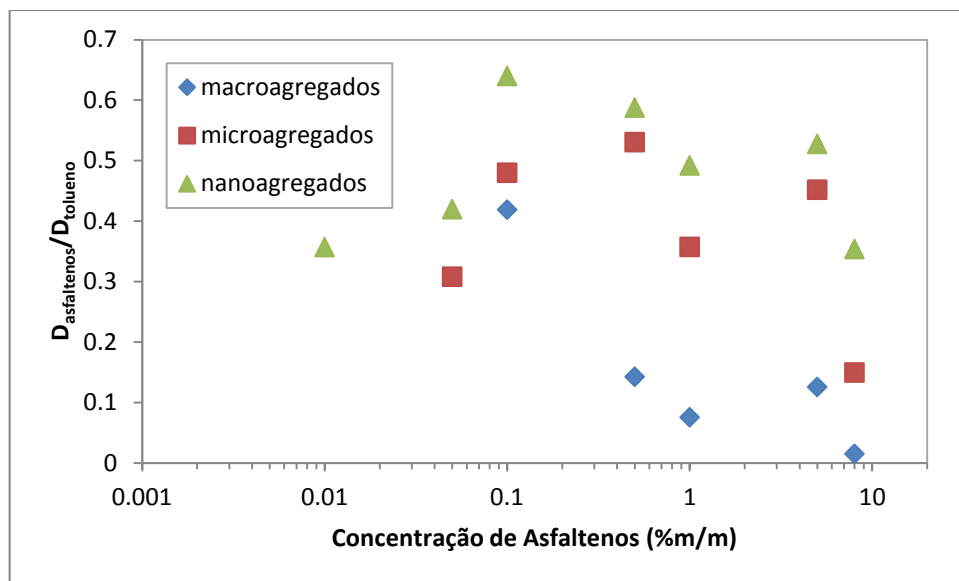


Figura 45: Difusão relativa do ASF_B, como função da concentração em tolueno- d_8 .

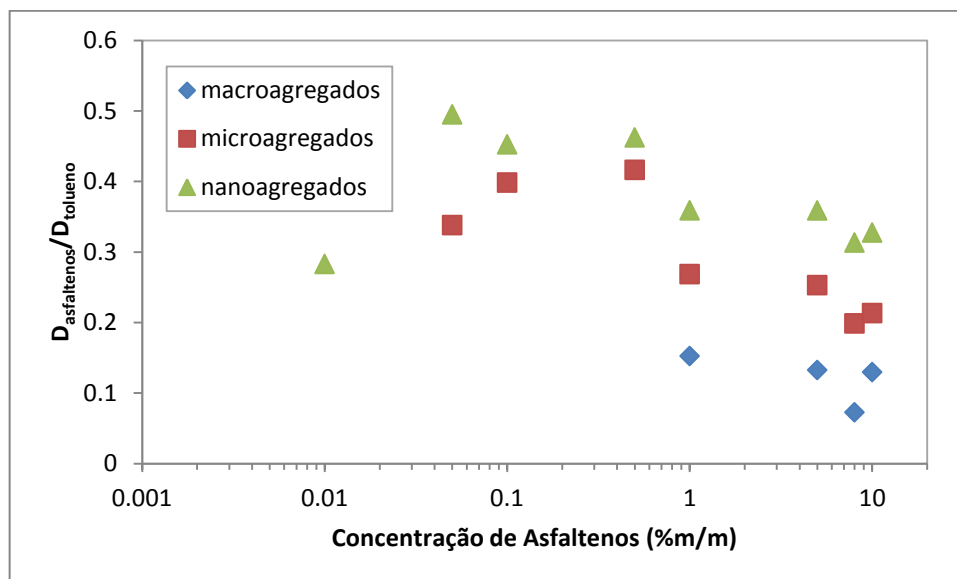


Figura 46: Difusão relativa do ASF_C, como função da concentração em tolueno- d_8

A mobilidade do soluto é fortemente dependente de todos os tipos de interações intermoleculares: atração dos tipos soluto-soluto e soluto-solvente. De acordo com o que foi discutido até então, percebemos que em concentrações maiores os coeficientes de difusão de todas as classes de agregados são menores, ou seja, as moléculas têm menor mobilidade, pois existe uma maior interação soluto-soluto. Em concentrações mais baixas, os solutos estão isolados o suficiente pra que não sejam afetados por outras moléculas de soluto da vizinhança, nessa faixa de concentração as interações do tipo soluto-solvente são predominantes.^{2,12}

Conforme as Figuras 44, 45 e 46, o fenômeno de agregação ocorre em diferentes concentrações. Para os asfaltenos ASF_B os três tipos de agregados foram detectados para concentrações a partir de 0,1% m/m, enquanto que para os asfaltenos ASF_A e ASF_C os macroagregados só são detectados em concentrações a partir de 1% m/m. Essa diferença nas concentrações em que estão presentes cada tipo de agregado está ligada à estabilidade dos mesmos, um fato importante é que os asfaltenos obtidos do óleo AM_B não apresentaram uma boa solubilidade acima de 8% em tolueno, o que mostra uma alta estabilidade de agregação, com isso confirmamos o que foi dito na discussão dos espectros de RMN de ^1H , que a amostra ASF_B corresponde a um asfaleno do tipo continental, cuja atração se dá por meio de interações entre as nuvens π dos sistemas aromáticos fundidos, formando camadas de poliaromáticos, as quais são muito

fortes quando comparadas às interações presentes no modelo arquipélago, conferindo aos agregados de asfaltenos com modelo continental uma maior estabilidade e, conseqüentemente sendo os mais problemáticos. Essa observação confirma que a formação de precipitados não está relacionada somente ao tipo de óleo, mas também sua composição e a composição dos asfaltenos presentes nele.

Em concentrações mais altas a afinidade entre as espécies de maior tamanho cresce, o que provoca o processo de agregação, com isso a concentração local de asfaltenos varia ao longo da solução, assim as moléculas menores que ficam em regiões onde a concentração local é mais baixa apresentam uma maior mobilidade. Além disso, a concentração local de tolueno também varia: ela diminui na vizinhança das moléculas maiores e aumenta próximo aos nanoagregados, tendendo a aumentar as características de difusão dessa classe de agregados.^{2,11}

5 CONCLUSÕES

Três diferentes asfaltenos obtidos de petróleos da costa brasileira foram estudados. Os resultados de análises para caracterização de cada um deles confirmaram a diferença existente entre os três petróleos e mostraram ser de grande importância para o entendimento de propriedades desta fração complexa:

- As medidas de composição química indicaram que o aumento da densidade dos óleos de origem (diminuição do °API) é acompanhado do aumento da razão C/H. Além de mostrar a concentração dos heteroátomos, o que confere a essa fração uma maior polaridade;
- As análises de espectrometria de massas mostraram que o peso molecular médio e a quantidade de compostos mais pesados aumentam quando comparamos o asfaleno com o óleo de origem, os teores de heteroátomos foram coerentes com os resultados encontrados na análise elementar dos asfaltenos, e a partir dos valores de DBE encontrados percebemos que provavelmente a amostra ASF_B é formada principalmente por estruturas do tipo continental e ASF_A e ASF_C do tipo arquipélago uma vez que estes apresentam valores de DBE maiores que aqueles;
- As análises de RMN de ^1H e ^{13}C mostraram uma importante relação entre os parâmetros obtidos por essa técnica e os tipos de modelos estruturais dos asfaltenos estudados, onde as amostras ASF_A e ASF_C apresentaram quantidades relativas em torno de 21% de hidrogênios aromáticos, enquanto o asfaleno ASF_B apresentou somente 7% deste mesmo grupo de átomos, confirmando o que foi observado na espectrometria de massas, indicando uma maior presença de asfaltenos do tipo continental, pois nesse modelo existe uma maior quantidade de anéis aromáticos fundidos, que ocasiona uma diminuição do número de hidrogênios ligados a esses anéis. Além disso, podemos citar ainda a diferença nos índices de condensação para os asfaltenos estudados, onde o ASF_B apresentou um valor (0,45) muito mais alto que os demais ASF_A e ASF_C (0,17 e 0,18, respectivamente) mostrando uma maior quantidade de carbonos em junção de anéis.
- No estudo com a técnica de difusão, constatou-se que é possível empregá-la no estudo de asfaltenos. Os experimentos de RMN DOSY geraram uma

importante informação sobre o tipo de interação presente entre os agregados e relacionando com a composição de cada um dos asfaltenos. Para os asfaltenos ASF_A e ASF_C, a formação de macroagregados ocorre a partir da concentração de 1% em tolueno, enquanto ASF_B começa a apresentar esse tipo de agregado numa concentração muito mais baixa, 0,1% em tolueno. Esse fato pode ser explicado pelo aumento da interação entre os agregados formados através da atração entre as camadas de moléculas de asfaltenos no modelo continental. Para o modelo arquipélago, presente nos asfaltenos ASF_A e ASF_C, essa interação não é favorecida devido à menor quantidade de anéis fundidos e à presença de maior número de cadeias laterais que causam repulsão espacial não permitindo o empilhamento das moléculas na formação dos agregados. É importante notar que o agregado de tamanho intermediário formado entre o nanoagregado e o macroagregado, denominado aqui como microagregado, pode ser originado da junção de um número intermediário de moléculas de asfaleno quando comparado aos outros dois tipos de agregados, e por isso formando uma estrutura média entre o maior e menor agregado observado.

Com isso concluímos que o asfaleno ASF_A e ASF_C são formados em sua maioria por estruturas do tipo arquipélago e ASF_B do tipo continental. É extremamente salientar que a problemática causada pela precipitação dos asfaltenos não está relacionada à densidade do óleo e sim à composição química dele, uma vez que o asfaleno originado do petróleo mais leve foi aquele que apresentou mais problema. Isso que nos faz perceber a necessidade de um maior estudo buscando outros indicadores, dessa característica de formação de agregados e, conseqüentemente, a formação de depósitos, uma vez que apesar de a literatura trazer inúmeros estudos sobre o assunto, não existe nenhum trabalho conclusivo a respeito das características do óleo que conferem a ele a capacidade de precipitação ou não.

Com base nos resultados observados nessa dissertação podem-se sugerir como trabalhos futuros:

- Aplicar essas análises em outros tipos de petróleos, a fim de saber se as características observadas se confirmam;

- Investigar melhor a influência dos metais bem como a sua concentração, para entender o papel desses elementos na precipitação nos asfaltenos, além de buscar entender como estão localizados dentro das estruturas asfálticas;
- Realizar esses estudos em diferentes temperaturas, a fim de investigar o comportamento de agregação à altas e baixas temperaturas, uma vez que o óleo é submetido a diferentes temperaturas durante sua extração;
- Buscar estruturas médias para os asfaltenos estudados, para que se possa correlacionar com os parâmetros físico-químicos já determinados e assim determinar a relação entre eles de forma mais precisa;
- Tentar acompanhar a precipitação dos asfaltenos ainda no óleo, sem extraí-lo, para se simular a matriz real à qual ele está submetido, além de produzir misturas de diferentes óleos com diferentes características observando a formação dos agregados;
- Por fim, integrar outras técnicas analíticas para que se possam obter mais informações a respeito dessa fração tão complexa do óleo.

6 REFERÊNCIAS

1. THE INSTITUTE OF PETROLEUM (Org.). **Modern Petroleum Technology**. v. 2. 6. Ed. London: John Wiley & Sons, 2000. 478 p.
2. DURAND, E.; CLEMANCEY, M.; LANCELIN, J. M.; VERSTRAETE, J.; ESPINAT, D.; QUOINEAUD, A. A.. Effect of Composition on Asphaltenes Aggregation. *Energy & Fuels*, **24**, 1051-1062, 2010.
3. MOREIRA, J. C. C. B. R.. **Deposição de asfaltenos: medidas experimentais e modelagem termodinâmica**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia de Petróleo, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1993. 242 p.
4. LIMA, V. S.. **Avaliação da influência da temperatura de corte sobre as frações asfálticas**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Tecnologia de processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008. 155 p.
5. THOMAS, J. E.. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2. Ed. Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRÁS, 2004. 271 p.
6. BP GLOBAL (Org.) **BP Statistical Review of World Energy, Junho 2011**. Disponível em:
<http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/globalbp/globalbp_uk_english/reports_and_publications/statistical_energy_review_2011/STAGING/local_assets/pdf/statistical_review_of_world_energy_full_report_2011.pdf>. Acesso em: 19 out. 2011.
7. SECRETARIA DE DESENVOLVIMENTO DO ESPÍRITO SANTO – SEDES (Org.). **Petróleo e Gás Natural**. Disponível em:
<<http://www.sedes.es.gov.br/index.php/setores-produtivos/petroleo-e-gas-natural>>. Acesso em: 19 out. 2011.
8. SPEIGHT, J. G.. **Handbook of Petroleum Product Analysis**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2002. 454 p.

9. MULLINS, O. C.; GROENZIN, H.. Asphaltene Molecular Size and Struture. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 11237-11245, 1999.
10. BOUHADDA, Y.; FLORIAN, P.; BENDEDOUCH, D.; FERGOUG, T.; BORMANN, D.. Determination of Algerian Hassi-Messaoud asphaltene aromaticity with solid-state NMR sequences. *Fuel*, **89**, 522-526, 2010.
11. MULLINS, O. C.. The Asphaltenes. *Ann. Rev. Anal. Chem.*, **4**, 393-418, 2011.
12. DURAND, E.; CLEMANCEY, M.; QUOINEAUD, A. A.; VERSTRAETE, J.; ESPINAT, D.; LANCELIN, J. M.. ^1H Diffusion-Ordered Spectroscopy (DOSY) as a Powerful Tool for the Analysis of Hydrocarbon Mixtures and Asphaltenes. *Energy & Fuels*, **22**, 2604-2610, 2008.
13. DELGADO, J. G.. **Caderno FIRP S369-A – Módulo de Enseñanza en Fenomenos Interfaciales – Asfaltenos composición, agregación, precipitación.** Mérida-Venezuela: Universidad de Los Andes, 2006. 36 p.
14. MERDRIGNAC, I.; ESPINAT, D.. Physicochemical characterization of petroleum fractions: the state of the art. *Oil & gas science and technology-revue D IFP energies nouvelles*, **62**, 7-32, 2007.
15. SKOOG, D. A.; HOOLER, F. G.; NIEMAN, T. A.. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1056 p.
16. CLARIDGE, T. D. W.. **High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry**. 2. Ed. Oxford: Elsevier, 2009. 383 p.
17. GIL, V. M. S.; GERALDES, C. F. G. C.. **Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações**. 2. Ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2002. 1004 p.
18. LEVITT, M. H.. **Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance**. 2. Ed. Southampton: John Wiley & Sons Ltd, 2008. 713 p.
19. MACOMBER, R. S.. **A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy**. New York: wiley-Interscience, 1998. 378 p.

20. SILVA, R. C.. **Ressonância Magnética Nuclear de Baixo Campo em Estudos de Petróleos**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Química, Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009. 87 p.
21. SOUZA, A. A.; MARSAIOLI, A. J.; FERREIRA, A. G.; LAVERDE JR., A.; FUJIWARA, F. Y.; FIGUEIREDO, I. M.; VIZZOTO, L.; FERNANDES, S. A.. **Fundamentos e Aplicações da Ressonância Magnética Nuclear: Difusão Molecular por RMN**. Rio de Janeiro: Associação de Usuários de Ressonância Magnética Nuclear, 2009. 61 p.
22. VIZZOTO, L.. **Estudo e aplicações das técnicas de RMN HR-MAS e DOSY em plantas e extratos de plantas de ordem Rutales**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004. 196 p.
23. CHANG, R.. **Físico-Química para as ciências químicas e biológicas**. v. 2. 3. Ed. Porto Alegre: AMGH Editora Ltda, 2010. 462 p.
24. ATKINS P.. **Físico-Química – Fundamentos**. 3 Ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2003. 476 p.
25. SOUZA, A. A.; LAVERDE Jr, A.. Aplicação da Espectroscopia à Ressonância Magnética Nuclear para estudos de Difusão Molecular em Líquidos: A Técnica DOSY. *Química Nova*, **25**, n. 6, 1022-1026, 2002.
26. SONG, Y.-Q.. A 2D NMR method to characterize granular structure of dairy products, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, **55**, 324–334 2009.
27. CHO, Y.; KIM, Y. H.; KIM, S.. Planar Limit-Assisted Structural Interpretation of Saturates/ Aromatics/Resins/Asphaltenes Fractionated Crude Oil Compounds Observed by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, **83**, 6068–6073, 2011.

28. PELTA, M. D.; MORRIS, G. A.; STCHEDROFF, M. J.; HAMMOND, S. J.. A one-shot sequence for high-resolution diffusion-ordered spectroscopy. *Magn. Reson. Chem.* **40**, 147-152, 2002.
29. MANSOORI, G. A..A unified perspective on the phase behavior of petroleum fluids. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*. v. 2. **2**, 141-167, 2009
30. PINTO, G. H. V. P.. **A importância da determinação de metais pesados nos derivados de petróleo**. Monografia - Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos – PRH 14/ANP, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006. 61 p.
31. MARCANO, F.; FLORES, R.; CHIRINOS, J.; RANAUDO, M. A.. Distribution of Ni and V in A1 and A2 Asphaltene Fractions in Stable and Unstable Venezuelan Crude Oils. *Energy & Fuels*, **25**, 2137-2141, 2011.
32. MULLINS, O. C.; SHEU, E. Y.. **Structures and Dynamics of Asphaltenes**. New York: Plenum Press, 1998. 438p.
33. GONDAL, M. A.; SIDDIQUI, M. N.; NASR, M. M.. Detection of Trace Metals in Asphaltenes Using an Advanced Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Technique. *Energy & Fuels*, **24**, 1099-1105, 2010.
34. LÓPEZ, L.; LO MÓNACO, S.; GALARRAGA, A. L.; CRUZ, C.. V/Ni ratio in maltene and asphaltene fractions of crude oils from the west Venezuelan basin: correlation studies. *Chemical Geology*, **119**, 255-262, 1995.
35. TACHON, N.; JAHOUH, F.; DELMAS, M.; BANOU, J. H.. Structural determination by atmospheric pressure photoionization tandem mass spectrometry of some compounds isolated from the SARA fractions obtained from bitumen. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **25**, 2657–2671, 2011.
- al ³⁶. PURCELL, J. M.; MERDRIGNAC, I.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G.; GAUTHIER, T.; GUIBARD, I.. Stepwise Structural Characterization of Asphaltenes during Deep Hydroconversion Processes Determined by Atmospheric Pressure

Photoionization (APPI) Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance (FT-ICR) Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, **24**, 2257–2265, 2010.

37. DALMASCHIO, G. P.. **Caracterização de compostos polares no petróleo por espectrometria de massas de altíssima resolução e exatidão – ESI(±)-FT-ICR MS**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Química, Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012. 87 p.

38. HASSAN, M. U.; ALI, M. F.; BUKHARI, A.. Strutral Characterization of Saudi Arabian Heavy Crude Oil by NMR Spectroscopy. *Fuel*, **62**, 518-523, 1983.

ANEXOS

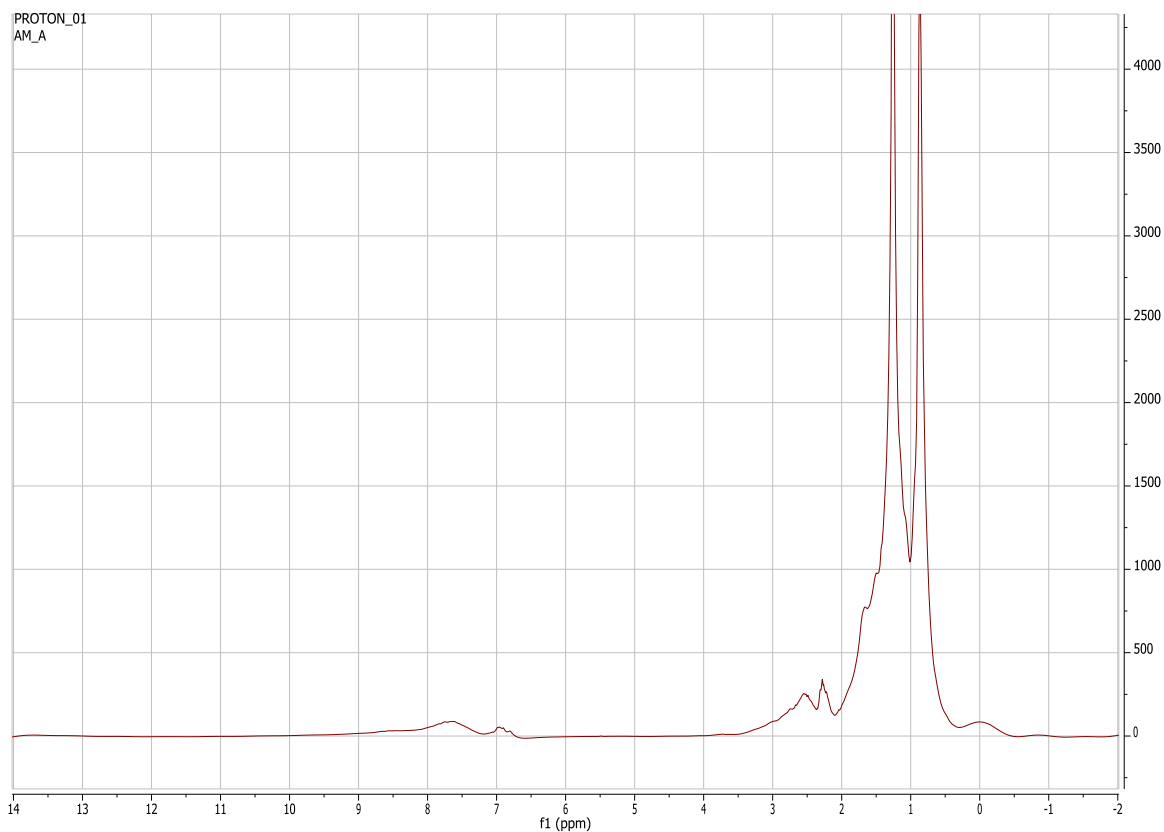
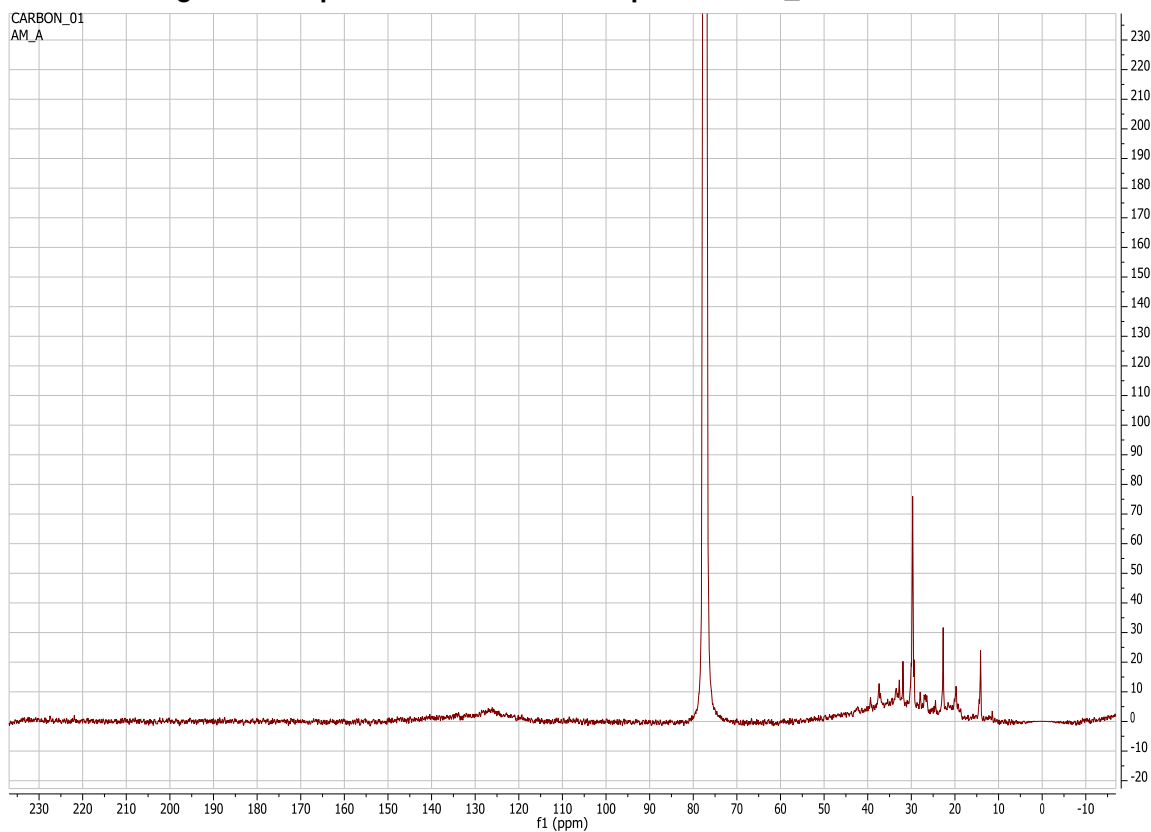
Anexo A.1 – Espectros de RMN de ^1H e ^{13}C dos óleos e asfaltenos obtidos.**Figura 47: Espectro de RMN de ^1H do petróleo AM_A em clorofórmio-*d*.****Figura 48: Espectro de RMN de ^{13}C do petróleo AM_A em clorofórmio-*d*.**

Figura 50: Espectro de RMN de ^{13}C do petróleo AM_B em clorofórmio-*d*.

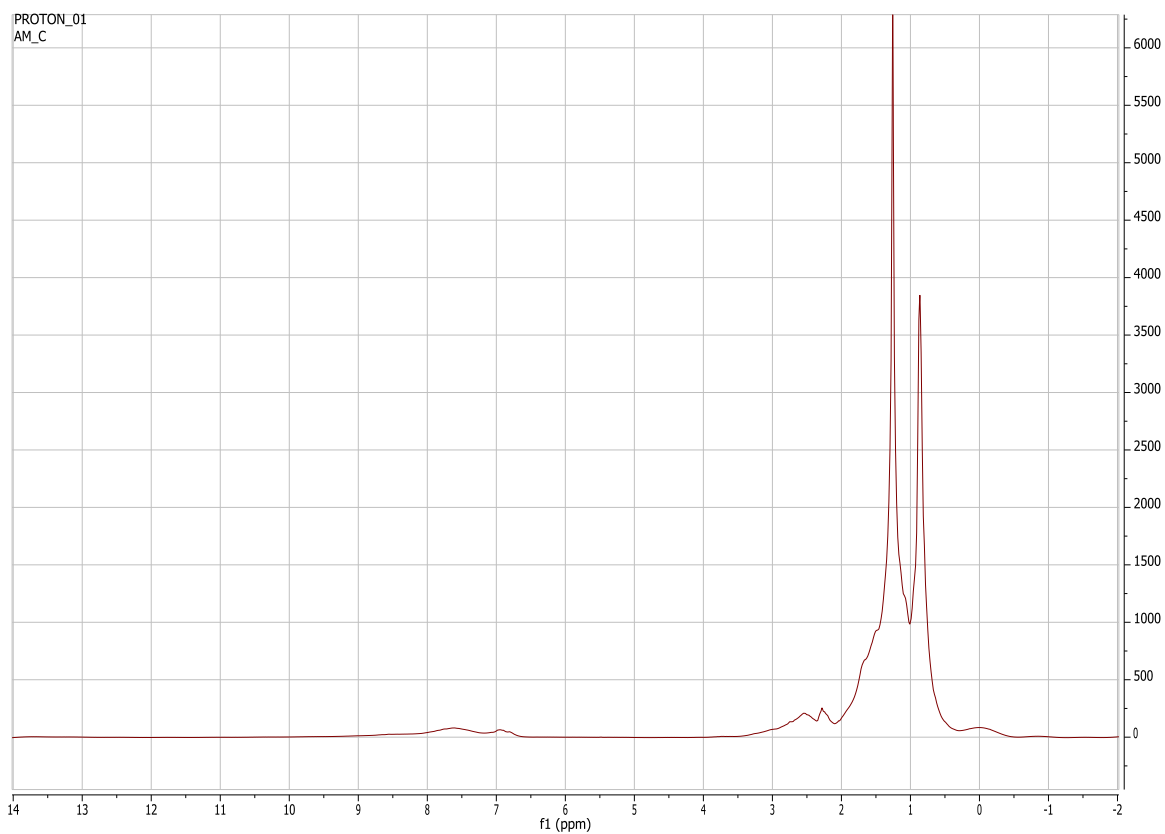


Figura 51: Espectro de RMN de ^1H do petróleo AM_C em clorofórmio-*d*.

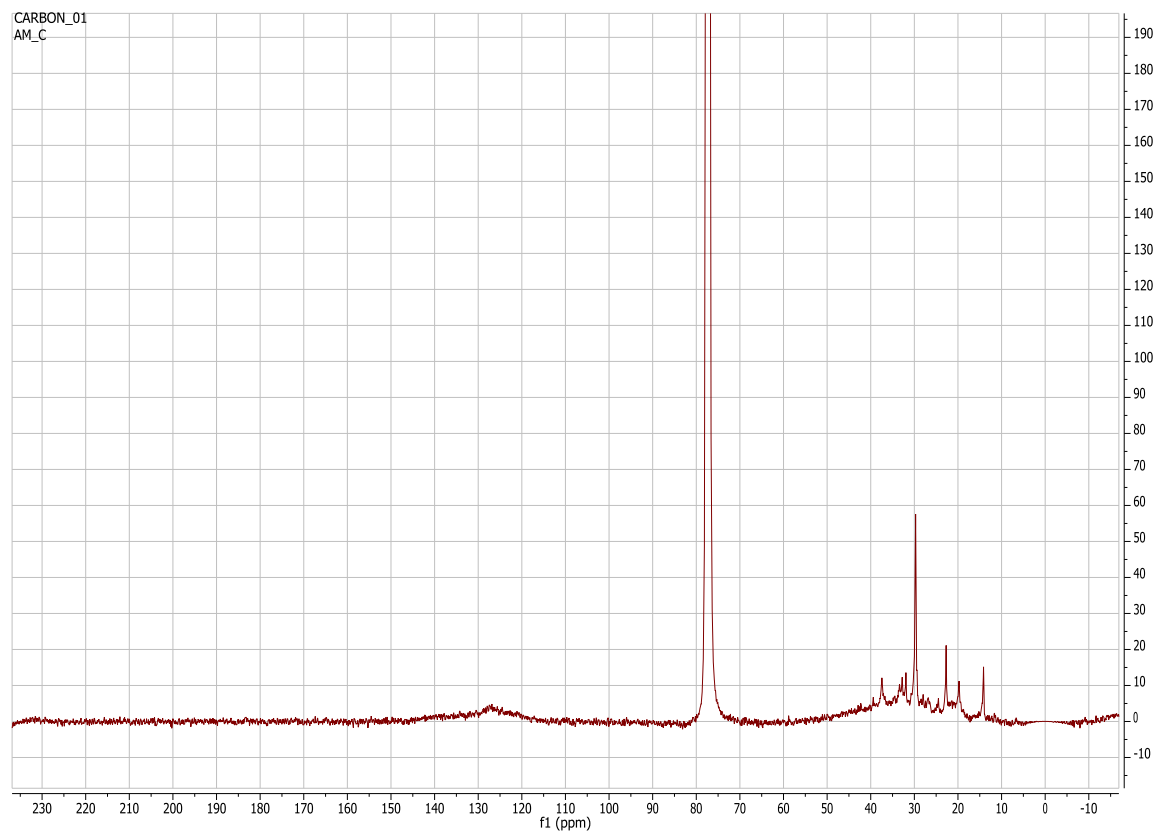


Figura 52: Espectro de RMN de ^{13}C do petróleo AM_C em clorofórmio-*d*.

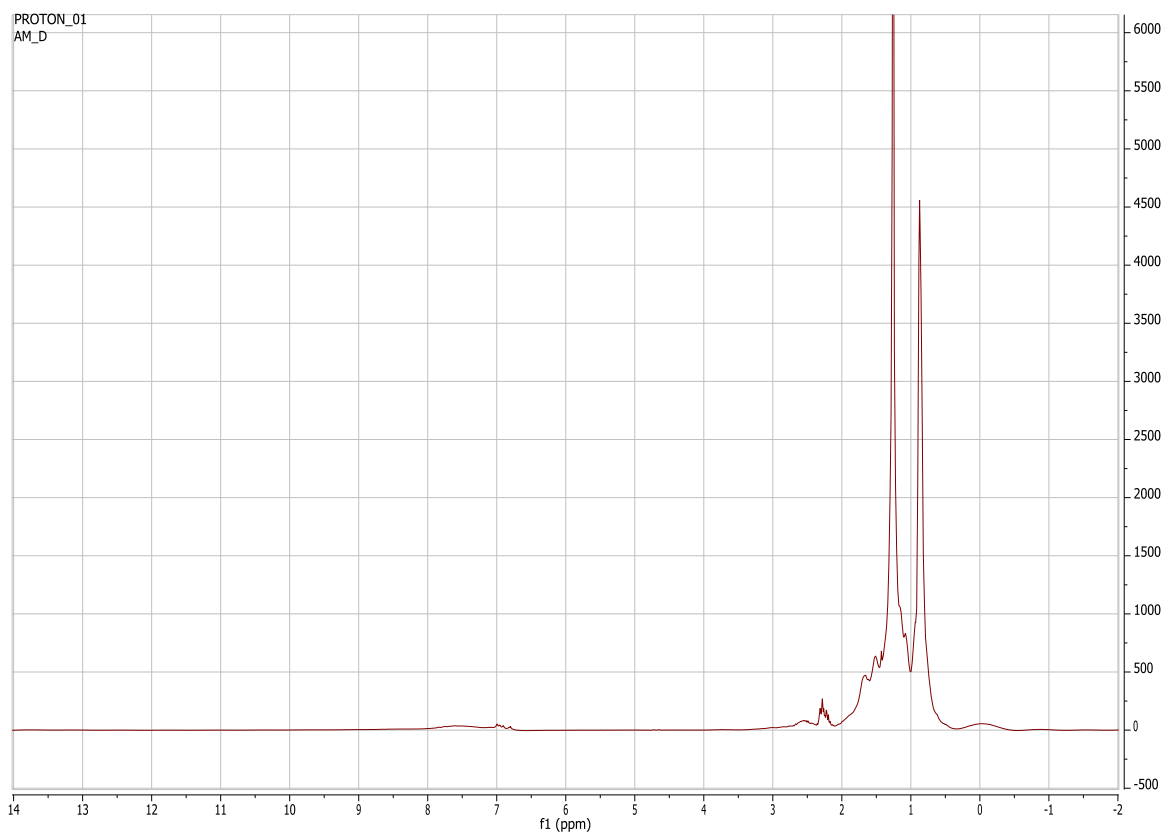


Figura 53: Espectro de RMN de ^1H do petróleo AM_D em clorofórmio-*d*.

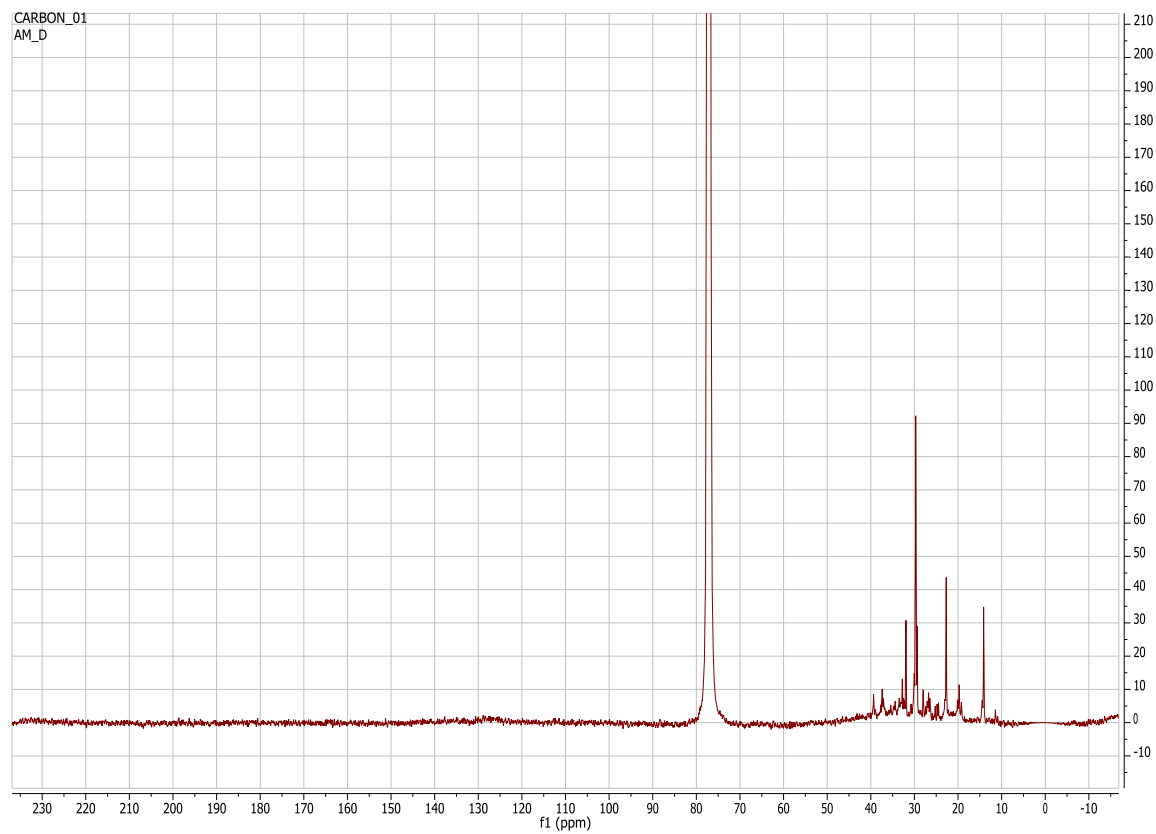


Figura 54: Espectro de RMN de ^{13}C do petróleo AM_D em clorofórmio-*d*.

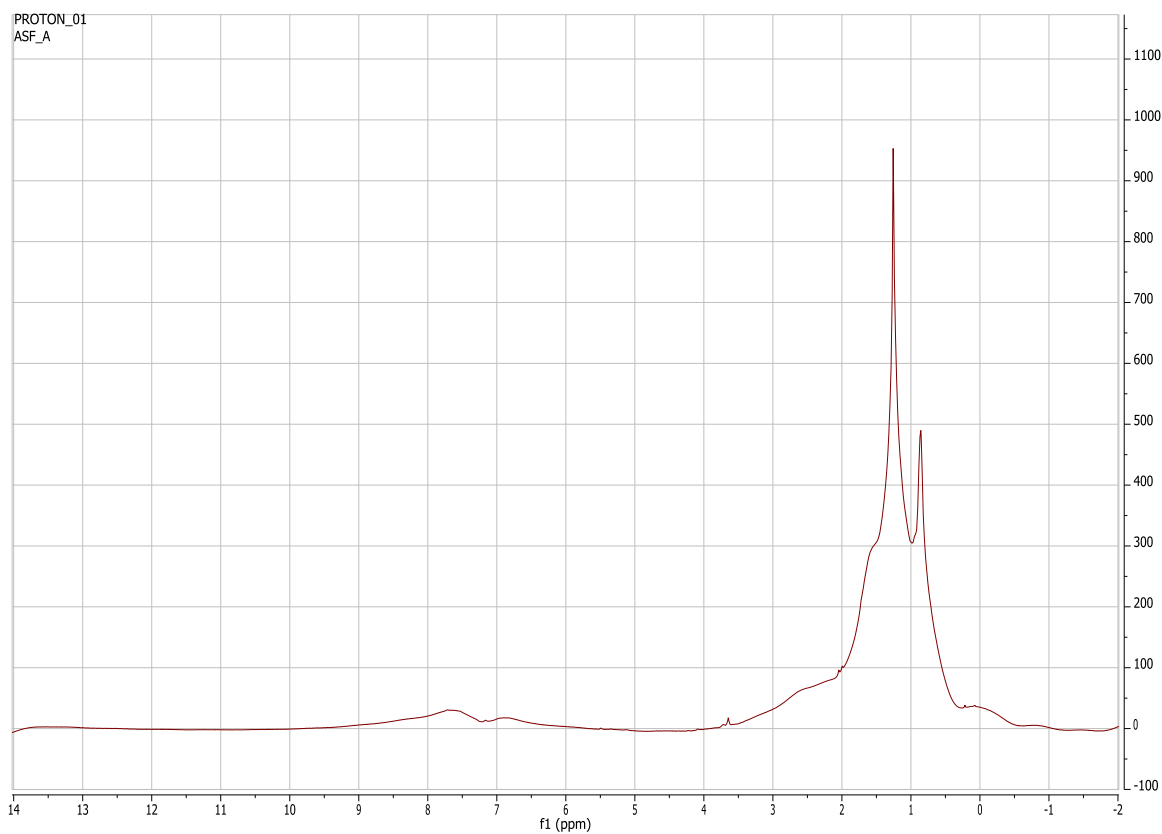


Figura 55: Espectro de RMN de ^1H do petróleo ASF_A em clorofórmio-*d*.

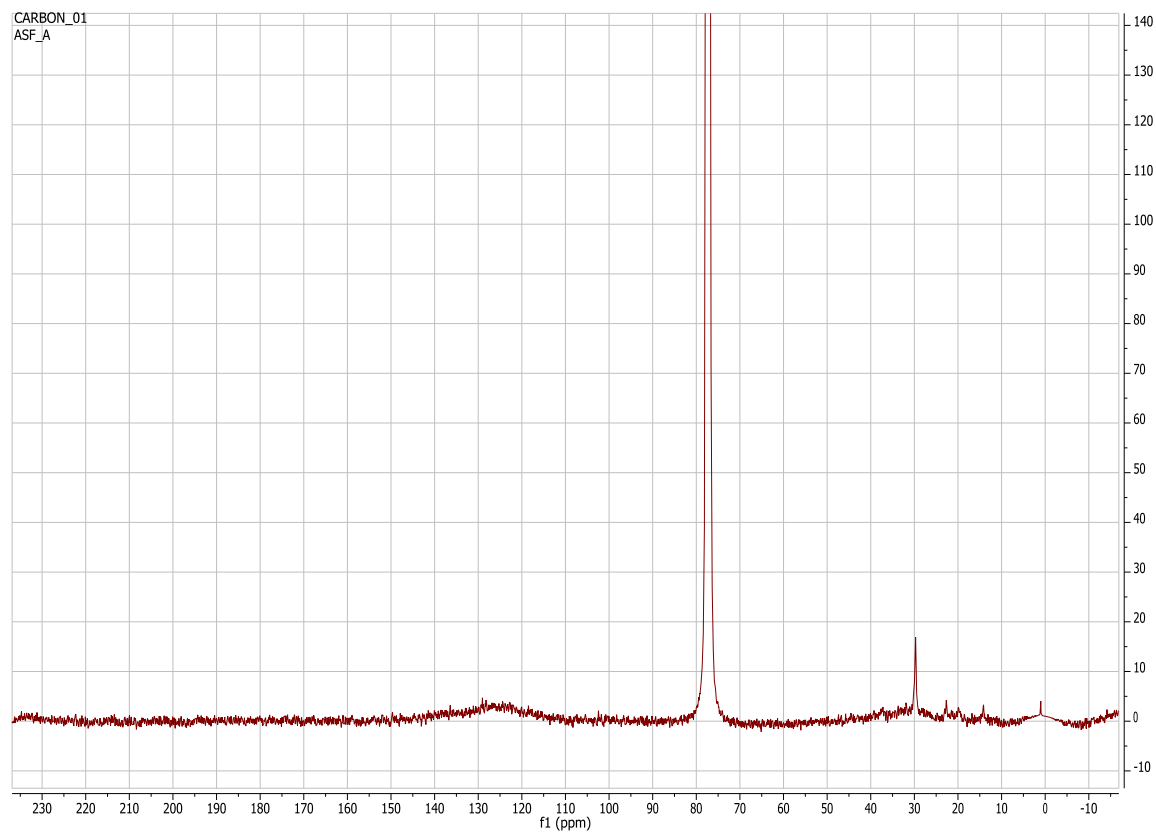


Figura 56: Espectro de RMN de ^{13}C do petróleo ASF_A em clorofórmio-*d*.

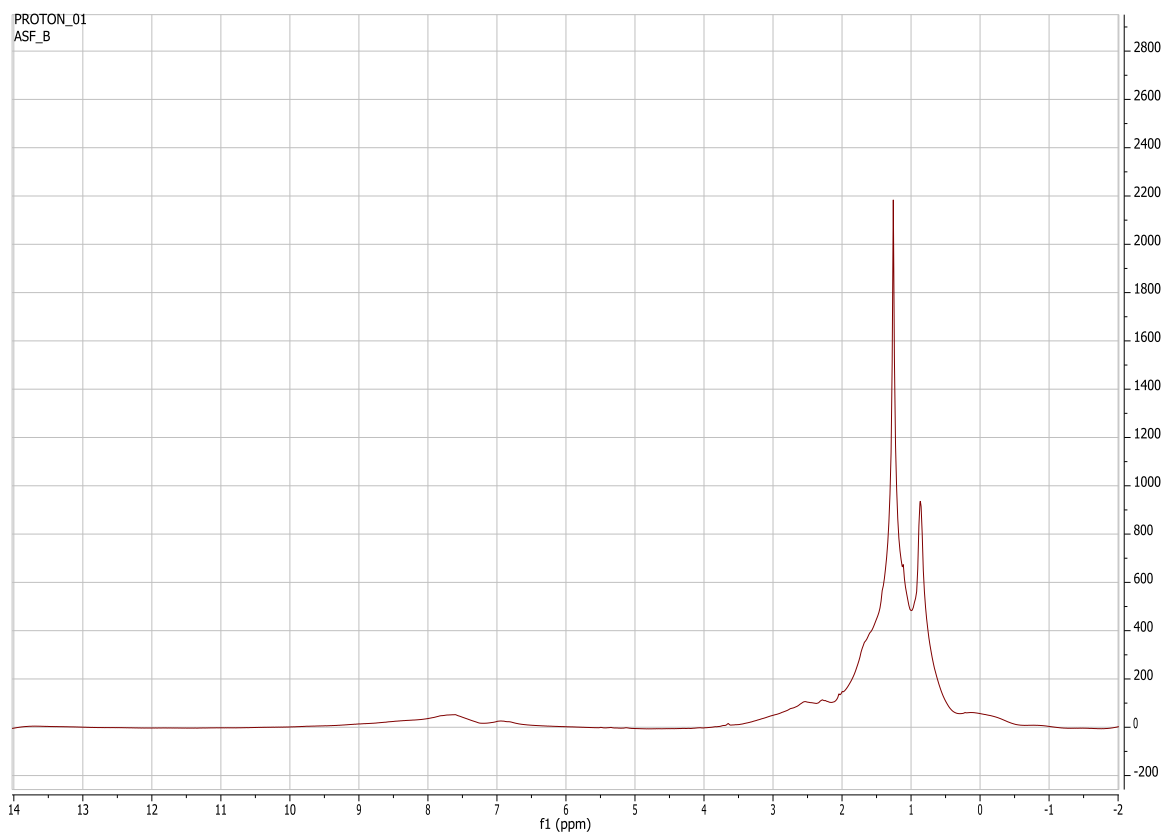


Figura 57: Espectro de RMN de ^1H do petróleo ASF_B em clorofórmio-*d*.

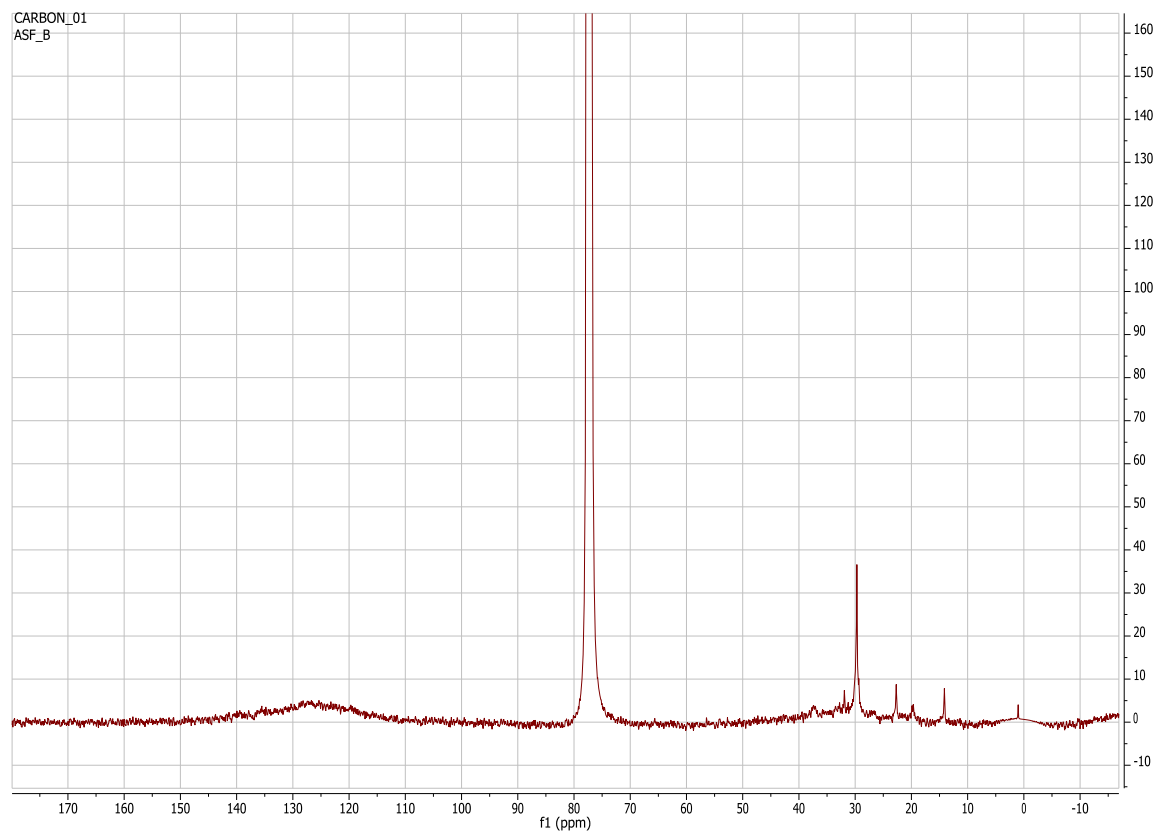


Figura 58: Espectro de RMN de ^{13}C do petróleo ASF_B em clorofórmio-*d*.

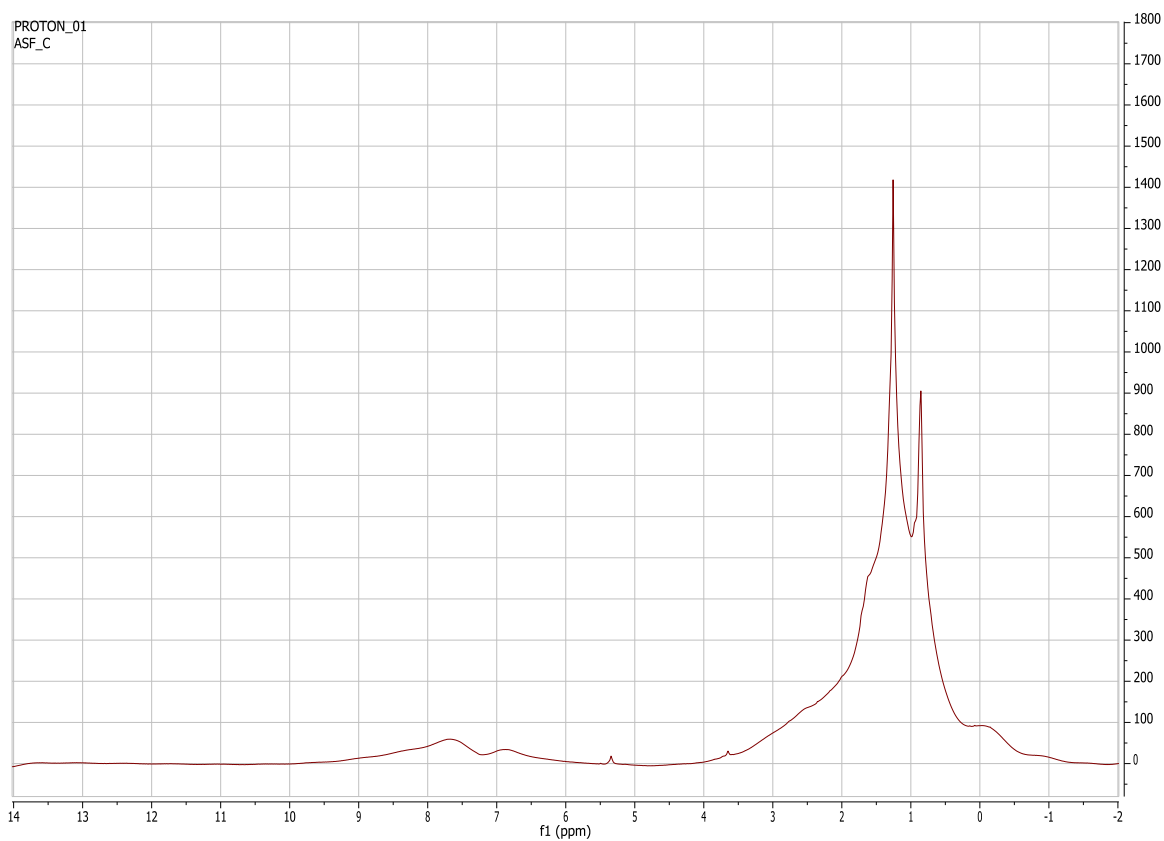


Figura 59: Espectro de RMN de ^1H do petróleo ASF_C em clorofórmio- d .

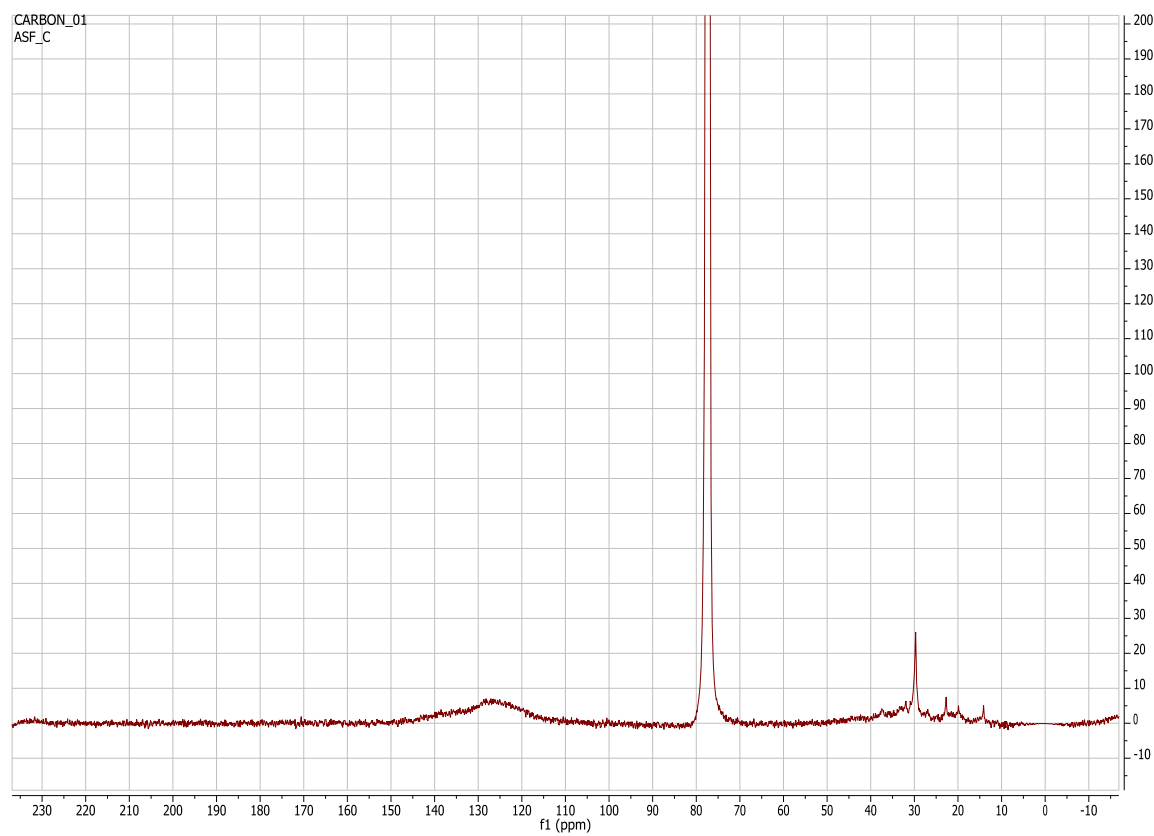


Figura 60: Espectro de RMN de ^{13}C do petróleo ASF_C em clorofórmio- d .

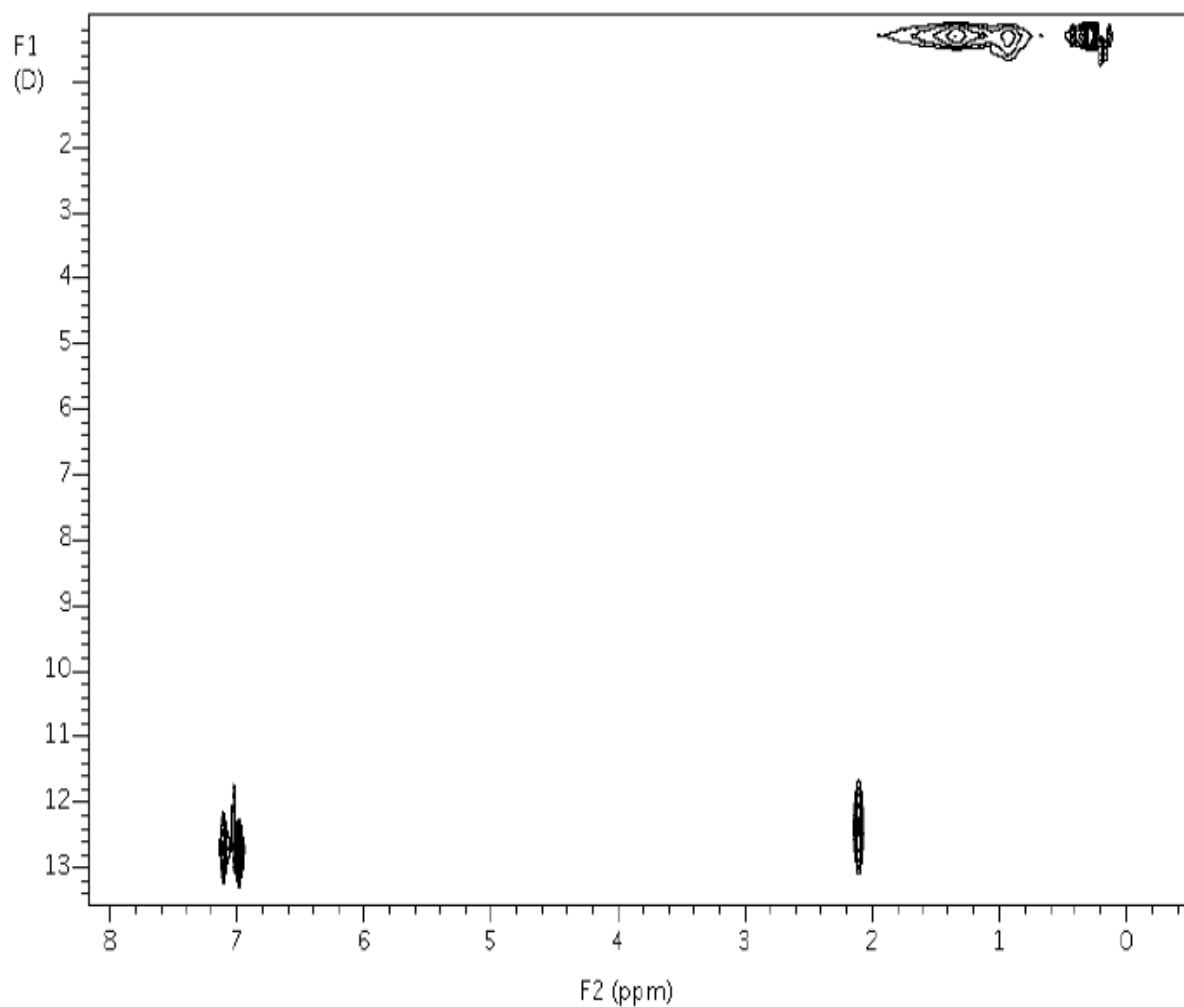
Anexo A.2 – Espectros de RMN de ^1H DOSY dos asfaltenos obtidos.

Figura 61: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_A analisado 10% m/m em tolueno d_8

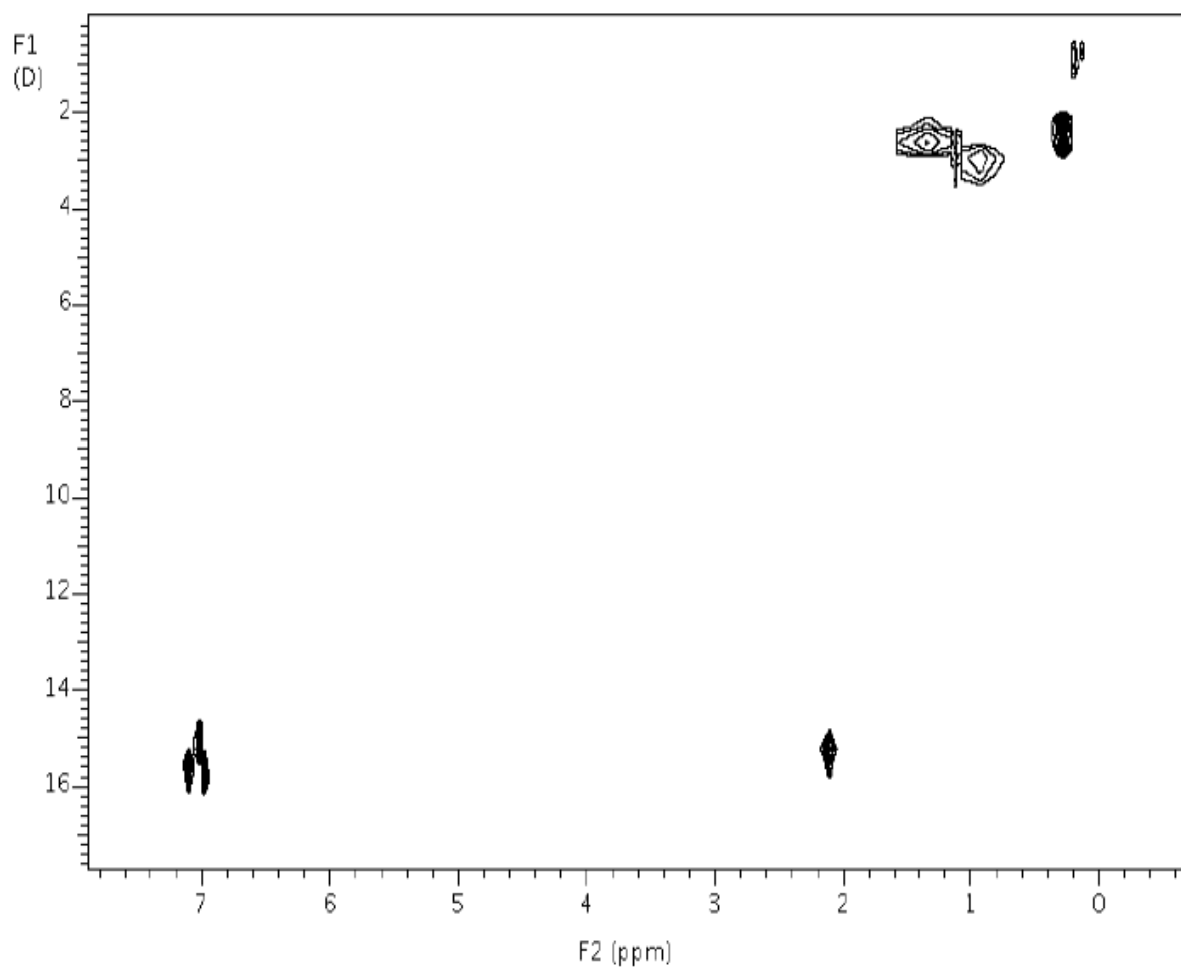


Figura 62: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_A analisado 8% em tolueno d_8

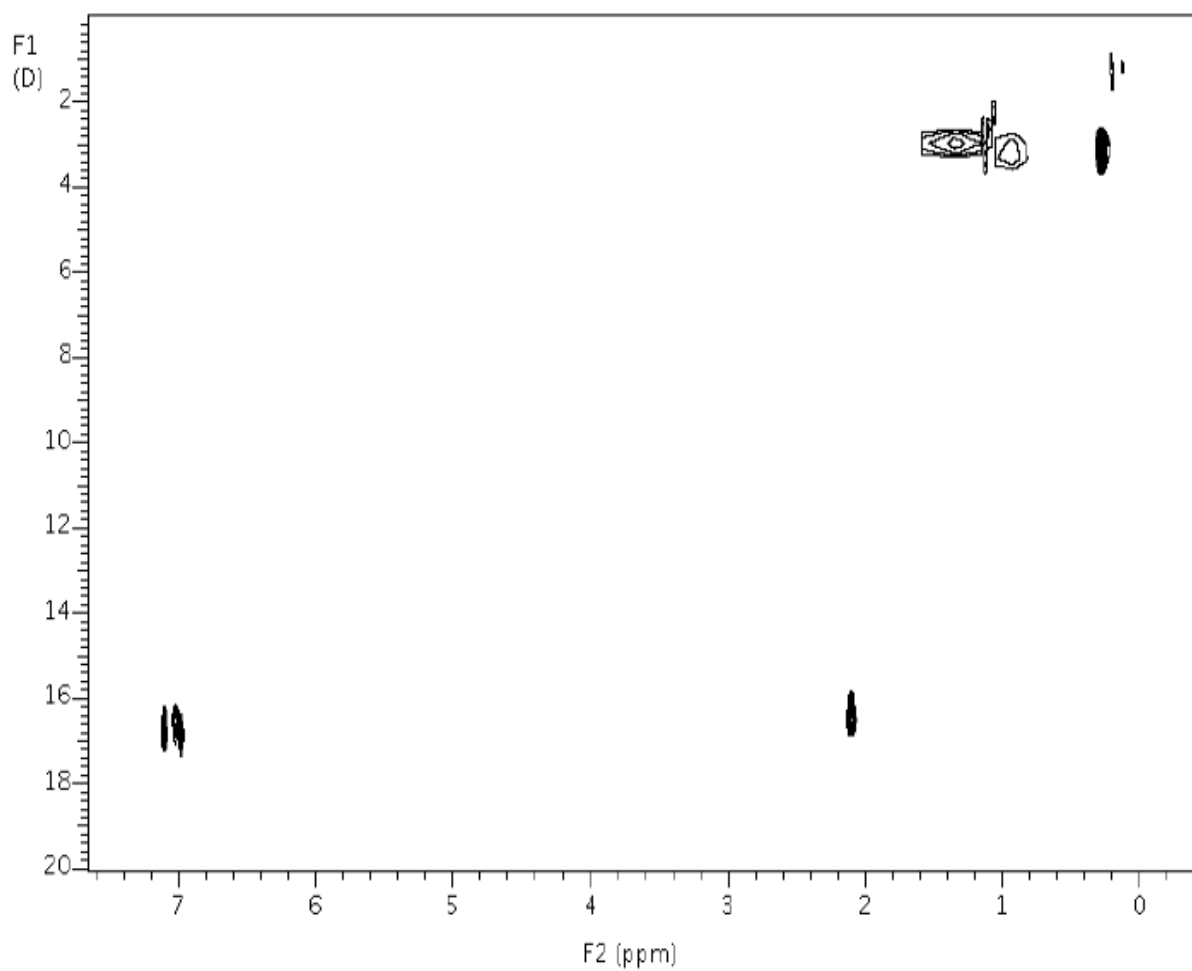


Figura 63: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_A analisado 5% em tolueno d_8

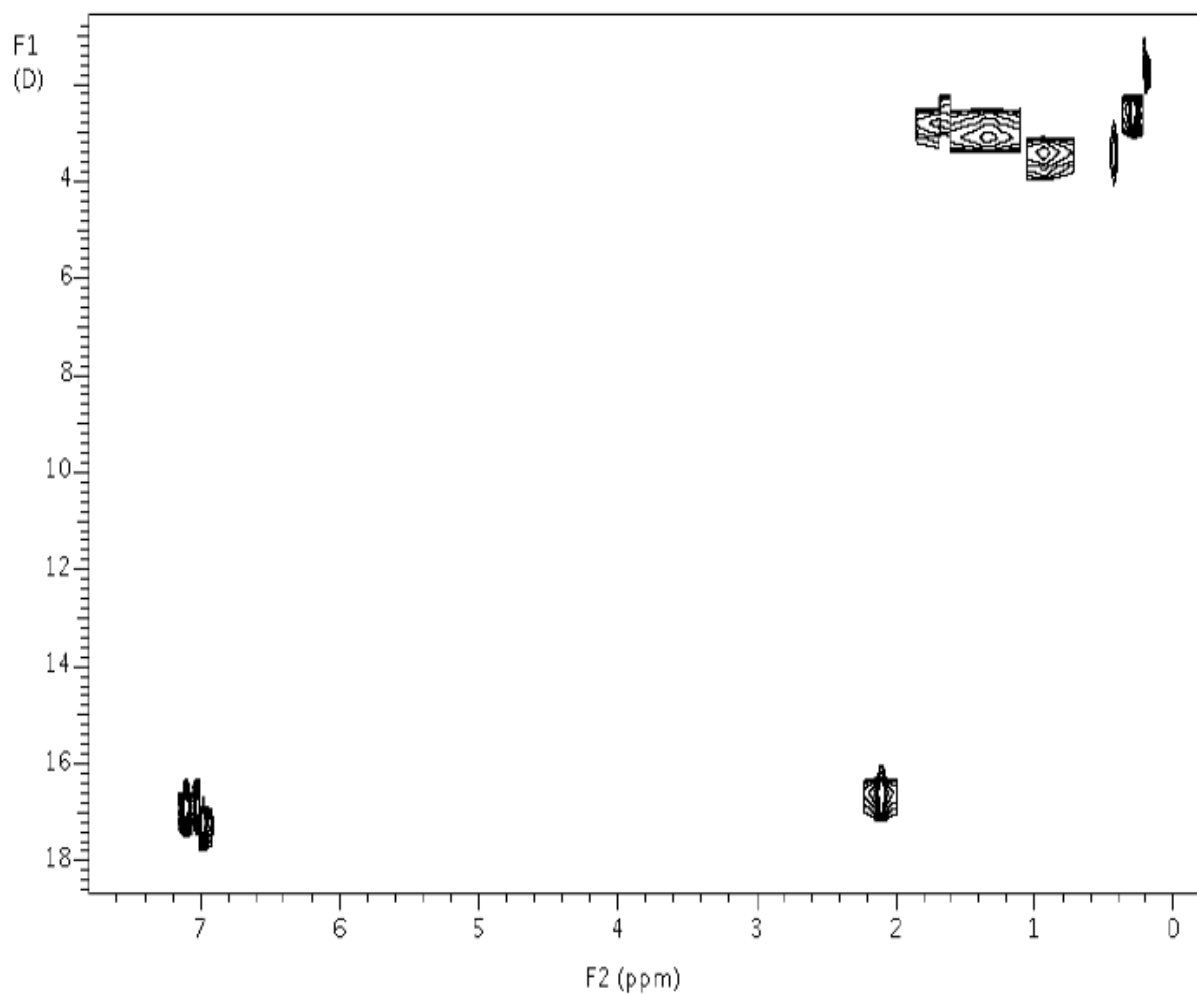


Figura 64: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_A analisado 1% em tolueno d_8

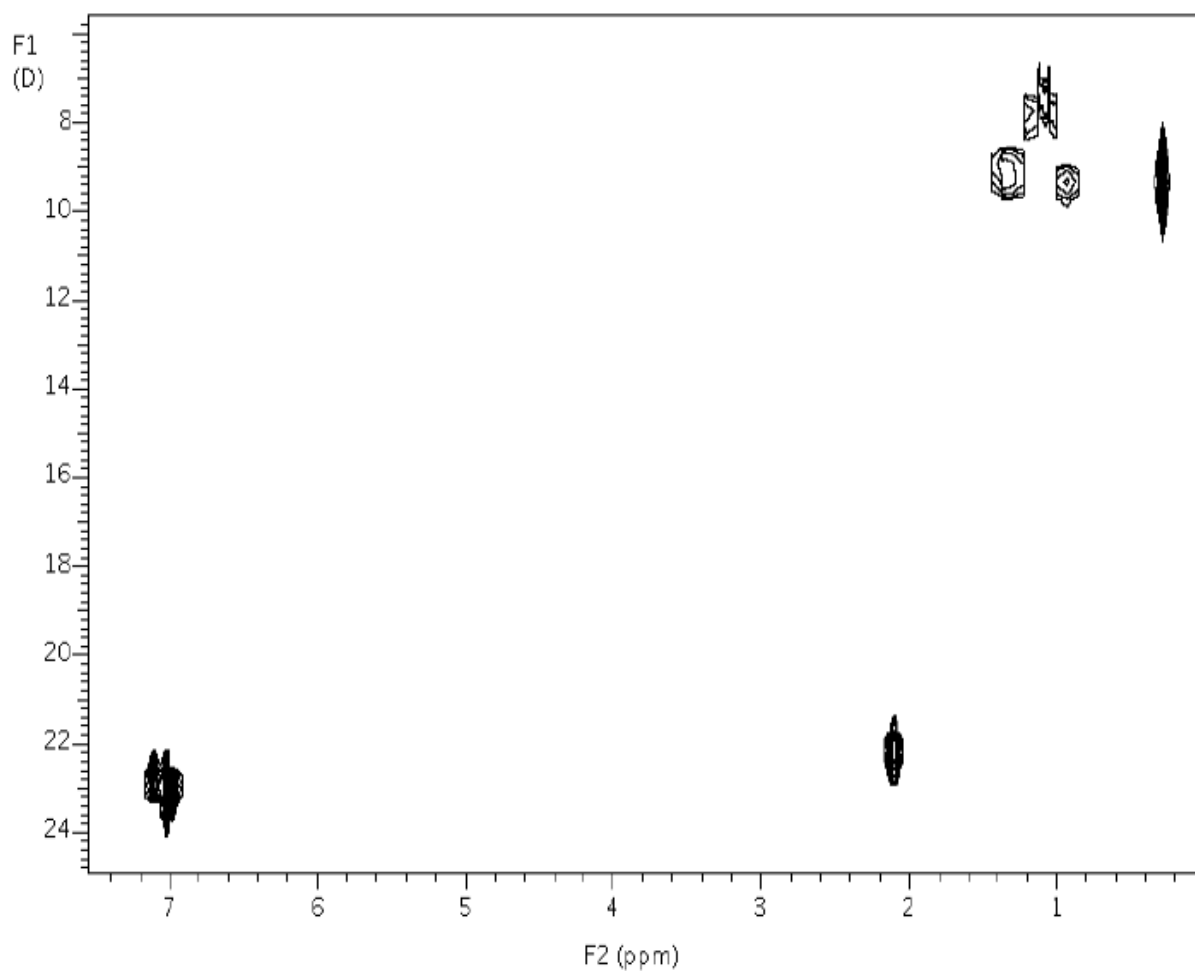


Figura 65: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_A analisado 0,5% em tolueno d_8

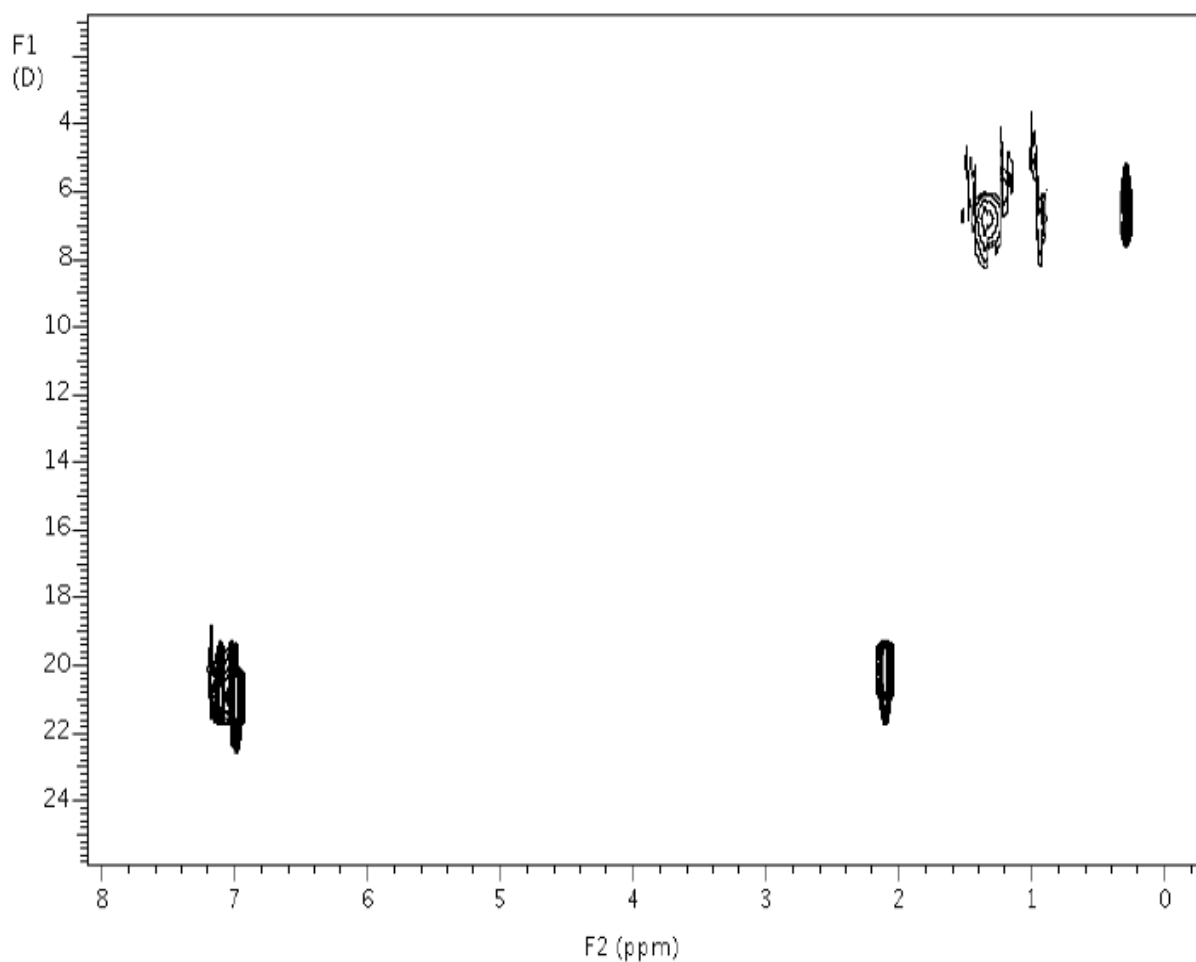


Figura 66: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_A analisado 0,1% em tolueno d_8

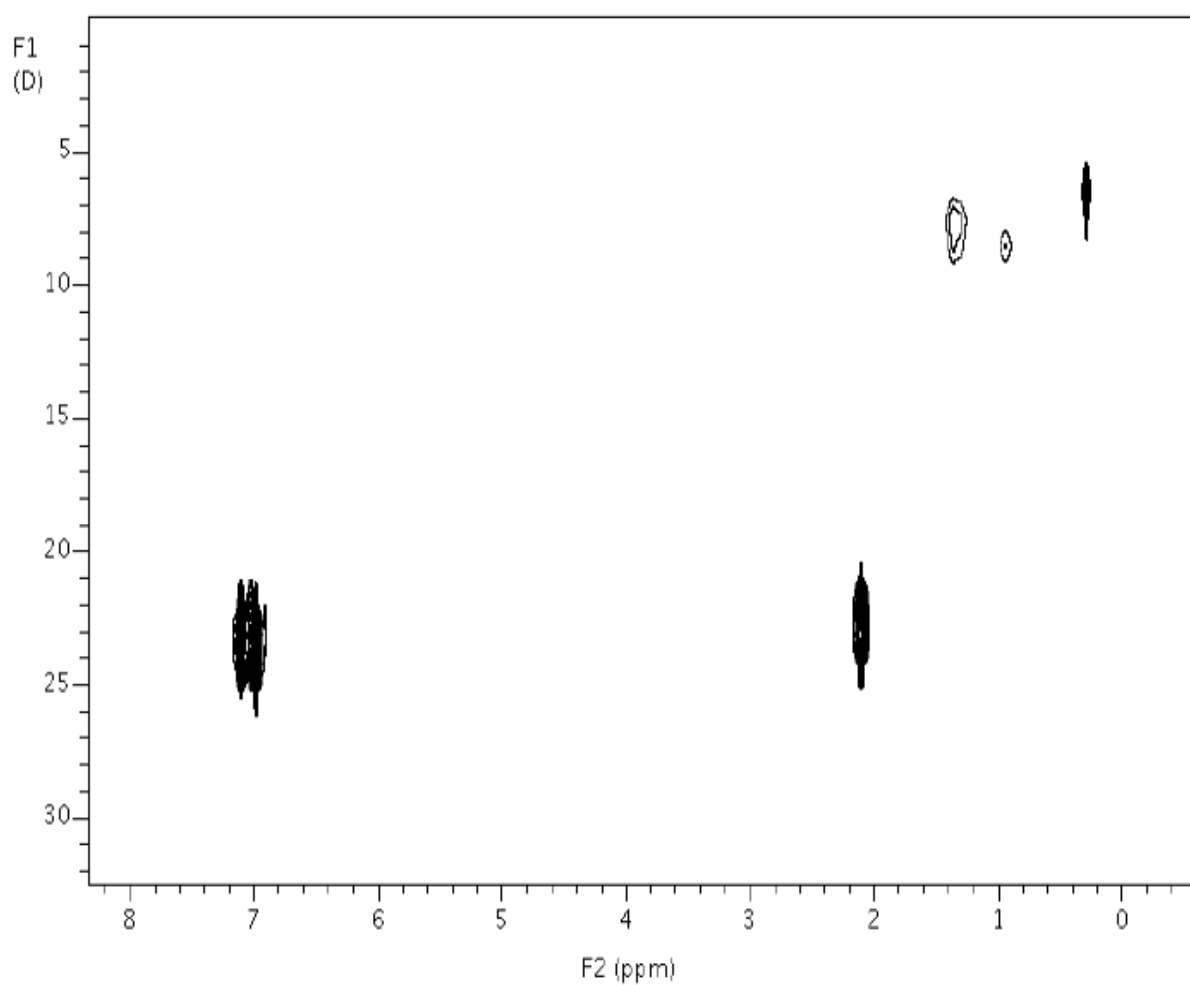


Figura 67: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_A analisado 0,05% em tolueno d_8

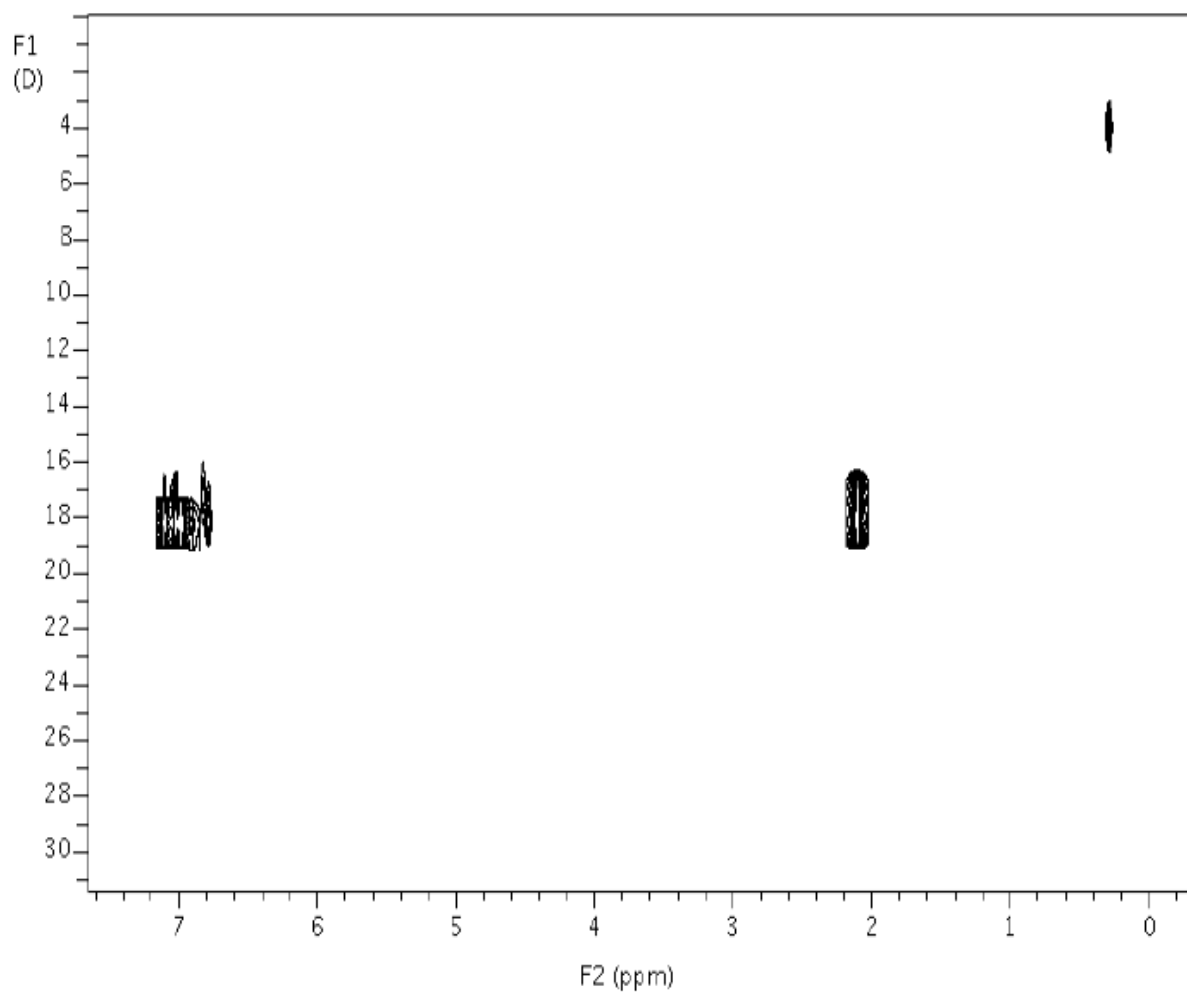


Figura 68: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_A analisado 0,01% em tolueno d_8

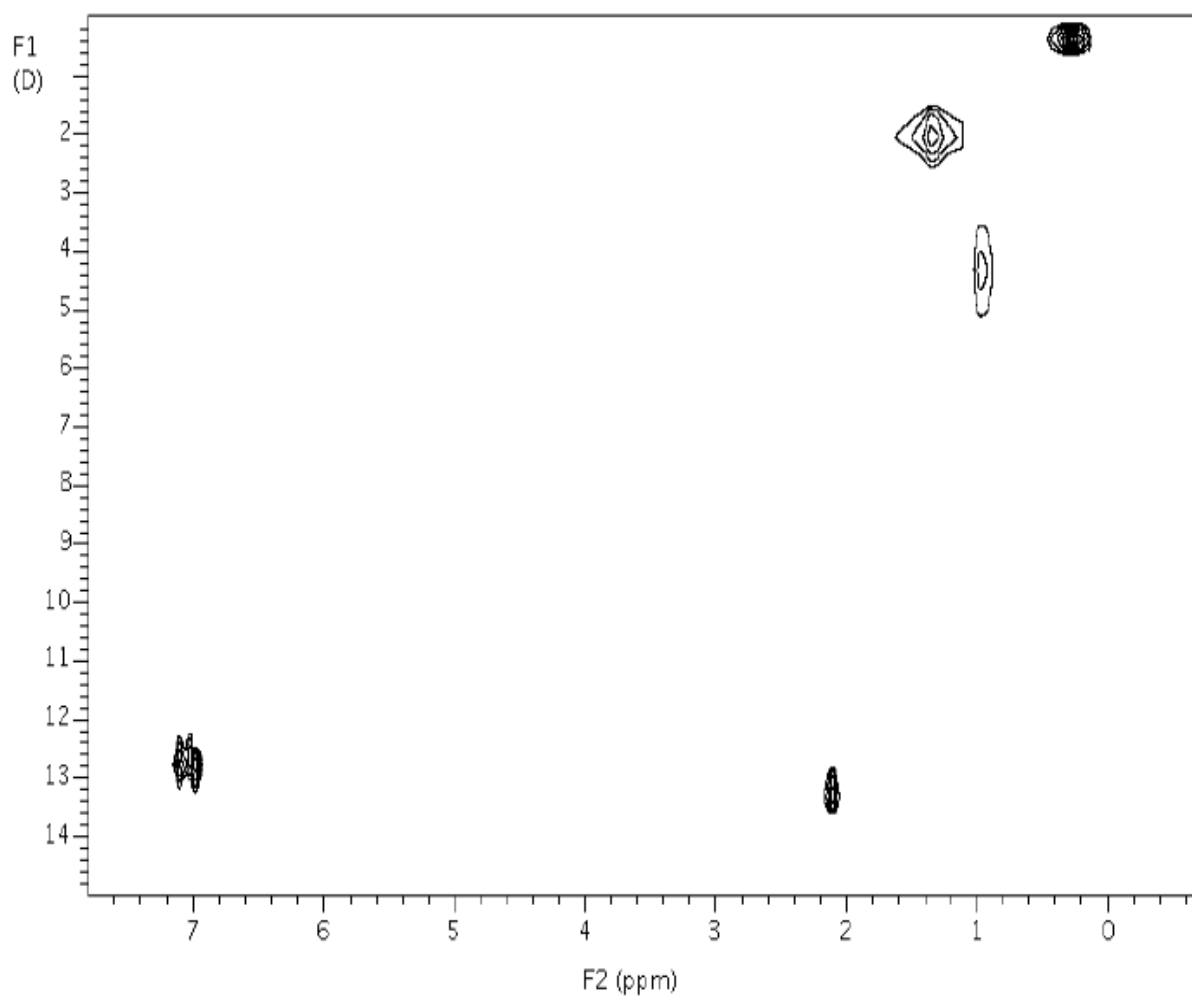


Figura 69: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_B analisado 8% em tolueno d_8

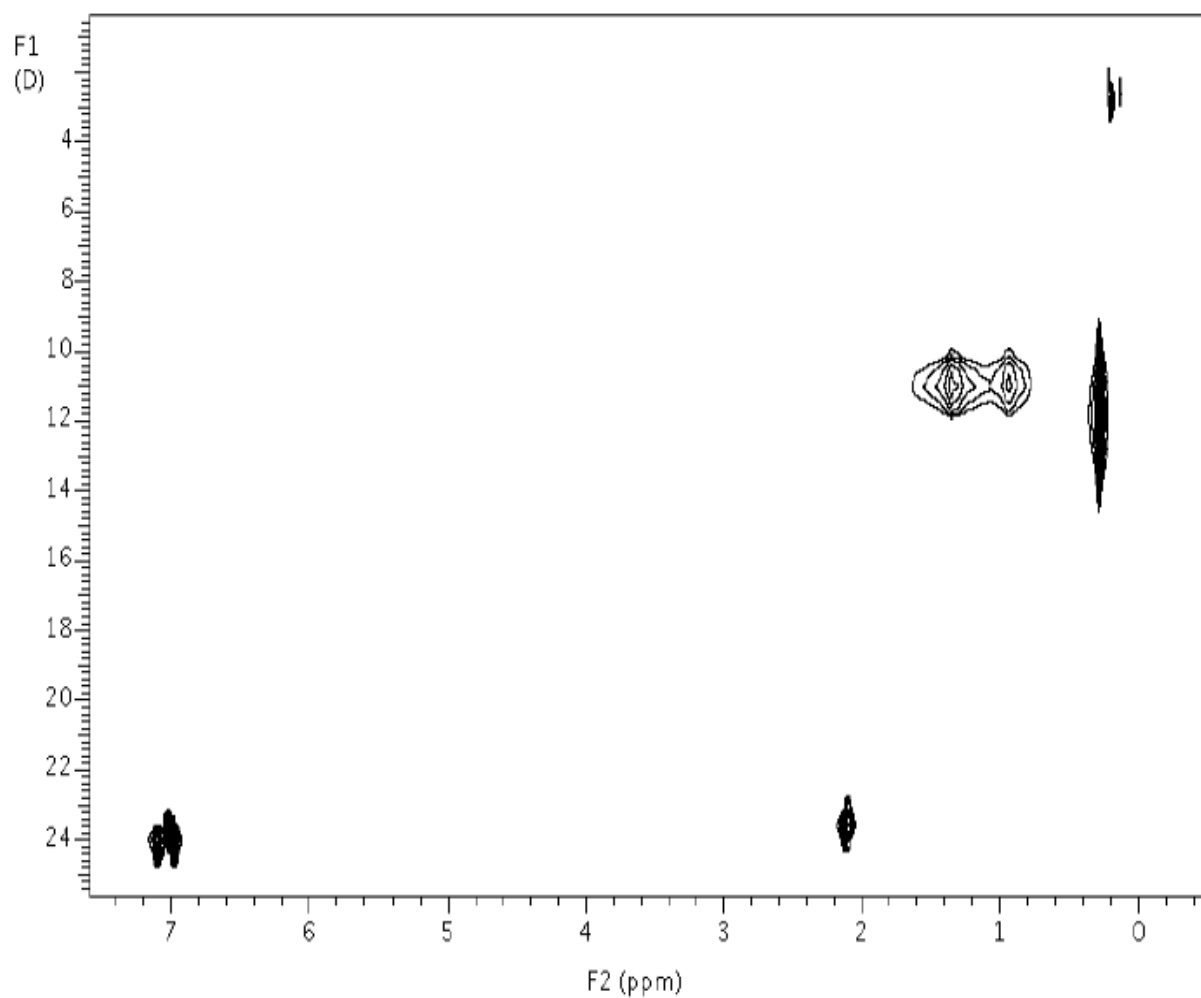


Figura 70: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_B analisado 5% em tolueno d_8

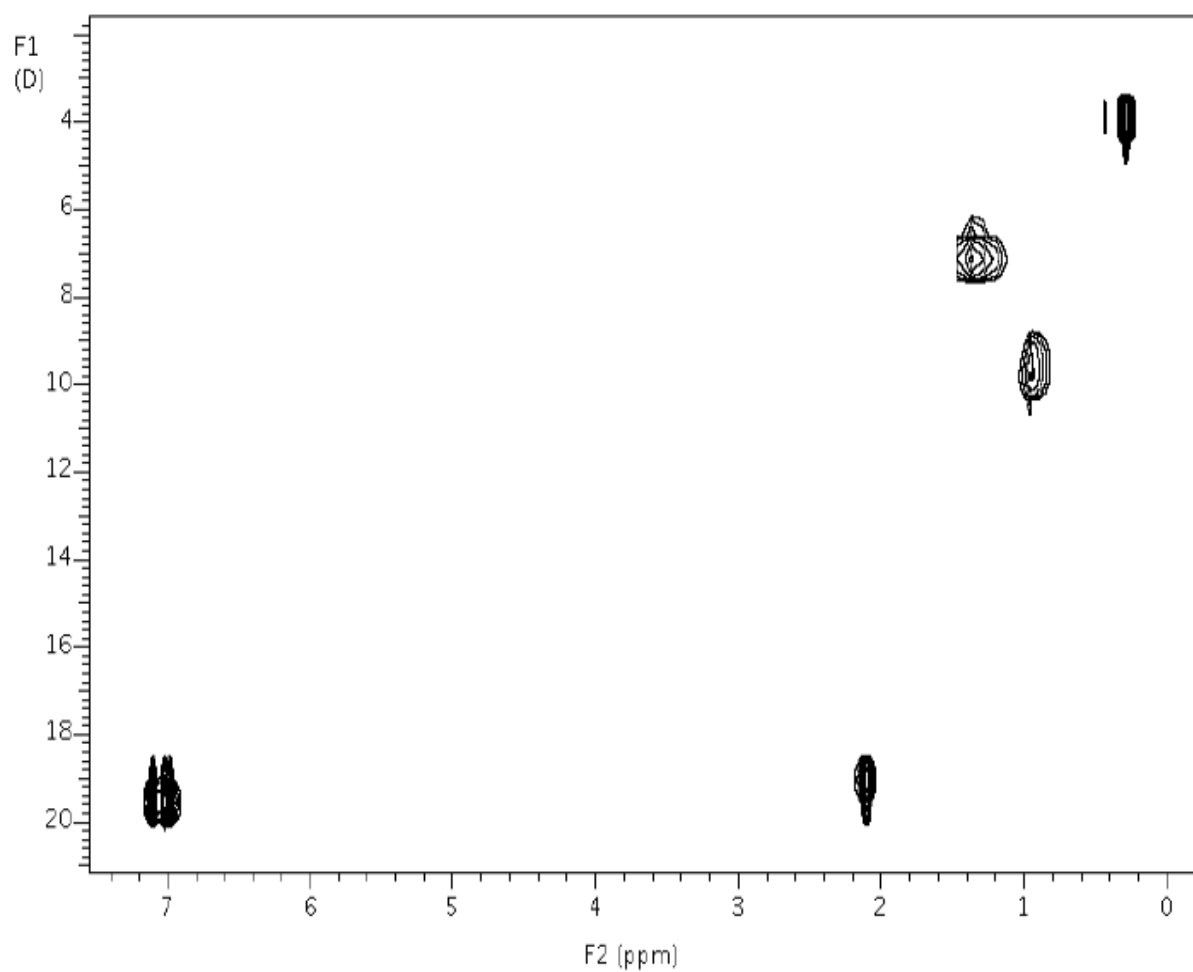


Figura 71: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_B analisado 1% em tolueno d_8

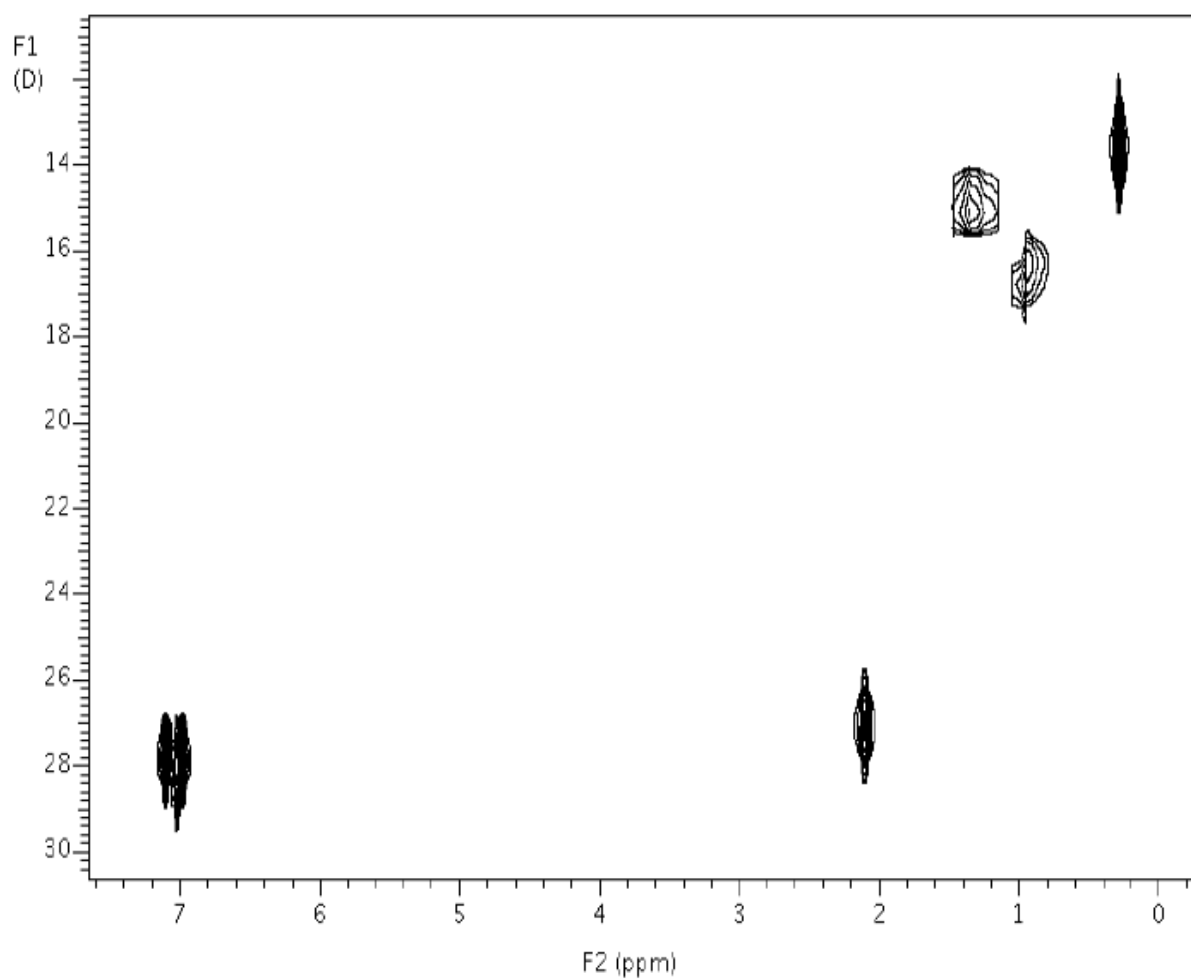


Figura 72: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_B analisado 0,5% em tolueno d_8

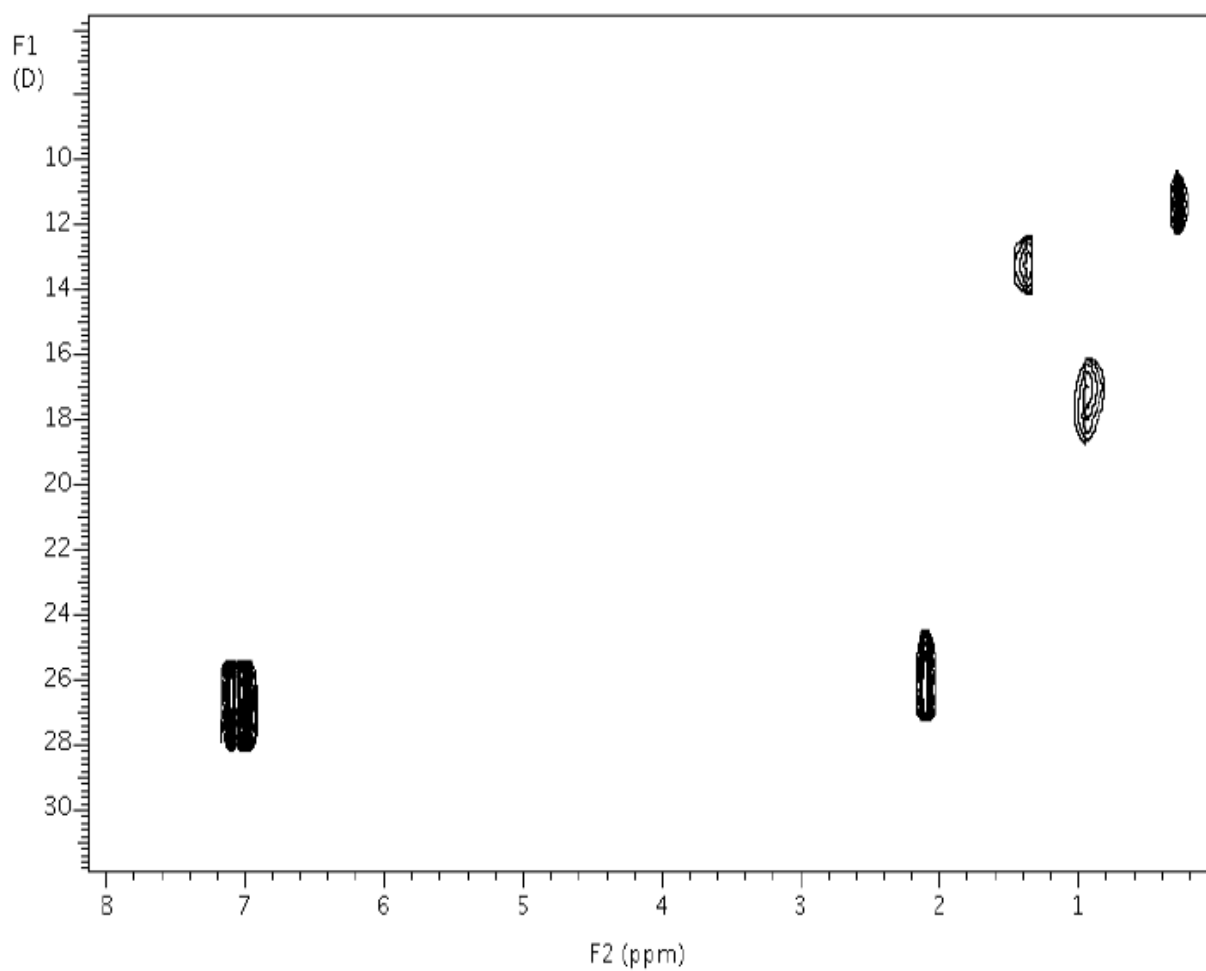


Figura 73: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_B analisado 0,1% em tolueno d_8

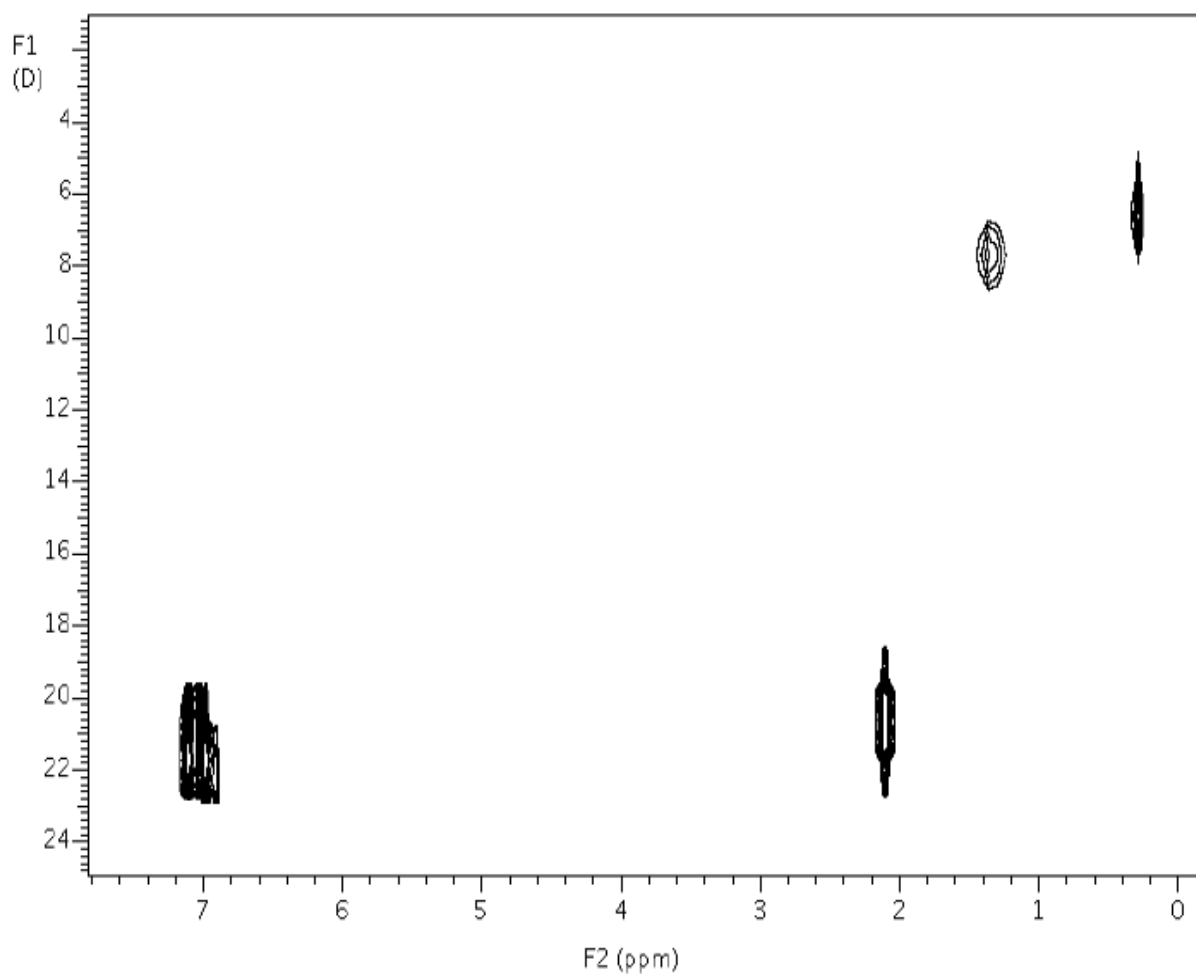


Figura 74: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_B analisado 0,05% em tolueno d_8

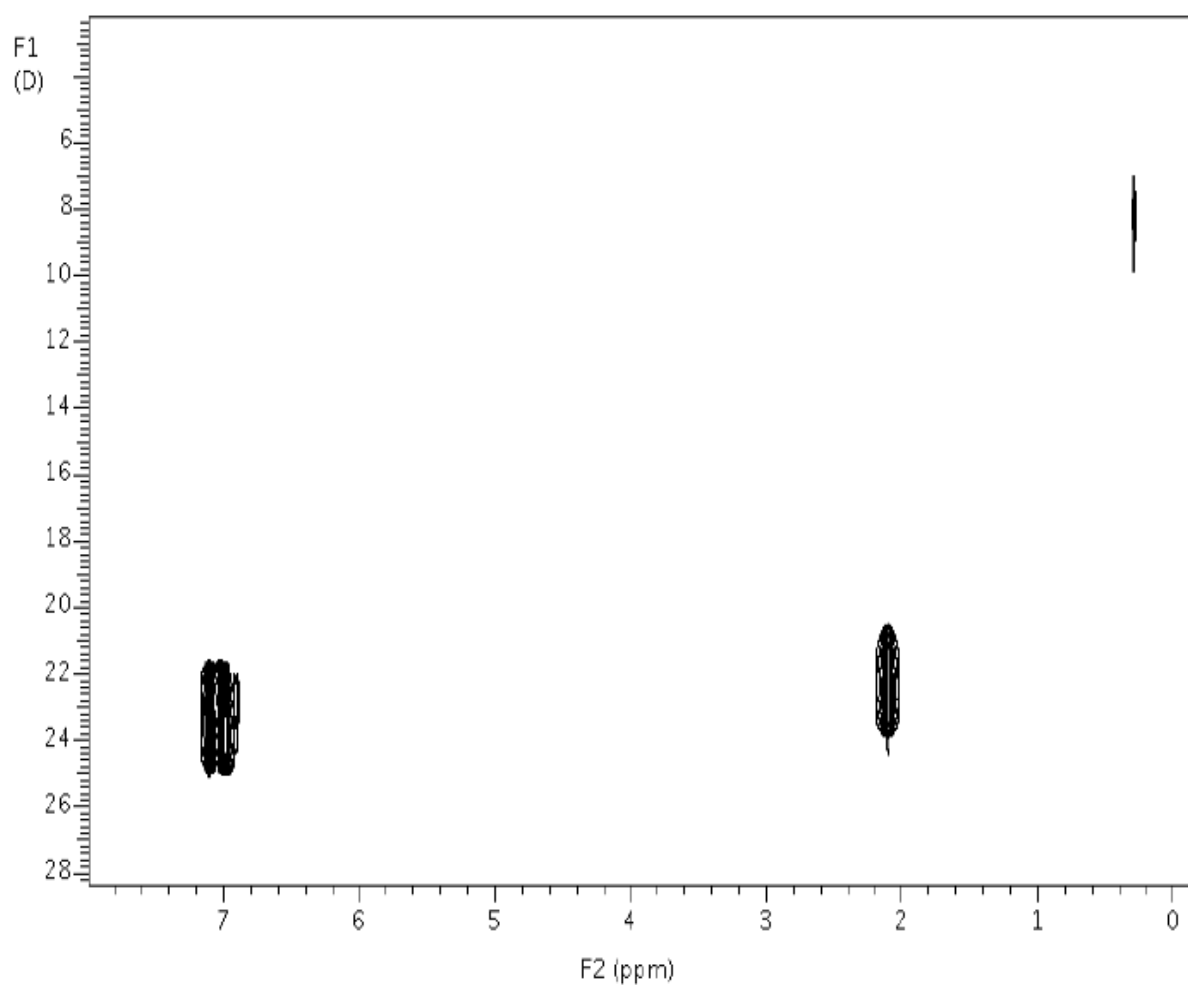


Figura 75: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_B analisado 0,01% em tolueno d_8

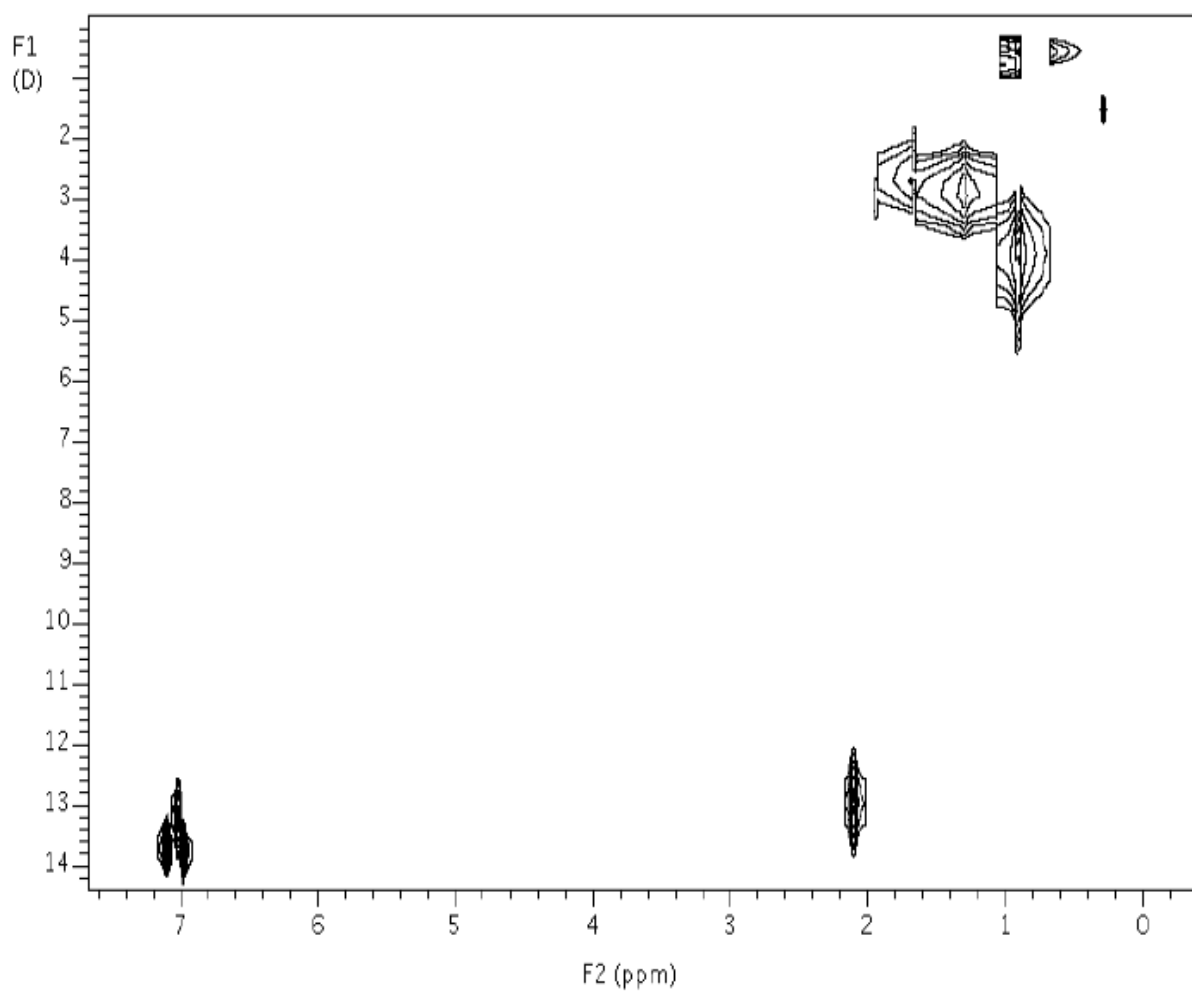


Figura 76: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_C analisado 10% em tolueno d_8

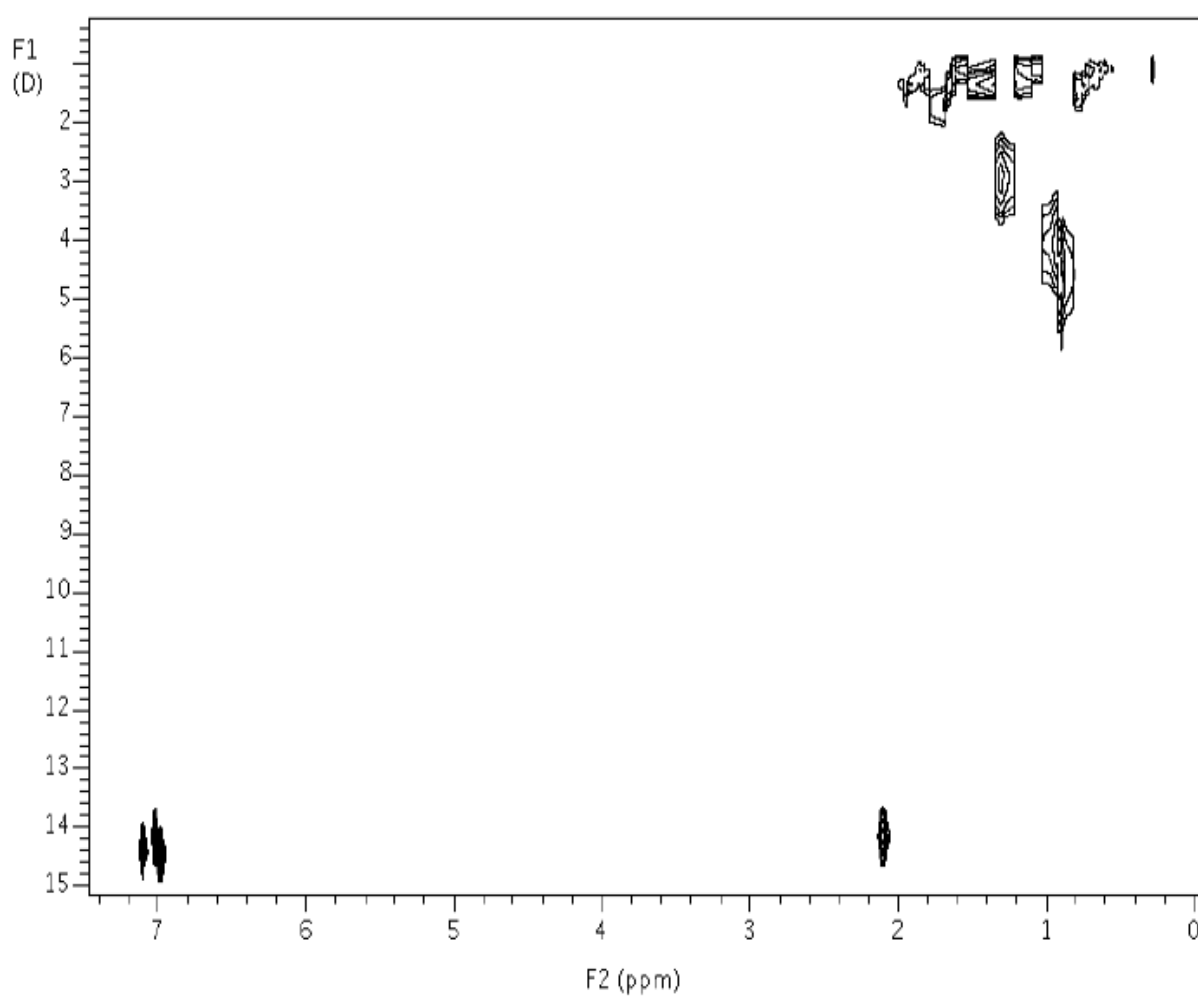


Figura 77: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_C analisado 8% em tolueno d_8

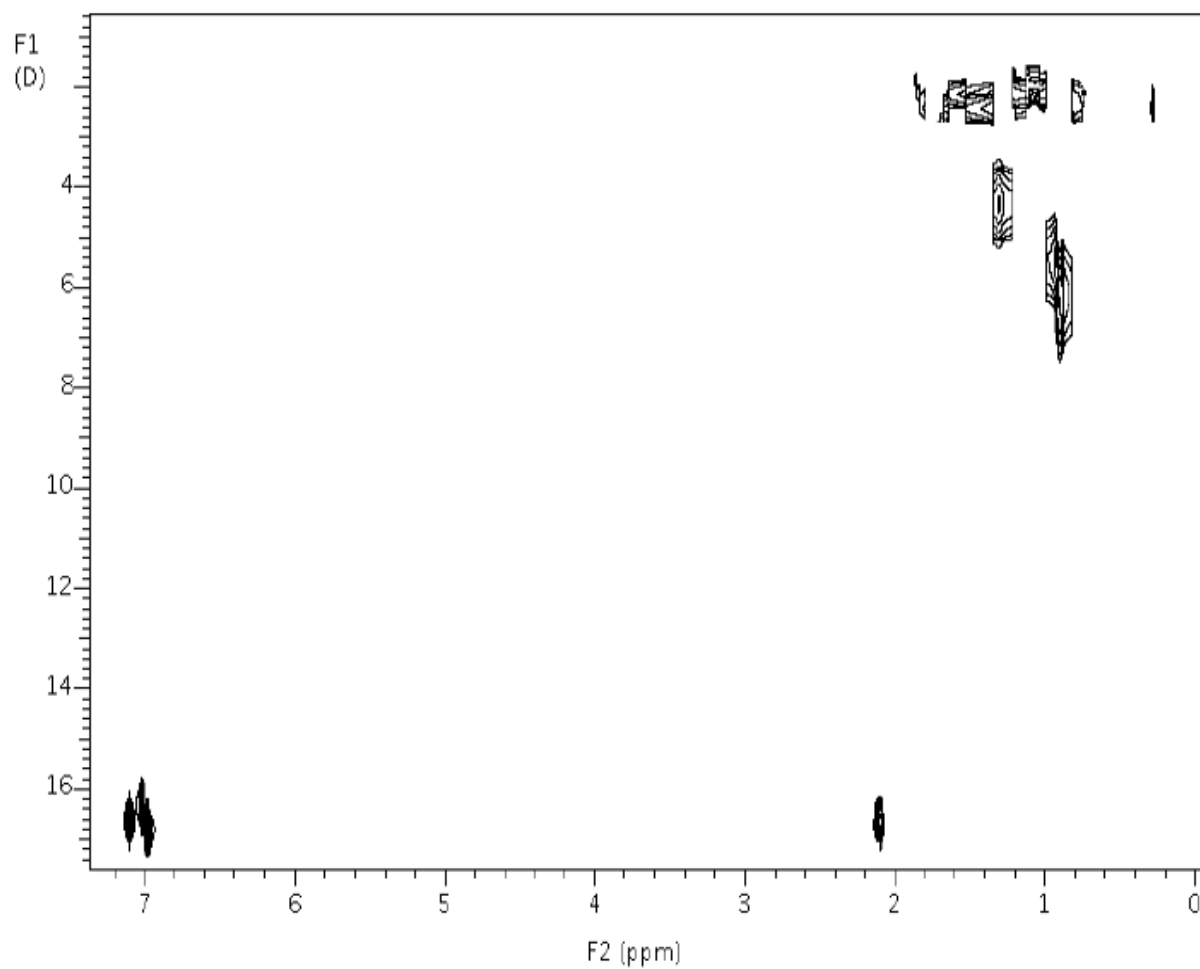


Figura 78: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_C analisado 5% em tolueno d_8

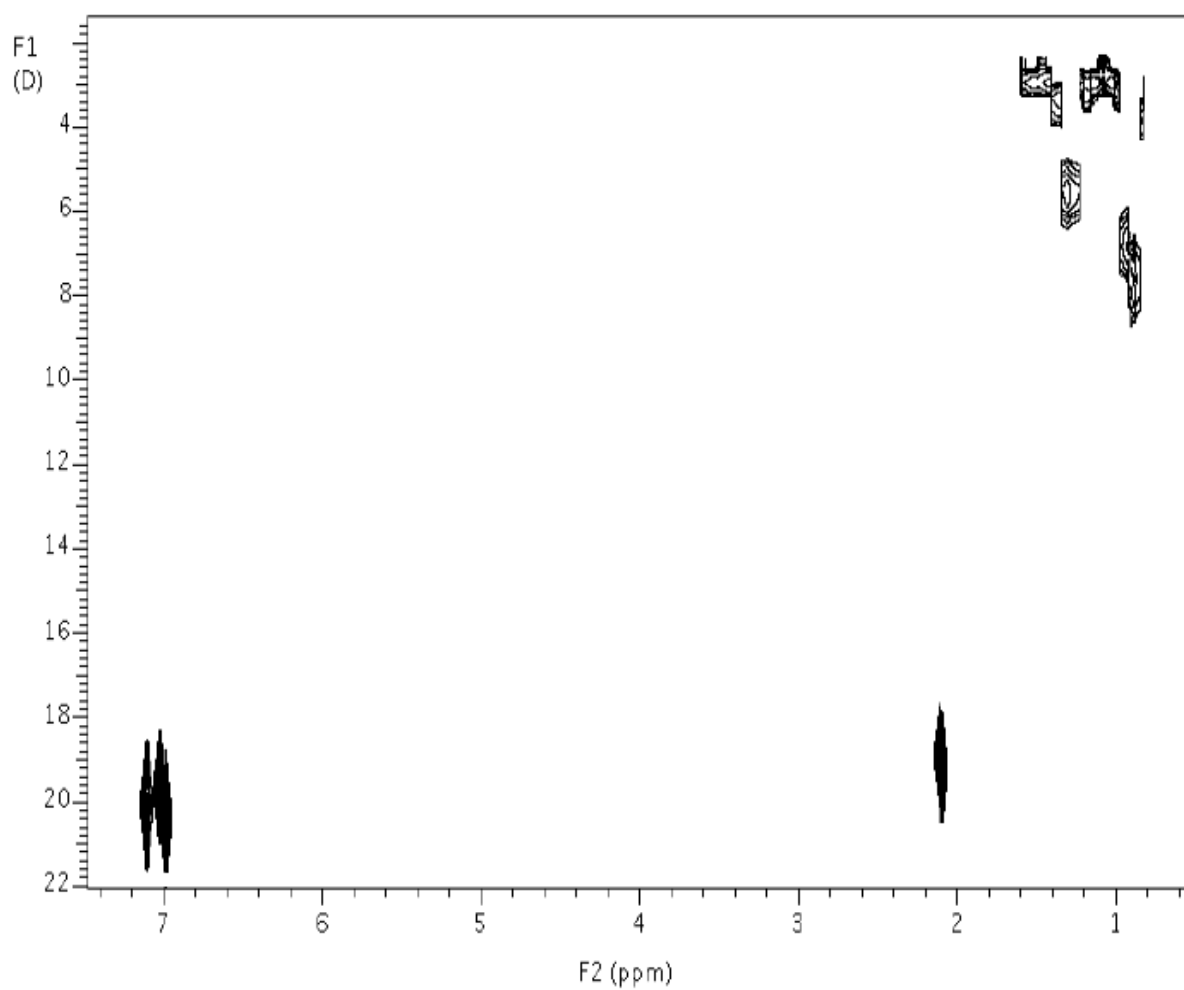


Figura 79: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_C analisado 1% em tolueno d_8

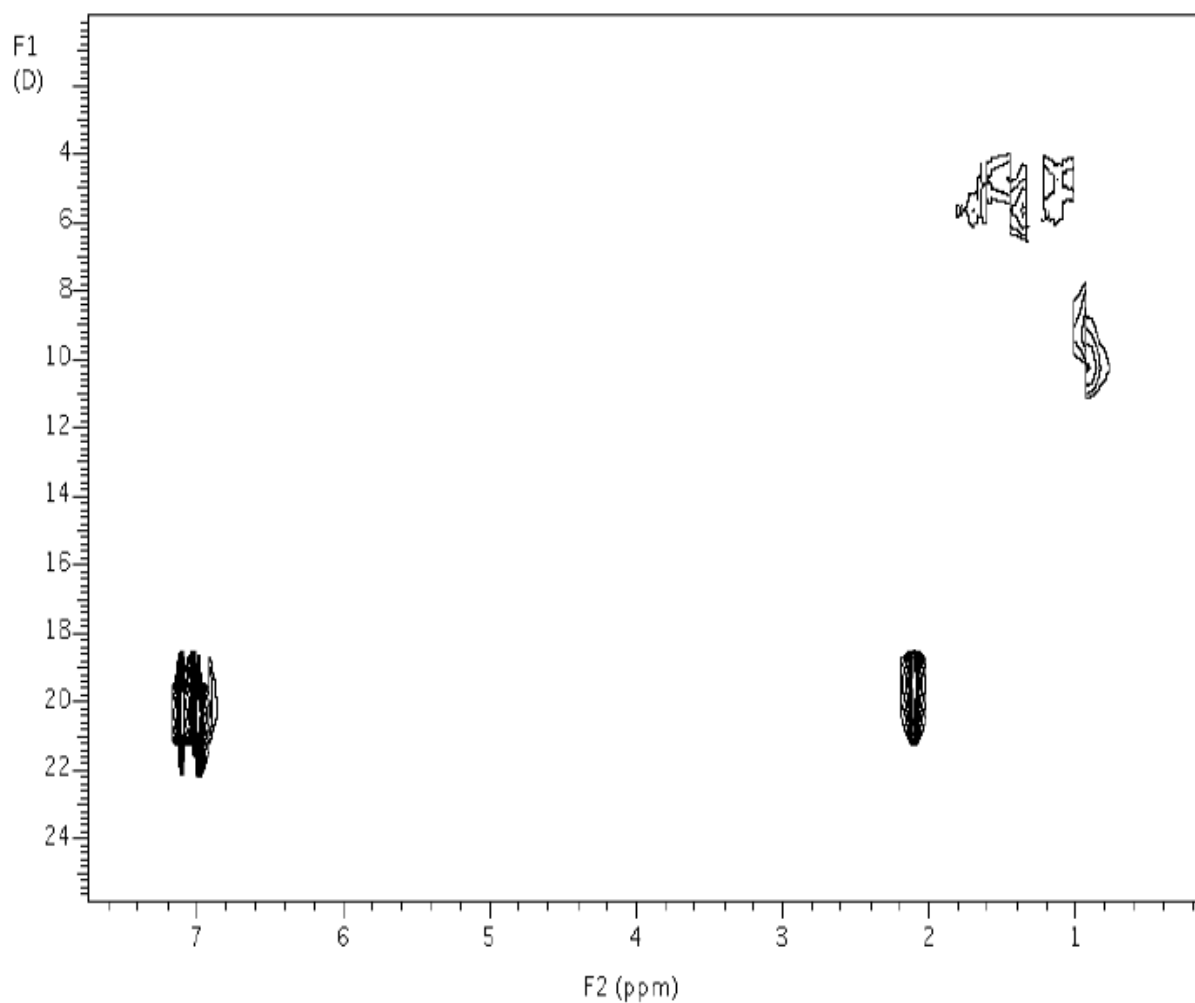


Figura 80: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_C analisado 0,5% em tolueno d_8

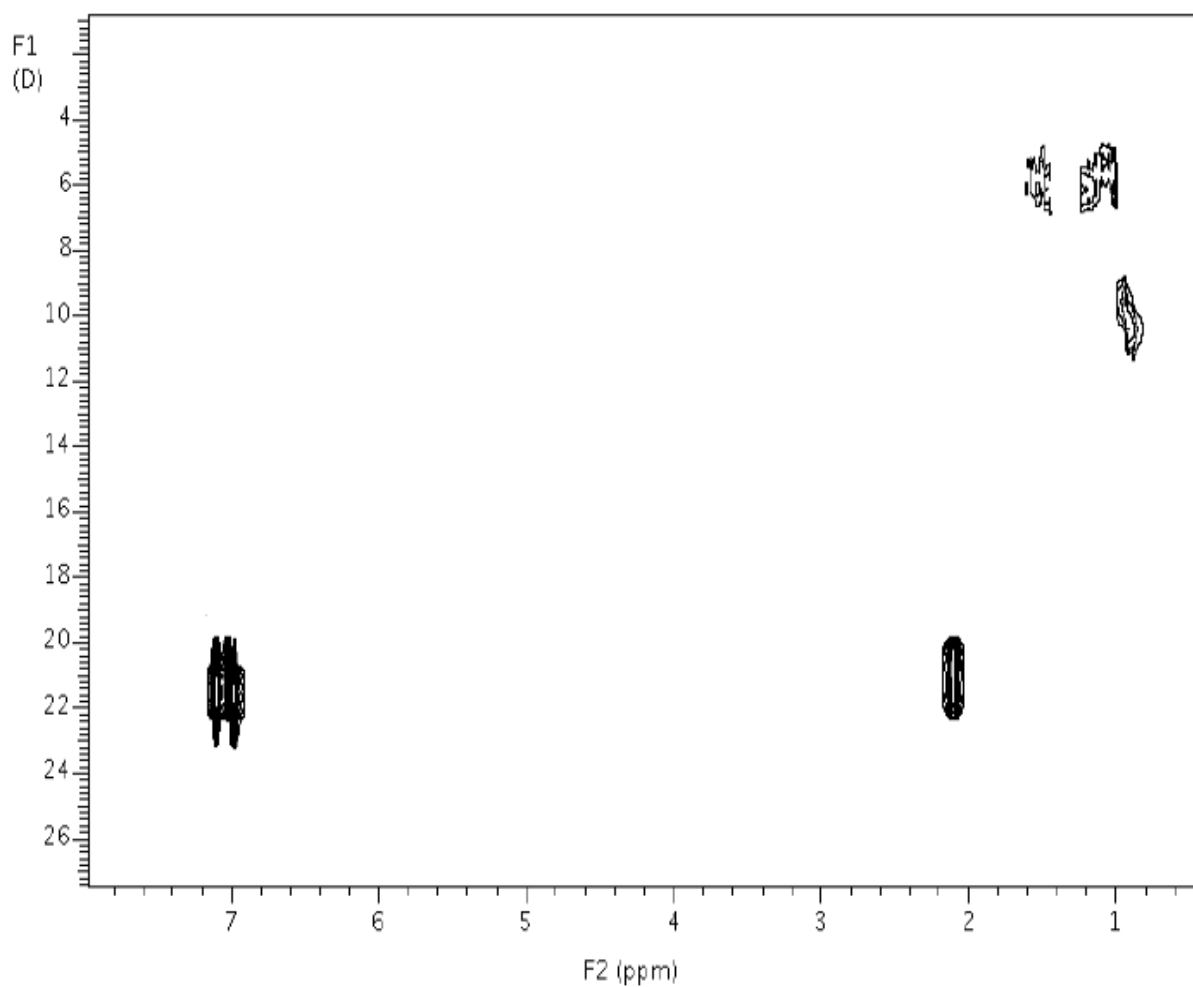


Figura 81: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_C analisado 0,1% em tolueno d_8

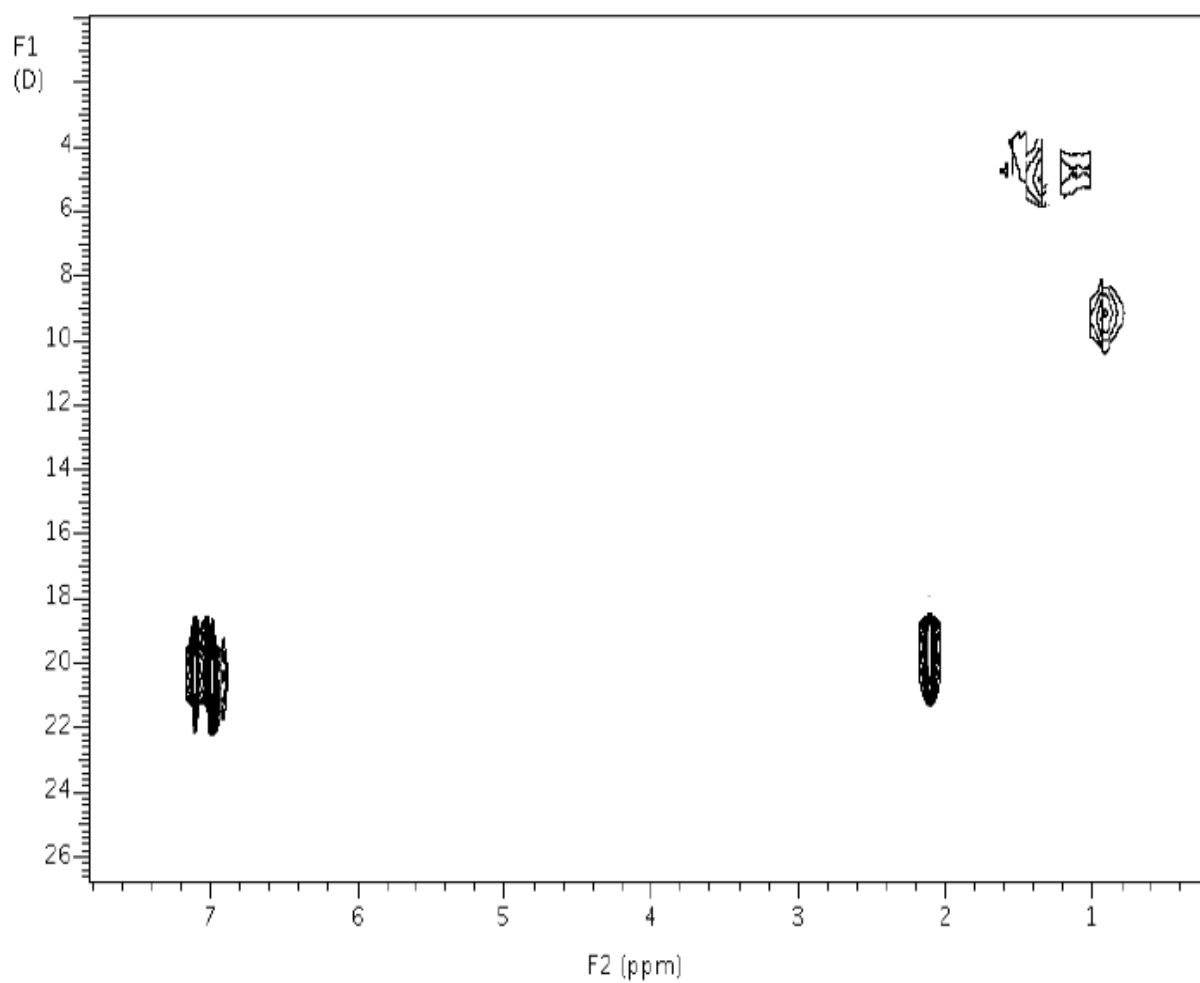


Figura 82: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_C analisado 0,05% em tolueno d_8

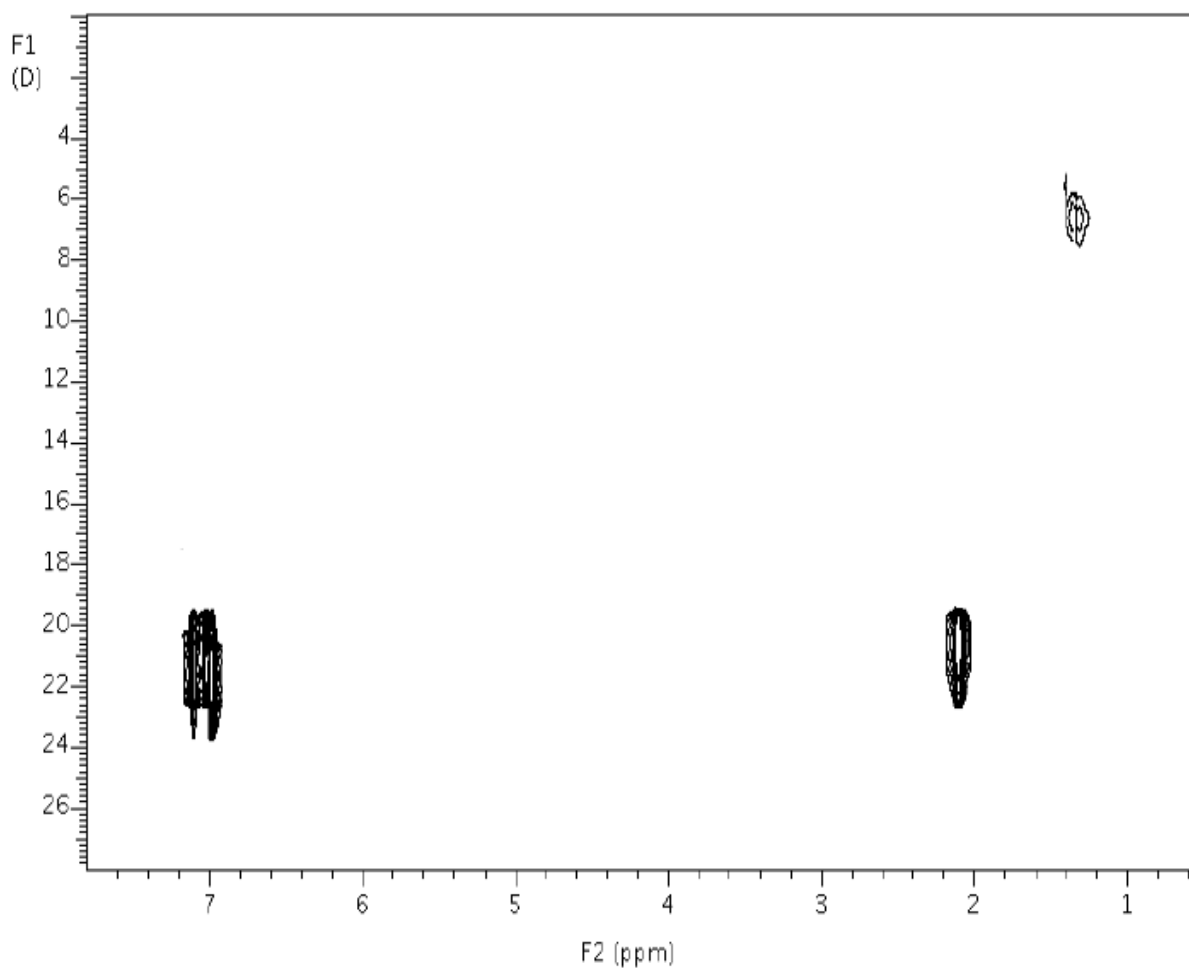


Figura 83: Espectro RMN de ^1H por DOSY do ASF_C analisado 0,01% em tolueno d_8