

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PRISCILA TIEMI HIGUTI DO NASCIMENTO

**ESTUDO DO FRACIONAMENTO DE ASFALTENOS POR ADSORÇÃO
EM PARTÍCULAS DE SÍLICA**

CURITIBA

2016

PRISCILA TIEMI HIGUTI DO NASCIMENTO

**ESTUDO DO FRACIONAMENTO DE ASFALTENOS POR ADSORÇÃO
EM PARTÍCULAS DE SÍLICA**

Dissertação apresentada para o Programa de Pós – Graduação em Engenharia Química do setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná – UFPR, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.^a. Dr.^a Agnes de Paula Scheer.

Co-orientador: Prof. Dr. Alexandre Ferreira Santos.

CURITIBA

2016

Nascimento, Priscila Tiemi Higuti do

Estudo do fracionamento de asfaltenos por adsorção em partículas de sílica / Priscila Tiemi Higuti do Nascimento. – Curitiba, 2016.

98 f. : il.; tabs.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Orientadora: Agnes de Paula Scheer

Coorientador: Alexandre Ferreira Santos

Bibliografia: p.75-83

1. Asfaleno. 2. Compostos orgânicos. 3. Sílica. I. Scheer, Agnes de Paula. II. Santos, alexandre Ferreira. III. Título.

CDD 547



ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Aos vinte e seis dias do mês de fevereiro de 2016, no Auditório Inferior do Prédio da Engenharia Química no Centro Politécnico – UFPR foi instalada pelo Dra. Agnes de Paula Scheer, professora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, a Banca Examinadora para a octogésima quarta defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo à determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, foi constituída pelos professores doutores: Agnes de Paula Scheer (PPGEQ/UFPR), Alexandre Ferreira Santos (PPGEQ/UFPR), Regina Weinschutz (PPGMAUI/UFPR) e Wanderson Romão (DQ/IFES). Às 09h30min, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **Priscila Tiemi Higuti do Nascimento** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “*Estudo do fracionamento de asfaltenos por adsorção em partículas de sílica*”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO da candidata, (de acordo com a determinação dos artigos 68º e 69º da Resolução 65/09 – CEPE/UFPR de 30.10.2009).

Curitiba, 26 de fevereiro de 2016.




Prof. Dra. Agnes de Paula Scheer
(PPGEQ/UFPR) – Orientadora



Prof. Dr. Alexandre Ferreira Santos
(PPGEQ/UFPR) – Coorientador



Prof. Dra. Regina Weinschutz
(PPGMAUI/UFPR) – Membro Externo



Prof. Dr. Wanderson Romão
(DQ/IFES) – Membro Externo

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Ilma Hiroko Higuti e Aguinaldo José do Nascimento.

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora Prof.^a Dr.^a Agnes de Paula Sheer, pela orientação, apoio e confiança durante esta caminhada.

Ao co-orientador Prof. Dr. Alexandre Ferreira Santos, por toda a colaboração, pela paciência e apoio.

Aos demais professores do programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pelos ensinamentos.

A secretária Cintya Kuznharski pelo auxílio durante o mestrado.

Aos colegas de pós-graduação do PPGEQ e PPGEAL pela boa convivência e inúmeras contribuições.

Aos técnicos de laboratório Ivan e Sheila por toda a assistência prestada.

Ao Prof. Dr. Johan Sjöblom por me receber durante dois meses em seu laboratório na Noruega. Aos técnicos e colegas do Laboratório Ugelstad, NTNU, em especial ao pesquisador Dr. Sebastien Simon por toda a paciência em transmitir seu conhecimento.

Ao Prof. Dr. Wanderson Romão pela oportunidade da realização das análises de caracterização das amostras no Laboratório de Petroleômica e Forense, UFES.

As colegas do Laboratório de Petroleômica e Forense, em especial a Lilian Tose por toda ajuda enquanto estive em Vitória, ES.

A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao JIP – *Joint Industrial Program* pelo suporte financeiro.

RESUMO

Os asfaltenos são definidos como a classe de compostos insolúveis em n-alcenos (n-heptano, n-hexano), entretanto, são solúveis em aromáticos (tolueno). Através dessa definição conclui-se que os asfaltenos podem ser separados em diferentes subfrações. Neste trabalho foi proposta uma metodologia de fracionamento de asfaltenos por adsorção em partículas de sílica (alumina) em três diferentes frações. Foram realizados testes com três diferentes solventes: n-pentano, n-hexano e n-heptano, sendo o n-hexano que apresentou melhores resultados na adsorção, o escolhido para a comparação entre dois petróleos de regiões diferentes. O tipo de isoterma de adsorção observada foi a de Langmuir, adsorção em monocamada efetiva. As três frações obtidas, uma não adsorvida e duas adsorvidas, foram analisadas por análises elementares e ressonância magnética nuclear de ^1H (^1H RMN), espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier acoplado a reflectância total atenuada (ATR-FTIR) e espectrometria de massas de ressonância ciclôtrica de íons por transformada de Fourier com fotoionização à pressão atmosférica (APPI (+) FT-ICR MS). A eficiência do fracionamento sobre a sílica foi comprovada pelas diferenças químicas encontradas entre as frações. Baixa concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos foi observada para as frações adsorvidas (Frações 2 e 3), e o aumento do grau de aromaticidade e relação C/H para a fração não adsorvida (Fração 1). As classes predominantes dos asfaltenos e suas frações foram as de hidrocarbonetos e as classes de N, N_2 , N_2O e NO. Quanto aos compostos nitrogenados, esses também foram extraídos seletivamente e concentrados nas frações polares, frações adsorvidas 2 e 3. De acordo com os resultados encontrados de ^1H -RMN todos os asfaltenos estudados são consistentes com a estrutura do tipo continental.

Palavras – chaves: Asfalteno. Fracionamento. Sílica. APPI (+) FT-ICR MS.

ABSTRACT

Asphaltenes are defined as the petroleum fraction insoluble in *n*-alkanes (heptane, hexane) and soluble in aromatic solvents (toluene). Such definition implies that asphaltenes are not a homogeneous material but a mixture of fractions. This work proposed a method of asphaltenes fractionation by adsorption onto silica particles (alumina) into three different fractions. It was performed tests with three solvents: *n*-pentane, *n*-hexane and *n*-heptane, being *n*-hexane the one which presented better adsorption results, there for chosen for the comparison of two petroleums from different regions. The type of adsorption isotherm observed was the Langmuir, monolayer adsorption. The three fraction resulted, one non-adsorbed and two adsorbed, were characterized by elemental analysis and Nuclear magnetic resonance on ^1H (^1H NMR), Fourier transform infrared spectroscopy coupled to attenuated total reflectance (ATR-FTIR) and spectroscopy and atmospheric pressure photoionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (APPI-FT-ICR MS). The efficiency of fractionation on silica particles was proven to be successful by chemical differences found between fractions. The low concentration of polyaromatic hydrocarbons was observed for two samples adsorbed onto silica (Fraction 2 and 3), as well as by the increasing of aromaticity degree and C/H ratio for non-adsorbed fraction (Fraction 1). The asphaltenes and the three fractions dominant classes were hydrocarbons, and the N, N₂, N₂O and NO classes. The nitrogen compounds, these were also extracted selectively and concentrated in the polar fractions, Fractions 2 and 3. In accordance with the results of ^1H -NMR all the asphaltenes studied are consistent with the structure of continental type.

KEYWORDS: Asphaltene. Fractionation. Silica. APPI (+) FT-ICR MS

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – PROCEDIMENTO GERAL DE FRACIONAMENTO DO PETRÓLEO.....	5
FIGURA 2 – CLASSIFICAÇÃO DO PETRÓLEO EM FUNÇÃO DA DENSIDADE, °API E VISCOSIDADE.....	7
FIGURA 3 – EXEMPLO DE ESTRUTURAS DE ASFALTENOS: A. ESTRUTURA TIPO CONTINENTE E B. ESTRUTURA TIPO ARQUIPÉLAGO.....	8
FIGURA 4 – MODELO YEN – MULLINS. ESTRUTURAS MOLECULARES E COLOIDAIAS DOMINANTES PARA OS ASFALTENOS EM SOLVENTES E NO PETRÓLEO.....	9
FIGURA 5 – ESTRUTURAS SIMPLIFICADAS DE HIDROCARBONETOS PARAFÍNICOS, COMPOSTOS NAFTÊNICOS E AROMÁTICOS.....	15
FIGURA 6 – ESTRUTURAS PARA COMPOSTOS NITROGENADOS BÁSICOS E NÃO BÁSICOS.....	15
FIGURA 7 – ESTRUTURAS PARA COMPOSTOS SULFURADOS.....	16
FIGURA 8 – ESTRUTURAS PARA COMPOSTOS OXIGENADOS.....	16
FIGURA 9 – CARACTERÍSTICAS DOS ASFALTENOS C5 E C7.....	18
FIGURA 10 – ESQUEMA DA OBTENÇÃO DOS ASFALTENOS.....	30
FIGURA 11 – ESQUEMA DE DETERMINAÇÃO DA ADSORÇÃO DOS ASFALTENOS POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV VIS.....	32
FIGURA 12 – ESQUEMA DA 1ª METODOLOGIA DE FRACIONAMENTO DOS ASFALTENOS.....	34
FIGURA 13 – ESQUEMA DA 2ª METODOLOGIA DE FRACIONAMENTO DOS ASFALTENOS.....	35
FIGURA 14 – ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA DE UV-VIS DE ASFALTENO, PRECIPITADO COM N-HEXANO, EM TOLUENO A 20 °C.....	45

FIGURA 15 – CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA A QUANTIFICAÇÃO DE TODOS OS ASFALTENOS OBTIDOS COM OS TRÊS SOLVENTES.....	46
FIGURA 16 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DOS ASFALTENOS EM SÍLICA PARA O PETRÓLEO 1P.....	48
FIGURA 17 – ESPECTROS DE ATR-FTIR DO ASFALTENO PRECIPITADO COM N-HEXANO: (A) ASFALTENO BRUTO; (B) FRAÇÃO 2; (C) FRAÇÃO 3; (D) FRAÇÃO 1.....	59
FIGURA 18 – ESPECTROS DE APPI (+) FT-ICR MS (A) N-PENTANO E SUAS FRAÇÕES, (B) N-HEXANO E SUAS FRAÇÕES, (C) N-HEPTANO E SUAS FRAÇÕES.....	61
FIGURA 19 – PERFIL DA DISTRIBUIÇÃO DE CLASSES DOS ASFALTENOS OBTIDOS DO PETRÓLEO 1P (A) COM N-PENTANO E SUAS FRAÇÕES, (B) COM N-HEXANO E SUAS FRAÇÕES, (C) COM N-HEPTANO E SUAS FRAÇÕES.....	63
FIGURA 20 – DIAGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE DBE VS INTENSIDADE PARA A CLASSE HC [H] DOS ASFALTENOS OBTIDOS DO PETRÓLEO 1P (A) COM N-PENTANO E SUAS FRAÇÕES, (B) COM N-HEXANO E SUAS FRAÇÕES, (C) COM N-HEPTANO E SUAS FRAÇÕES.....	66
FIGURA 21 – DIAGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE DBE VS INTENSIDADE PARA A CLASSE N ₂ [H] DOS ASFALTENOS OBTIDOS DO PETRÓLEO 1P (A) COM N-PENTANO E SUAS FRAÇÕES, (B) COM N-HEXANO E SUAS FRAÇÕES, (C) COM N-HEPTANO E SUAS FRAÇÕES.....	67
FIGURA 22 – GRÁFICOS DE NC VS DBE PARA A CLASSE HC [H] DOS ASFALTENOS OBTIDOS DO PETRÓLEO 1P (A) COM N-PENTANO E SUAS FRAÇÕES, (B) COM N-HEXANO E	69

	SUAS FRAÇÕES, (C) COM N-HEPTANO E SUAS FRAÇÕES.....	
FIGURA 23 –	GRÁFICOS DE NC VS DBE PARA A CLASSE N ₂ [H] DOS ASFALTENOS OBTIDOS DO PETRÓLEO 1P (A) COM N-PENTANO E SUAS FRAÇÕES, (B) COM N-HEXANO E SUAS FRAÇÕES, (C) COM N-HEPTANO E SUAS FRAÇÕES.....	70
FIGURA 24 –	DIAGRAMA DE VAN KREVELEN PARA O PERFIL DAS CLASSES N _x DOS ASFALTENOS OBTIDOS DO PETRÓLEO 1P (A) COM N-PENTANO E SUAS FRAÇÕES, (B) COM N-HEXANO E SUAS FRAÇÕES, (C) COM N-HEPTANO E SUAS FRAÇÕES.....	72

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – ANÁLISE ELEMENTAR DO ÓLEO CRU TÍPICO	4
TABELA 2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE UM PETRÓLEO BRASILEIRO.....	5
TABELA 3 – EVOLUÇÃO DA CIÊNCIA DOS ASFALTENOS.....	10
TABELA 4 – MÉTODOS PADRONIZADOS PARA A PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS.....	19
TABELA 5 – CARACTERÍSTICAS DE ÁREA SUPERFICIAL E DE POROS DO AEROSIL 200.....	40
TABELA 6 – CARACTERIZAÇÃO DOS PETRÓLEOS.....	41
TABELA 7 – BALANÇO MÁSSICO PARA A 1ª METODOLOGIA PARA O PETRÓLEO 2S.....	42
TABELA 8 – BALANÇO MÁSSICO PARA A 2ª METODOLOGIA PARA O PETRÓLEO 2S.....	43
TABELA 9 – VALORES DAS PORCENTAGENS DE ASFALTENOS OBTIDOS POR DIFERENTES SOLVENTE.....	44
TABELA 10 – PARÂMETROS DOS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH.....	49
TABELA 11 – BALANÇO MÁSSICO DOS ASFALTENOS DO PETRÓLEO BRASILEIRO COM O TESTE DE TUKEY NA COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS.....	51
TABELA 12 – ANÁLISE ELEMENTAR DO ASFALTENO PRECIPITADO COM N-HEXANO E SUAS FRAÇÕES.....	52
TABELA 13 – H_{AR} , H_{ALQ} , H_V , H_β E H_α (MOLAR %) OBTIDOS A PARTIR DE ESPECTROS DE 1H RMN DOS ASFALTENOS E SUAS FRAÇÕES.....	55
TABELA 14 – BANDAS ATRIBUÍDAS PARA OS ESPECTROS ATR-FTIR.	57
TABELA 15 – DISTRIBUIÇÃO DA MASSA MOLAR MÉDIA, M_W DOS ASFALTENOS.....	61

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – RESUMO DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS ASFALTENOS.....	12
QUADRO 2 – RESUMO DOS ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE ASFALTENOS.....	23
QUADRO 3 – RESUMO DOS MÉTODOS DE FRACIONAMENTO DOS ASFALTENOS.....	26
QUADRO 4 – REGIÕES DE DESLOCAMENTO QUÍMICO DE INTERESSE EM ¹ H RMN.....	54

LISTA DE SÍMBOLOS

- 1P– Petróleo 1 Petrobrás – Brasil
- 1S– Petróleo 1 Statoil – Noruega
- 2S– Petróleo 2 Statoil – Noruega
- API – *American Petroleum Institute*
- APCI – Ionização Química à Pressão Atmosférica (*Atmospheric Pressure chemical ionization*)
- APPI – Fotoionização à Pressão Atmosférica (*Atmospheric Pressure Photoionization*)
- ATR – Reflectância Total Atenuada
- BET – Método Brunauer – Emmet – Teller
- C – Constante que descreve o equilíbrio entre vapor e o adsorvato nas multicamadas
- C_{asp} – Concentração os asfaltenos no sobrenadante (mg.L^{-1})
- C_{eq} – Concentração da solução no equilíbrio (mg.L^{-1})
- C_0 – Concentração inicial mais alta (mg.L^{-1})
- C5 – Asfaltenos precipitados com n-pentano
- C6 – Asfaltenos precipitados com n-hexano
- C7 – Asfaltenos precipitados com n-heptano
- DBE – Número de insaturações e anéis (*double bound equivalent*)
- ESI – Ionização por eletrospray (*electrospray ionization*)
- Fração 1 – Fração não adsorvida
- Fração 2 – Fração adsorvida
- Fração 3 – Fração irreversivelmente adsorvida
- FT-ICR MS – Espectrometria de Massas de Ressonância Ciclotrônica de Íons por Transformada de Fourier
- FTIR – Espectroscopia na região do Infravermelho médio por transformada de Fourier
- HPA – Hidrocarboneto Policíclico Aromático
- K – Constante de calibração

- K_F – Constante de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$)
- K_L – Constante de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)
- LDI – Ionização/dessorção a laser (*laser desorption/ionization*)
- m – Massa de adsorvente (g)
- MALDI – Ionização/dessorção a laser favorecida por matriz (*Matrix assisted laser desorption/ionization*)
- MS – Espectrometria de Massas (*Mass Spectrometry*)
- m/z – Razão massa-sobre-carga
- M_w – Massa molecular média (Da)
- n – Quantidade adsorvida
- N_A – Constante de Avogadro
- NC – Número de Carbono
- n_m – Capacidade da monocamada
- q_{eq} – Quantidade em massa de adsorvato retida por massa de adsorvente no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
- $q_{m\acute{a}x}$ – Limite de saturação do adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
- r^2 – Coeficiente de determinação
- R_L – Fator de separação
- RMN – Ressonância Magnética Nuclear
- σ – Média das áreas ocupadas por uma molécula
- SQE – Soma dos quadros dos erros
- UV-VIS – Espectroscopia na região do Ultravioleta – Visível
- χ^2 – Chi quadrado

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVO GERAL:	2
1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS:	2
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
2.1 PETRÓLEO	3
2.1.1 Definição	3
2.1.2 Origem do Petróleo	3
2.1.3 Constituintes do Petróleo	4
2.1.4 Composição do petróleo	4
2.1.5 Densidade e Viscosidade	6
2.2 ASFALTENOS	7
2.2.1 Definição e Características dos Asfaltenos	7
2.2.2 Caracterização dos Asfaltenos	11
2.2.2.1 Espectrometria de massas de ressonância ciclôtrica de íons por transformada de Fourier (FT – ICR MS)	14
2.2.3 Extração e Obtenção de Asfaltenos	18
2.2.4 Adsorção dos asfaltenos	20
2.2.4.1 Isoterma de adsorção	20
2.2.4.2 Adsorção dos asfaltenos	22
2.2.5 Fracionamento dos Asfaltenos	25
3. MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1 REAGENTES	28
3.2 PARTÍCULA – ADSORVENTE	28
3.2.1 Determinação da área Superficial Específica por Adsorção em Nitrogênio	28
3.2.2 Determinação do volume dos poros e a distribuição de tamanho dos poros	29
3.3 PETRÓLEO	29
3.3.1 Obtenção dos Asfaltenos	30
3.3.2 Curva de Calibração	30
3.3.3 Determinação da adsorção dos asfaltenos por espectroscopia na região do UV VIS	31
3.3.4 Obtenção das frações de asfaltenos	32
3.3.5 Caracterização das frações de asfaltenos	36
3.3.5.1 Análises de FT-ICR MS	36
3.3.5.2 RMN	38
3.3.5.3 Análise Elementar	39
3.3.5.4 ATR-FTIR	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
4.1 PARTÍCULA – ADSORVENTE	40
4.2 PETRÓLEOS	41

4.3 ENSAIOS PRELIMINARES DO FRACIONAMENTO	42
4.4 RESULTADOS OBTIDOS DO PETRÓLEO BRASILEIRO	43
4.4.1 Obtenção dos asfaltenos	43
4.4.2 Curva de Calibração	45
4.4.3 Isotermas de Adsorção	46
4.4.4 Fracionamento dos Asfaltenos	50
4.4.5 Caracterização das frações de asfaltenos	52
4.4.5.1 Análise Elementar	52
4.4.5.2 ¹ H RMN	53
4.4.5.3 ATR – FTIR	57
4.4.5.4 APPI FT-ICR MS	60
5. CONCLUSÃO	73
5.1 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
APÊNDICE 1 – Comparação dos Resultados obtidos dos asfaltenos precipitados com n-hexano do petróleo 1 Petrobrás e do petróleo 1 Statoil	84
1. Obtenção dos asfaltenos	84
2 Curva de Calibração	84
3 Isoterma de Adsorção	85
4 Fracionamento dos asfaltenos	87
5 Caracterização das frações de asfaltenos	88
5.1 Análise Elementar	88
5.2 ¹ H RMN	89
5.3 APPI FT-ICR MS	91
5.3.1 Espectro APPI FT-ICR MS	91
5.3.1.1 Distribuição de classe, DBE vs intensidade, DBE vs número de carbono	93

1. INTRODUÇÃO

Devido à discussão da caracterização da estrutura molecular a comunidade científica aceita sua definição com base na solubilidade em diferentes solventes. Os asfaltenos são definidos como a fração do petróleo insolúvel em alcanos de baixa massa molecular, como n-pentano, n-hexano ou n-heptano, e solúvel em solventes aromáticos, como por exemplo, benzeno ou tolueno.

Devido à sua solubilidade, diferentes frações asfálticas podem ser obtidas a partir de um mesmo óleo, já que os asfaltenos são insolúveis em hidrocarbonetos. Ao mudar a cadeia do precipitante, as características dos asfaltenos precipitados, como massa molar, polaridade e aromaticidade tendem a aumentar com o número de carbonos do alcano utilizado.

Os asfaltenos são moléculas do tipo anfifílicas, ou seja, sua estrutura molecular é constituída por uma parte polar e outra apolar. Assim, podem atuar como estabilizantes de espumas e emulsões, principalmente do tipo água em óleo, podem causar alterações na molhabilidade original da rocha reservatório diminuindo seu rendimento e apresentam tendência à floculação. Além disso, podem causar deposição, que consiste na precipitação e sedimentação dos asfaltenos alterando as características originais do petróleo e causando enormes custos adicionais na obtenção de derivados.

Devido a sua polaridade os asfaltenos podem também ser adsorvidos por superfícies diferentes. A adsorção de asfaltenos em superfícies (mineral e metálica) é uma manifestação indesejável na indústria do petróleo, uma vez que pode levar a danos em tubulações, causando entupimento indesejável e em partículas, alterando sua molhabilidade. A adsorção dos asfaltenos sobre uma superfície é governada tanto pelas suas características estruturais e químicas tanto pelas propriedades químicas e físicas do adsorvente.

Um procedimento comum empregado para estudar e caracterizar asfaltenos é fracioná-los em sub-frações de menor complexidade. Desta forma, possibilita melhor compreensão de sua estrutura e de seu comportamento em dispersões, bem como

os mecanismos de agregação destas complexas moléculas durante as diferentes operações de produção, transporte e refino do petróleo.

Com esses conhecimentos, podem-se propor técnicas corretivas e preventivas dos problemas associados a fenômenos como a precipitação e deposição de asfaltenos no petróleo.

Diante desse cenário, esse trabalho apresenta os objetivos descritos a seguir.

1.1 OBJETIVO GERAL: Estudar a composição química das frações e subfrações de asfaltenos obtidas através do método de fracionamento por adsorção em partículas de sílica.

1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS:

- Avaliar o comportamento do n-pentano, n-hexano e n-heptano na separação dos asfaltenos;
- Avaliar a adsorção em sílica;
- Gerar protocolo de fracionamento de asfaltenos utilizando sílica;
- Caracterizar os asfaltenos e suas frações em relação a sua composição química.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 PETRÓLEO

2.1.1 Definição

Do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), o petróleo consiste em uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho-claro (THOMAS, 2001). Trata-se de uma mistura de compostos químicos orgânicos extremamente complexos de hidrocarbonetos com composição e propriedades físico-químicas que variam desde estruturas parafínicas simples a moléculas heteroatômicas normalmente com menores quantidades de compostos de nitrogênio, oxigênio e enxofre e traços de componentes metálicos, como níquel e vanádio (SPEIGHT, 2007). Quando a mistura contém uma maior porcentagem de moléculas pequenas seu estado físico é gasoso e quando a mistura contém moléculas maiores seu estado físico é líquido, nas condições normais de temperatura e pressão (THOMAS, 2001).

2.1.2 Origem do Petróleo

Existem duas principais teorias sobre a origem do petróleo: a teoria abiogênica e a teoria biogênica. As duas teorias têm sido intensamente debatidas desde a década de 1860, logo após a descoberta da ocorrência generalizada de petróleo. A principal diferença é que na teoria abiogênica a origem do petróleo é a partir de material inorgânico enquanto que na teoria biogênica a origem é de material orgânico, como animais e plantas (SPEIGHT, 2007).

2.1.3 Constituintes do Petróleo

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 considerável de gás. Outros reservatórios, ainda, podem produzir somente gás (THOMAS, 2001). Todos eles produzem análises elementares com intervalo de valores definidos na Tabela 1.

TABELA 1. ANÁLISE ELEMENTAR DO ÓLEO CRU TÍPICO (% EM MASSA)

FONTE: SPEIGHT, 2007.

Hidrogênio	10 – 14%
Carbono	83 – 87%
Enxofre	0,05 – 6,0%
Nitrogênio	0,1 – 2,0%
Oxigênio	0,05 – 1,5%
Metais	< 1.000 ppm

A alta porcentagem de carbono e hidrogênio existente no petróleo mostra que os seus principais constituintes são hidrocarbonetos. Os outros constituintes aparecem sob a forma de compostos orgânicos que contêm outros elementos, sendo os mais comuns o nitrogênio, o enxofre e o oxigênio. Metais também podem ocorrer como sais de ácidos orgânicos (SPEIGHT, 2007).

2.1.4 Composição do petróleo

Os petróleos são usualmente caracterizados conforme o fracionamento. Por exemplo, no método SARA, são obtidas frações de saturados (alcanos normais, isoalcanos e cicloalcanos), de aromáticos (hidrocarbonetos mono, di e poliaromáticos), de resinas (frações constituintes de moléculas polares contendo heteroátomos N, O ou S) e de asfaltenos (moléculas similares às resinas, porém

possuindo maior massa molar e núcleo poliaromático) (SJÖBLOM *et al.*, 2003). Na Tabela 2 é apresentada a composição química de um petróleo brasileiro (THOMAS, 2001).

TABELA 2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE UM PETRÓLEO BRASILEIRO.

FONTE: THOMAS, 2001.

Parafinas normais	14%
Parafinas ramificadas	16%
Parafinas cíclicas (naftênicas)	30%
Aromáticos	30%
Resinas e asfaltenos	10%

Os métodos, atualmente, mais utilizados de separação das frações do óleo empregam técnicas de precipitação seletiva seguida por técnicas cromatográficas. Na Figura 1 é ilustrado o procedimento geral de fracionamento do petróleo (SJÖBLOM *et al.*, 2003).

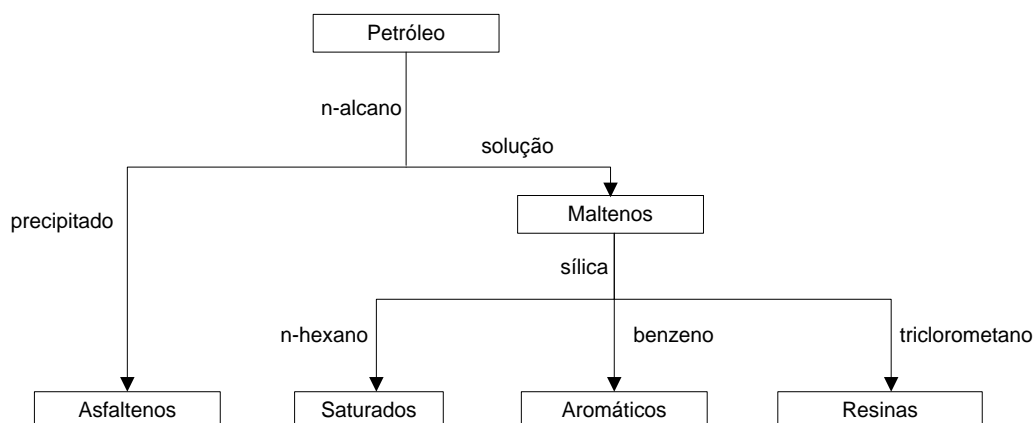


FIGURA 1. PROCEDIMENTO GERAL DE FRACIONAMENTO DO PETRÓLEO

(FONTE: SPEIGHT, 2007).

2.1.5 Densidade e Viscosidade

A propriedade física massa específica ($\rho_{\text{óleo}}$) ou gravidade específica ($GE = \rho_{\text{óleo}}/\rho_{\text{água}}$) é aplicada para definir a qualidade do petróleo. É amplamente utilizada também para prever como o petróleo irá se comportar durante o processo de produção. O valor da densidade pode ser relacionado com o grau API, o qual foi desenvolvido pelo Instituto Americano de Petróleo (API – *American Petroleum Institute*). O °API é calculado a partir da Equação 1 (SPEIGHT, 2007).

$$^{\circ}\text{API} = \left(\frac{141,5}{\text{gravidade específica (15 }^{\circ}\text{C)}} \right) - 131,5 \quad (1)$$

As transições entre as diferentes classes de petróleo com base no °API não estão completamente definidas, mostrando que este único parâmetro não é suficiente para obter uma classificação adequada. Geralmente, os petróleos com menos de 10° API são caracterizados em extra – pesados (betumes), 10 – 20° API em pesados, e entre 20 – 35° API em médio e acima de 35° API em leves. Os petróleos considerados médios e leves podem ser definidos também como petróleos convencionais (SPEIGHT, 2007).

Com base na terminologia usada, os petróleos com o baixo valor do °API tem uma densidade mais elevada, devido ao aumento no teor de moléculas grandes, como resinas e asfaltenos. Outra consequência é maior viscosidade. Para o petróleo convencional a viscosidade pode ser tipicamente cerca de 10 mPas (60 °F ou 15,6 °C) enquanto que a viscosidade de betumes pode atingir valores tão altos como 10⁶ mPa.s. A classificação do petróleo com base na densidade, °API e viscosidade estão resumidas na Figura 2 (SPEIGHT, 2007).

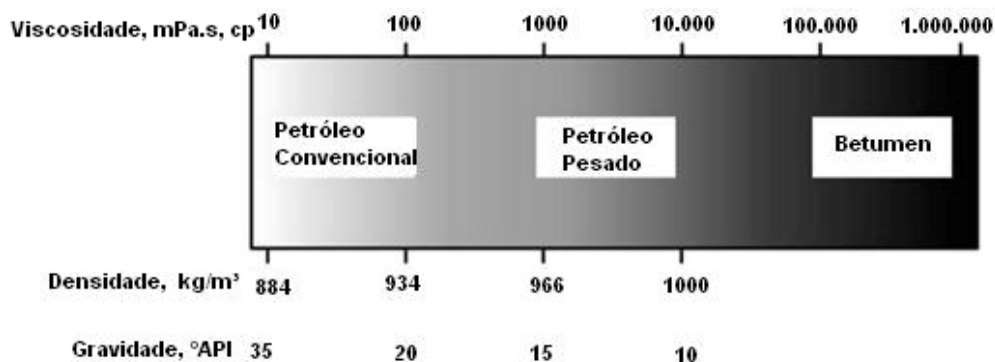


FIGURA 2. CLASSIFICAÇÃO DO PETRÓLEO EM FUNÇÃO DA DENSIDADE, °API E VISCOSIDADE. (FONTE: SPEIGHT, 2007).

2.2 ASFALTENOS

2.2.1 Definição e Características dos Asfaltenos

A fração de asfaltenos é comumente definida por sua solubilidade em hidrocarbonetos aromáticos, como benzeno e tolueno, e insolubilidade em solventes parafínicos, como por exemplo, n-pentano, n-hexano e n-heptano (ADAMS, 2014; MULLINS, 2011; SPEIGHT, 2007; AKBARZADEH *et al.*, 2007; SJÖBLOM *et al.*, 2003). Os asfaltenos também são solúveis em outros líquidos de alto parâmetro de solubilidade como a piridina, o dissulfeto de carbono e tetracloreto de carbono (SPEIGHT, 1981). Os asfaltenos são sólidos amorfos, de coloração variando entre o marrom escuro a preto.

Normalmente, o método utilizado para obtenção dos asfaltenos é o fracionamento do petróleo pelo método SARA, o qual separa o petróleo em quatro frações: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, baseado nas diferenças de solubilidade e polaridade (SJÖBLOM *et al.*, 2003) (descrito no item 2.1.4).

A fração asfáltica não tem sua composição química totalmente conhecida, porém é estabelecido como sendo constituída por macromoléculas de alta massa molar, entre 400 a 1500 g.mol⁻¹. Apresentam natureza predominantemente aromática (50% dos carbonos aromáticos) e de maior polaridade formadas por anéis aromáticos policondensados, com substituições naftênicas e cadeias laterais alifáticas.

Na sua composição possuem elevado conteúdo de heteroátomos (N, O e S) e traços de metais (Fe, V, etc.), cujas proporções dependem da origem do petróleo (ADAMS, 2014; MULLINS, 2011; SPEIGHT, 2007; SJÖBLOM *et al.*, 2003).

Estruturalmente, dois modelos têm sido propostos para descrever essas moléculas: modelo continente (um único núcleo poliaromático) (RUIZ-MORALES e MULLINS, 2007; SCHNEIDER *et al.*, 2007; KUZNICKI, MASLIYAH e BHATTACHARJEE, 2009; SABBAH *et al.*, 2011; ALVAREZ-RAMIREZ E RUIZ-MORALES, 2013) e o modelo arquipélago (múltiplos centros aromáticos ligados entre si por cadeias alquílicas) (SHEREMATA *et al.*, 2004; ALSHAREEF *et al.*, 2011). Na Figura 3 estão ilustrados os dois modelos propostos para as estruturas dos asfaltenos. Na Figura 3A é descrito a estrutura do modelo continente que é definido por moléculas de asfaltenos com uma região central com vários anéis aromáticos condensados, são compostos formados de um ou dois hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), substituídos por algumas cadeias alquílicas laterais. Na Figura 3B é descrito as moléculas de asfaltenos segundo o modelo de estrutura em arquipélago, com várias regiões aromáticas menores unidas por cadeias alifáticas, contendo possivelmente pontes polares de heteroátomos (MULLINS, 2010).

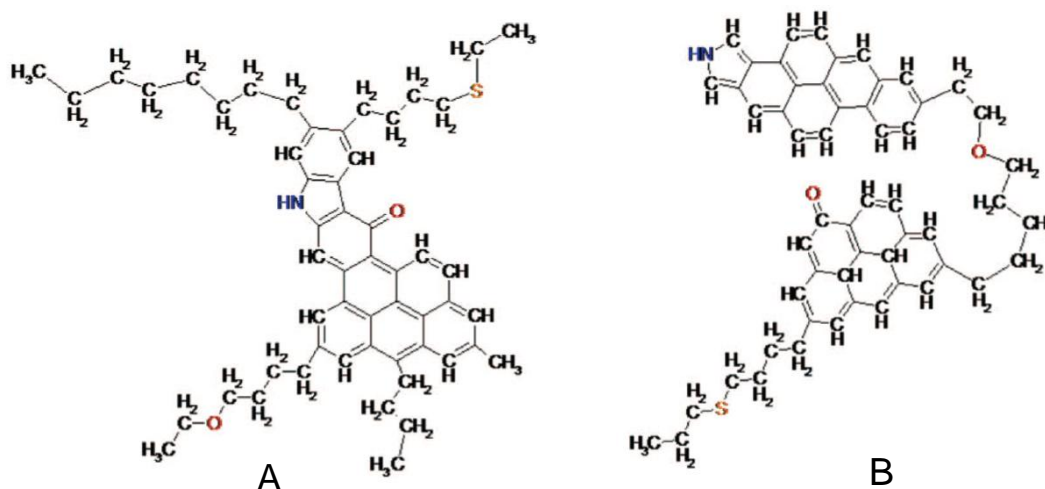


FIGURA 3. EXEMPLO DE ESTRUTURAS DE ASFALTENOS: A. ESTRUTURA TIPO CONTINENTE E B. ESTRUTURA TIPO ARQUIPÉLAGO.

FONTE: KUZNICKI, MASLIYAH E BHATTACHARJEE, 2008.

Outro modelo mais recente que descreve as estruturas moleculares e coloidais dos asfaltenos é o modelo de YEN-MULLINS (MULLINS, 2010). Essas estruturas, por meio das interações entre as camadas de núcleos poliaromáticos ou por meio de ligações hidrogeniônicas e ligações covalentes, juntam-se formando nanoagregados, constituídos por 4 a 6 moléculas. Esses nanoagregados podem formar uma estrutura chamada de *cluster*. Na concentração de aproximadamente 50 – 150 mg.L⁻¹, moléculas dos asfaltenos formam nanoagregados e em concentrações maiores, *clusters*. Essas estruturas estão representadas na Figura 4.

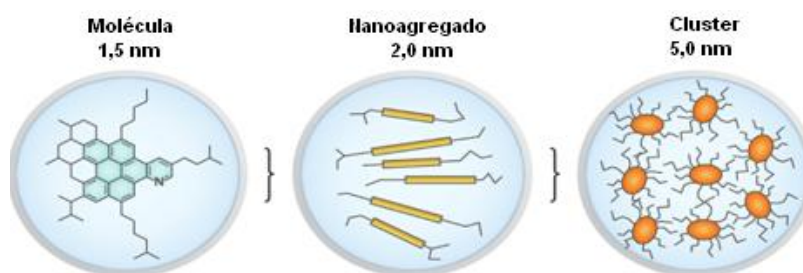


FIGURA 4. MODELO YEN-MULLINS. ESTRUTURAS MOLECULARES E COLOIDAIS DOMINANTES PARA OS ASFALTENOS EM SOLVENTES E NO PETRÓLEO.

FONTE: MULLINS, 2010.

O conhecimento da estrutura molecular dos asfaltenos é fundamental para compreender os processos de interação, precipitação e deposição e no desenvolvimento de tratamentos e produtos químicos para evitar e remediar tais fenômenos. Nos últimos anos houve um aumento significativo no estudo de asfaltenos devido, principalmente, ao aumento da exploração de petróleos mais pesados e diminuição das reservas de petróleos mais leves. A elevada complexidade das frações de asfaltenos e as limitações das técnicas analíticas tornam a caracterização estrutural completa uma tarefa difícil de alcançar. Diversas informações ainda não estão completamente estabelecidas e são motivos de discussão no meio científico, como por exemplo, massa molecular, tamanho, forma e estrutura molecular (MULLINS, 2010). Na Tabela 3 são apresentadas algumas evoluções do conhecimento dos asfaltenos ao longo do tempo.

TABELA 3. EVOLUÇÃO DA CIÊNCIA DOS ASFALTENOS.

FONTE: MULLINS, 2010.

Propriedade	Faixa de valores reportados em 1998	Valores reportados em 2009	Distribuição da massa em 2009	Distribuição da massa em 2015
Massa molecular dos asfaltenos	Menos que 1.000 a 1.000.000.000 Da	750 Da	400 – 1.000	350 – 1.000
Número de HPAs em uma molécula de asfalto	1 – 20	1 é dominante	Pequena fração molar com 0, 2, 3 sistemas de anéis	Pequena fração molar com 0, 2, 3 sistemas de anéis
Número de anéis fundidos por HPA de asfalto	2 – 20	7	4 – 10	4 – 10
Número de empilhamento de HPAs no nanoagregado de asfalto	Desconhecido	1	-	-
Número de agregação dos nanoagregados	10 – 100	< 10	4 – 10	3 – 10
Concentração crítica de nanoagregados de asfaltenos	50 mg.L ⁻¹ – 5 g.L ⁻¹	100 mg.L ⁻¹	50 – 150 mg.L ⁻¹	20 – 50 mg.L ⁻¹
Concentração de formação de <i>cluster</i>	Desconhecido	~ 3 g.L ⁻¹	2 – 5 g.L ⁻¹	2 – 5 g.L ⁻¹
Tamanho de <i>cluster</i>	Desconhecido	6 nm para <i>clusters</i> menores	Provavelmente os maiores <i>clusters</i> também dependem da temperatura e da concentração	2 – 5 nm
Papel das resinas nos nanoagregados de asfalto	Nenhum	~ 15 % dos nanoagregados do óleo bruto são resinas; resinas não surfatantes	-	-
Relação de nanoagregados para <i>cluster</i>	Desconhecido	<i>Clusters</i> consistem em nanoagregados	-	-
Relação de nanoagregados em tolueno e no petróleo	Desconhecido	Muito semelhantes em tamanho e em composição	-	-

2.2.2 Caracterização dos Asfaltenos

A real configuração da estrutura dos asfaltenos ainda não está elucidada. Entretanto, muitos pesquisadores têm proposto estruturas e composições baseadas na determinação das propriedades físicas, químicas e estruturais. Para levantamento destas propriedades uma grande variedade de técnicas de caracterização tem sido empregada, como por exemplo: absorção atômica, análise elementar, análise termogravimétrica (TGA/DTG), cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), espectrometria de massas, microscopia eletrônica de varredura (MEV), osmometria da pressão de vapor (VPO), raios X, ressonância magnética nuclear (^1H e de ^{13}C), espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier acoplado a reflectância total atenuada (ATR-FTIR), espectrometria de massas de ressonância ciclôtrica de íons por transformada de Fourier com fotoionização à pressão atmosférica (APPI (+) FT-ICR MS), ultracentrifugação, entre outros.

Leyva *et al.* (2013) caracterizaram os asfaltenos precipitados com n-heptano de cinco diferentes petróleos através de quatro técnicas para obter informações sobre as estruturas dos asfaltenos e as distribuições de massas molares. Foram elas: absorção atômica, para quantificação dos metais níquel e vanádio; análises elementares de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre; cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) para a determinação da distribuição das massas moleculares (M_w) e média numérica do peso molecular (M_n); espectroscopia na região do Ultravioleta (UV) para análises dos anéis aromáticos.

Fossen *et al.* (2007 e 2011) estudaram asfaltenos precipitados com n-pentano de três diferentes petróleos através de seis técnicas de caracterização física e química: tensão interfacial; análise elementar para quantificação dos heteroátomos; pequeno ângulo de espalhamento de nêutrons (SANS) para estudo dos tamanhos do agregados; ionização e desorção por laser (LDI – MS) para determinação da distribuição das massas moleculares médias (M_w); espectroscopia na região do infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR) para identificação e quantificação dos grupos funcionais; ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C para análise de hidrogênio e carbono aromáticos e alifáticos para determinação

da aromaticidade dos asfaltenos.

Um resumo das técnicas utilizadas nas caracterizações dos asfaltenos por outros autores encontra-se no Quadro 1.

QUADRO 1. RESUMO DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS ASFALTENOS.

Técnicas de Caracterização de Asfaltenos	Resultados Obtidos	Referências
Absorção Atômica	Quantificação de metais: níquel e vanádio	LEYVA <i>et al.</i> , 2013
Análise Elementar	Composição elementar: carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, enxofre e razão C/H.	ROGEL <i>et al.</i> , 2015; PERREIRA <i>et al.</i> , 2014b; NATARANJAN <i>et al.</i> , 2014; LEYVA <i>et al.</i> , 2013; FOSSEN <i>et al.</i> , 2011; DUDÁSOVÁ <i>et al.</i> , 2008; SPIECKER, GAWRYS e KILPATRICK, 2003
Calorimetria	DSC – Cristalinidade; ITC – entalpia da solução; propriedades de autoagregação de dissociação	WEI <i>et al.</i> , 2015; NIKOOYEH e SHAW, 2013; ASCANIUS, GARCIA e ANDERSEN, 2004; NALWAYA <i>et al.</i> , 1999;
Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC)	Distribuição de massas moleculares (Mw)	LEYVA <i>et al.</i> , 2013; GUZMAN, BUENO e CARBOGNANI, 2009; MARQUES <i>et al.</i> , 2009; MARQUES <i>et al.</i> , 2008; BEHROUZI e LUCKHAM, 2008; ASCANIUS, GARCIA e ANDERSEN, 2004
Densidade	Densidade (solução ideal)	ROGEL <i>et al.</i> , 2015
Espectrometria de Massas	Distribuição de massas molar	AL-MUHAREB <i>et al.</i> , 2007

Técnicas de Caracterização de Asfaltenos	Resultados Obtidos		Referências
Espectrometria de Massa de Ressonância Ciclotrônica de Íons por Transformada de Fourier – FT ICR MS	ESI	Mw	CHO <i>et al.</i> , 2015; PERREIRA <i>et al.</i> , 2014a
	APCI	Mw	CHO <i>et al.</i> , 2015; PERREIRA <i>et al.</i> , 2014a
	APPI	Mw	CHO <i>et al.</i> , 2015; PERREIRA <i>et al.</i> , 2014a; PERREIRA <i>et al.</i> , 2014b; MCKENNA, MARSHALL e RODGERS, 2013
	LDI ou MALDI	Mw	CHO <i>et al.</i> , 2015; PERREIRA <i>et al.</i> , 2014a
Espectrometria de Massa de Análise Direta em Tempo Real – DART MS	Mw		ROMÃO <i>et al.</i> , 2016
Espectroscopia na região do Infravermelho	Identificação dos grupos funcionais		GUZMAN, BUENO e CARBOGNANI, 2009
Espectroscopia na região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	Identificação e quantificação dos grupos funcionais		ROGEL <i>et al.</i> , 2015; FOSSEN <i>et al.</i> , 2011; ZAHABI <i>et al.</i> , 2010; ASCANIUS, GARCIA e ANDERSEN, 2004; NALWAYA <i>et al.</i> , 1999
Espectroscopia na região do Ultravioleta (UV)	Análises dos cromóforos, dos anéis aromáticos		ROGEL <i>et al.</i> , 2015; GONCALVES, CASTILLO e HUNG, 2004; LEYVA <i>et al.</i> , 2013; AL-MUHAREB <i>et al.</i> , 2007; ASCANIUS, GARCIA e ANDERSEN, 2004
Ionização e Desorção por Laser (LDI – MS)	Distribuição de massas moleculares		FOSSEN <i>et al.</i> , 2011
Microscopia Eletrônica	Morfologia microscópica		LUO e GU, 2009
Pressão Osmótica de Vapor (VPO)	Distribuição de massas moleculares		GUZMAN, BUENO e CARBOGNANI, 2009; SPIECKER, GAWRYS e KILPATRICK, 2003
Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	Análise de Hidrogênio e Carbono aromáticos, alifáticos, aromaticidade, estrutura molecular		OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2014; PERREIRA <i>et al.</i> , 2014b; FOSSEN <i>et al.</i> , 2011; MARQUES <i>et al.</i> , 2009; MARQUES <i>et al.</i> , 2008

Técnicas de Caracterização de Asfaltenos	Resultados Obtidos	Referências
Solubilidade	Parâmetros de solubilidade	ROGEL <i>et al.</i> , 2015
Tensão Interfacial (IFT)	Tensão Interfacial	FOSSSEN <i>et al.</i> , 2007; FOSSSEN <i>et al.</i> , 2007
Viscosidade	Viscosidade relativa, dados de solvatação, polidispersão, e interações de partículas em suspensão no líquido	BARRÉ, SIMON e PALERMO, 2008

2.2.2.1 Espectrometria de massas de ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier (FT – ICR MS)

Com o desenvolvimento da FT – ICR MS na década de 1970, por Comisarow e Marshall, tornou-se possível a obtenção de espectros com ultra alta resolução em poucos segundos (VAZ, 2011). Nesta técnica, os íons são mantidos em uma célula sob um potencial elétrico de captura e um campo magnético intenso. No interior da célula, cada íon orbita em uma direção perpendicular à do campo magnético, com uma frequência proporcional ao m/z do íon (SILVERSTEIN, 2007).

É uma técnica analítica considerada versátil devido ao altíssimo poder de resolução e exatidão em massas, que garante uma determinação da fórmula química dos íons produzidos. Além disso, apresenta capacidade de análises do tipo (MS)ⁿ, importante para determinação de estrutura molecular, e fácil adaptação com os mais diversos tipos de fontes de ionização externas (VAZ, 2011).

A ultra alta resolução do método permite a atribuição da composição elementar dos milhares de compostos encontrados em amostras complexas, como petróleo, o que possibilita agrupar os compostos em classes (classificação em relação ao número de N, S e O), tipo (número de anéis mais duplas ligações) e o grau de alquilação (ou seja, o número de unidades –CH₂ para compostos de uma determinada classe e tipo) (VAZ, 2011).

As classes de compostos hidrocarbonetos (HC) são compostos orgânicos formados por carbono e hidrogênio, e são classificados quanto a sua estrutura em parafínicos, naftênicos e aromáticos. Na Figura 5 estão ilustradas algumas estruturas típicas de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos.

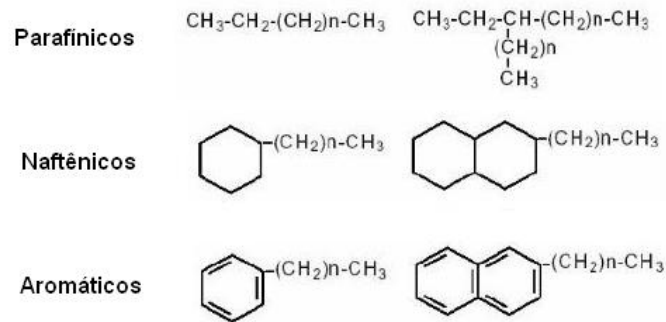


FIGURA 5. ESTRUTURAS SIMPLIFICADAS DE HIDROCARBONETOS PARAFÍNICOS, COMPOSTOS NAFTÊNICOS E AROMÁTICOS.

Os compostos polares são uma classe importante de substâncias presentes no petróleo. São constituídos por sistemas aromáticos e naftênicos que apresentam N, S e O.

As classes de compostos contendo nitrogênio (N) são classificados como básicos, sendo formados principalmente por um anel de piridina e não básicos, com uma estrutura pirrólica, Figura 6. No modo positivo são detectados compostos como piridinas (N), biperidinas (N₂) e hidroxiquinolinas (NO).

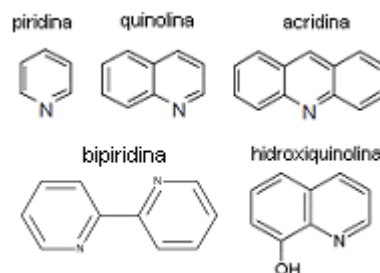


FIGURA 6. ESTRUTURAS PARA COMPOSTOS NITROGENADOS BÁSICOS E NÃO BÁSICOS.

As classes de compostos contendo enxofre (S) apresentam-se nas formas de sulfetos, polissulfetos, benzotiofenos e derivados, gás sulfídrico, dissulfetos, mercaptanas e tiofenos. Na Figura 7 estão ilustradas algumas estruturas para compostos sulfurados.

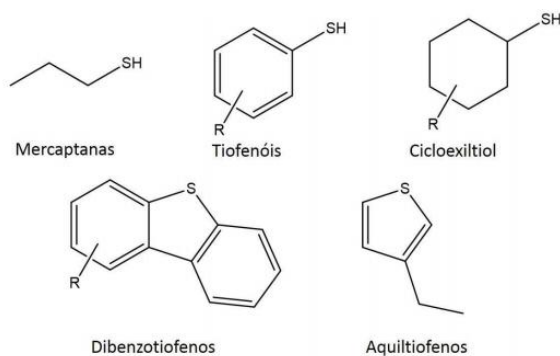


FIGURA 7. ESTRUTURAS PARA COMPOSTOS SULFURADOS.

As classes de compostos contendo oxigênio (O) ocorrem nas formas de ácidos, fenóis, cresóis, cetonas e ésteres, Figura 8.

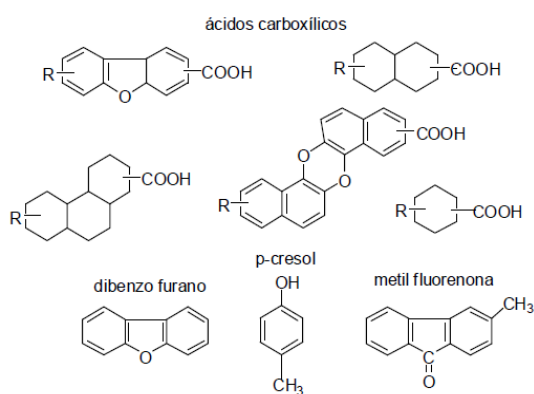


FIGURA 8. ESTRUTURAS PARA COMPOSTOS OXIGENADOS.

2.2.2.1.1 Método de Ionização: Fotoionização a pressão atmosférica

A técnica de fotoionização a pressão atmosférica (APPI) é a mais recente dentre as fontes de ionização a pressão atmosférica (API) tradicionais como a ESI e APCI. Esta técnica foi desenvolvida por Bruins *et al.* (2000) e rapidamente se estabeleceu como um importante complemento as demais fontes de ionização a pressão atmosférica (ROBB, COVEY e BRUINS, 2000).

A grande vantagem da técnica de fotoionização é o potencial para ionizar compostos que não são ionizados pelas fontes ESI e APCI, especialmente, compostos apolares (HOFFMAN e STROOBANT, 2002). A fonte de APPI consiste em um nebulizador aquecido para dispersar e dessolvatar o analito e uma lâmpada de VUV (*vacuum ultra violet*), a qual induz a ionização.

A fotoionização (PI) se baseia na interação de um feixe de fótons produzidos pela lâmpada de UV com os vapores formados pela nebulização de uma solução líquida. Primeiro ocorre a absorção de um fóton ($E = h \cdot \nu$) por uma molécula, reação que resulta numa molécula no estado excitado. O espectro de massas obtido no modo positivo de aquisição de íon é caracterizado pela presença de dois tipos de íon de espécies moleculares, moléculas na forma de íon radical ($M^{\cdot+}$) e moléculas na forma protonada ou desprotonada $[M + H]^+$ ou $[M + H]^-$ (HOFFMAN e STROOBANT, 2002).

Dois mecanismos de ionização podem ocorrer no APPI: ionização por *Penning*, equação 2, que ilustra a clássica formação de um cátion radical pelo mecanismo de fotoionização, e a ionização por transferência de próton, onde ocorre abstração de um hidrogênio, de uma molécula de solvente, por um íon radical, o analito, equação 3.



2.2.3 Extração e Obtenção de Asfaltenos

Os asfaltenos podem ser extraídos a partir do petróleo ou de resíduo da destilação atmosférica (RAT) ou destilação a vácuo (RV). Além da técnica padrão, vários autores têm utilizado técnicas alternativas para a extração e caracterização de frações asfálticas.

Devido à sua solubilidade, diferentes frações asfálticas podem ser obtidas a partir de um mesmo óleo, já que os asfaltenos são insolúveis em hidrocarbonetos como propano, n-pentano, n-hexano e n-heptano (ADAMS, 2014; MULLINS, 2011; SPEIGHT, 2007).

Ao mudar a cadeia do precipitante, n-pentano, n-hexano e n-heptano, as propriedades físico-químicas dos asfaltenos precipitados como Mw, polaridade e aromaticidade tendem a aumentar com o número de carbonos do alcano utilizado. Em geral, conclui-se que aumentando a cadeia do precipitante, precipita-se uma menor quantidade de asfaltenos, com maior Mw e maior polaridade (LIMA *et al.*, 2010). No entanto, como o óleo cru é contínuo em polaridade e Mw, qual solvente é utilizado é arbitrário.

Na Figura 9 é apresentada graficamente as principais características das frações de asfaltenos obtidas pelos dois solventes, n-pentano e n-heptano.

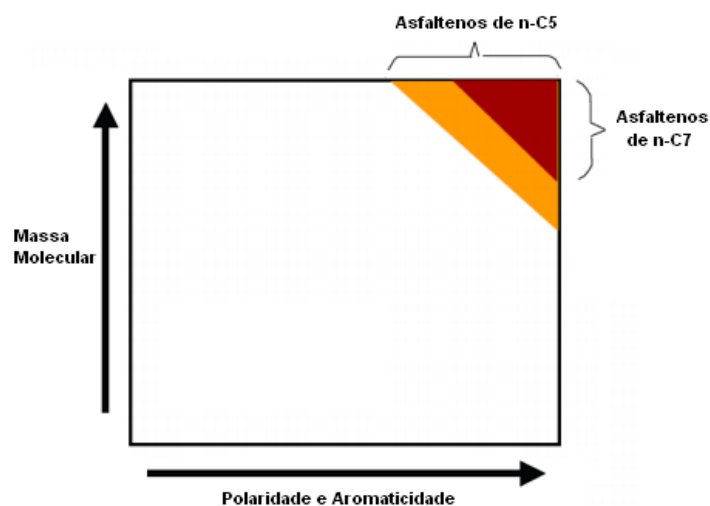


FIGURA 9. CARACTERÍSTICAS DOS ASFALTENOS C5 E C7.

FONTE: ADAPTADO DE DELGADO, 2006.

Speight (1981) apresentou dados de análise elementar das frações de asfaltenos precipitadas por dois diferentes solventes (n-pentano e n-heptano). A relação H/C dos asfaltenos precipitados com n-heptano foi a mais baixa, sugerindo um maior grau de aromaticidade. As relações N/C, O/C e S/C foram as mais altas em asfaltenos precipitados com n-heptano, o que se deve a alta proporção de heteroátomos nesta fração.

Várias são as técnicas padrões para a precipitação dos asfaltenos. Na Tabela 4, é apresentada uma versão ampliada da sugerida por Speight (2004), onde são mostradas as diferentes técnicas normatizadas em relação aos solventes utilizados e os seus volumes por grama de petróleo.

TABELA 4. MÉTODOS PADRONIZADOS PARA A PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS. FONTE: SPEIGHT, 2004.

Métodos	Precipitante	Volume de Precipitante por grama de amostra (mL)
ASTM D – 893	n-pentano	10
ASTM D – 2006	n-pentano	50
ASTM D – 2007	n-pentano	10
ASTM D – 3279	n-heptano	100
ASTM D – 4124	n-heptano	100
ASTM D – 6560	n-heptano	30
IP 143	n-heptano	30
Syncrude method	n-pentano	20
Hannisdal, Hemmingsen e Sjöblom, 2005	n-hexano	40

É conhecido que o rendimento dos asfaltenos depende de fatores como: temperatura, pressão, razão amostra/solvente, desempenho das etapas de preparação como filtração, repetidas lavagens dos asfaltenos precipitados com solventes e secagem. Por isso, muitos estudos ainda são dedicados à elaboração de procedimentos padronizados para extração de asfaltenos a partir de óleos (SHKALIKOV *et al.*, 2010).

2.2.4 Adsorção dos asfaltenos

2.2.4.1 Isoterma de adsorção

As isotermas de adsorção fornecem a quantidade de fluido adsorvido por unidade de massa do sólido. A quantidade de um fluido adsorvido é função da pressão, da temperatura, do fluido e do sólido. Apesar de ser possível extrair alguma informação a respeito do significado físico dos parâmetros ajustados, na maioria dos casos as conclusões são válidas somente dentro de certos limites.

2.2.4.1.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir é o modelo teórico mais simples para adsorção em monocamada, e foi originalmente desenvolvido para representar a quimiossorção em um conjunto de sítios de adsorção localizados e distintos. As principais considerações em que o modelo se baseia são: as moléculas são adsorvidas em um número fixo de sítios bem definidos (a superfície é completamente uniforme); cada sítio pode reter uma única molécula do adsorvato; todos os sítios são equivalentes energeticamente; não há interação entre moléculas adsorvidas e a probabilidade de adsorção em um sítio independe de sítios vizinhos estarem ou não ocupados. A adsorção máxima corresponde a uma monocamada completa (RUTHVEN, 1984).

O modelo de Langmuir é representado pela Equação 4 (RUTHVEN, 1984).

$$q_{eq} = \frac{K_L q_{max} C_{asp}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (4)$$

Em que o parâmetro C_{asp} é a concentração dos asfaltenos no sobrenadante (mg.mL^{-1}), C_{eq} é a concentração da solução no equilíbrio (mg.L^{-1}), q_{max} é o limite de saturação do adsorvente (mg.g^{-1}) e está relacionado com a capacidade máxima de

adsorção e K_L é a constante de Langmuir (mL.mg^{-1}) que é a razão entre a constante cinética de adsorção e a constante cinética de dessorção. K_L contém informações sobre as interações entre a superfície e asfalto enquanto que o $q_{\text{máx}}$ depende de interação e também da conformação dos asfaltenos na interface. (DUDÁSOVÁ *et al.*, 2008).

A constante de Langmuir permite prever a natureza da adsorção através do fator de separação (R_L) e representada pela Equação 5 (WEBBER e CHAKKRAVORTI, 1974 *apud* FOO e HAMEED, 2010).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (5)$$

Em que K_L é a constante de Langmuir (mL.mg^{-1}) e C_0 a concentração inicial mais alta (mg.L^{-1}).

Se $R_L > 1$, a adsorção não é favorável; se $R_L = 1$ a adsorção é linear; se $R_L = 0$, a adsorção é irreversível; e se $0 < R_L < 1$ a adsorção é favorável.

2.2.4.1.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich é representado pela Equação 6 (RUTHVEN, 1984).

$$q_{\text{eq}} = K_F C_{\text{eq}}^{1/n} \quad (6)$$

O parâmetro K_F ($(\text{mg.g}^{-1})(\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$) indica a capacidade de adsorção do adsorvente para o adsorvato. Portanto, quanto maior o K_F maior será sua capacidade de adsorção. A constante $1/n$ verifica o quanto é espontânea e forte a adsorção, existência de afinidade entre adsorvato e adsorvente. Quanto menor o valor de $1/n$, maior será a força de adsorção. Seus valores adimensionais devem se situar entre 0 e 1, para que a adsorção seja considerada favorável.

2.2.4.2 Adsorção dos asfaltenos

Asfaltenos podem ser adsorvidos por diferentes superfícies devido a polaridade da molécula (SPEIGHT, 1981). A adsorção de asfaltenos em superfícies (mineral e metálica) é um fenômeno que deve ser minimizado ou evitado na indústria do petróleo, uma vez que pode levar a danos em tubulações, causar entupimento indesejável e em partículas, alterar sua molhabilidade (BUCKLEY e LIU, 1998). Diversas técnicas têm sido usadas para estudar a adsorção de asfaltenos em superfícies de sólidos, incluindo microbalança de cristal de quartzo (QCM) (RUDRAKE *et al.*, 2009) e espectroscopia na região do UV-VIS (ACEVEDO *et al.*, 2014). A capacidade de adsorção dos asfaltenos tem sido relatada na literatura tanto em monocamada (PERNYESZI e DÉKÁNY, 2001; DUDÁSOVÁ *et al.*, 2008; NASSAR *et al.*, 2012) quanto em multicamadas (ACEVEDO *et al.*, 1998; LABRADOR *et al.*, 2007; ACEVEDO *et al.*, 2014) dependendo do solvente e da origem dos asfaltenos. A natureza da isoterma de adsorção é dependente da concentração da solução de asfalteno, bem como da escolha do solvente utilizado. As quantidades de asfaltenos na saturação são fortemente dependentes da superfície estudada (SPEIGHT, 1981). A adsorção dos asfaltenos sobre uma superfície é governada tanto pelas suas características estruturais e químicas quanto pelas propriedades químicas e físicas do adsorvente (MULLINS, 2011).

Montoya *et al.* (2014) desenvolveram um modelo de equilíbrio sólido-líquido para descrever a adsorção de associação das moléculas de asfaltenos em superfícies sólidas baseado na "Teoria Química". Os dados experimentais de adsorção de asfaltenos em partículas sólidas foram retiradas da literatura, Nassar *et al.* (2010), (Co_3O_4 , TiO_2 , NiO , MgO e Fe_3O_4); Dubey e Waxman, 1991 (dolomita, calcita, alumina e ilita) e Dudásová *et al.* (2008), (FeS , BaSO_4 , CaCO_3 e SiO_2) sendo a única nova partícula estudada o carvão ativado. O modelo proposto descreveu a adsorção dos asfaltenos sobre uma superfície com base na termodinâmica clássica com a inclusão das interações de asfalteno-asfalteno e asfalteno-superfície.

Adams (2014) concluiu que a capacidade de adsorção depende do tamanho molecular dos asfaltenos, o qual é responsável também pelo tamanho e homogeneidade dos agregados e da homogeneidade da adsorção em superfície. De modo geral, para a maioria dos adsorventes a capacidade de adsorção foi limitada a

menos de 4 mg/m², considerado próximo do limite de adsorção física da superfície. Para as soluções de asfaltenos com concentração de nanogregados, muito estudos mostraram que os asfaltenos adsorvidos são do tamanho do modelo de Yen-Mullins, 2 e 5 nm para nanoagregados e *clusters*, respectivamente. Adams (2014) afirma ainda que conclusões sobre monocamada e multicamadas devem ser tomadas com cuidado, de modo que o termo “efetivo” deve ser utilizado, devido à distribuição intrinsecamente heterogênea dos agregados de asfaleno em solução e em superfícies. Na ausência de outras caracterizações, para soluções de asfaltenos em bons solventes, valores abaixo de 3,6 mg/m² devem ser considerados como monocamada “efetiva” e valores acima, devem ser considerados multicamadas “efetivas”.

Um resumo dos estudos realizados de adsorção de asfaltenos encontra-se no Quadro 2, no qual é apresentado o tipo de adsorvente e o solvente utilizado, a análise realizada e a isoterma obtida como resultado.

QUADRO 2. RESUMO DOS ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE ASFALTENOS.

Adsorvente	Solvente	Análise	Isoterma	Referência
Sílica – Aerosil A130	CCl ₄	Mássica	Langmuir	Fritshy e Papirer, 1978
Sílica – 97% SiO ₂	Tolueno	Espectroscopia UV-VIS – 400 nm	Langmuir – Petróleo Cerro Negro	Acevedo <i>et al.</i> , 1995
Sílicas	Tolueno	Espectroscopia UV-VIS – 600 nm	Langmuir	Pernyeszi e Dékány, 2001
Adsorvente	Solvente	Análise	Isoterma	Referência
Sílica	Metilnaftaleno, xileno, tolueno, tolueno/n-heptano	Espectroscopia UV-VIS – 450 e 750 nm	Langmuir	Simon <i>et al.</i> , 2009
Sílica – 97% SiO ₂	Tolueno	Espectroscopia UV-VIS – 400 nm	Multicamadas – Petróleos Ceuta e Furrial	Acevedo <i>et al.</i> , 1995
Sílica - gel	Tolueno	Fototérmica - PSD	Multicamadas	Acevedo <i>et al.</i> , 2000
Sílica - gel	Tolueno	Espectroscopia UV-VIS – 400 nm	Multicamadas	Acevedo <i>et al.</i> , 2000

Adsorvente	Solvente	Análise	Isoterma	Referência
Sílica 60	Tolueno	Espectroscopia UV-VIS – 400, 600, 1500 e 3000 nm	Multicamadas	Acevedo <i>et al.</i> , 2014
Rochas	Tolueno	Espectroscopia UV-VIS – 286 nm	Langmuir	Kokal <i>et al.</i> , 1995
Rochas	Tolueno – n-heptano/ tolueno	Espectroscopia UV-VIS – 600 nm	Langmuir	Pernyeszi <i>et al.</i> , 1998
Rochas	Tolueno	Espectroscopia NIR – 8500 – 13000 cm^{-1}	Langmuir	Syunyaev <i>et al.</i> , 2009
Rochas	Tolueno	Espectroscopia UV-VIS – 400 nm	Multicamadas	Marczewski e Szymula, 2002
Caulinita	Tolueno	Espectroscopia UV-VIS – 400 e 524 nm	Langmuir	Gaboriau e Saada, 2001
Vidro	Tolueno	Fototérmica - PSD	Multicamadas	Acevedo <i>et al.</i> , 1998
Vidro	Tolueno	Elipsometria	Multicamadas	Labrador <i>et al.</i> , 2007
Óxido de alumínio	Tolueno	Espectroscopia UV-VIS – 400 nm	Langmuir	Nassar, 2010
Óxido de ferro	Tolueno/ n-heptano	Espectroscopia UV-VIS – 303 nm	Langmuir	Nassar <i>et al.</i> , 2012
Ferro	Benzeno	Espectroscopia NIR – 9000-13000 cm^{-1}	Langmuir	Balabin <i>et al.</i> , 2011
Nano partículas	Tolueno	Espectroscopia UV-VIS – 410 nm	Langmuir e Freundlich	Franco <i>et al.</i> , 2013 a
Nano partículas de alumina	Tolueno	Espectroscopia UV-VIS – 400 nm	Langmuir e Freundlich	Franco <i>et al.</i> , 2013 b

2.2.4.2.1. Sílica

Sílica é provavelmente um dos adsorventes mais estudados devido à sua ampla disponibilidade, por possuírem superfícies bem caracterizadas e por sua superfície ser facilmente modificada. Adsorção em sílica é largamente mediada pela superfície silanol (Si – OH) (ADAMS, 2014).

O processo de calcinação, entretanto, apresentou uma redução do grupo silanol na sílica através da diminuição da quantidade de asfaltenos adsorvidos: 400

°C – 1,11 mg/m²; 600 °C – 1,09 mg/m²; 800 °C – 0,98 mg/m² e 1000 °C – 0,90 mg/m² (FRITSCHY e PAPIRER, 1978). O número de superfícies de silanol pode ser aumentado através de hidratação ou tratamentos ácidos (ADAMS, 2014).

Dudásová *et al.*, 2008 estudaram, para asfaltenos, oito diferentes adsorventes, entre eles uma sílica hidrofílica e uma hidrofóbica. Concluíram que a sílica hidrofílica contém o maior número de sítios de Si – OH, adsorvendo mais asfaltenos em relação à sílica hidrofóbica.

2.2.5 Fracionamento dos Asfaltenos

Alguns autores (ASCANIUS *et al.*, 2004; FOSSEN *et al.*, 2007; LOEGEL *et al.*, 2012) têm tentado fracionar os asfaltenos por diferentes métodos, dentre os quais, encontram-se principalmente a cromatografia e o tratamento com solventes.

O primeiro estudo de fracionamento encontrado foi de BODUSZYNSKI *et al.* (1977) em que os asfaltenos do betume de Romaskino (Rússia) foram fracionados em quatro frações ácidas e quatro frações básicas através de cromatografia em resina de troca iônica. Com o fracionamento foi possível diminuir a quantidade de nitrogênio e a massa molar. Concluíram também que aproximadamente 41,3% dos asfaltenos não são nem ácidos nem básicos (neutros). Alguns anos depois, em 2007 Speight também utilizou a técnica de fracionamento dos asfaltenos em ácidos, bases e neutros.

No trabalho de Nalwaya *et al.* (1999) foram fracionados os asfaltenos em misturas de n-pentano e cloreto de metileno para análise química e cinética de dissolução. Os resultados mostraram que as frações com maior polaridade tiveram baixos percentuais de dissolução comparadas com as frações de baixa polaridade. Os autores relacionaram à alta polaridade a presença de heteroátomos e metais.

Em 2012, Loegel *et al.* fracionaram os asfaltenos por cromatografia líquida de fase reversa em doze frações as quais foram analisadas em um espectrômetro de massa com ionização a pressão atmosférica (APCI-MS). Os resultados apresentaram uma distribuição de massa molar similar nas doze frações, concluindo então que o mecanismo de retenção não foi controlado pelo tamanho das moléculas, mas por um mecanismo de adsorção.

No Quadro 3. encontra-se um resumo dos vários métodos encontrados para o fracionamento dos asfaltenos e o mecanismo utilizado na separação.

QUADRO 3. RESUMO DOS MÉTODOS DE FRACIONAMENTOS DE ASFALTENOS.

Método	Mecanismo de separação	Referências
Cromatografia por Exclusão de tamanho	Polaridade - afinidade	GUZMAN <i>et al.</i> , 2009; BEHROUZI <i>et al.</i> , 2008; TREJO <i>et al.</i> , 2007; ASCANIUS <i>et al.</i> , 2004
Cromatografia líquida de fase reversa	Polaridade - afinidade	LOEGEL <i>et al.</i> , 2012
Microcoluna líquida de cromatografia	Polaridade - afinidade	NOVOTNY <i>et al.</i> , 1984
Precipitação com diferentes razões de solvente/petróleo – N-PENTANO	Polaridade – solubilidade	FOSSSEN <i>et al.</i> , 2007
Precipitação com diferentes razões de solvente/petróleo – CH ₂ Cl ₂ /N -PENTANO	Polaridade – solubilidade	NALWAYA <i>et al.</i> , 1999
Precipitação com diferentes razões de solvente/petróleo – TOLUENO/METANOL	Polaridade - afinidade	ANDERSEN, 1997
Precipitação com diferentes razões de solvente/petróleo – TOLUENO/ N-HEPTANO	Polaridade – solubilidade	MARQUES <i>et al.</i> , 2008; SPIECKER <i>et al.</i> , 2003
Precipitação com diferentes razões de solvente/petróleo – N-HEPTANO	Polaridade – solubilidade	YANG, HAMZA e CZARNECKI, 2004; ALBOUDWAREJ <i>et al.</i> , 2004; ALBOUDWAREJ <i>et al.</i> , 2002
Resina de troca iônica	Função (ácido, base, neutro)	SPEIGHT, 2007; BODUSZYNSKI <i>et al.</i> , 1977
Ultracentrifugação	Tamanho	BARRE <i>et al.</i> , 2008
Ultrafiltração	Tamanho	MARQUES <i>et al.</i> , 2008/2009

De acordo com os novos trabalhos realizados sobre caracterização de asfaltenos, a diretriz para prosseguir com o estudo dos asfaltenos converge para o estudo de frações cada vez menores, para poder compreender o papel e os

mecanismos de agregação destas complexas moléculas durante as diferentes operações de produção, transporte e refino do petróleo.

Neste trabalho foi proposto um método de fracionamento dos asfaltenos por adsorção em partículas de sílica no qual o mecanismo de separação utilizado foi por tamanho e por afinidade das moléculas de asfaltenos com a sílica.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram estudados asfaltenos obtidos de petróleo bruto brasileiro cedido pelo CENPES/Petrobrás (Brasil), denominado Petróleo 1P. Além deste, outros dois petróleos, cedidos pela Empresa Statoil (Noruega), foram estudados de forma diferente: o Petróleo 1 (1S) foi fracionado e caracterizado para comparar com o petróleo 1P; e o Petróleo 2 (2S) foi utilizado para o desenvolvimento da metodologia de fracionamento dos asfaltenos.

3.1 REAGENTES

Durante a elaboração deste trabalho, foram utilizados os seguintes reagentes: n-pentano (PA Synth > 99%); n-hexano (VWR > 97%; PA Vetec; PA Neon; Biotec 95%; Alphatec 99,5%); n-heptano (Vetec 99,5%); tolueno, (Sigma Aldrich 99,8%; VETEC 98%); tetrahidrofurano (VWR > 99,7%; Neon 99,9%); clorofórmio (Merck > 97%; Biotec 99%); hidróxido de sódio (Sigma Aldrich > 99%); Trifluoacetato de sódio (PA Sigma-Aldrich).

3.2 PARTÍCULA – ADSORVENTE

Foi utilizada como adsorvente a sílica pirogênica hidrofílica – Aerosil® 200 obtida da Evonik Industries AG na Alemanha. A caracterização físico-química do Aerosil 200 foi fornecida pelo fabricante e os resultados são: pH entre 3,7 e 4,5, densidade aparente de 50 g.L⁻¹, teor de umidade ≤ 1,5 %, perda por ignição ≤ 1,0 % e teor de SiO₂ > 99,8 %.

3.2.1 Determinação da área Superficial Específica por Adsorção em Nitrogênio

Apesar de a área superficial específica ser fornecida pelo fabricante, ela foi verificada por Adsorção em nitrogênio: método Brunauer – Emmet – Teller (BET). Esse método não é útil apenas para a determinação da área superficial específica,

mas também no estudo das estruturas internas dos poros dos materiais (ROUQUEROL, ROUQUEROL e SING, 1999).

O método de adsorção em nitrogênio foi realizado no equipamento TriStar 300 da Micromeritics Instrument Corporation, EUA. Antes de realizar as medições as amostras foram deixadas por 12 horas sob vácuo, inicialmente a temperatura ambiente e depois a 300 °C. As isotermas de adsorção e de dessorção foram medidas a pressão relativa no intervalo de 0,01 – 1. As áreas superficiais específicas foram calculadas através da equação de Brunauer – Emmet – Teller (BET). As análises foram realizadas em quadruplicatas.

3.2.2 Determinação do volume dos poros e a distribuição de tamanho dos poros

As informações que podem ser obtidas por esse método são: área superficial específica, volume dos poros e a distribuição de tamanho dos poros.

As características de área superficial e de poros do adsorvente estão apresentadas na Tabela 5. Foram avaliadas a partir das isotermas de adsorção/dessorção do N₂ (77,4 K) em aparelho Nova Series 1000 da Quantachrome®. O volume dos poros foi calculado pelo método t-plot e a distribuição dos poros foram determinadas pelo método Barret – Joyner - Halenda (1951). Os dados da adsorção/dessorção de nitrogênio foram analisados na Universidade Estadual de Maringá (UEM) com o auxílio do programa NovaWin para Windows® versão 1.19 da Quantachrome®.

3.3 PETRÓLEO

A caracterização completa dos Petróleos, 1P, 1S e 2S, utilizados nesse trabalho serão apresentadas nos resultados.

As análises realizadas no Emultec UFPR foram: densidade a 15°C; viscosidade a 15°C e viscosidade a 60°C do Petróleo 1P. As análises realizadas nos Petróleos 1S e 2S foram realizadas no laboratório Ugestald (NTNU), e foram: densidade a 15°C; viscosidade a 15°C; viscosidade a 60°C; SARA; TAN; TBN; quantidade de água; quantidade de sólidos e instabilidade coloidal Index.

3.3.1 Obtenção dos Asfaltenos

Os asfaltenos foram extraídos através da precipitação com três diferentes solventes: n-pentano (PA Synth), n-hexano (PA Vetec) e n-heptano (Vetec 99,5%). O petróleo foi aquecido até 60 °C em uma estufa (N480, Nova Ética) por pelo menos 1 hora, e então homogeneizado. Foram adicionados para cada 4 g de petróleo 160 mL de solvente PA, (proporção 1:40). Cada amostra foi agitada por 24 horas através de um agitador magnético (752A, Fisatom). Depois da agitação, os asfaltenos foram separados dos maltenos através de uma filtração com uma membrana de 45 µm da Sartorius Stedium. Outros componentes do petróleo foram completamente removidos com uma lavagem dos asfaltenos com solvente a 60 °C. Por fim, os asfaltenos foram secos em um dessecador com sílica-gel por sete dias, conforme metodologia descrita por Hannisdal, Hemmingsen e Sjöblom, 2005.

Na Figura 10 é apresentado um esquema da obtenção dos asfaltenos:

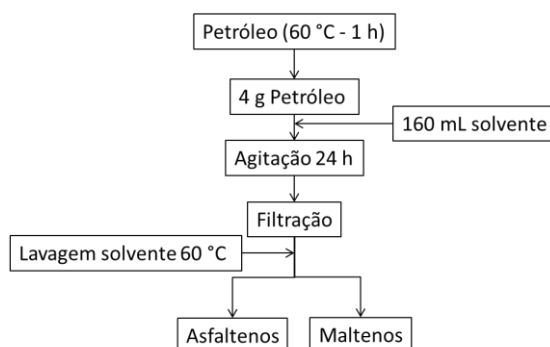


FIGURA 10. ESQUEMA DA OBTENÇÃO DOS ASFALTENOS.

3.3.2 Curva de Calibração

Para que se possa determinar a concentração de asfaltenos nas soluções se faz necessário a realização de uma curva de calibração. Para isso foram preparadas soluções, utilizando como solvente o tolueno, de 10 diferentes concentrações variando de 0,1 a 0,01 g.L⁻¹, as quais foram colocadas por 30 minutos no banho sônico (USC-1880A – Unique) e então lidas no espectrofotômetro UV-VIS (UV 1800,

Shimadzu), no intervalo de 200 a 800 nm. A curva foi construída a partir dos valores de absorvâncias obtidos em 336 nm, utilizando uma cubeta óptica de 10 mm de acordo com a metodologia descrita por Alboudwarej *et al.*, 2004.

3.3.3 Determinação da adsorção dos asfaltenos por espectroscopia na região do UV VIS

Para a determinação da quantidade de asfaltenos adsorvidos na sílica adicionou-se 8,615 g de asfaltenos solubilizados em tolueno de concentrações que variaram de 0,2 a 4 g.L⁻¹ com uma massa de 35 mg de sílica, somando 8,65 g final de cada solução com sílica.

As partículas ficaram sob contato em constante agitação na câmara incubadora (modelo MA-410, Marconi) com as soluções de asfaltenos a temperatura ambiente (20 °C), por 24 horas para permitir a distribuição uniforme de todos os componentes e, assim o ponto de saturação pudesse ser atingido. Depois das 24 horas os sólidos foram separados da solução através do processo de centrifugação (Centrífuga Excelsa II, modelo 206BL), por 20 minutos a 5000 rpm, de acordo com a metodologia descrita por Dudásová *et al.*, 2008. A quantidade de asfaltenos adsorvida foi calculada pela diferença de concentração da solução de asfaltenos antes e depois da adsorção. As soluções foram diluídas para que pudessem ser lidas no intervalo da curva de calibração. A concentração foi então determinada por espectroscopia na região do UV-VIS determinada na absorvância obtida em 336 nm (Alboudwarej *et al.*, 2004).

A quantidade de asfaltenos adsorvidos no Aerosil® 200 foi calculada através da Equação 7:

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{asp})V}{m} \quad (7)$$

q_{eq} = quantidade em massa de adsorvato retida por massa de adsorvente no equilíbrio (mg.g⁻¹)

C_0 = concentração inicial (g.L^{-1})

C_{asp} = concentração do sobrenadante (g.L^{-1})

V = volume de solução (L)

m = massa de sílica por amostra (g)

Na Figura 11 é apresentado um esquema da determinação da adsorção dos asfaltenos por espectroscopia na região do UV-VIS:

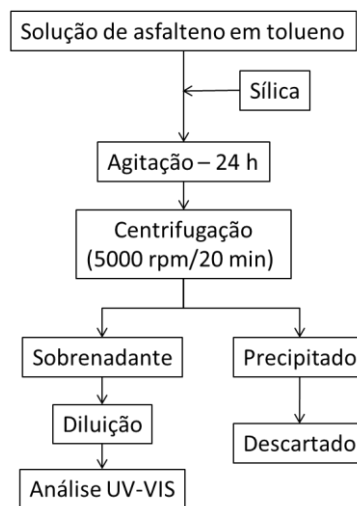


FIGURA 11. ESQUEMA DE DETERMINAÇÃO DA ADSORÇÃO DOS ASFALTENOS POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV VIS

3.3.4 Obtenção das frações de asfaltenos

Um fracionamento preliminar foi realizado durante o estágio de dois meses no Laboratório Ugelstad, NTNU, Noruega. A metodologia para o fracionamento preliminar dos asfaltenos obtidos do Petróleo 2S da Statoil foi realizado com o objetivo de separar os asfaltenos em duas frações distintas: uma não-adsorvida e uma adsorvida na sílica.

Primeiro deixou-se a solução de 4 g.L^{-1} de asfaltenos em tolueno, (Sigma Aldrich 99,8%) com uma massa inicial de asfaltenos $0,50 \text{ g}$, em contato com $0,83 \text{ g}$ de sílica sob agitação magnética, agitador magnético IKA RO 5, por 24 horas a

temperatura ambiente (22 °C). A quantidade de sílica adicionada foi obtida de acordo com o resultado da isoterma de adsorção para um fracionamento cujo objetivo foi obter duas frações em iguais quantidades 50/50 %. Para separar a fase líquida (não adsorvida) da fase sólida (adsorvida) foi utilizada a centrífuga 5810 R, Eppendorf, por 20 minutos a 4.000 rpm. A parte sobrenadante foi removida, adicionou-se mais 60 mL de tolueno e a amostra foi então centrifugada pela segunda vez, para garantir que toda a parte não adsorvida seja removida nessa etapa do processo.

Para a dessorção dos asfaltenos da sílica foi proposto a utilização do solvente tetrahidrofurano (THF, VWR > 99,7%). Dessa forma foram adicionados 125 mL de tetrahidrofurano na fase sólida e a mistura foi deixada sobre agitação magnética por 24 horas a 45 °C.

Para separar a fase líquida (adsorvida) da fase sólida (sílica) o método de separação escolhido foi mais uma vez a centrifugação por 20 minutos a 4.000 rpm. A parte sobrenadante foi removida, adicionou-se mais 60 mL de THF e a amostra foi então centrifugada pela segunda vez, para garantir que toda a parte adsorvida seja removida nessa etapa do processo.

Uma vez que a curva de calibração foi obtida utilizando-se como solvente o tolueno, a fração adsorvida a qual está dissolvida em THF foi colocada em um rotaevaporador (Laborota 4003 Rotavapor, Heidolph Instruments) até que todo o THF fosse removido. Cerca de 50 mL de tolueno foram adicionados e deixou-se por 15 min no banho sônico para garantir que todo o asfaleno se solubilize no tolueno.

Para quantificar quanto de asfaleno foi obtido nas duas frações foi utilizado o espectrofotômetro UV-VIS (UV-2401PC, Shimadzu), realizando a corrida de 800 a 200 nm e a leitura em 336 nm, exatamente como na curva de calibração.

Outro método utilizado para a quantificação foi o método de análise gravimétrica, no qual as duas frações, previamente concentradas no rotaevaporador, foram colocadas no dessecador até que não houvesse mais variação das massas.

Na Figura 12 é apresentado um esquema da primeira metodologia de fracionamento dos asfaltenos utilizado:

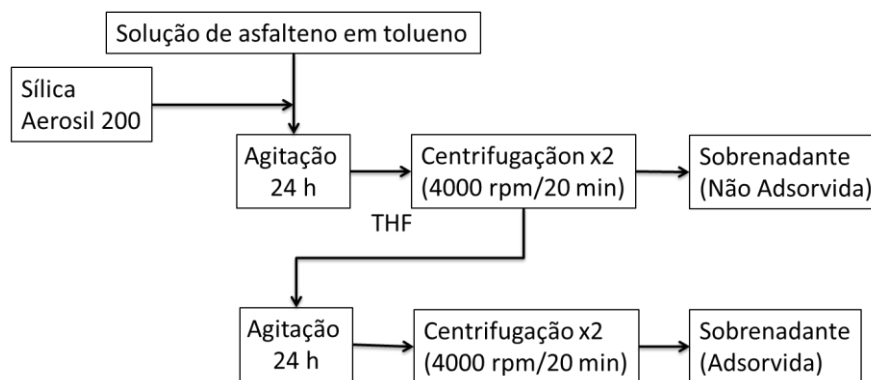
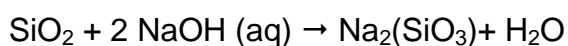


FIGURA 12. ESQUEMA DA 1ª METODOLOGIA DE FRACIONAMENTO DOS ASFALTENOS.

Entretanto foi verificada a presença de asfaltenos irreversivelmente adsorvidos e a presença de algumas partículas de sílica na solução. Assim uma nova metodologia foi proposta:

Repetiu-se o procedimento anterior até a obtenção da fração adsorvida, e após cada centrifugação, para garantir que não houvesse nenhuma partícula remanescente na etapa de gravimetria, filtraram-se as soluções em papel filtro 0,45 µm (HLPC). A fase sólida retirada na última etapa de centrifugação foi colocada em uma mistura de três diferentes solventes: THF (VWR > 99,7%), clorofórmio (Merck > 97%) e hidróxido de sódio 1 M (Sigma Aldrich > 99%). A escolha desses solventes foi feita com base na literatura:

A sílica reage com a base de acordo com a seguinte reação:



E os asfaltenos se solubilizariam em THF. O clorofórmio foi adicionado para garantir que todos os asfaltenos em solução ficassem na fase orgânica. Dessa forma foi possível recuperar praticamente todo o asfalto inicial em três frações distintas: não-adsorvida, adsorvida e irreversivelmente adsorvida.

Na Figura 13 é apresentado o esquema da segunda metodologia de fracionamento dos asfaltenos utilizado:

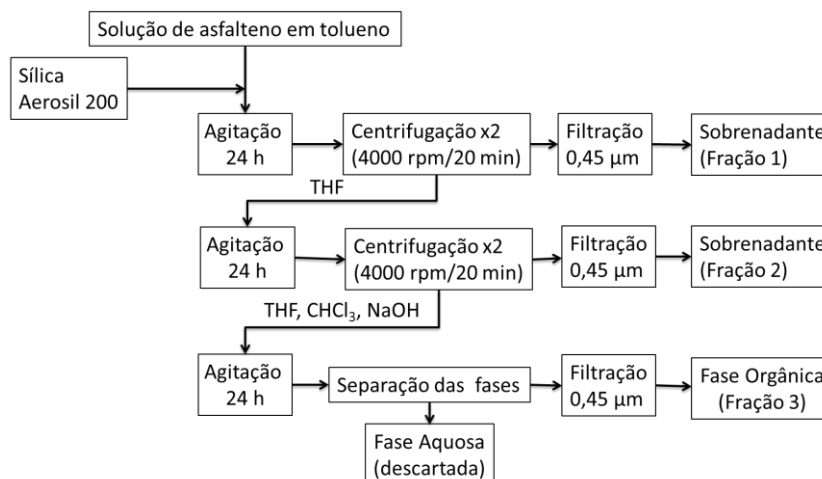


FIGURA 13. ESQUEMA DA 2ª METODOLOGIA DE FRACIONAMENTO DOS ASFALTENOS.

Posteriormente, esta metodologia foi realizada na Universidade Federal do Paraná, com o Petróleo 1 da Noruega (1S) e com o Petróleo 1 do Brasil (1P).

Preparou-se uma solução de 4 g.L^{-1} de asfaltenos em tolueno (Vetec 98 %) com uma massa inicial de asfaltenos 0,50 g, em contato com 0,64 g de sílica para os asfaltenos precipitados com n-pentano, 0,50 g de sílica para os asfaltenos precipitados com n-hexano e n-heptano sob agitação magnética, agitador magnético (752A, Fisatom) por 24 horas a temperatura ambiente ($22 \text{ }^{\circ}\text{C}$). A quantidade de sílica adicionada foi obtida de acordo com o resultado da isoterma de adsorção para um fracionamento cujo objetivo é obter duas frações em iguais quantidades 50/50 %. A amostra foi centrifugada na centrífuga 3-16P, Sigma por 20 minutos a 4.000 rpm (2862 g). A parte sobrenadante foi removida, adicionou-se mais 60 mL de tolueno e a amostra foi então centrifugada pela segunda vez, para garantir que toda a parte não adsorvida seja removida nessa etapa do processo, por fim, filtraram-se as soluções em papel filtro $0,45 \text{ }\mu\text{m}$.

Para a dessorção dos asfaltenos da sílica foram adicionados 125 mL de tetrahydrofurano (Neon 99,9%), na fase sólida e a mistura foi deixada sobre agitação magnética por 24 horas a $45 \text{ }^{\circ}\text{C}$. A amostra foi centrifugada por 20 minutos a 4.000 rpm. A parte sobrenadante foi removida, adicionou-se mais 60 mL de THF e a amostra foi então centrifugada pela segunda vez. A fração adsorvida a qual está dissolvida em THF foi colocada em um rotaevaporador (803, Fisatom) até que todo o

THF fosse removido. Cerca de 50 mL de tolueno foram adicionados e deixou-se por 15 min no banho sônico para garantir que todo o asfalto se solubilize no tolueno.

A fase sólida retirada na etapa de centrifugação foi colocada em uma mistura de três diferentes solventes: THF (Neon 99,9%), clorofórmio (Biotec 99%) e hidróxido de sódio 1 M (NaOH 99%). Dessa forma foi possível recuperar praticamente todo o asfalto inicial em três frações distintas: não-adsorvida, adsorvida e irreversivelmente adsorvida.

3.3.5 Caracterização das frações de asfaltos

Após a obtenção de todas as frações (total de 3 frações por petróleo), essas foram então caracterizadas. As análises realizadas foram: espectrometria de massas de ressonância ciclônica de íons por transformada de Fourier com fotoionização à pressão atmosférica (APPI (+) FT-ICR MS), análise elementar, ressonância magnética nuclear de ^1H (^1H RMN) e espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier acoplado a reflectância total atenuada (ATR-FTIR).

3.3.5.1 Análises de FT-ICR MS

As análises do asfalto bruto e das suas três frações foram realizadas no LabPetro (DQUI/UFES) e o intuito foi obter a distribuição da massa molecular e informações das estruturas moleculares presentes. Elas foram realizadas no espectrômetro de massa de ressonância ciclônica de íons por transformada de Fourier Solarix 9,4 T (Bruker, Bremen, Alemanha) (PERREIRA *et al.*, 2014). A fonte de ionização utilizada foi a fotoionização à pressão atmosférica – atmospheric pressure photoionization (APPI), pois fornece uma ampla caracterização molecular de compostos de petróleo não polares. A fonte APPI é bem adequada para caracterizar hidrocarboneto puramente cicloalcano e espécies aromáticas, tiofenos e furanos, pois estes são inacessíveis pela ionização *electrospray* porque as moléculas são insuficientemente básicas ou ácidas para receber ou perder um próton. A APPI pode carregar positivamente estas espécies para a produção de

ambos os radicais cátions $[M]^+$ e moléculas protonadas $[M-H]^+$ (CHO *et al.*, 2014; MCKENNA, MARSHALL e RODGERS, 2011; PURCELL *et al.*, 2006). PERREIRA *et al.* (2014) realizaram um estudo no qual comparou-se cinco diferentes tipos de fontes de ionização (ESI, APCI, APPI, LDI e MALDI) em asfaltenos e concluiu-se que na fonte APPI ocorre a ionização de compostos de baixa polaridade como os hidrocarbonetos, ionizando espécies heteroatômicas radicalares e desprotonadas pertencentes às classes N_x , N_xO_y e O_y , as quais estão presentes nos asfaltenos.

O perfil químico das amostras de asfaleno foi caracterizado pelo modo positivo de aquisição de íon. Previamente à aquisição dos espectros, foram realizados experimentos para se determinar as melhores condições de aquisição (concentração, *time-of-flight*, *ion accumulation time*, *skimmer*, *collision voltage*).

O equipamento foi calibrado por uma solução de $0,05 \text{ mg.mL}^{-1}$ de Trifluoacetato de sódio (NaTFA), marca Sigma-Aldrich Chemicals, USA. A solução de $0,50 \text{ mg.mL}^{-1}$ de asfaleno em tolueno foi preparada dissolvendo-se 2 mg de amostra em 4 mL de tolueno, usando um banho ultrassônico por 5 minutos.

A solução foi injetada para dentro da fonte APPI a um fluxo de 10 mL.min. A faixa dinâmica de aquisição de íons na cela de ICR (Ressonância ciclôtrônica de íons – ion cyclotron resonance) foi de m/z (razão massa-sobre-carga) 200-1000. As demais condições otimizadas e implementadas para aquisição de espectros de FT-ICR MS no modo positivo de aquisição de íons foram: i) voltagem no capilar: -3000 V; ii) *end plate offset* = -500 V; iii) temperatura e fluxo do gás de secagem: 250 °C e 4 L.min^{-1} ; iv) temperatura de vaporização de 320 °C; v) *skimer* = 60 V; vi) *collision voltage* = -50 V; vii) lâmpada de xenônio. Na transmissão de íons, o tempo de acumulação de íons no hexapolo (*ion accumulation time* – IAT) e o *time-of-flight* (TOF) foram de 0,3 s e 0,9 ms, respectivamente. Cada espectro foi adquirido a partir da acumulação de 200 *scans* com um domínio de tempo de 4M (*mega-point*).

Os espectros de FT-ICR MS foram adquiridos e processados usando o *software* Compass Data Analysis (Bruker Daltonics, Bremen, Alemanha). A partir de um algoritmo desenvolvido para o processamento dos sinais, (*software* Composer), o conjunto de dados de MS (espectrometria de massas – *mass spectrometry*) foi calibrado e a composição elementar dos asfaltenos foi determinada via medidas dos valores de m/z . Para uma melhor visualização e interpretação dos resultados de MS, basicamente quatro tipos de gráficos foram construídos: i) distribuição de classes de

compostos heteroatômicos; ii) número de carbono *versus* DBE; iii) DBE *versus* intensidade e iv) diagrama de van Krevelen (razão de H/C por O/C).

O número de insaturações e anéis (double bound equivalent – DBE) é calculado pela Equação 8 e quanto mais alto é o valor de DBE, maior a deficiência em hidrogênio do composto:

$$DBE = n - \left(\frac{\text{número de hidrogênios}}{2} \right) + \left(\frac{\text{número de heteroátomos}}{2} \right) + 1 \quad (8)$$

3.3.5.2 RMN

As análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H foram realizadas no LabPetro (DQUI/UFES) com o objetivo de analisar parâmetros estruturais, aromaticidade, cadeias alifáticas, número de átomos de carbono por cadeia lateral de alquil e estudo de agregação. Elas foram executadas no espectrômetro da marca Varian, modelo VNMRS 400, operando com um campo magnético de 9,4 T, utilizando uma sonda de 5 mm BroadBand $^1\text{H}/^{19}\text{F}/\text{X}$ a 25 °C.

As amostras de asfaltenos foram preparadas dissolvendo-se 20 mg em 600 μL de uma solução 0,05 mol.L $^{-1}$ de $\text{Cr}(\text{acac})_3$ (acetilacetonato de Cromo III) em CDCl_3 (clorofórmio deuterado), 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 seguintes condições de acordo com a metodologia descrita por Oliveira *et al.*, 2014:

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 sequência 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.

3.3.5.3 Análise Elementar

A análise elementar foi realizada no Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC) (DFIS/UFES) a fim de obter a determinação dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio nas amostras de asfaltenos bruto e das frações. Para as análises foi utilizado um analisador LECO CHNS 932 nas seguintes condições.

As análises de C, H e N foram realizadas nas seguintes condições de acordo com a metodologia descrita por Oliveira *et al.*, 2014:

- 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.

3.3.5.4 ATR-FTIR

As amostras de asfalto bruto e das suas três frações foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier, acoplado a reflectância total atenuada e realizadas no LabPetro (DQUI/UFES). O objetivo foi obter informações sobre a condensação de anéis aromáticos em asfaltenos.

Os espectros de infravermelho foram obtidos no espectrômetro ABB BOMEM IR, modelo FTLA 2000-102. As análises foram realizadas em um intervalo do número de onda, 4000 a 650 cm^{-1} , com média de 15 varreduras e resolução espectral de 4 cm^{-1} . O espectrômetro é equipado com um acessório de ATR, reflectância total atenuada. As amostras de asfaltenos e suas respectivas frações foram colocadas sob uma placa de reflexão única de cristal de seleneto de zinco. O ar foi usado como referência. Os espectros ATR-FTIR foram adquiridos utilizando software GRAMS/AI (Thermo Galactic) de acordo com a metodologia descrita por Colati *et al.*, 2013.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 PARTÍCULA – ADSORVENTE

Na Tabela 5 estão apresentadas as características de área superficial específica obtida pelo método BET e as características de poros da sílica Aerosil 200.

A sílica Aerosil 200 possui a maior área superficial específica quando comparada com os adsorventes usados por Dudásová *et al.*, 2008: TiO₂ (50 ± 15); Fe₃O₄ (45,2 ± 2,5); CaCO₃ (19,9 ± 2); caulinita (19,7 ± 3); FeS (6,9 ± 1) e BaSO₄ (6,5 ± 0,5). Ao comparar o tamanho médio de poros com os dados obtidos por Syunyaev *et al.*, 2009, tem-se que a sílica apresentou menores valores do que os adsorventes dolomita (3 µm), mica (5 µm) e quartzo (10 µm).

TABELA 5. CARACTERÍSTICAS DE ÁREA SUPERFICIAL E DE POROS DO AEROSIL 200.

Características	Valores
Área superficial específica BET (m ² .g ⁻¹)	193 ± 8
Área dos mesoporos (m ² .g ⁻¹)	576
Área dos microporos (m ² .g ⁻¹)	223
Volume dos mesoporos (cc.g ⁻¹)	0,085
Volume dos microporos (cc.g ⁻¹)	0,013
Tamanho médio dos mesoporos (Å)	15,4
Tamanho médio dos microporos (Å)	9,7

4.2 PETRÓLEOS

Na tabela 6 estão apresentadas as principais características dos petróleos utilizados neste trabalho. Sendo que para os Petróleos fornecidos pela Statoil 1S e 2S as análises foram completas e realizadas no laboratório Ugestald (NTNU), enquanto que para o Petróleo fornecido pela Petrobras foi realizada a análise de densidade e viscosidade no laboratório Emultec (UFPR).

TABELA 6. CARACTERIZAÇÃO DOS PETRÓLEOS.

Parâmetro	Petróleo	Petróleo	Petróleo
	1S	2S	1P
Densidade a 15 °C (g/cm ³)	0,9388	0,8923	0,8899
°API	19,2	27,1	27,5
Viscosidade a 15 °C (mPa.s)	471	84	133,62
Viscosidade a 60 °C (mPa.s)	31	10	21,26
Saturados (wt %)	37,4	52,8	ND
Aromaticos (wt %)	44,1	31,8	ND
SARA Resinas (wt %)	16,1	11,3	ND
Asfaltenos (n-hexano) (wt %)	2,45	4,05	2,32
TAN (mg/g)	2,15	0,31	ND
TBN (mg/g)	2,81	2,28	ND
Quantidade de água (ppm)	1094	393	ND
Quantidade de sólidos	0,039	0,007	ND
Instabilidade coloidal Index (Asf + Sat)/(Res + Aro)	0,66	1,32	ND

ND - não determinado.

De acordo com os °API encontrados, os petróleos podem ser classificados em: Petróleo 1S – Pesado; Petróleo 2S e Petróleo 1P – médio.

4.3 ENSAIOS PRELIMINARES DO FRACIONAMENTO

Na Tabela 7 estão apresentados os resultados dos balanços mássicos encontrados quando foi testada a 1ª metodologia para o fracionamento dos asfaltenos do Petróleo 2S no Laboratório Ugelstad, NTNU.

TABELA 7. BALANÇO MÁSSICO PARA A 1ª METODOLOGIA PARA O PETRÓLEO 2S.

Rendimento %	Teste 1		Teste 2	
	UV-VIS	Gravimétrico	UV-VIS	Gravimétrico
Não adsorvida	54,4	68,4	56,6	73,8
Adsorvida	23,9	25,5	30,6	43,0
Total	78,3	93,9	87,2	116,8

Ao analisar os dados obtidos nota-se que cerca de 20 % dos asfaltenos encontram-se ainda adsorvidos na sílica e, portanto uma nova etapa se fez necessária no processo de fracionamento. Como já mencionado anteriormente, foi proposto um tratamento básico para a recuperação dos asfaltenos ainda adsorvidos.

Percebe-se também uma diferença significativa entre os resultados obtidos por espectroscopia na região do UV-VIS e os obtidos por gravimetria, isso pode ser devido à presença de algumas partículas de sílica na solução. Para garantir que não haja nenhuma partícula remanescente na etapa de gravimetria filtrou-se as soluções em papel filtro 0,45 µm (HLPC).

Os resultados obtidos na 2ª metodologia de fracionamento dos asfaltenos estão apresentados na Tabela 8.

TABELA 8. BALANÇO MÁSSICO PARA A 2ª METODOLOGIA PARA O PETRÓLEO 2S.

Rendimento %	Teste 1		Teste 2		Teste 3	
	Não Filtrado		Filtrado		Filtrado	
	UV- VIS	Gravimétrico	UV- VIS	Gravimétrico	UV-VIS	Gravimétrico
Fração 1	56,5	63,8	55,8	52,8	58,4	54,3
Fração 2	27,3	33,0	31,4	32,2	28,2	30,7
Fração 3	8,2	8,5	9,7	9,9	13,2	15,6
Total	91,9	105,3	96,9	94,9	99,8	100,6

Os resultados obtidos mostram que praticamente todo o asfalteno inicialmente adicionado foi recuperado em uma das três frações propostas: não adsorvido (Fração 1); adsorvido (Fração 2) e irreversivelmente adsorvido (Fração 3). O tratamento básico proposto se mostrou eficaz na recuperação dos asfaltenos irreversivelmente adsorvidos.

A etapa de filtração se mostrou satisfatória uma vez que os valores obtidos tanto por espectroscopia na região do UV-VIS e os obtidos por gravimetria estão mais próximos.

4.4 RESULTADOS OBTIDOS DO PETRÓLEO BRASILEIRO

4.4.1 Obtenção dos asfaltenos

Esses resultados foram obtidos baseados no conceito de parâmetros de solubilidade, no qual estima qualquer interação a partir do pressuposto de que o petróleo é composto por duas fases, os asfaltenos e os maltenos. Qualquer alteração no equilíbrio das fases deste sistema de dois componentes é causada por alterações no parâmetro de solubilidade de qualquer um dos dois pseudo-

componentes. Tais alterações podem ser iniciadas, por exemplo, por dissolução de um gás, ou adição de alcano (ANDERSEN e SPEIGHT, 1999).

Os valores encontrados para os precipitados através da adição de três diferentes solventes utilizando o Petróleo 1P, em triplicata estão apresentados na Tabela 9.

TABELA 9. VALORES DAS PORCENTAGENS DE ASFALTENOS OBTIDOS POR DIFERENTES SOLVENTES.

Solvente	n-pentano	n-hexano	n-heptano
%	3,94 ± 0,02	2,32 ± 0,28	2,66 ± 0,06

A tendência encontrada foi a precipitação das frações dos asfaltenos na ordem C5 > C6 e C7. Porém os valores dos asfaltenos precipitados com C6 não foram maiores que os precipitados com C7 como nos resultados encontrados por Alboudwarej *et al.* (2003), por Akbarzadeh *et al.* (2005) e por Calles *et al.* (2008) que concluíram que em geral, a precipitação de asfaltenos decresce na ordem de C5 > C6 > C7 > C8 > C10.

Apesar dos valores na precipitação com n-hexano e n-heptano serem muito próximos, uma possível explicação para essa troca nos resultados seria quanto à diferença na pureza dos solventes utilizados.

O n-pentano tem o menor ponto de ebulição, 36,1 °C, enquanto que o n-hexano e o n-heptano possuem ponto de ebulição de 68,7 °C e 98,4 °C, respectivamente. Essas informações são importantes, pois na etapa de filtração o solvente é aquecido até 60 °C, e quando utilizado o n-pentano perde-se muito solvente. Em relação a preço, dentre os três solventes o n-hexano possui o menor preço do litro no mercado, e o n-pentano o maior preço. Além disso, a metodologia adotada para o SARA dos petróleos 1S e 2S utiliza o solvente n-hexano. Portanto, neste trabalho será o solvente utilizado para os ensaios de precipitação dos outros dois petróleos.

4.4.2 Curva de Calibração

Na Figura 14 é apresentado o espectro de absorbância de 10 concentrações de asfaltenos, precipitados com n-hexano e solubilizados em tolueno obtidos nos comprimentos de onda de 200 a 800 nm, a 20 °C. O espectro mostra que para qualquer comprimento de onda a absorbância aumenta com o aumento da concentração. O máximo de absorbância obtida é em torno de 288 nm, sendo o mesmo valor obtido por Alboudwarej *et al.*, 2004 e Marczewski e Szymula, 2002. A medida de absorbância lida é mais sensível em comprimentos de ondas correspondente ao máximo ou perto do máximo de absorbância.

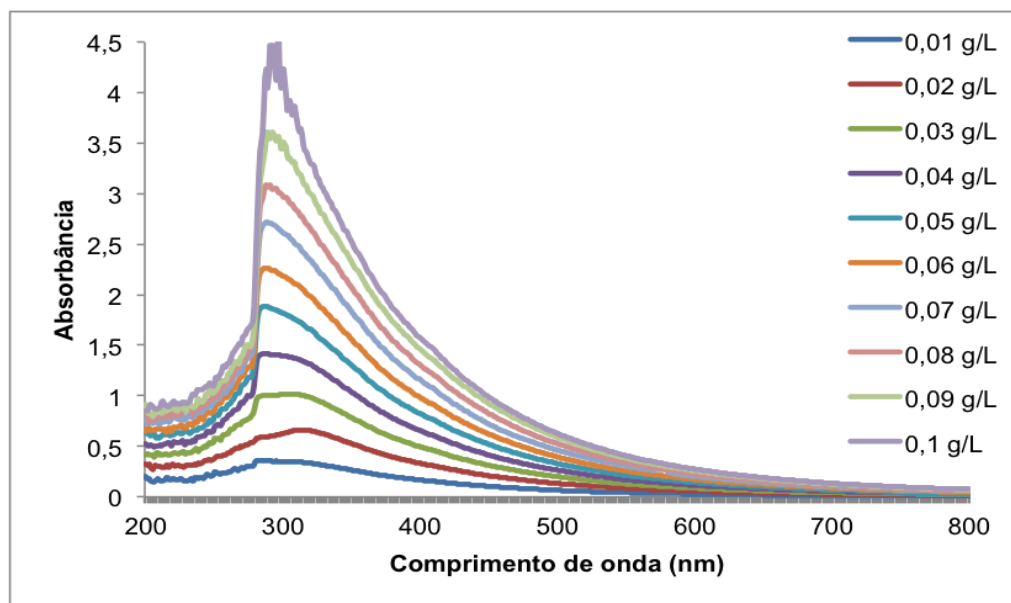


FIGURA 14. ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA DE UV-VIS DE ASFALTENO, PRECIPITADO COM N-HEXANO, EM TOLUENO A 20 °C.

Na Figura 15 são apresentadas as curvas de calibração obtidas para os asfaltenos, no comprimento de onda de 336 nm, obtidos pela precipitação com n-pentano, n-hexano e n-heptano, para o Petróleo 1P variando a concentração de 0,01 g.L⁻¹ até 0,10 g.L⁻¹.

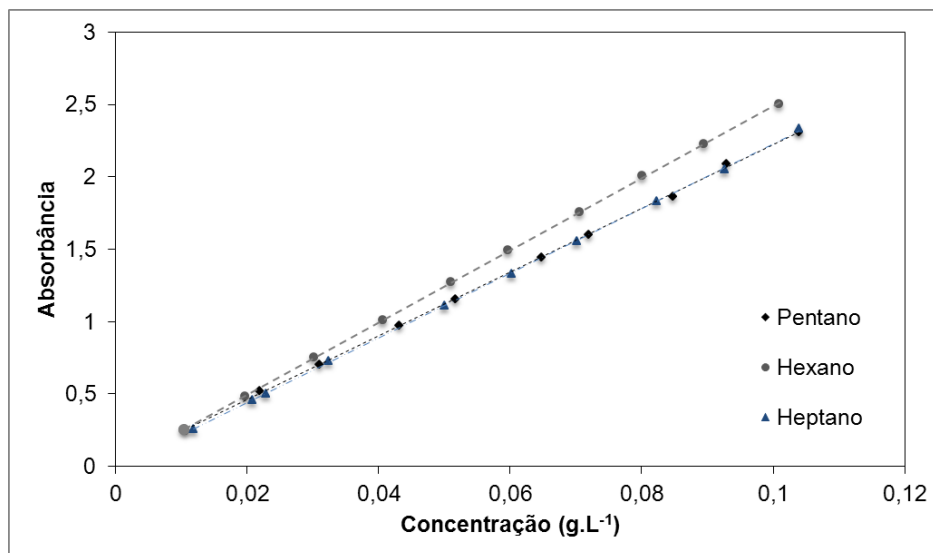


FIGURA 15. CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA A QUANTIFICAÇÃO DE TODOS OS ASFALTENOS OBTIDOS COM OS TRÊS SOLVENTES.

Como mostrado na Figura 15, às curvas de calibrações são todas lineares em 336 nm, indicando que a absorção dos cromóforos não muda de acordo com a diluição das amostras e assim a absorção segue a relação de Beer-Lambert. A curva de calibração é calculada pela Equação 9.

$$C_A = K \cdot A \quad (9)$$

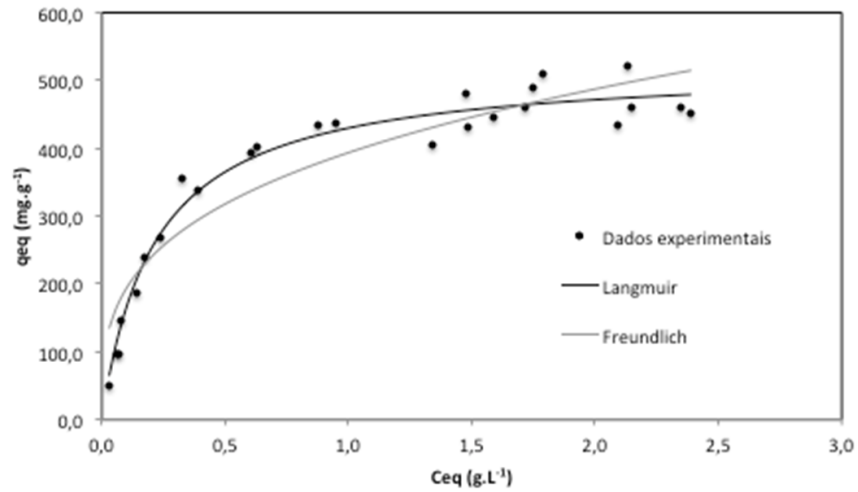
Sendo, C_A a concentração da amostra em g.mL^{-1} , A a absorbância e K a constante de calibração.

Os valores das constantes de calibração e os coeficientes de determinação foram obtidos por meio da regressão linear. Foram obtidas boas correlações com coeficientes de determinação acima de 0,999.

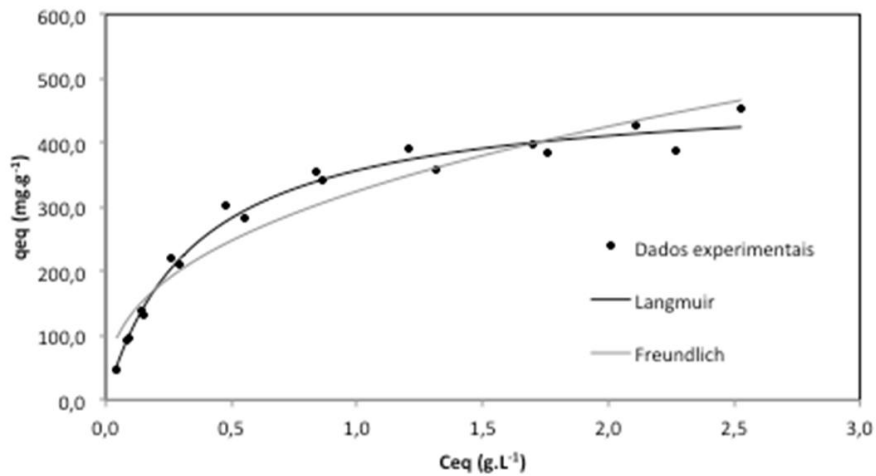
4.4.3 Isotermas de Adsorção

Para determinar a quantidade máxima ($q_{\text{máx}}$) de asfalto que o adsorvente é capaz de reter, foram realizados experimentos, em triplicatas, para a determinação

de isothermas a 20 °C, que está ilustrada na Figura 16, sendo a 16a obtida com os asfaltenos precipitados com n-pentano, a 16b com n-hexano, a 16c com n-heptano



(A)N-PENTANO



(B)N-HEXANO

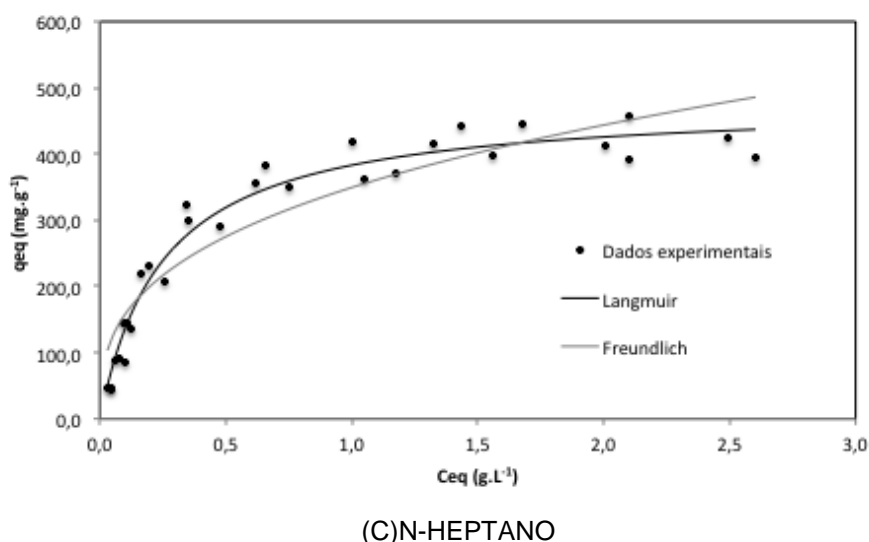


FIGURA 16. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DOS ASFALTENOS EM SÍLICA PARA O PETRÓLEO 1P: (A) OS OBTIDOS COM N-PENTANO, (B) OBTIDOS COM N-HEXANO, (C) OBTIDOS COM N-HEPTANO.

As isotermas apresentam um aumento não linear das quantidades adsorvidas para baixas concentrações, uma inclinação da curva decrescente para atingir um patamar, alcançando o patamar para altas concentrações. Esse patamar indica a saturação da superfície através da formação de uma adsorção em monocamada efetiva.

Todas as isotermas de adsorção tiveram um melhor ajuste pelo modelo de Langmuir, evidenciando, assim, a ocorrência de um regime de adsorção de monocamada efetiva enquanto nenhuma indicação de formação de multicamadas foi observada neste trabalho.

Os resultados são consistentes com os obtidos por Franco *et al.* (2013 b), Simon *et al.* (2009), Dudásová *et al.* (2008), Acevedo *et al.* (2003), Pernyeszi e Dékány (2001) e Fritschy e Papirer (1978) os quais obtiveram isotermas de adsorção de asfaltenos em partículas de sílica do tipo Langmuir. Outros autores encontraram o mesmo tipo de isoterma para a adsorção de asfaltenos em rochas (KOKAL *et al.*, 1995, PERNYESZI *et al.*, 1998, SYUNYAEV *et al.*, 2009); caulinita (GABORIAU e SAADA, 2001); ouro (EKHOLM *et al.*, 2002, RUDRAKE *et al.*, 2009); metal (ALBOUDWAREJ *et al.*, 2005); ferro (BALABIN *et al.*, 2011); óxido de alumínio (NASSAR, 2010) e óxido de ferro (NASSAR, 2012).

Acevedo *et al.* (1995), para os asfaltenos obtidos do petróleo Cerro Negro, encontraram resultados semelhantes: a concentração de equilíbrio de $0,8 \text{ g.L}^{-1}$ para uma adsorção em monocamada. Entretanto esses resultados são opostos aos obtidos por Acevedo *et al.* (2000), o qual encontrou adsorção do tipo multicamadas e propôs uma hipótese de que a adsorção de primeira ordem seria encontrada durante as primeiras fases de adsorção e, quando os asfaltenos são adsorvidos sobre a superfície da sílica criam novos locais ativos, onde outras moléculas pode ser adsorvida. Deste modo, a saturação de superfície não limita a adsorção. A adsorção dos asfaltenos em asfaltenos é equivalente à formação de agregados.

Na Tabela 10 são apresentados os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich obtidos pelo ajuste não linear do software OriginPro 8.5, o qual utiliza como algoritmo Levenberg–Marquardt.

TABELA 10. PARÂMETROS DOS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH.

Isotermas	n-pentano	n-hexano	n-heptano
Langmuir			
$q_{\text{máx}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$484,06 \pm 11,97$	$518,60 \pm 11,17$	$478,94 \pm 13,34$
$K_L \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$	$2,8 \pm 0,2$	$5,5 \pm 0,6$	$4,0 \pm 0,4$
r^2	0,98	0,96	0,96
χ^2	279,0	738,9	784,3
SQE	4743,8	16994,1	21960,5
R_L	0,1	0,07	0,09

$q_{\text{máx}}$ - Limite de saturação do adsorvente; K_L - Constante de Langmuir; r^2 - Coeficiente de determinação; χ^2 - Chi quadrado; SQE - Soma dos quadros dos erros; R_L - Fator de separação.

Isotermas	n-pentano	n-hexano	n-heptano
Freundlich			
$K_F ((\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ $(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n})$	$324,79 \pm 9,33$	$402,20 \pm 11,27$	$349,44 \pm 10,64$
n	$0,39 \pm 0,03$	$0,29 \pm 0,03$	$0,34 \pm 0,03$
r^2	0,93	0,86	0,87
χ^2	1315,2	2812,0	2645,0
SQE	22358,7	64676,3	74058,9

K_F - Constante de Freundlich; n - Intensidade da adsorção; r^2 - Coeficiente de determinação; χ^2 - Chi quadrado; SQE - Soma dos quadros dos erros.

A maior $q_{\text{máx}}$ dos asfaltenos pelo Aerosil 200 foi obtida com os asfaltenos precipitados do Petróleo 1P com n-hexano no valor de $518,60 \pm 11,17 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Seguida pelos asfaltenos obtidos pela precipitação com n-pentano e com n-heptano, apesar de não apresentarem diferenças significativas. A capacidade máxima de adsorção segue a ordem dos asfaltenos precipitados com n-hexano > n-pentano > n-heptano.

O fator de separação (R_L), para o Petróleo 1P, foi de 0,1 para o n-pentano, de 0,07 para o n-hexano e de 0,09 para o n-heptano. Todos os resultados encontram-se dentro do intervalo $0 < R_L < 1$ o que indica que a adsorção foi favorável em todos os casos estudados.

A constante de Langmuir apresentou o maior valor quando utilizado como solvente o n-hexano, n-heptano e n-pentano ($5,5 > 4,0 > 2,8$).

Pode-se concluir que o solvente que apresentou melhores resultados na adsorção foi o n-hexano, pois apresentou maior capacidade de adsorção e maior valor da constante de adsorção, uma vez que $K_L = K_a/K_d$.

4.4.4 Fracionamento dos Asfaltenos

Para o Petróleo Brasileiro os rendimentos das triplicatas dos fracionamentos dos asfaltenos estão apresentados na Tabela 11. Para verificar se os resultados

obtidos da média de cada fração são diferentes entre si foi realizado o “Teste de Tukey”, ao nível de 95% de confiança. Os resultados estão expressos na Tabela 11.

TABELA 11. BALANÇO MÁSSICO DOS ASFALTENOS DO PETRÓLEO BRASILEIRO COM O TESTE DE TUKEY DA COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS.

Rend (%)	n-pentano		n-hexano		n-heptano	
	A	B	A	B	A	B
Fração 1	55,8 ± 9,8 ^a	41,5 ± 5,4 ^b	47,3 ± 0,45 ^a	48,1 ± 1,1 ^b	53,8 ± 6,6 ^a	42,4 ± 6,4 ^b
Fração 2	33,8 ± 4,6 ^c	32,3 ± 0 ^f	31,5 ± 1,4 ^{c,d}	32,1 ± 0,3 ^f	37,0 ± 4,0 ^{c,e}	38,8 ± 9,1 ^f
Fração 3	6,4 ± 0,8 ^g	8,5 ± 2,1 ^j	8,5 ± 0,7 ^{g,h}	10,2 ± 0,6 ^j	6,0 ± 0,6 ^{g,i}	9,7 ± 0,3 ^j
Total	96,0 ± 4,3	82,2 ± 3,3	87,3 ± 1,7	90,4 ± 0,6	96,8 ± 2,1	90,9 ± 2,4

A – UV-VIS; B – Gravimétrico.

* Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey ao nível de 95% de probabilidade.

O Teste de Tukey foi realizado comparando as médias entre os solventes para cada método. O teste de Tukey revelou que foram obtidas estatisticamente as mesmas quantidades de cada fração para o método gravimétrico. Para o método UV-VIS foram obtidas estatisticamente as mesmas quantidades de cada fração exceto quando comparadas as médias obtidas das frações 2 e 3 dos solventes n-hexano e n-heptano. A pequena diferença nos valores obtidos pelos dois métodos de quantificação pode ser atribuída a curva de calibração usada para espectroscopia na região do UV. Pois esta foi realizada com asfaltos não fracionados, e é provável que as frações apresentem uma resposta ligeiramente diferente em UV. Dessa forma pode-se afirmar que a metodologia de separação apresentou boa reprodutibilidade para os três solventes.

4.4.5 Caracterização das frações de asfaltenos

4.4.5.1 Análise Elementar

Os asfaltenos totais obtidos do Petróleo 1P com n-hexano e suas frações (Fração 1, 2 e 3) também foram caracterizados por análise elementar e os resultados estão descritos na Tabela 12.

O teor de enxofre e de oxigênio dos asfaltenos do Petróleo 1P e suas frações foram agrupados e calculados de acordo com a Equação 10.

$$\text{Teor de S + O} = 100 - (\text{C} + \text{H} + \text{N}) \quad (10)$$

Para a validação da Equação 8 foram calculadas as quantidades de enxofre e oxigênio para os asfaltenos dos Petróleos 1S e 2S, para os quais as análises elementares foram realizadas no Laboratório SGS MULTILAB (Evry, França). O erro relativo foi de 5,3% para os asfaltenos 1S e de 8,4% para os asfaltenos 2S.

TABELA 12. ANÁLISE ELEMENTAR DO ASFALTENO PRECIPITADO COM N-HEXANO E SUAS FRAÇÕES.

Elemento	Asfalteno	Fração 1	Fração 2	Fração 3
C (wt %)	80,0 ± 0,6	81,0 ± 0,1	72,0 ± 0,1	75,3 ± 0,5
H (wt %)	8,6 ± 0,4	8,6 ± 0,8	8,0 ± 0,3	8,8 ± 0,2
N (wt %)	1,74 ± 0,03	1,72 ± 0,06	1,42 ± 0,01	1,25 ± 0,05
S + O (wt %)	9,7	8,7	18,6	14,2
Razão atômica C/H	0,78	0,79	0,76	0,72

Analisando os resultados, o asfalteno bruto apresentou maior teor de nitrogênio, a Fração 1 apresentou, na média, maior teor de carbono, a Fração 2 apresentou

maiores teores de enxofre e oxigênio e a Fração 3 apresentou o maior teor de hidrogênio.

A proporção atômica C/H segue a ordem: Fração 1 > 1P > Fração 2 > Fração 3.

Comparando os resultados de aromaticidade obtidos no ^1H RMN com os da razão atômica C/H observa-se que a nos dois ensaios a Fração 1 é a mais aromática e a Fração 3 a menos aromática.

Calles *et al.* (2008) caracterizaram asfaltenos precipitados com n-hexano de um petróleo sul-americano com $^\circ\text{API}$ igual a 31, mesma classificação do Petróleo brasileiro (Petróleo médio) e os resultados para a temperatura de 25 $^\circ\text{C}$ e razão de 1:30 (óleo/solvente) foram que esses asfaltenos possuem maior quantidade de nitrogênio, carbono e são mais aromáticos: 2,45 % de nitrogênio e de 86,37 % de carbono e a razão atômica de 0,98.

Leyva *et al.* (2013) caracterizaram asfaltenos precipitados com n-heptano de petróleo mexicano com $^\circ\text{API}$ igual a 21, mesma classificação do Petróleo brasileiro (Petróleo médio) e os resultados para a razão de 1:5 (óleo/solvente) foram que esses asfaltenos possuem menores quantidade de nitrogênio e hidrogênio, 1,1 % de nitrogênio e 7,7 % de hidrogênio, e maior quantidade de carbono, 82,6 % de carbono, e a razão atômica de 1,11.

4.4.5.2 ^1H RMN

A RMN é uma técnica espectrométrica que auxilia na determinação de parâmetros estruturais das moléculas em estudo. A RMN de ^1H foi utilizada para verificar possíveis diferenças estruturais existentes entre os asfaltenos obtidos e suas frações.

O grau de aromaticidade é um parâmetro molecular muito importante obtido a partir da RMN de ^1H . Essa determinação foi realizada baseando-se nas integrais das regiões correspondentes aos sinais dos grupos de átomos de hidrogênio. Além da aromaticidade, outros parâmetros moleculares sobre as características dos anéis aromáticos e as cadeias alifáticas das estruturas dos asfaltenos foram obtidos através das integrais das regiões utilizadas por Hasan *et al.*, 1983. O Quadro 4

apresenta o deslocamento químico das principais regiões de interesse no espectro de ^1H .

QUADRO 4. REGIÕES DE DESLOCAMENTO QUÍMICO DE INTERESSE EM ^1H RMN.

Tipo	Faixa de deslocamento químico (ppm)	Assinalamento
Aromático	6,0 – 9,0 H_{Ar}	Hidrogênios Aromáticos Totais
Alifático	0,0 – 6,0 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).

Na Tabela 13 estão apresentados os resultados para os parâmetros moleculares obtidos por RMN de ^1H para os asfaltenos do Petróleo 1P precipitado com n-pentano, n-hexano e n-heptano e suas frações.

TABELA 13. H_{AR} , H_{ALQ} , H_V , H_β E H_α (MOLAR %) OBTIDOS A PARTIR DE ESPECTROS DE 1H RMN DOS ASFALTENOS E SUAS FRAÇÕES.

Solventes	δ (ppm)	H_{Ar}	H_{alq}	H_V	H_β	H_α
		(6,0-9,0)	(0,0-6,0)	(0,5-1,0)	(1,0-2,0)	(2,0-4,0)
N-PENTANO	Bruto	8,5	91,5	16,1	55,3	20,1
	Fração 1	10,2	89,8	16,6	56,1	17,1
	Fração 2	8,2	91,8	15,5	50,6	25,7
	Fração 3	7,0	93,0	15,6	63,6	13,8
N-HEXANO	Bruto	6,3	93,8	17,3	55,5	21,0
	Fração 1	9,5	90,5	16,9	57,0	16,6
	Fração 2	7,2	92,8	17,2	60,9	14,7
	Fração 3	5,4	94,6	15,1	68,8	10,8
N- HEPTANO	Bruto	6,9	93,1	17,4	55,2	20,5
	Fração 1	10,1	89,9	15,8	48,1	26,1
	Fração 2	8,1	91,9	16,7	58,5	16,7
	Fração 3	4,8	95,2	18,6	60,9	15,7

Os asfaltenos precipitados com n-pentano apresentaram maiores teores de H_{Ar} do que o n-heptano, que por sua vez, apresentaram maiores teores de H_{Ar} do que o n-hexano. Resultado diferente do encontrado por Calles *et al.* (2008), que estudaram asfaltenos precipitados com n-pentano, n-hexano e n-heptano de um petróleo sul-americano com o °API um pouco acima do estudado neste trabalho (31 > 27,5). Calles *et al.* (2008) obtiveram resultados de H_{Ar} de: n-heptano > n-hexano > n-pentano.

Em geral, o teor de hidrogênio aromático é bastante inferior em relação aos hidrogênios da região alifática (< 10%). Resultado diferente do encontrado por Calles *et al.* (2008), que obtiveram resultados de 1H RMN de: H_{Ar} > 10% (13,3%) e H_β > H_V > H_α .

Ao analisar apenas as frações dos três solventes, observa-se que as Frações 1 e 2 são as mais aromáticas, sendo inclusive mais aromáticas do que o asfalto original, exceto para o n-pentano. O menor teor de hidrogênio aromático foi o da Fração 3, evidenciando que a adsorção em partículas de sílica ocorre preferencialmente para as frações de asfaltenos com o menor teor de aromáticos.

Os hidrogênios saturados podem ser divididos em três tipos (H_{α} , H_{β} e H_{γ}) de acordo com o tipo de carbono a que eles estão ligados. Os H_{α} são aqueles presentes em carbonos saturados diretamente ligados aos carbonos aromáticos (Lima, 2008). Analisando os H_{α} , observa-se que eles diminuem conforme o avanço do fracionamento, assim, o maior teor é encontrado no asfalto bruto, seguido pela Fração 1, Fração 2, e o menor teor na Fração 3. Conforme o fracionamento diminuiu-se os anéis aromáticos, conseqüentemente diminuem os hidrogênios ligados aos carbonos aromáticos.

Para os H_{β} são hidrogênios ligados a carbonos saturados metilênicos e naftênicos (Lima, 2008) eles apresentaram o comportamento inverso aos H_{α} , o teor aumenta com o avanço do fracionamento, ou seja, o maior teor foi observado na Fração 3, depois na Fração 2, Fração 1 e o menor teor no asfalto bruto. Conforme o fracionamento diminuiu-se os anéis aromáticos, conseqüentemente aumentam os hidrogênios ligados aos carbonos saturados metilênicos e naftênicos.

Já os H_{γ} , que estão relacionados com a quantidade de CH_3 terminais ou ramificados (Lima, 2008), os asfaltos apresentaram diferentes comportamentos de acordo com o solvente usado na precipitação. Para os asfaltos precipitados com n-pentano observou-se que os asfaltos brutos e a Fração 1 possuem praticamente a mesma quantidade, seguido pelas Frações 2 e 3. Para os asfaltos precipitados com n-hexano observou-se que os asfaltos brutos e a Fração 2 possuem praticamente a mesma quantidade, depois a Fração 1, por fim, o menor teor na Fração 3. E para os asfaltos precipitados com n-heptano observou-se que a Fração 3 apresentou maiores teores do que os asfaltos brutos, seguido pela Fração 2 e por último a Fração 1.

Analisando os hidrogênios saturados é possível prever a estrutura molecular dos asfaltos (arquipélago ou continente). A interação entre essas duas estruturas moleculares dos asfaltos é diferente. Os asfaltos de estrutura do tipo continente são adicionados através da interação entre a nuvem de elétrons π do anel aromático, conhecido como π agregação (Kuznicki *et al.*, 2008). Para os asfaltos de estrutura tipo arquipélago, a interação entre a nuvem de elétrons π do anel aromático não é energeticamente favorável, e assim, a interação neste caso é pela ligação de hidrogênio (Durand *et al.*, 2010).

Os resultados apresentam um alto teor de hidrogênios alifáticos (> 90%) para todos os asfaltos analisados e um baixo teor de hidrogênios na posição α em

relação aos hidrogênios na posição β . Esses dados sugerem um grande número de anéis aromáticos condensados, reduzindo a quantidade relativa de hidrogênios aromáticos por anel. Dessa forma, os hidrogênios se apresentam, em sua grande maioria, nas cadeias laterais ou em ciclos naftênicos. Portanto, esses resultados são consistentes com a estrutura continente. Essa mesma estrutura foi observada, para asfaltenos brasileiros por Oliveira *et al.* (2014) e Pereira *et al.* (2014 b).

4.4.5.3 ATR – FTIR

Os espectros de ATR-FTIR dos asfaltenos e suas frações obtidas do Petróleo 1P com precipitação em n-hexano estão apresentados na Figura 17.

As principais bandas identificadas no espectro de ATR-FTIR de asfalto são em 3367, 2955, 2918, 2850, 1629, 1458, 1375, 868, 808 e 720 cm^{-1} .

Na Tabela 14 encontram-se as bandas atribuídas para os espectros ATR-FTIR dos asfaltenos e suas frações.

TABELA 14. BANDAS ATRIBUÍDAS PARA OS ESPECTROS ATR-FTIR.

Número de onda (cm^{-1})	Assinalamento
3646	Estiramento NH
3367-3326	Estiramento O-H
2964-2955	Estiramento assimétrico metil R-CH ₃
2918-2914	Estiramento assimétrico metileno R-CH ₂
2850	Estiramento simétrico metileno R-CH ₂
1744-1733	Estiramento C=O
1629-1597	Estiramento (C=C) _{ar}
1464-1456	Deformação simétrica RCH ₃

1375-1365	Deformação assimétrica R-CH ₃
1260-1258	Estiramento -(C-O-C) _{ar} -
1092-1083	Estiramento C-N
1021-1014	Estiramento sulfóxido (S-O)
868-865	Hidrogênio isolado com a banda fora do plano C _{ar} -H (1H)
808-792	Dois ou três hidrogênios adjacentes com a banda fora do plano C _{ar} -H (2H ou 3H)
720	R(CH ₂) _n -R balanço quando n > 3

Os grupos metileno e metil (CH₂ e CH₃) podem ser identificados em 2955, 2912 e 2850 cm⁻¹ (estiramento assimétrico e simétrico) e também em 1458 e 1375 cm⁻¹ (bandas). Em 1629 cm⁻¹ e na região de 950-700 cm⁻¹, as bandas de estiramento e as bandas fora do plano para as ligações C=C e C-H aromático são observadas, respectivamente. A banda em ~ 868 cm⁻¹ sugere a presença de anéis aromáticos com um hidrogênio isolado. A banda com um máximo em 808 cm⁻¹ pode ser atribuída a sistemas que contêm dois ou três hidrogênios aromáticos adjacentes, ou seja, tri- e tetra- anéis substituídos. Por fim, uma banda acentuada associada à frequência de balanço das cadeias com mais de três grupos metileno adjacentes é detectada em 720 cm⁻¹.

Para as Frações 2 e 3 (Figura 17b e Figura 17c), as quais apresentaram menores razões atômicas C/H, novas bandas em 1744-1733, 1258, 1092-1088 e 1021-1014 cm⁻¹ são claramente detectadas e correspondem a grupos polares. Bandas da região em torno de 1740 cm⁻¹ e 1258 cm⁻¹ são atribuídos a C=O e a estiramentos de -(C-O-C)_{ar}, respectivamente, enquanto que as bandas em 1092-1088 cm⁻¹ e 1021-1014 cm⁻¹ são atribuídas a regiões de estiramentos de C-N e S-O, respectivamente. Portanto, estas frações podem ser consideradas como as frações mais polares. Além disso, uma forte banda em 798 cm⁻¹ também é detectada, o que corresponde a sistema aromático. Semelhante ao asfalto bruto, o estiramento do

O-H também é identificado em $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ para a Fração 3, e o estiramento de N-H na região de 3646 cm^{-1} .

Espera-se que a superfície de polaridade elevada de sílica, devido, principalmente, à presença de grupos silanol, e silanol hidratado (complexos SiOH-OH_2), interagem fortemente com moléculas que contêm nitrogênio básico, carbonila, anéis aromáticos fundidos, funções de oxigênio (ácidos carboxílicos, cetonas), e complexos de metais (tais como porfirinas de vanádio).

Por fim, o espectro de ATR-FTIR da Fração 1, Figura 17d, apresenta as mesmas bandas das outras frações, exceto nas regiões em torno de 3300 e 1740 cm^{-1} , os quais correspondem aos grupos hidroxila e carbonila, que apareceram nas frações adsorvidas e não aparecem na fração não adsorvida. Além disso, a relação C/H e o grau de aromaticidade mais elevados desta amostra podem estar diretamente relacionados com a intensidade das bandas na região $720\text{-}700\text{ cm}^{-1}$.

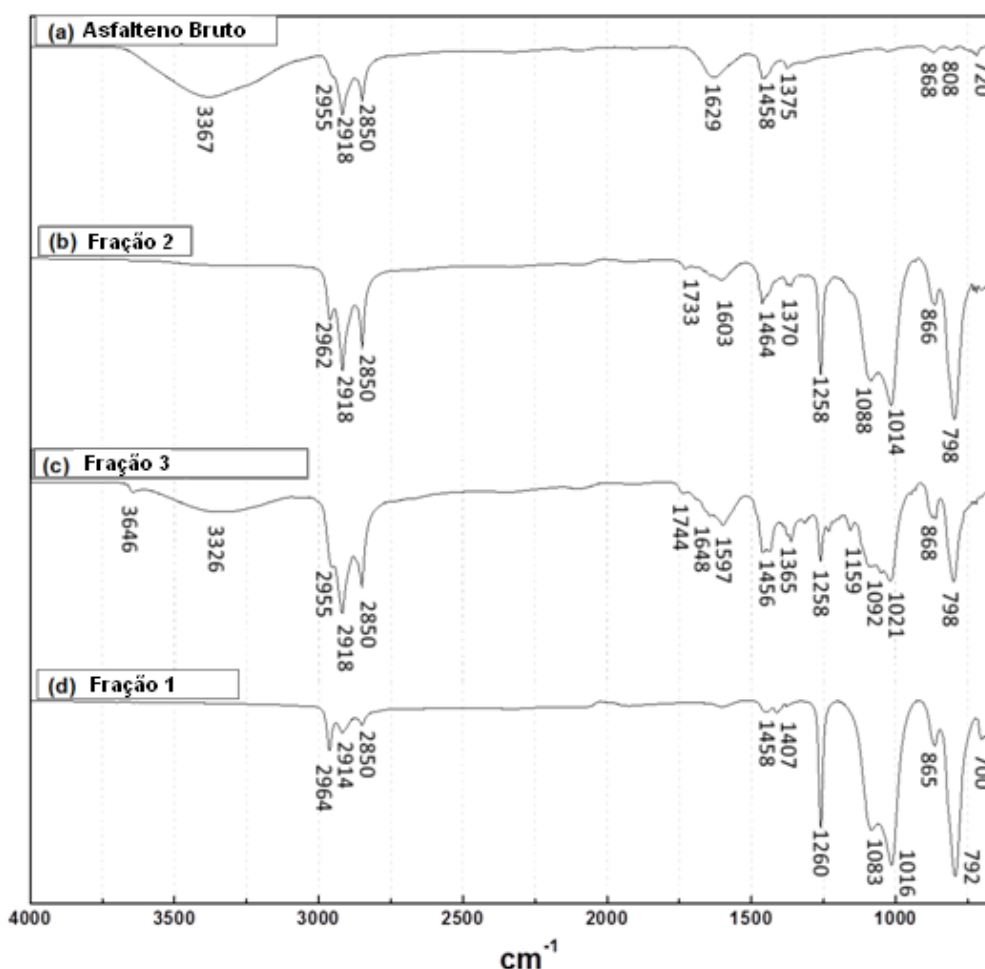
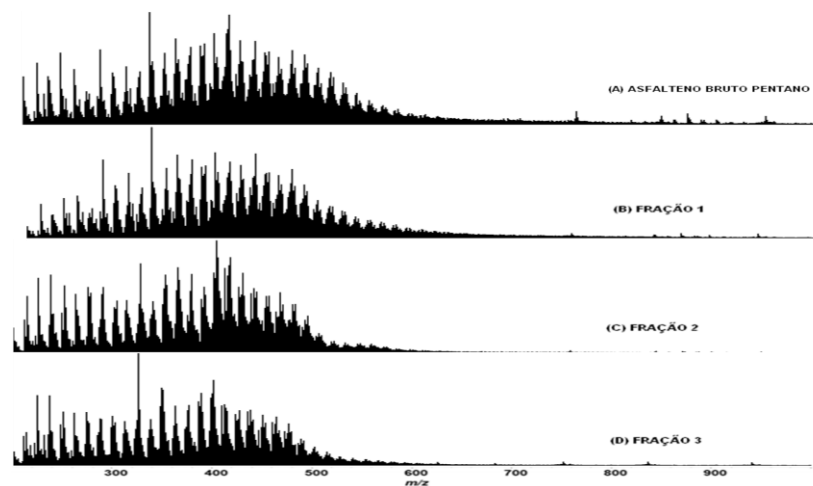


FIGURA 17. ESPECTROS DE ATR-FTIR DO ASFALTENO PRECIPITADO COM N-HEXANO: (A) ASFALTENO BRUTO; (B) FRAÇÃO 2; (C) FRAÇÃO 3; (D) FRAÇÃO 1.

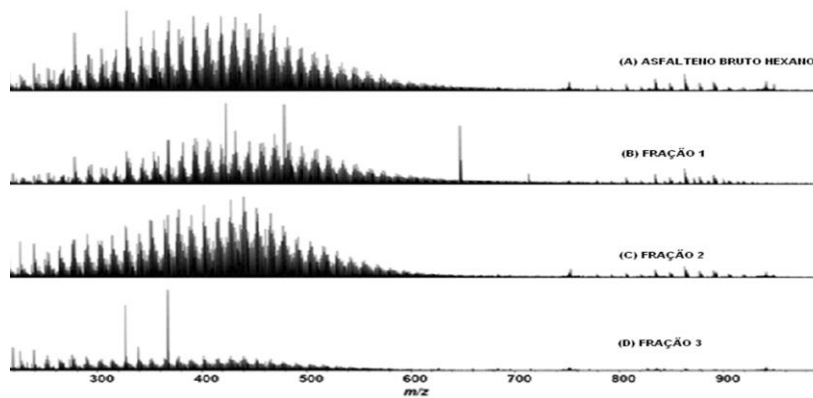
4.4.5.4 APPI FT-ICR MS

4.4.5.4.1 Espectro APPI FT-ICR MS

Os espectros de APPI (+)-FT-ICR MS dos asfaltenos e suas frações são mostrados na Figura 18. De modo geral, os espectros apresentam perfil Gaussiano na região de m/z de 200 – 800. Os experimentos de FT-ICR MS permitem a obtenção da distribuição da M_w , as quais são mostradas na Tabela 15.



(A) PENTANO



(B) HEXANO

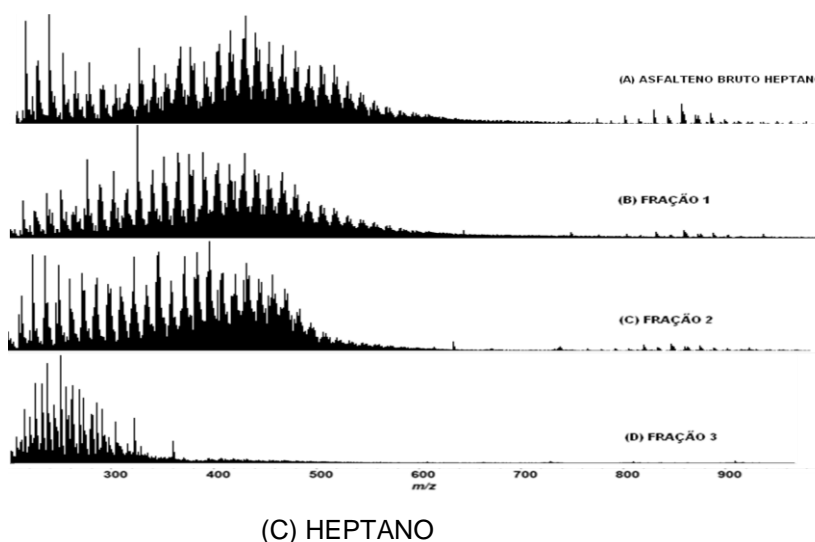


FIGURA 18. ESPECTROS DE APPI (+) FT-ICR MS (A) N-PENTANO E SUAS FRAÇÕES, (B) N-HEXANO E SUAS FRAÇÕES, (C) N-HEPTANO E SUAS FRAÇÕES.

TABELA 15. DISTRIBUIÇÃO DA M_w DOS ASFALTENOS.

Solvente	Asfalteno	M_w (Da)
n-pentano	Bruto	470
	Fração 1	458
	Fração 2	448
	Fração 3	409
n-hexano	Bruto	466
	Fração 1	509
	Fração 2	447
	Fração 3	426
n-heptano	Bruto	489
	Fração 1	456
	Fração 2	429
	Fração 3	418

De acordo com a Tabela 15 os valores de M_w para as amostras de asfalteno bruto apresentaram a seguinte ordem: n-heptano > n-pentano > n-hexano. Porém os valores com n-hexano não foram maiores que n-pentano como o esperado pela literatura.

Já em relação ao processo de fracionamento, as frações diminuem a M_w conforme as etapas do fracionamento, assim, apresentam a seguinte ordem: Fração 1 > Fração 2 > Fração 3.

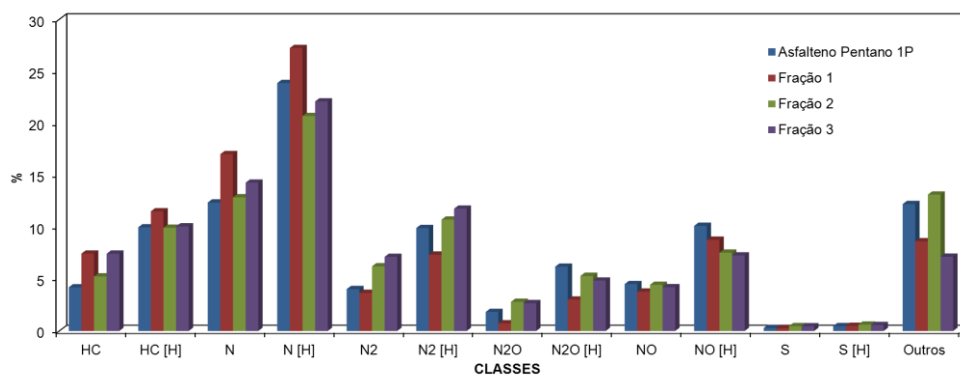
Outros autores também caracterizaram os asfaltenos por APPI (+) e encontraram as massas molares médias, entre eles Oliveira (2013) precipitou asfaltenos brasileiros com n-heptano e apresentou valores de $M_w = 408,9$; 385 e 431,1 Da. Pereira *et al.* (2014) precipitaram asfaleno brasileiro com n-heptano e encontraram valor de 460 Da. Entretanto, Tachon *et al.* (2011) precipitaram os asfaltenos com n-heptano de betumen (França) obtiveram o valor de $M_w = 500$ Da. Portanto, as massas molares das frações asfálticas obtidas nesse trabalho estão de acordo com os resultados já registrados na literatura.

4.4.5.4.2 Distribuição de classe, DBE vs intensidade, DBE vs número de carbono e diagrama de van Krevelen

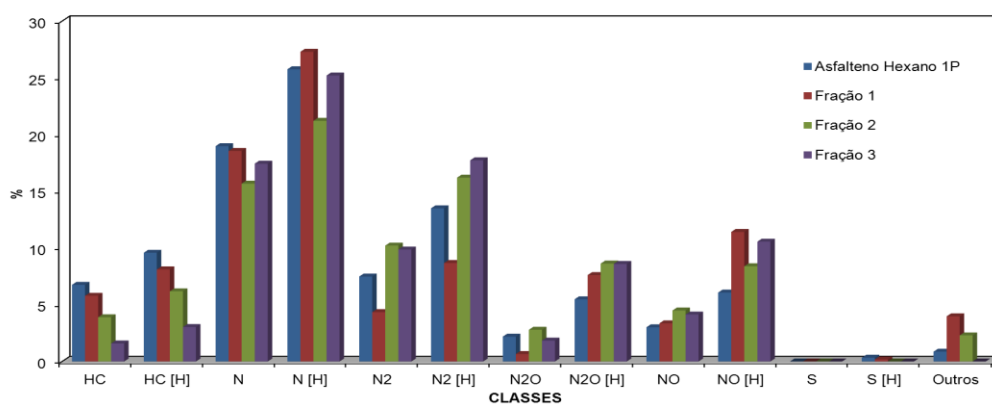
4.4.5.4.2.1 Distribuição de classe

A partir do processamento dos espectros de APPI (+)-FT-ICR MS foi possível obter informações sobre distribuição de classes, DBE vs número de carbono e diagrama de van Krevelen. A fonte de ionização APPI (+) possui dois mecanismos de ionização: transferência de prótons e de elétrons, produzindo os íons $[M+H]^+$ e o radical M^+ , ocasionando assim, a duplicação das classes observadas (Hoffman e Stroobant, 2007).

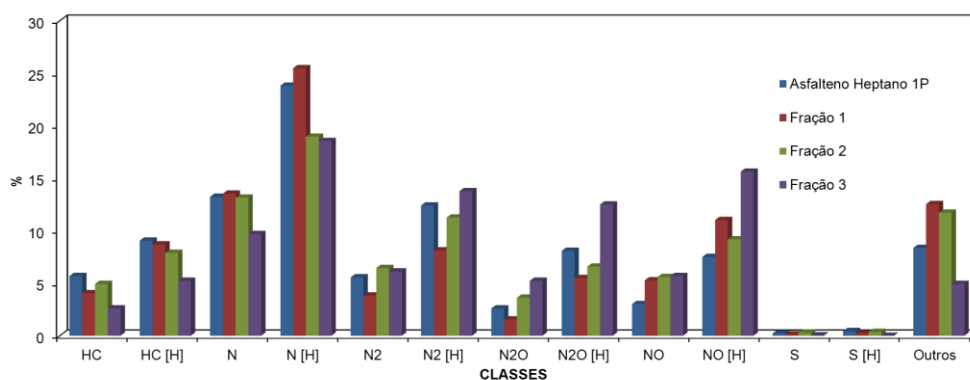
Na Figura 19. é apresentada a distribuição de classes de compostos polares e apolares dos asfaltenos e de suas frações 1, 2 e 3.



(A) N-PENTANO



(B) N-HEXANO



(C) N-HEPTANO

FIGURA 19. PERFIL DA DISTRIBUIÇÃO DE CLASSES DOS ASFALTENOS OBTIDOS DO PETRÓLEO 1P (A) COM N-PENTANO E SUAS FRAÇÕES, (B) COM N-HEXANO E SUAS FRAÇÕES, (C) COM N-HEPTANO E SUAS FRAÇÕES.

Uma maior abundância de compostos heteroatômicos foi observada para as amostras de asfaltenos obtidos com n-hexano e n-heptano.

Nota-se que a abundância das classes N [H] e N₂ [H] são bastante superiores ao da classe HC [H]. Além disso, as IRs das classes N₂O [H] e NO [H] são equivalentes as da classe HC [H]. Isto é um indicativo que esses solventes são eficazes na extração de estruturas químicas de maior polaridade.

Comparando agora o perfil de classes entre o asfalto bruto e suas frações, precipitados somente com n-hexano, observa-se uma abundância de hidrocarbonetos aromáticos e compostos de baixa polaridade no asfalto bruto e na fração 1 enquanto que as classes heteroatômicas mistas (NO [H] e N₂O [H]) e diatômicas (N₂ [H]) é sempre observada para as frações 2 e 3.

4.4.5.4.2.2 DBE vs intensidade

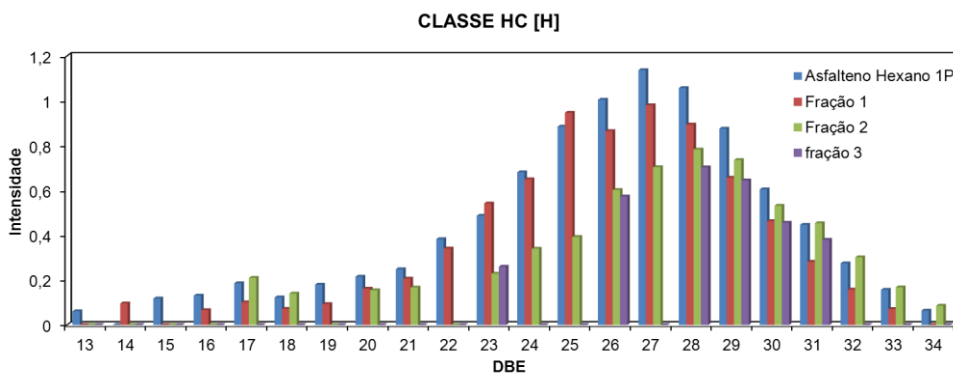
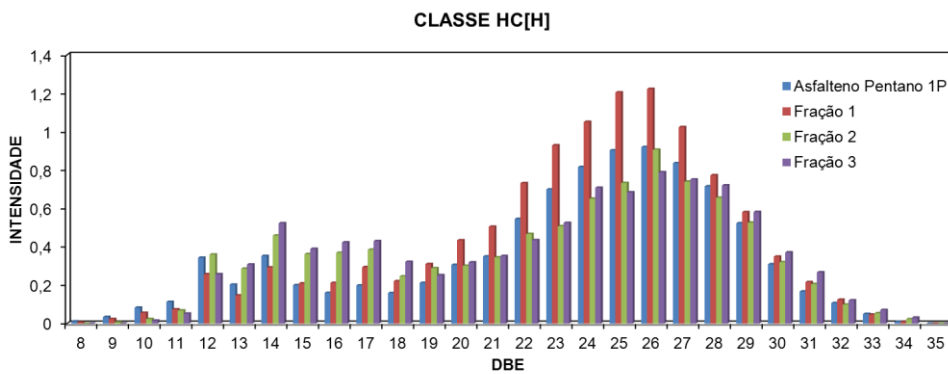
A distribuição de DBE vs intensidade foi construída para as classes mais abundantes presentes nos asfaltos: classes HC [H] (Figura 20) e N₂ [H] (Figura 21). Os asfaltos foram separados nessas classes para que pudessem ser comparados entre si.

DBE é a medida da quantidade de anéis e/ou duplas ligações na molécula, 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 pode-se dizer que quanto mais alto é o valor de DBE, maior a deficiência em hidrogênio, logo mais insaturado é o composto.

Na Figura 20 observa-se que os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), são mais abundantes nos asfaltos brutos e nas Frações 1, nos asfaltos precipitados com n-pentano e n-hexano, com a máxima abundância centrado, em média, pelo DBE = 25 – 27. Pode-se observar também que para os asfaltos precipitados com n-heptano ocorre um deslocamento da DBE para a Fração 3, com a máxima abundância centrado em média, pelo DBE = 14 – 15. Essa mesma fração apresentou também a maior intensidade (3,6).

Comportamento semelhante foi observado para as classes N [H], com um máximo de DBE entre 22 – 25 para os asfaltos brutos e nas Frações 1, com um deslocamento da Fração 3 para os asfaltos precipitados com n-heptano com DBE máximo entre 13 – 17. As Frações 3, em geral, apresentaram intensidades menores para as classes N [H] enquanto que as Frações 1 apresentaram as maiores intensidades.

Para as espécies de alta polaridade (classes N_2 [H]), uma maior abundância foi observada nas Frações 2 e 3 com um máximo de distribuição de DBE a 22 – 24 (Figura 21) exceto para os asfaltenos precipitados com n-heptano que apresentaram baixas intensidades nessas classes na Fração 3 com baixos valores de DBE. Comportamento análogo foi observado para as classes NO [H].



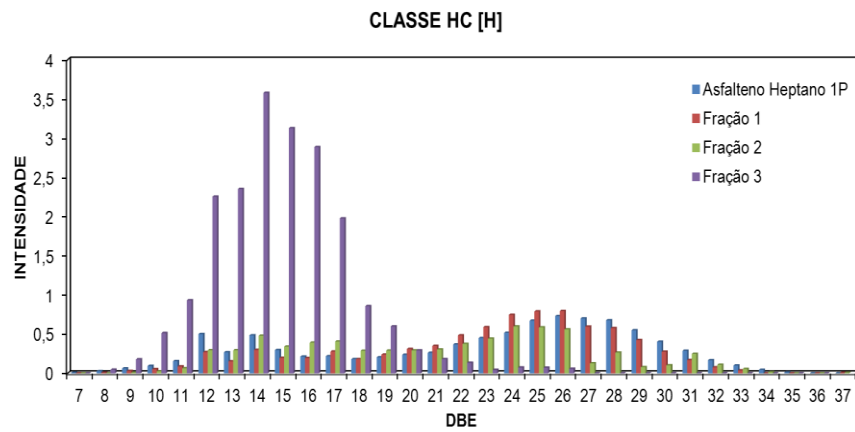
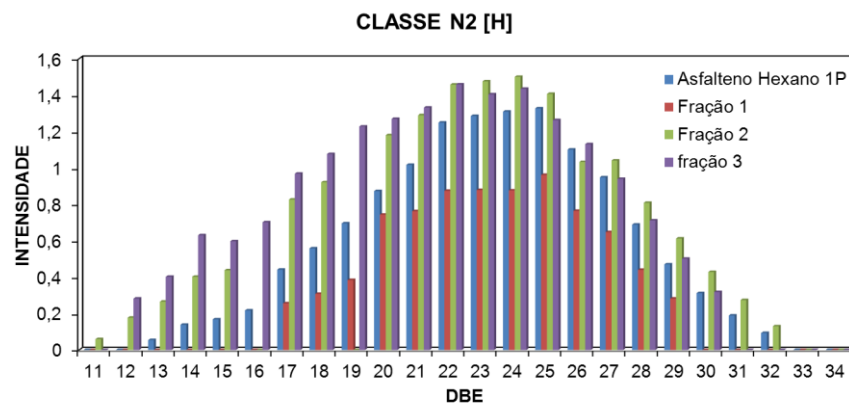
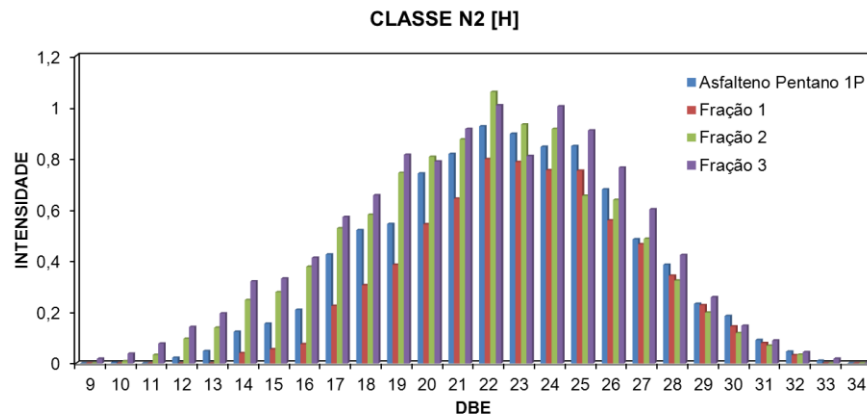


FIGURA 20. DIAGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE DBE VS INTENSIDADE PARA A CLASSE HC [H] DOS ASFALTENOS OBTIDOS DO PETRÓLEO 1P (A) COM N-PENTANO E SUAS FRAÇÕES, (B) COM N-HEXANO E SUAS FRAÇÕES, (C) COM N-HEPTANO E SUAS FRAÇÕES.



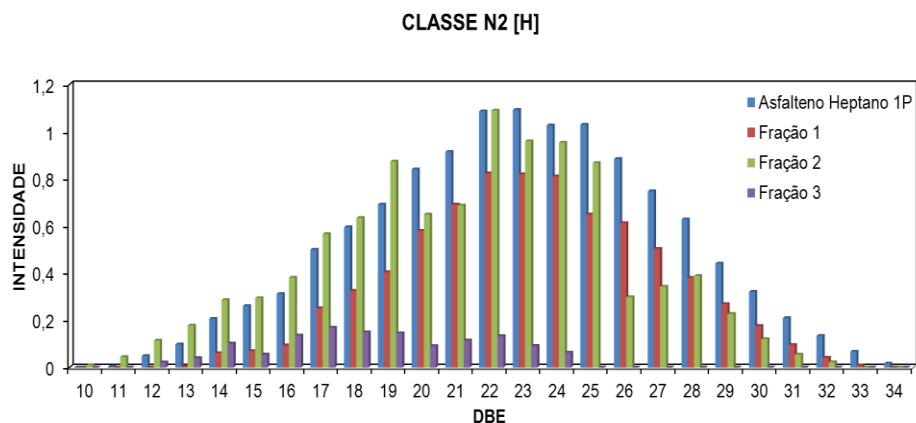


FIGURA 21. DIAGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE DBE VS INTENSIDADE PARA A CLASSE N₂ [H] DOS ASFALTENOS OBTIDOS DO PETRÓLEO 1P (A) COM N-PENTANO E SUAS FRAÇÕES, (B) COM N-HEXANO E SUAS FRAÇÕES, (C) COM N-HEPTANO E SUAS FRAÇÕES.

4.4.5.4.2.2.3 DBE vs número de Carbono

A distribuição de DBE vs número de carbono foi construída para as classes mais abundantes presentes nos asfaltenos: classes para HC [H] (Figura 22) e para N₂ [H] (Figura 23). Os asfaltenos foram separados nessas classes para que pudessem ser comparados entre si.

Nos diagramas de NC vs DBE a distribuição de componentes do asfalteno é realizada em função do DBE e do grau de alquilação dos compostos. Neste gráfico cada ponto corresponde há uma fórmula molecular de um dos milhares de íons de um espectro, além disso, os componentes de um determinado DBE podem ser avaliados em função do seu grau de alquilação.

Usando o conceito de inclinação planar, que a imagem química proporciona uma linha de 45 ° entre os eixos NC e DBE, uma reta foi gerada ligando os valores máximos DBE ao número de carbono, permitindo extrair o grau de aromaticidade dos dados de APPI (+) FT-ICR MS (PURCELL *et al.*, 2010; CHO *et al.*, 2015). O grau de aromaticidade foi obtido a partir das inclinações das retas determinadas pela razão DBE/número de carbono. As inclinações das retas foram calculadas por regressão linear e os valores para todas as classes estão apresentadas nas Figuras 22 e 23.

O n-heptano apresentou para as classes HC [H], N₂ [H], maiores coeficientes angulares em relação ao n-hexano e n-pentano. Resultado esse de acordo com Calles *et al.* (2008) que concluíram os asfaltenos obtidos pelo n-heptano apresentaram maior aromaticidade em relação ao n-hexano e ao n-pentano.

Para as frações, os coeficientes angulares aumentaram com o aumento do fracionamento para os três solventes em todas as classes. Nas classes nitrogenadas os asfaltenos brutos e a Fração 1 apresentaram uma concentração maior de compostos de alto DBE e alto número de carbono, a qual pode ser relacionada com longas cadeias aquílicas.

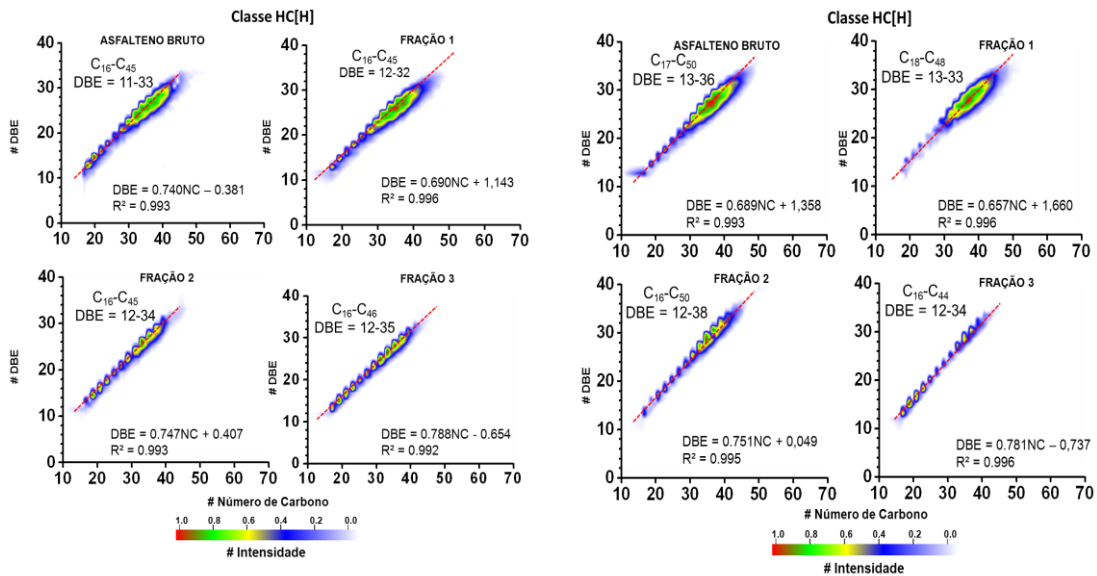
Os asfaltenos brutos e a Fração 1 apresentaram maiores quantidades de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, apresentando na Classe HC [H] uma distribuição de número de carbonos (NC) variando de C₁₆ a C₅₀ e DBE de 11 a 36. Ocorreu uma diminuição na amplitude de DBE e NC, para a Fração 3, significativamente quando utilizado o solvente n-heptano, com uma distribuição de número de carbonos (NC) variando de C₁₆ a C₃₆, com DBE de 12 a 28. Para os outros solventes a distribuição de número de carbonos (NC) variou de C₁₆ a C₄₆, com DBE de 12 a 35. Mostrando assim uma seletividade da sílica por compostos de cadeias menores, assim com menor quantidade de hidrocarbonetos.

Um comportamento similar foi observado para a Classe N [H]. Obteve-se distribuição de número de carbonos (NC) nos asfaltenos bruto variando de C₁₅ a C₄₇ e DBE de 12 a 33, para os asfaltenos precipitados com n-pentano, n-hexano e n-heptano. Para as frações de asfaltenos altamente polares (Fração 2 e 3), para a classe N [H], variou de C₁₇ a C₄₈, para a Fração 2 e de C₁₈ a C₄₃ para a Fração 3.

Para a classe N₂ [H] obteve-se distribuição de número de carbonos (NC) variando de C₁₇ a C₄₇ e DBE de 13 a 32 para os asfaltenos precipitados com n-pentano, n-hexano e n-heptano. Para os asfaltenos precipitados com n-heptano houve uma diminuição na concentração dos asfaltenos nessa classe para a Fração 3, variando de C₂₁ a C₃₄ e DBE de 17 a 26.

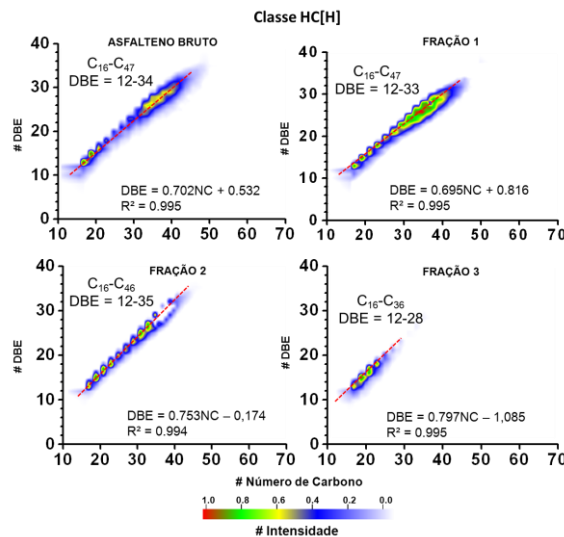
Por fim, para a classe NO [H] obteve-se distribuição de número de carbonos (NC) variando de C₁₆ a C₄₅ e DBE de 11 a 32 para os asfaltenos precipitados com n-pentano, n-hexano e n-heptano. Para os asfaltenos precipitados com n-heptano houve uma diminuição na concentração dos asfaltenos nessa classe para a Fração 3, variando de C₁₆ a C₃₈ e DBE de 12 a 29.

Pode-se concluir que os compostos nitrogenados estão mais concentrados nas últimas frações, Fração 2 e 3, enquanto que as espécies mais aromáticas estão concentradas na Fração 1.



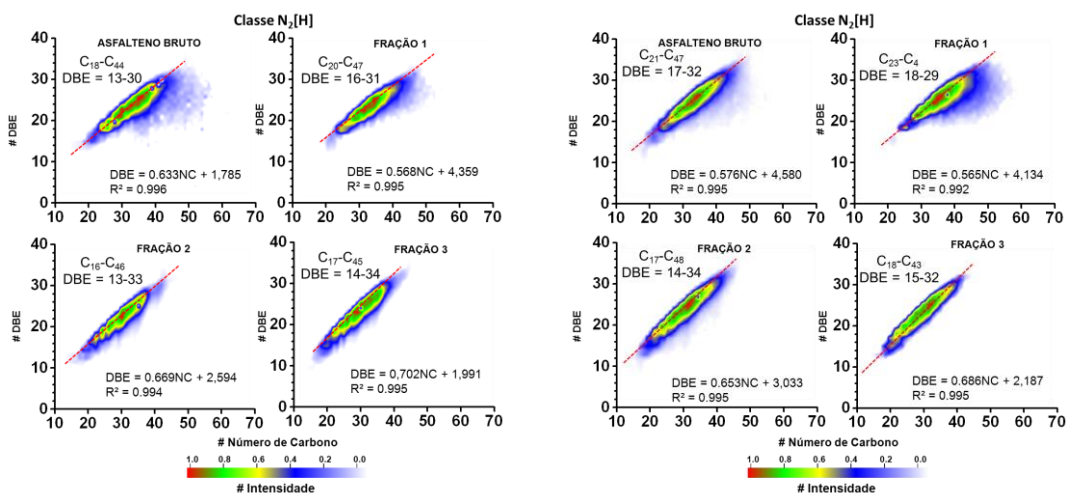
(A) N-PENTANO

(B) N-HEXANO



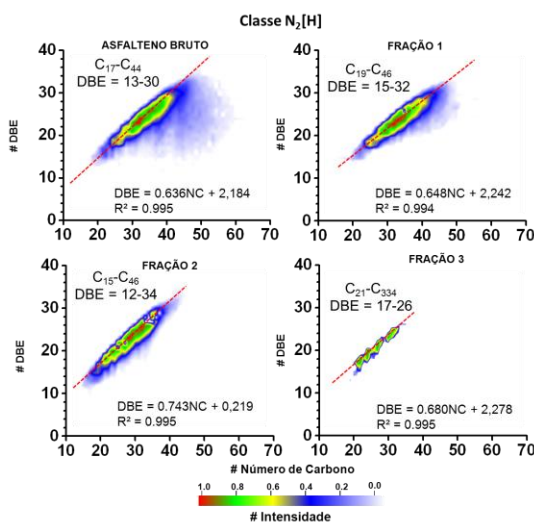
(C) N-HEPTANO

FIGURA 22. GRÁFICOS DE NC VS DBE PARA A CLASSE HC [H] DOS ASFALTENOS OBTIDOS DO PETRÓLEO 1P (A) COM N-PENTANO E SUAS FRAÇÕES, (B) COM N-HEXANO E SUAS FRAÇÕES, (C) COM N-HEPTANO E SUAS FRAÇÕES.



(A) N-PENTANO

(B) N-HEXANO



(C) N-HEPTANO

FIGURA 23. GRÁFICOS DE NC VS DBE PARA A CLASSE $N_2[H]$ DOS ASFALTENOS OBTIDOS DO PETRÓLEO 1P (A) COM N-PENTANO E SUAS FRAÇÕES, (B) COM N-HEXANO E SUAS FRAÇÕES, (C) COM N-HEPTANO E SUAS FRAÇÕES.

4.5.4.2.2.4 Diagrama de Van Krevelen

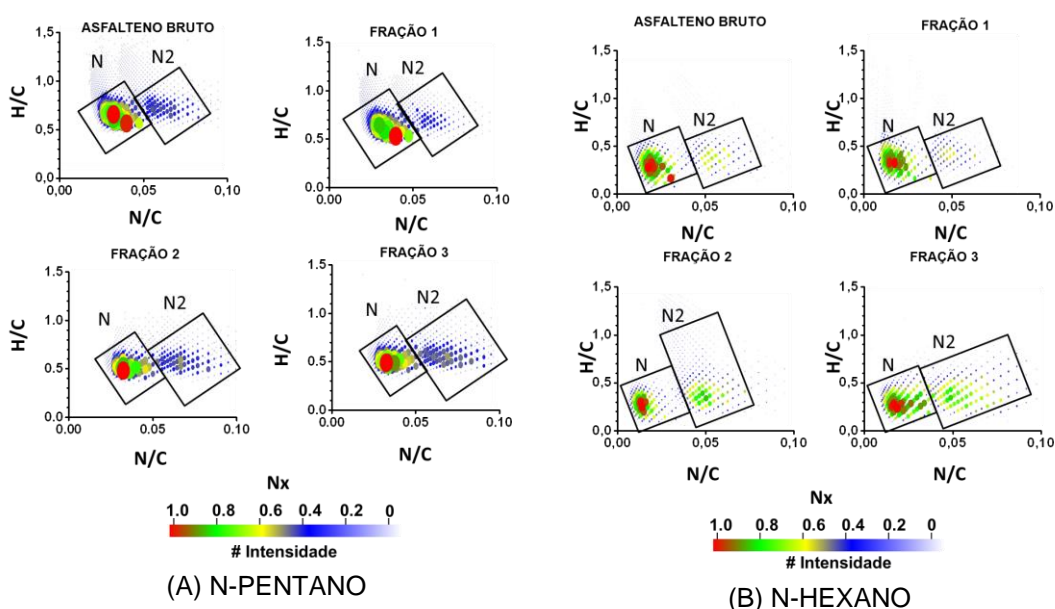
Os diagramas de van Krevelen fornecem uma comparação visual das classes de compostos em função do tipo de heteroátomos e do nível de insaturação dos compostos. A composição elementar dos componentes do asfalto é comparada pela projeção das razões atômicas como H/C, O/C e N/C em dois eixos. A razão H/C separa compostos de acordo com o grau de insaturação. A razão O/C e N/C separa

os compostos em relação ao conteúdo de O e N são utilizadas para se avaliar a composição de nitrogênio dos compostos presentes no asfalteno (VAZ, 2011).

Na Figura 24 é apresentado os perfis das classes Nx para as amostras de asfaltenos e suas frações.

Pode-se notar que uma a razão N/C diferencia as classes (N e N₂) enquanto que a razão H/C indica a aromaticidade do sistema, ou seja, quanto mais aromático, numericamente menor é esta razão. Neste diagrama os asfaltenos precipitados com n-hexano apresentaram o maior grau de aromaticidade (razão H/C entre 0,1 a 0,6) e uma menor amplitude de compostos nitrogenados (razão N/C entre 0,02 a 0,07). Já os asfaltenos precipitados com n-pentano apresentaram um caráter mais alifático (razão H/C entre 0,4 e 0,9) e uma maior amplitude de compostos nitrogenados (razão N/C entre 0,02 a 0,09).

Em relação às frações, ocorreu um aumento no grau de aromaticidade conforme o avanço do fracionamento, e uma maior amplitude de compostos nitrogenados. As Frações adsorvidas dos asfaltenos precipitados com n-pentano e n-hexano (Frações 2 e 3) foram as mais aromáticas e com maiores amplitudes de compostos nitrogenados. A Fração 3 dos asfaltenos precipitados com n-heptano, no entanto, apresentou caráter mais alifático do que aromático e menor amplitude dos compostos nitrogenados em relação aos obtidos em n-hexano e n-pentano.



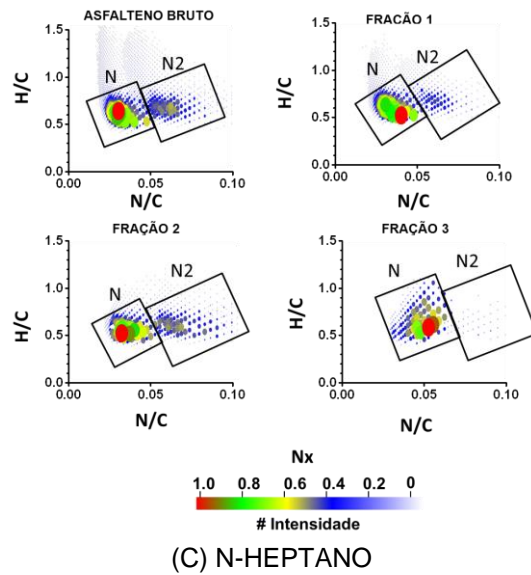


FIGURA 24. DIAGRAMA DE VAN KREVELEN PARA O PERFIL DAS CLASSES N_x DOS ASFALTENOS OBTIDOS DO PETRÓLEO 1P (A) COM N-PENTANO E SUAS FRAÇÕES, (B) COM N-HEXANO E SUAS FRAÇÕES, (C) COM N-HEPTANO E SUAS FRAÇÕES.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, uma nova metodologia de fracionamento dos asfaltenos foi proposta. A metodologia de fracionamentos dos asfaltenos com base em superfície sólida (partículas de sílica) apresentou boa reprodutibilidade, para dois Petróleos distintos e para os três solventes estudados (n-pentano, n-hexano e n-heptano).

A eficiência do fracionamento sobre a sílica foi comprovada pelas diferenças químicas encontradas entre as frações. Os resultados das análises de APPI (+) – FT ICR MS, ¹H RMN, ATR-FTIR e análises elementares dos asfaltenos e suas frações apresentaram boas correlações entre as informações químicas em nível molecular obtidas: distribuição do número de insaturações e anéis (DBE) e número de carbono (NC); aromaticidade; razão atômica C/H.

A adsorção em partículas de sílica ocorreu preferencialmente nos asfaltenos com baixa porcentagem de hidrogênios aromáticos. A Fração 3 possui características alifáticas levemente acentuadas que as demais frações.

Baixa concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos foi observada para as frações adsorvidas (Frações 2 e 3) assim como o aumento do grau de aromaticidade e relação C/H para a fração não adsorvida (Fração 1). Os compostos nitrogenados (classes N, N₂, NO e N₂O) foram extraídos seletivamente para as Frações 2 e 3.

Os resultados obtidos apontam uma maior intensidade dos compostos polares nas frações adsorvidas, principalmente na Fração 3, irreversivelmente adsorvida, confirmando assim a hipótese de que a sílica atua selecionando os compostos mais polares dos asfaltenos.

5.1 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

O conhecimento da composição química das frações obtidas pelo procedimento estabelecido neste trabalho constitui um importante passo para a compreensão dos mecanismos de associação e precipitação de asfaltenos. Assim, o presente trabalho abre perspectivas para a identificação das espécies mais

diretamente associadas aos fenômenos de agregação. Neste sentido, sugerem-se alguns estudos adicionais sobre o comportamento físico-químico das frações, incluindo:

- avaliação do comportamento interfacial das frações via estudos de tensiometria da gota pendente.
- determinação da cinética de agregação das frações com base em estudos de calorimetria.
- investigação da capacidade tensoativa e de estabilização de emulsões água/óleo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACEVEDO, S.; RANAUDO, M.A. ESCOBAR, G.; GUTIERREZ, L.; ORTEGA, P. Adsorption of asphaltenes and resins on organic and inorganic substrates and their correlation with precipitation problems in production well tubing. **Fuel**, v. 74, n. 4, p. 595 - 598, 1995.

ACEVEDO, S.; CASTILLO, J.; FERNANDEZ, A.; GONCALVES, S.; RANAUDO, M.A. A study of Multilayer Adsorption of Asphaltenes on Glass Surfaces by Photothermal Surface Deformation. Relation of This Adsorption to Aggregate Formation in Solution. **Energy & Fuels**, v. 12, p. 386 – 390, 1998.

ACEVEDO, S.; RANAUDO, M. A.; GARCIA, C.; CASTILLO, J.; FERNANDEZ, A.; CAETANO, M.; GONCALVES, S. Importance of asphaltene aggregation in solution in determining the adsorption of this sample on mineral surfaces. **Colloids and Surfaces**, v. 166, p. 145 – 152, 2000.

ACEVEDO, S.; RANAUDO, M. A.; GARCIA, C.; CASTILLO, J.; FERNANDEZ, A. Adsorption of Asphaltenes at the Toluene-Silica Interface: A Kinetic Study. **Energy & Fuels**, v. 17, n. 2, p. 257 – 261, 2003.

ACEVEDO, S.; CASTILLO, J.; CARPIO, E. H. Precipitation of Asphaltenes and Resins at the Toluene – Silica Interface: An Example of Precipitation Promoted by Local Electrical Fields Present at the Silica – Toluene Interface. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 8, p. 4905 – 4910, 2014.

ADAMS, J. J. Asphaltene Adsorption, a Literature Review. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 5, p. 2831 – 2856, 2014.

AKBARZADEH, K.; ALBOUDWAREJ, H.; SVRCEK, W. Y.; YARRANTON, H. W. A generalized regular solution model for asphaltene precipitation from n-alkane diluted heavy oils and bitumens. **Fluid Phase Equilibria**, v. 232, p. 159 – 170, 2005.

AKBARZADEH, K.; HAMMAMI A.; KHARRAT, A.; ZHANG, D.; ALLENSON, S.; CREEK, J.; KABIR, S.; JAMALUDDIN, A.; MARSHALL, A. G.; RODGERS, R. P.; MULLINS, O. C.; SOLBAKKEN, T. Asphaltenes – Problematic but Rich in Potential. **Oilfield Review**, v. 19, n. 2, p. 22 – 43, 2007.

ALBOUDWAREJ, H.; BECK, J.; SVRCEK, W. Y.; YARRANTON, H. W. Sensitivity of Asphaltene Properties to Separation Techniques. **Energy & Fuels**, v. 16, n. 2, p. 462 – 469, 2002.

ALBOUDWAREJ, H.; AKBARZADEH, K.; BECK, J.; SVRCEK, W. Y.; YARRANTON, H. W. Regular Solution Model for Asphaltene Precipitation from Bitumens and Solvents. **AIChE Journal**, v. 49, n. 11, p. 2948 – 2956, 2003.

ALBOUDWAREJ, H.; JAKHER, R. K.; SVRCEK, W. Y.; YARRANTON, H. W. Spectrophotometric Measurement of Asphaltene Concentration. **Petroleum Science Technology**, v.22, n. 5, p. 647 – 664, 2004.

ALBOUDWAREJ, H.; POLE, D.; SVRCEK, W. Y.; YARRANTON, H. W. Adsorption of Asphaltenes on Metals. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 44, p. 5585 – 5592, 2005.

AL-MUHAREB, E.; MORGAN, T. J.; HEROD, A. A.; KANDIYOTI, R. Characterization of Petroleum Asphaltenes by Size Exclusion Chromatography, UV-fluorescence and Mass Spectrometry. **Petroleum Science Technology**, v.25, n. 2, p. 81 – 91, 2007.

ALSHAREEF, A. H.; SCHERER, A.; TAN, X.; AZYAT, K.; STRYKER, J. M.; TYKWINSKI, R. R.; GRAY, M. R. Formation of Archipelago Structures during Thermal Cracking Implicates a Chemical Mechanism for the Formation of Petroleum Asphaltenes. **Energy & Fuels**, v. 25, p. 2130 – 2136, 2011.

ALVAREZ-RAMÍREZ, F.; RUIZ-MORALES, Y. Island versus Archipelago Architecture for Asphaltenes: Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Dimer Theoretical Studies. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 4, p. 1791 – 1808, 2013.

ANDERSEN, S. I. Separation of Asphaltenes by Polarity Using Liquid-Liquid Extraction. **Petroleum Science Technology**, v.15, n. 2, p. 185 – 198, 1997.

ANDERSEN, S. I.; SPEIGHT, J. G. Thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 22, p. 53 – 66, 1999.

ASCANIUS, B.E.; GARCIA, D.M.; ANDERSEN, S.I. Analysis of Asphaltenes Subfractionated by N-Methyl-2-pyrrolidone. **Energy & Fuel**, v. 18, n. 6, p. 1827 – 1831, 2004.

BARCENAS, M.; OREA, P.; BUENROSTRO-GONZÁLEZ, E.; ZAMUDIO-RIVERA, S.; DUDA, Y. Study of Medium Effect on Asphaltene Agglomeration Inhibitor Efficiency. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 3, p. 1917 – 1922, 2008.

BALABIN, R. M.; SYUNYAEV, R. Z.; SCHMID, T.; STADLER, J.; LOMAKINA, E.I.; ZENOBI, R. Asphaltene Adsorption onto an Iron Surface: Combined Near-Infrared (NIR), Raman, and AFM Study of the Kinetics, Thermodynamics, and Layer Structure. **Energy & Fuels**, v. 25, p. 189 – 196, 2011.

BARRÉ L.; SIMON, S.; PALERMO, T. Solution Properties of Asphaltenes. **Langmuir**, v. 24, n. 8, p. 3709 – 3717, 2008.

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.

BEHROUZI, M.; LUCKHAM P. F. Limitations of Size-Exclusion Chromatography in Analyzing Petroleum Asphaltenes: A Proof by Atomic Force Microscopy. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 3, p. 1792 – 1798, 2008.

BODUSZYNSKI, M.; CHADHA, B. R.; SZKUTA-POCHOPIEN, T. Investigations on Romashkino asphaltic bitumen. 3. Fractionation of asphaltenes using ion-exchange chromatography. **Fuel**, v. 56, n.4, p. 432 – 436, 1977.

BUCKLEY, J. S.; LIU, Y. Some mechanisms of crude oil / brine / solid interactions. **Journal of Petroleum Science Engineering**, v. 20, p. 155–160, 1998.

CALLES, J. A.; DUFOUR, J.; MARUGÁN, J.; PEÑA, J. L.; GIMÉNEZ-AGUIRRE, R.; MERINO-GARCÍA, D. Properties of Asphaltenes Precipitated with Different n-Alkanes. A study to Assess the Most Representative Species for Modeling. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 763 – 769, 2008.

CARDOSO, L. C. **Petróleo: do poço ao posto**. 1a ed. Rio de Janeiro: Qualitymark, 2005.

CHO, Y.; AHMED, A.; ISLAM, A.; KIM, S. Developments in FT – ICR MS Instrumentation, Ionization Techniques, and Data Interpretation Methods for Petroleomics. **Mass Spectrometry Reviews**, v. 34, p. 248 – 263, 2015.

COLATI, K. A. P.; DALMASCHIO, G. P.; CASTRO, E. V. R.; GOMES, A. O.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W. Monitoring the liquid/liquid extraction of naphthenic acids in Brazilian crude oil using electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry (ESI FT-ICR MS). **Fuel**, v. 108, p. 647 – 655, 2013.

DELGADO, J. G. **Caderno FIRP S369-A – Módulo de Enseñanza en Fenómenos Interfaciales – Asfaltenos composición, agregación, precipitación**. Mérida-Venezuela: Universidad de Los Andes, 2006. 36 p.

DUDÁSOVÁ, D.; SIMON, S.; HEMMINGSEN, P. V.; SJÖBLOM, J. Study of asphaltenes adsorption onto different minerals and clays Part 1. Experimental adsorption with UV depletion detection. **Colloids and Surfaces**, v. 317, n. 1, p. 1 – 9, 2008.

DURAND, E.; CLEMANCEY, M.; LANCELIN, J. M.; VERSTRAETE, J.; ESPINAT, D.; QUOINEAUD, A. A. Effect of Chemical Composition on Asphaltenes Aggregation. **Energy & Fuels**, v. 24, p. 1051 – 1062, 2010.

EKHOLM, P.; BLOMBERG, E.; CLAESSEON, P.; AUFLEM, I. H.; SJÖBLOM, J.; KORFELDT, A. A Quartz Crystal Microbalance Study of the Adsorption of Asphaltenes and Resins onto a Hydrophilic Surface. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 247, n. 2, p. 342 – 350, 2002.

FOO, K.Y.; HAMEED, B. H. Insights into modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2–10, 2010.

FOSSSEN, M.; SJÖBLOM, J.; KALLEVIK, H.; JAKOBSSON, J. A New Procedure for Direct Precipitation and Fractionation of Asphaltenes from Crude Oil. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 28, n. 1, p. 193 – 197, 2007.

FOSSSEN, M.; KALLEVIK, H.; KNUDSEN, K. D.; SJÖBLOM, J. Asphaltenes Precipitated by a Two-Step Precipitation Procedure. 1. Interfacial Tension and Solvent Properties. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 2, p. 1030 – 1037, 2007.

FOSSSEN, M.; KALLEVIK, H.; KNUDSEN, K. D.; SJÖBLOM, J. Asphaltenes Precipitated by a Two-Step Precipitation Procedure. 2. Physical and Chemical Characterization. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 8, p. 3552 – 3567, 2011.

FRANCO, C. A.; NASSAR, N. N.; RUIZ, M. A.; PEREIRA-ALMAO, P.; CORTES, F. B. Nanoparticles for Inhibition of Asphaltenes Damage: Adsorption Study and Displacement Test on Porous Media. **Energy & Fuels**, v. 27, p. 2899 – 2907, 2013 a.

FRANCO, C. A.; PATIÑO, E.; BENJUMEA, P.; RUIZ, M. A.; CORTES, F. B. Kinetic and thermodynamic equilibrium of asphaltenes sorption onto nanoparticles of nickel oxide supported on nanoparticulated alumina. **Fuel**, v. 105, p. 408 – 414, 2013 b.

FRITSCHY, G.; PAPIRER, E. Interactions between a bitumen, its components and model fillers. **Fuel**, v. 57, p. 701 – 704, 1978.

GABORIAU, H.; SAADA, A. Influence of heavy organic pollutants of anthropic origin on PAH retention by kaolinite. **Chemosphere**, v. 44, p. 1633 – 1639, 2001.

GAWRYS, K. L.; BLANKENSHIP, G. A.; KILPATRICK, P. K. Solvent Entrainment in and Flocculation of Asphaltenic Aggregates Probed by Small – Angle Neutron Scattering. **Langmuir**, v. 22, n. 10, p. 4487 – 4497, 2006.

GONCALVES, S.; CASTILLO, J.; FERNÁNDEZ, A.; HUNG, J. Absorbance and Fluorescence Spectroscopy on the Aggregation Behavior of Asphaltene – Toluene Solutions. **Fuel**, v. 83, p. 1823 – 1828, 2004.

GUZMAN, A.; BUENO, A.; CARBOGNANI, L. Molecular Weight Determination of Asphaltenes from Colombian Crudes by Size Exclusion Chromatography (SEC) and Vapor Pressure Osmometry (VPO). **Petroleum Science and Technology**, v. 27, n.8, 801 – 816, 2009.

HANNISDAL, A.; HEMMINGSEN, P. V.; SJÖBLOM, J. Group-Type Analysis of Heavy Crude Oils Using Vibrational Spectroscopy in Combination with Multivariate Analysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 1349 – 1357, 2005.

HASAN, M. U.; ALI, M. F.; BUKHARI, A. Structural characterization of Saudi Arabian heavy crude oil by n.m.r. spectroscopy. **Fuel**, v. 62, p. 518 – 523, 1983.

HOFFMAN, E.; STROOBANT, V. **Mass Spectrometry: Principles and Applications**. 3a ed. West Sussex: John Wiley & Sons, Bruxellas, Bélgica, 2002.

HSU, C. S. e ROBINSON, P. R. **Practical Advances in Petroleum Processing**. 1a ed. v. 1, Springer Science & Business Media, 2007.

KOKAL, S.; TANG, T.; SCHRAMM, L.; SAYEGH, S. Electrokinetic and adsorption properties of asphaltenes. **Colloids and Surfaces**, v. 94, p. 253 – 265, 1995.

KUZNICKI, T.; MASLIYAH, J. H.; BHATTACHARJEE, S. Molecular Dynamics Study of Model Molecules Resembling Asphaltene-Like Structures in Aqueous Organic Solvent Systems. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 2379 – 2389, 2008.

KUZNICKI, T.; MASLIYAH, J. H.; BHATTACHARJEE, S. Aggregation and Partitioning of Model Asphaltenes at Toluene-Water Interfaces: Molecular Dynamics Simulations. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 5027 – 5035, 2009.

LABRADOR, H.; FERNANDEZ, Y.; TOVAR, J.; MUNOZ, R.; PEREIRA, J. C. Ellipsometry Study of the Adsorption of Asphaltene Films on a Glass Surface. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 1226 – 1230, 2007.

LEYVA, C.; ANCHEYTA, J.; BERRUECO, C.; MILLÁN, M. Chemical Characterization of Asphaltenes from Various Crude Oils. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 734 – 738, 2013.

LIMA, A. F.; ELIAS, C. R. E.; LUCAS, E. F.; GONZALEZ, G. Polycardanol or sulfonated polystyrene as flocculant for asphaltenes dispersion. **Energy & Fuels**, v. 24, p. 2369 – 2375, 2010.

LIMA, V. S. **Avaliação da Influência da Temperatura de Corte sobre as Frações Asfálticas**. 2008. 155f. Dissertação (mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2008.

LOEGEL, T.N.; DANIELSON, N.D.; BORTON, D.J.; HURT, M.R.; KENTTAMAA, H.I. Separation of Asphaltenes by Reversed-Phase Liquid Chromatography with Fraction Characterization. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 5, p. 2850 – 2857, 2012.

LUO, P.; GU, Y. Characterization of a heavy oil-propane system in the presence or absence of asphaltene precipitation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 277, p. 1 – 8, 2009.

MARCZEWSKI, A. W.; SZYMULA, M. Adsorption of asphaltenes from toluene on mineral surface. **Colloids and Surfaces**, v. 208, p. 259 – 266, 2002.

MARQUES, L.; MERDRIGNAC, I.; BAUDOT, A.; BARRÉ L.; GUILLAUME, D.; ESPINAT, D.; BRUNET S. Asphaltenes Size Polydispersity Reduction by Nano- and Ultrafiltration Separation Methods – Comparison with the Flocculation Method. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 63, n. 1, p. 139 – 149, 2008.

MARQUES, L.; GUILLAUME, D.; MERDRIGNAC, I.; ESPINAT, D.; BARRÉ L.; BRUNET S. Asphaltenes Cross-flow Membrane Ultrafiltration on a Preparative Scale and Feedstock Reconstitution Method. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 64, n. 6, p. 795 – 806, 2009.

MCKENNA, A. M.; MARSHALL, A. G.; RODGERS, R. P. Heavy Petroleum Composition. 4. Asphaltene Compositional Space. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 3, p. 1257 – 1267, 2013.

MONTOYA, T.; CORAL, D.; FRANCO, C. A.; NASSAR, N. N.; CORTÉS, F. B. A Novel Solid-Liquid Equilibrium Model for Describing the Adsorption of Associating Asphaltene Molecules onto Solid Surfaces Based on the “Chemical Theory”. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 8, p. 4963 – 4975, 2014.

MULLINS, O. C. The Modified Yen Model. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 4, p. 2179 – 2207, 2010.

MULLINS, O. C. The Asphaltenes. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 4, p. 393 – 418, 2011.

NALWAYA, V.; TANTAYAKOM, V.; PIUMSOMBOON, P.; FOGLER, S. Studies on Asphaltenes through Analysis of Polar Fractions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, n. 3, p. 964 – 972, 1999.

NASSAR, N. N. Asphaltene Adsorption onto Alumina Nanoparticles: Kinetics and Thermodynamic Studies. **Energy & Fuels**, v. 24, p. 4116 – 4122, 2010.

NASSAR, N. N.; HASSAN, A.; PEREIRA-ALMAO, P. Metal Oxide Nanoparticles for Asphaltene Adsorption and Oxidation. **Energy & Fuels**, v. 25, p. 1017 – 1023, 2011.

NASSAR, N. N.; HASSAN, A.; CARBOGNANI, L.; LOPEZ-LINARES, F.; PEREIRA-ALMAO, P. Iron oxide nanoparticles for rapid adsorption and enhanced catalytic oxidation of thermally cracked asphaltenes. **Fuel**, v. 95, p. 257 – 262, 2012.

NATARAJAN, A.; KUZNICKI, N.; HARBOTTLE, D.; MASLIYAH, J.; ZENG, H.; XU, Z. Understanding Mechanisms of Asphaltene Adsorption from Organic Solvent on Mica. **Langmuir**, v. 30, n. 31, p. 9370 – 9377, 2014.

NEIVA, J. **Conheça o petróleo e outras fontes de energia**. 4a ed. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico, 1983.

NIKOOYEH, K.; SHAW, J. M. On Enthalpies of Solution of Athabasca Pentane Asphaltenes and Asphaltene Fractions. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 1, p. 66 – 74, 2013.

NOVOTNY, M.; HIROSE, A.; WIESLER, D. Separation and Characterization of Very Large Neutral Polycyclic Molecules in Fossil Fuels by Microcolumn Liquid Chromatography and Mass Spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 56, p. 1243 –

1248, 1984.

OLIVEIRA, E. C. S.; CUNHA NETO, A.; LACERDA JR., V.; CASTRO, E. V. R.; MENEZES, S. M. C. Study of Brazilian Asphaltene Aggregation by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. **Fuel**, v. 117, p. 146 – 151, 2014.

PERNYESZI, T.; PATZKO, A.; BERKESI, O.; DEKANY, I. Asphaltene adsorption on clays and crude oil reservoir rocks. **Colloids and Surfaces**, v. 137, p. 373 – 384, 1998.

PERNYESZI, T.; DEKANY, I. Sorption and elution of asphaltenes from porous silica surfaces. **Colloids and Surfaces**, v. 194, p. 25 – 39, 2001.

PERREIRA, T. M. C.; VANINI, G.; TOSE, L. V.; CARDOSO, F. M. R.; FLEMING, F. P.; ROSA, P. T. V.; THOMPSON, C. J.; CASTRO, E. V. R.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W. FT – ICR MS Analysis of Asphaltenes: Asphaltenes go in, fullerenes come out. **Fuel**, v. 131, p. 49 – 58, 2014a.

PERREIRA, T. M. C.; VANINI, G.; OLIVEIRA, E. C. S.; CARDOSO, F. M. R.; FLEMING, F. P.; CASTRO NETO, V.; LACERDA JR., V.; CASTRO, E. V. R.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W. An evaluation of the aromaticity of asphaltenes using atmospheric pressure photoionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry – APPI (\pm) FT – ICR MS. **Fuel**, v. 118, p. 348 – 357, 2014b.

PURCELL, J. M.; HENDRICKSON, C. L.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G. Atmospheric Pressure Photoionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry for Complex Mixture Analysis. **Analytical Chemistry**, v. 78, n. 16, p. 5906 – 5912, 2006.

PURCELL, J. M.; MERDRIGNAC, I.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G.; GAUTHIER, T.; GUIBARD, I. Step 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**, v. 24, p. 2257 – 2265, 2010.

ROBB, D. B.; COVEY, T. R.; BRUINS, A. P. Atmospheric pressure photoionization: an ionization method for liquid chromatography – mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 72, p. 3653 – 3659, 2000.

ROGEL, E.; MIAO, T.; VIEN, J.; ROYE, M. Comparing Asphaltenes: Deposit versus crude oil. **Fuel**, v. 147, p. 155 – 160, 2015.

ROMÃO, W.; TOSE, L. V.; VAZ, B. G.; SAMA, S. G.; LOBINSKI, R.; GIUSTI, P.; CARRIER, H.; BOUYSSIÈRE, B. Petroleomics by Direct Analysis in Real Time-Mass Spectrometry. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 27, p. 182 – 185, 2016.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by Powders and Porous Solids**. 1a ed. Academic Press: San Diego, USA, 1999.

RUDRAKE, A.; KARAN, K.; HORTON, J. H. A combined QCM and XPS investigation of asphaltene adsorption on metal surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 332, p. 22 – 31, 2009.

RUIZ-MORALES, Y.; MULLINS, O. C. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons of Asphaltenes Analyzed by Molecular Orbital Calculations with Optical Spectroscopy. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 256 – 265, 2007.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. 1a ed. John Wiley & Sons, Inc. USA, 1984.

SABBAH, H.; MORROW, A. L.; POMERANTZ, A. E.; ZARE, R. N. Evidence for Island Structures as the Dominant Architecture of Asphaltenes. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 4, p. 1597 – 1604, 2011.

SCHNEIDER, M. H.; ANDREWS, A. B.; MITRA-KIRTLEY, S.; MULLINS, O. C. Asphaltene Molecular Size by Fluorescence Correlation Spectroscopy. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 2875 – 2882, 2007.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. **Separation Process Principles Chemical and Biochemical Operations**. 3a ed. John Wiley & Sons, Inc. USA, 2010.

SHEREMATA, J. M.; GRAY, M. R.; DETTMAN, H. D.; MCCAFFREY, W. C. Quantitative Molecular Representation and Sequential Optimization of Athabasca Asphaltenes. **Energy & Fuels**, v. 18, p. 1377 – 1384, 2004.

SHKALIKOV, N. V.; VASIL'EV S. G.; SKIRDA, V. D. Peculiarities of Asphaltene Precipitation in n-alkane-oil Systems. **Colloid Journal**, v. 72, n. 1, p. 133 – 140, 2010.

SILVERSTEIN, R. M. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7 ed. Rio de Janeiro: Ltc, p. 508, 2007.

SIMON, S.; JESTIN, J.; PALERMO, T.; BARRÉ L. Relation between Solution and Interfacial Properties of Asphaltene Aggregates. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 1, p. 306 – 313, 2009.

SJÖBLOM, J.; ASKE, N.; AUFLEM, I.H.; BRANDAL, Ø.; HAVRE, T. E.; SÆTHER, Ø.; WESTVIK, A.; JOHNSEN, E. E.; KALLEVIK, H. Our current understanding of water-in-crude oil emulsions. Recent characterization techniques and high pressure performance. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.100 – 102, p. 399 – 473, 2003.

SPEIGHT, J. G.; MOSCHOPEDIS, S. E. On the Molecular Nature of Petroleum Asphaltenes. **Chemistry of Asphaltenes, Advances in Chemistry**, 1981.

SPEIGHT, J. G. Petroleum Asphaltenes Part 1 Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 59, n. 5, p. 467 – 477, 2004.

SPEIGHT, J. G. Petroleum Asphaltenes Part 2 The Effect of Asphaltenes and Resins Constituents on Recovery and Refining Processes. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 59, n. 5, p. 479 – 488, 2004.

SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 4a ed. CRC Press: Boca Raton, FL, 2007.

SPIECKER, P. M.; GAWRYS, K. L.; KILPATRICK, P. K. Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 267, n. 1, p. 178 – 193, 2003.

SYUNYAEV, R. Z.; BALABIN, R. M.; AKHATOV, I. S.; SAFIEVA, J. O. Adsorption of Petroleum Asphaltenes onto Reservoir Rock Sands Studied by Near-Infrared (NIR) Spectroscopy. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 1230 – 1236, 2009.

TACHON, N.; JAHOUH, F.; DELMAS, M.; BANOUB, J. H. Structural determination by atmospheric pressure photoionization tandem mass spectrometry of some compounds isolated from the SARA fractions obtained from bitumen. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 25, p. 2657 – 2671, 2011.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. 1a ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001.

TREJO, F.; ANCHEYTA, J.; MORGAN, T.J.; HEROD, A.A.; KANDIYOTI, R. Characterization of Asphaltenes from Hydrotreated Products by SEC, LDMS, MALDI, NMR and XRD. **Energy & Fuel**, v.21, n. 4, p. 2121 – 2128, 2007.

VAZ, B. G. **Petroleômica por FT-ICR MS: Desvendando a composição de polares do petróleo e derivados**. 2011. 191 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2011.

WEI, D.; ORLANDI, E. SIMON, S.; SJÖBLÖM, J.; SUURKUUSK, M. Interactions between asphaltenes and alkybenzene-derived inhibitors investigated by isothermal titration calorimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 120, p. 1835 – 1846, 2015.

YANG, X.; HAMZA, H.; CZARNECKI, J.; Investigation of Subfractions of Athabasca Asphaltenes and Their Role in Emulsion Stability. **Energy & Fuel**, v.18, n. 3, p. 770 – 777, 2004.

ZAHABI, A.; GRAY, M. R.; CZARNECKI, J.; DABROS, T. Flocculation of Silica Particles from a Model Oil Solution: Effect of Adsorbed Asphaltenes. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 6, p. 3616 – 3623, 2010.

APÊNDICE 1 – COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS DOS ASFALTENOS PRECIPITADOS COM N-HEXANO DO PETRÓLEO 1 PETROBRÁS E DO PETRÓLEO 1 STATOIL

1. Obtenção dos asfaltenos

Comparando a obtenção dos asfaltenos somente através da precipitação com n-hexano, encontraram-se os seguintes valores de porcentagem: para o petróleo 1S, 2,45 % e para o petróleo brasileiro 1P 2,32 %.

2 Curva de Calibração

Na Figura 25 são apresentadas as curvas de calibração obtidas para os asfaltenos, no comprimento de onda de 336 nm, obtidos pela precipitação com n-hexano para o petróleo 1P e 1S variando a concentração de $0,01 \text{ g.L}^{-1}$ até $0,10 \text{ g.L}^{-1}$.

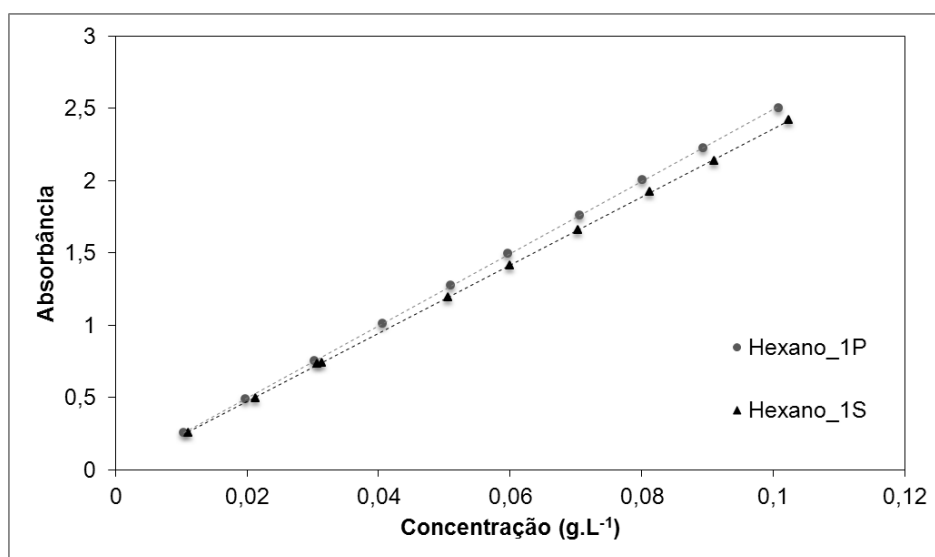
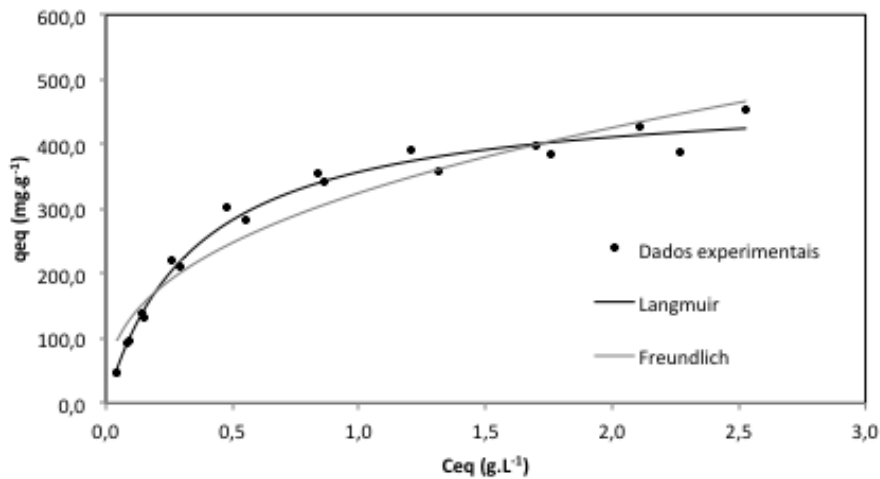


FIGURA 25. CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA A QUANTIFICAÇÃO OS ASFALTENOS OBTIDOS COM N-HEXANO.

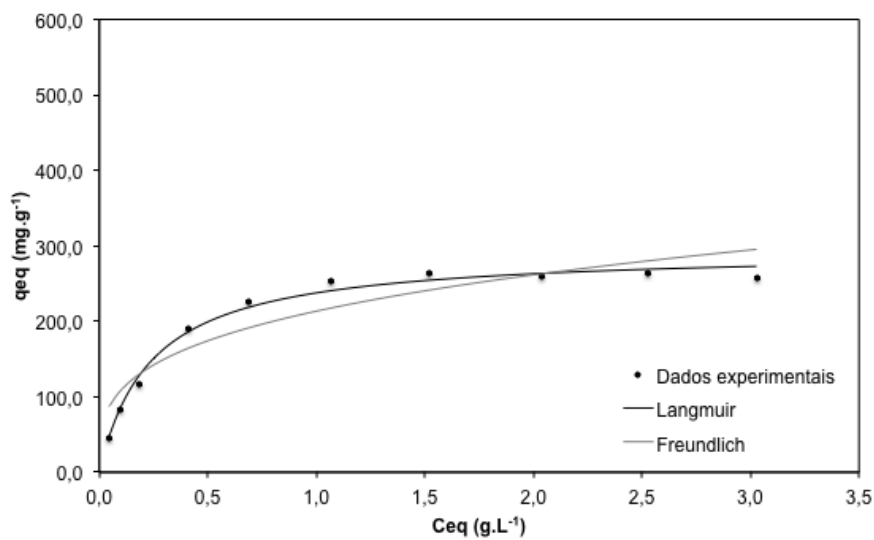
Os valores das constantes de calibração e os coeficientes de determinação foram obtidos por meio da regressão linear. Os resultados apresentaram boas correlações com coeficientes de determinação acima de 0,9999.

3 Isoterma de Adsorção

Na Figura 26 estão ilustradas as isotermas de adsorção dos asfaltenos precipitados com n-hexano dos (a) Petróleo 1P e (b) 1S.



(A) PETRÓLEO 1P



(B) PETRÓLEO 1S

FIGURA 26. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DOS ASFALTENOS EM SÍLICA PARA: (A) PETRÓLEO 1P, (B) PETRÓLEO 1S.

As duas isotermas de adsorção tiveram um melhor ajuste para o modelo de Langmuir, evidenciando, assim, a ocorrência de um regime de adsorção de monocamada efetiva enquanto nenhuma indicação de formação de multicamadas efetivas foi observada neste trabalho.

Na Tabela 16 são apresentados os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich obtidos pelo ajuste não linear do software OriginPro 8.5, o qual utiliza como algoritmo o Levenberg–Marquardt.

TABELA 16. PARÂMETROS DOS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH.

Isotermas	Petróleo 1P	Petróleo 1S
Langmuir		
$q_{\text{máx}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$518,60 \pm 11,17$	$294,34 \pm 6,75$
K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	$5,5 \pm 0,6$	$4,2 \pm 0,4$
R^2	0,96	0,98
χ^2	738,9	91,5
SQE	16994,1	731,7
R_L	0,07	0,07

$q_{\text{máx}}$ - Limite de saturação do adsorvente; K_L - Constante de Langmuir; r^2 - Coeficiente de determinação; χ^2 - Chi quadrado; SQE - Soma dos quadros dos erros; R_L - Fator de separação.

Isotermas	Petróleo 1P	Petróleo 1S
Freundlich		
K_F ($(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$)	$402,20 \pm 11,27$	$213,45 \pm 10,54$
n	$0,29 \pm 0,03$	$0,29 \pm 0,05$
R^2	0,86	0,86
χ^2	2812,0	977,6
SQE	64676,3	7821,0

K_F - Constante de Freundlich; n - Intensidade da adsorção; r^2 - Coeficiente de determinação; χ^2 - Chi quadrado; SQE - Soma dos quadros dos erros.

A maior $q_{\text{máx}}$ dos asfaltenos pelo Aerosil 200 foi obtida com os asfaltenos precipitados do Petróleo 1P com n-hexano no valor de $518,60 \pm 11,17 \text{ mg.g}^{-1}$. Enquanto que para os asfaltenos obtidos pela precipitação do Petróleo 1S, com n-hexano, foi de $294,34 \pm 6,75 \text{ mg.g}^{-1}$.

Percebe-se que diferenças nas capacidades máximas de adsorção de acordo com a origem do asfalto utilizado. Analisando o solvente n-hexano nos dois diferentes petróleos tem-se como valores de capacidade máxima de adsorção entre aproximadamente 300 a 500 mg.g^{-1} .

O fator de separação (R_L) foi de 0,07 para o Petróleo 1P e para o Petróleo 1S, assim a adsorção foi favorável nos dois casos.

A constante de Langmuir apresentou maior valor para o Petróleo 1P do que para o Petróleo 1S ($5,5 > 4,2$), e assim maior capacidade de adsorção, pois $K_L = K_a/K_d$.

4 Fracionamento dos asfaltenos

Os rendimentos dos fracionamentos dos asfaltenos precipitados com o solvente n-hexano dos Petróleos 1P e 1S estão apresentados na Tabela 17.

TABELA 17. BALANÇO MÁSSICO DOS ASFALTENOS PRECIPITADOS COM N-HEXANO DO PETRÓLEO 1P E 1S.

Rendimento (%)	1P		1S	
	A	B	A	B
Fração 1	$47,3 \pm 0,45$	$48,1 \pm 1,1$	51,3	49,9
Fração 2	$31,5 \pm 1,4$	$32,1 \pm 0,3$	37,4	39,1
Fração 3	$8,5 \pm 0,7$	$10,2 \pm 0,6$	10,7	10,1
Total	$87,3 \pm 1,7$	$90,4 \pm 0,6$	99,4	99,2

A – UV-VIS; B – Gravimétrico.

A metodologia de fracionamento dos asfaltenos precipitados com n-hexano apresentou boa reprodutibilidade, para os dois Petróleos.

5 Caracterização das frações de asfaltenos

5.1 Análise Elementar

Os asfaltenos totais foram caracterizados por análise elementar e os resultados estão descritos nas Tabelas 18.

TABELA 18. ANÁLISE ELEMENTAR DOS ASFALTENOS PRECIPITADOS COM N-HEXANO DOS PETRÓLEOS 1S E 1P.

Elemento	Asfaleno 1S	Asfaleno 1P
C (wt %)	85,6	80,0 ± 0.6
H (wt %)	8,17	8,6 ± 0,4
N (wt %)	1,32	1,74 ± 0,03
S + O (wt %)	4,01	9,7
O (wt %)	1,85	ND
S (wt %)	1,96	ND
Razão atômica C/H	0,87	0,78

ND – não determinado.

Analisando os resultados, o teor de carbono mais elevado foi observado para os asfaltenos do Petróleo 1S em relação ao Petróleo 1P. Para os teores de hidrogênio e nitrogênio, os mais elevados foram observados para os asfaltenos do Petróleo 1P. O asfaleno do Petróleo 1P apresentou maiores teores de heteroátomos (S e O) do que o Petróleo 1P. O asfaleno do Petróleo 1S apresentou uma maior aromaticidade do que o do Petróleo 1P.

Wei *et al.* (2015) estudaram asfaltenos precipitados com n-hexano de um petróleo pesado e os resultados obtidos foram maiores teor de carbono, 86,1 %, valores de hidrogênio de 8,28 %, valores entre os dois petróleos estudados neste trabalho, menores teores de nitrogênio, 1,29 %, e teores de oxigênio e enxofre maiores que o petróleo norueguês, 1,97 % e 2,10 %, respectivamente.

Comparando os resultados obtidos por Wei *et al.* (2015), Calles *et al.* (2008) e os obtidos neste presente trabalho pode-se observar que a análise elementar dos asfaltenos depende da característica do Petróleo do qual o asfalteno foi obtido. Os asfaltenos obtidos dos petróleos médios apresentaram aproximadamente a mesma composição e diferente das obtidos pelos os asfaltenos obtidos dos petróleos pesados, que dentre eles apresentaram composições próximas.

5.2 ^1H RMN

Na Tabela 19 estão apresentados os resultados para os parâmetros moleculares obtidos por RMN de ^1H para os asfaltenos precipitados do Petróleo 1P e do Petróleo 1S.

TABELA 19. H_{Ar} , H_{ALQ} , H_{Y} , H_{β} E H_{α} (MOLAR %) OBTIDOS A PARTIR DE ESPECTROS DE ^1H RMN DO ASFALTENO PRECIPITADO DO PETRÓLEO 1P E 1S E SUAS FRAÇÕES.

Petróleo	δ (ppm)	H_{Ar} (6,0-9,0)	H_{alq} (0,0-6,0)	H_{Y} (0,5-1,0)	H_{β} (1,0-2,0)	H_{α} (2,0-4,0)
1P	Bruto	6,3	93,8	17,3	55,5	21,0
	Fração 1	9,5	90,5	16,9	57,0	16,6
	Fração 2	7,2	92,8	17,2	60,9	14,7
	Fração 3	5,4	94,6	15,1	68,8	10,8
1S	Bruto	12,0	88,0	18,3	52,0	17,7
	Fração 1	14,6	85,4	16,6	49,4	19,5
	Fração 2	9,7	90,3	15,7	57,5	17,1
	Fração 3	9,0	91,0	17,1	59,2	14,7

Os asfaltenos precipitados do Petróleo 1S apresentaram maiores teores de H_{Ar} do que do Petróleo 1P. Comparando os resultados de aromaticidade obtidos no ^1H RMN com os da razão atômica C/H, obteve-se o mesmo resultado, asfaltenos do Petróleo 1S mais aromáticos do que do Petróleo 1P. Nos dois petróleos o teor de hidrogênio aromático é inferior em relação aos hidrogênios da região alifática

(< 15 %) e os hidrogênios alifáticos, em geral, seguem a ordem de $H_{\beta} > H_{\gamma} > H_{\alpha}$. Resultado similar ao encontrado por Calles *et al.* (2008), que obtiveram resultados de ^1H RMN de: $H_{Ar} < 13,3\%$ e $H_{\beta} > H_{\gamma} > H_{\alpha}$.

Ao analisar apenas os hidrogênios aromáticos, observa-se que as Frações 1 e 2 são as mais aromáticas. O menor teor de hidrogênio aromático foi o da Fração 3, evidenciando que a adsorção em partículas de sílica ocorre preferencialmente para as frações de asfaltenos com o menor teor de aromáticos.

Os hidrogênios saturados podem ser divididos em três tipos (H_{α} , H_{β} e H_{γ}) de acordo com o tipo de carbono a que eles estão ligados. Analisando os H_{α} , observa-se que eles diminuem conforme o fracionamento, assim, o maior teor é encontrado no asfalto bruto, seguido pela Fração 1, Fração 2, e o menor teor na Fração 3. Conforme o fracionamento diminui-se os anéis aromáticos, conseqüentemente diminuem os hidrogênios ligados aos carbonos aromáticos.

Já os H_{β} o teor aumenta com o avanço do fracionamento, ou seja, o maior teor foi observado na Fração 3, depois na Fração 2, Fração 1 e o menor teor no asfalto bruto. Conforme o fracionamento diminui-se os anéis aromáticos, conseqüentemente aumentam os hidrogênios ligados aos carbonos saturados metilênicos e naftênicos.

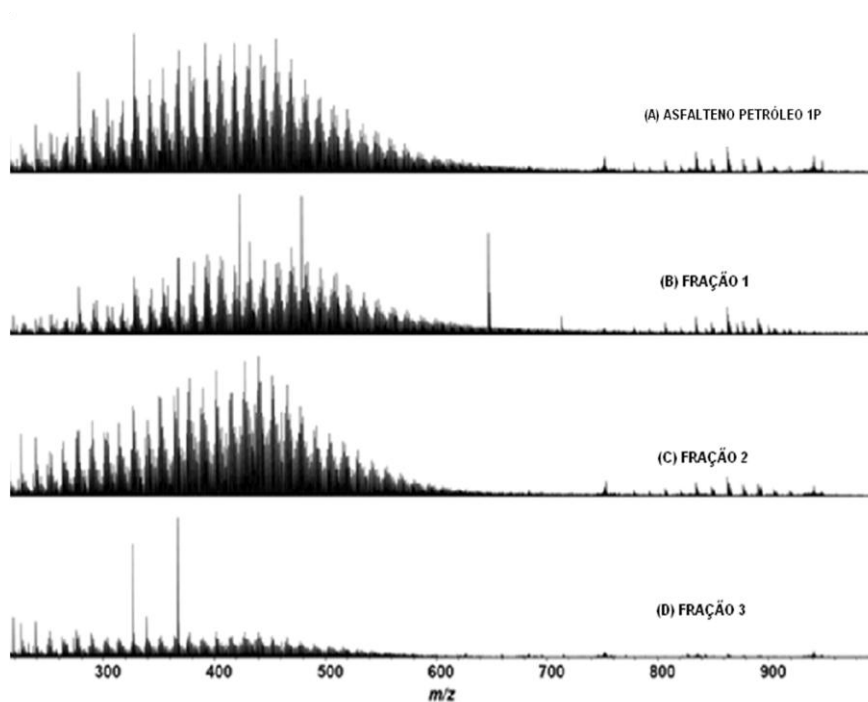
Já os H_{γ} os asfaltenos apresentaram diferentes comportamentos de acordo com o Petróleo. Para os asfaltenos precipitados do petróleo 1P observou-se que os asfaltenos brutos e a Fração 2 possuem praticamente a mesma quantidade, depois a Fração 1, por fim, o menor teor na Fração 3. E para os asfaltenos precipitados do Petróleo 1S observou-se que os asfaltenos brutos apresentaram maiores teores do que a fração 3, que a Fração 2 e por último a Fração 1.

Analisando os hidrogênios saturados é possível prever a estrutura molecular dos asfaltenos (arquipélago ou continente). Os resultados apresentam um alto teor de hidrogênios alifáticos (> ~ 90%) para todos os asfaltenos analisados e um baixo teor de hidrogênios na posição α em relação aos hidrogênios na posição β . Esses dados sugerem a estrutura continente.

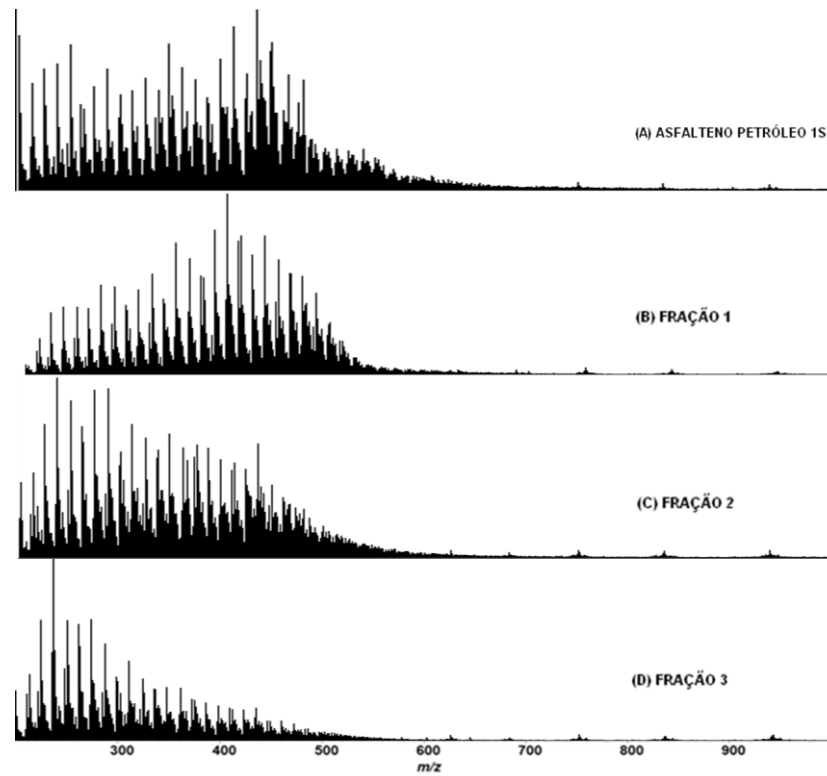
5.3 APPI FT-ICR MS

5.3.1 Espectro APPI FT-ICR MS

Os espectros de APPI (+)-FT-ICR MS dos asfaltenos e suas frações precipitados com n-hexano dos Petróleos 1P e 1S são mostrados na Figura 27. De modo geral, os espectros apresentam perfil Gaussiano na região de m/z de 200 – 700/800. Os experimentos de espectrometria de massas permitem a obtenção da distribuição da massa molar média, M_w , as quais são mostradas na Tabela 20.



(A)PETRÓLEO 1P



(B)PETRÓLEO 1S

FIGURA 27. ESPECTROS DE APPI (+) FT-ICR MS (A) PETRÓLEO 1P, (B) PETRÓLEO 1S.

TABELA 20. DISTRIBUIÇÃO DA MASSA MOLAR MÉDIA, M_w DOS ASFALTENOS.

Petróleo	Asfalteno	M_w (Da)
1P	Bruto	466
	Fração 1	509
	Fração 2	447
	Fração 3	426
1S	Bruto	438
	Fração 1	433
	Fração 2	408
	Fração 3	359

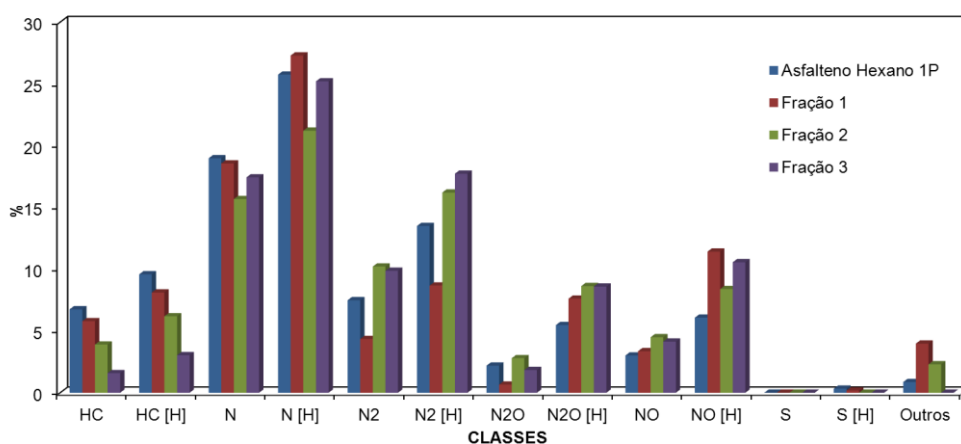
De acordo com a Tabela 20 os valores de M_w para as amostras de asfalteno bruto do Petróleo 1P foram superiores ao Petróleo 1S. Em relação ao processo de fracionamento, as frações diminuem a massa molar média conforme as etapas do fracionamento, assim, apresentam a seguinte ordem: Fração 1 > Fração 2 > Fração 3.

5.3.2 Distribuição de classe, DBE vs intensidade, DBE vs número de carbono

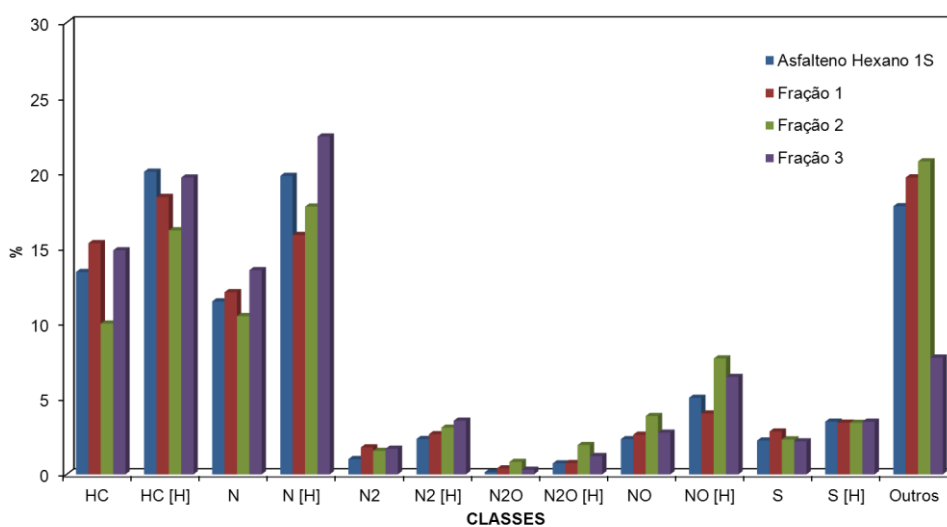
5.3.2.1 Distribuição de classe

A partir do processamento dos espectros de APPI (+)-FT-ICR MS foi possível obter maiores informações sobre distribuição de classes, DBE vs intensidade e DBE vs número de carbono.

Na Figura 28. é apresentada a distribuição de classes de compostos polares e apolares dos asfaltenos e de suas frações.



(A) PETRÓLEO 1P



(B) PETRÓLEO 1S

FIGURA 28. PERFIL DA DISTRIBUIÇÃO DE CLASSES OBTIDAS PELAS ANÁLISES APPI (+) FT-ICR MS DOS ASFALTENOS E SUAS FRAÇÕES OBTIDOS (A) DO PETRÓLEO 1P (B) DO PETRÓLEO 1S.

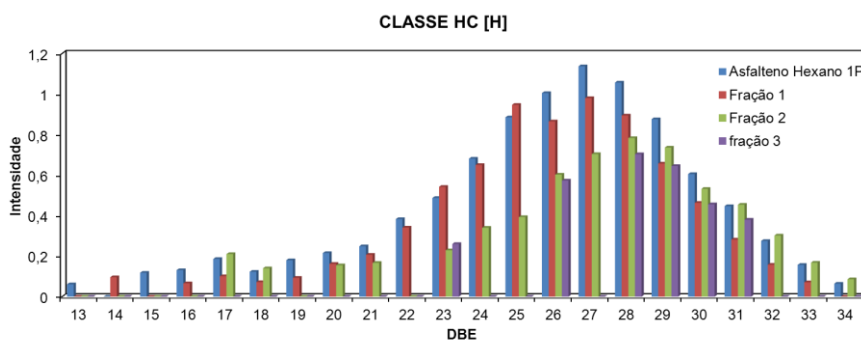
Analisando o histograma de distribuição de classes da Figura 28 pode-se dizer que todas as amostras de asfaltenos apresentaram elevada proporção de compostos nitrogenados, principalmente da classe N e N [H]. Dentre os asfaltenos, os precipitados do Petróleo 1P com n-hexano apresentaram maiores teores de N_2 N_2 [H] N_2O N_2O [H] e NO NO [H] do que o do Petróleo 1S. Entretanto as classes de sulfurados apresentaram baixos teores nos asfaltenos precipitados com n-hexano do Petróleo 1P em relação aos asfaltenos precipitados com n-hexano do Petróleo 1S.

Comparando os resultados obtidos dos asfaltenos bruto com as frações, observa-se que as frações adsorvidas (Fração 2 e 3) apresentaram maiores teores de compostos polares, classes N_2 N_2 [H] e N_2O , N_2O [H]. Portanto a sílica retêm as frações mais polares do asfaltenos, concentrando-as. Esses maiores teores encontrados das classes dos nitrogenados nos asfaltenos do Petróleo 1P em relação ao Petróleo 1S pode ser devido ao fato do Petróleo 1P apresentar, na análise elementar do nitrogênio, maiores teores de nitrogênio do que o Petróleo 1S.

Observa-se também que o asfalto 1S possui maior teor de Carbono e conseqüentemente apresentou maiores valores da classe de HC que os asfaltenos precipitados com n-hexano do Petróleo 1P.

5.3.2.2 DBE vs intensidade

A distribuição de DBE vs intensidade foi construída para as classes mais abundantes presentes nos asfaltenos: classes para HC [H] (Figura 29) e para N_2 [H] (Figura 30). Os asfaltenos foram separados nessas classes para que pudessem ser comparados entre si.



(A) PETRÓLEO 1P

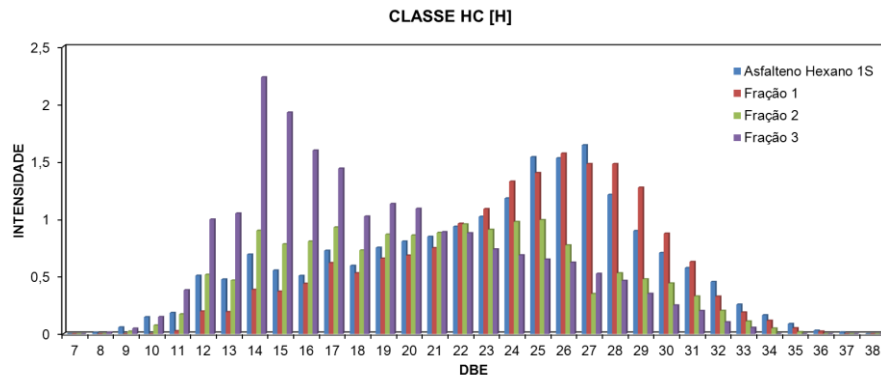


FIGURA 29. DIAGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE DBE VS INTENSIDADE PARA A CLASSE HC [H] OBTIDAS PELAS ANÁLISES APPI (+) FT-ICR MS DOS ASFALTENOS E SUAS FRAÇÕES OBTIDOS (A) DO PETRÓLEO 1P, (B) DO PETRÓLEO 1S.

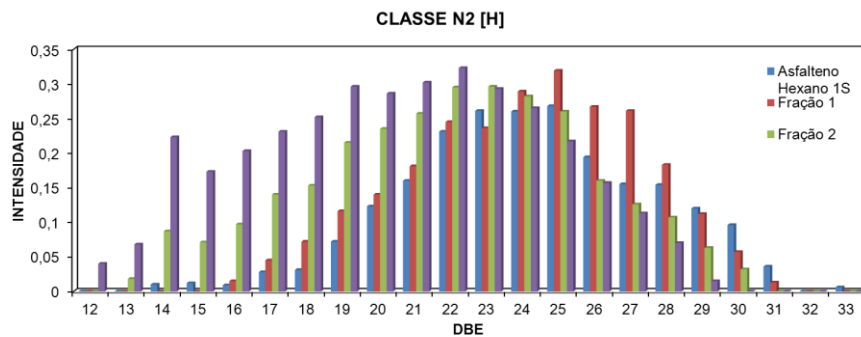
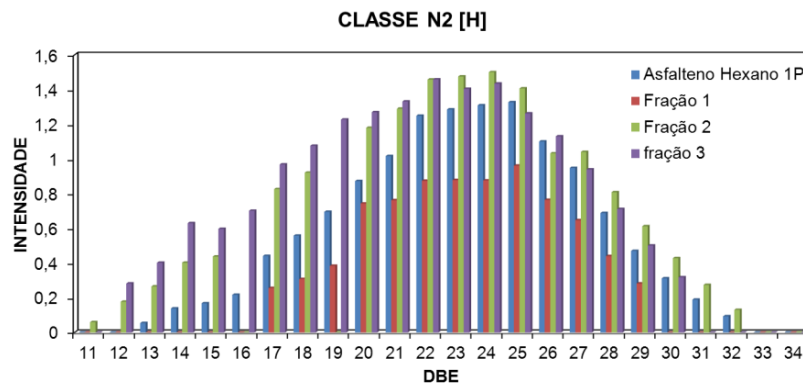


FIGURA 30. DIAGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE DBE VS INTENSIDADE PARA A CLASSE N₂ [H] OBTIDAS PELAS ANÁLISES APPI (+) FT-ICR MS DOS ASFALTENOS E SUAS FRAÇÕES OBTIDOS (A) DO PETRÓLEO 1P, (B) DO PETRÓLEO 1S.

Na Figura 29 observa-se que os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), são mais abundantes nos asfaltenos brutos e nas Frações 1, em todas as amostras, com a máxima abundância centrado em média, pelo $DBE = 25 - 27$. Pode-se observar também que para os asfaltenos precipitados com n-hexano do Petróleo 1S ocorre um deslocamento da DBE para a Fração 3, com a máxima abundância centrado em média, pelo $DBE = 14 - 15$. Comportamento semelhante é observado para as classes N e N [H].

Para as espécies de alta polaridade (classes N_2 e N_2 [H]), uma maior abundância foi observada nas Frações 2 e 3 com um máximo de distribuição de DBE a $22 - 24$ (Figura 30) com um deslocamento da Fração 1 para os asfaltenos precipitados com n-hexano do Petróleo 1S, com DBE máximo entre $24 - 26$. Comportamento semelhante é observado para as classes NO e NO [H].

5.3.2.3 DBE vs número de Carbono

A distribuição de DBE vs número de carbono foi construída para as classes mais abundantes presentes nos asfaltenos: classes para HC [H] (Figura 31) e para N_2 [H] (Figura 32). Os asfaltenos foram separados nessas classes para que pudessem ser comparados entre si.

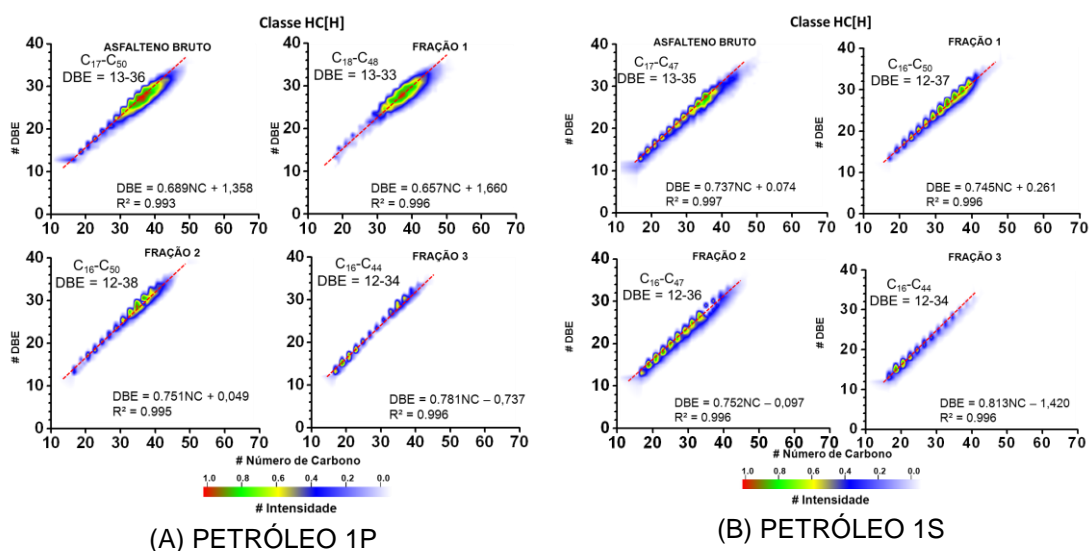


FIGURA 31. GRÁFICOS DE NC VS DBE PARA A CLASSE HC [H] DOS ASFALTENOS E SUAS FRAÇÕES OBTIDOS (A) DO PETRÓLEO 1P, (B) DO PETRÓLEO 1S.

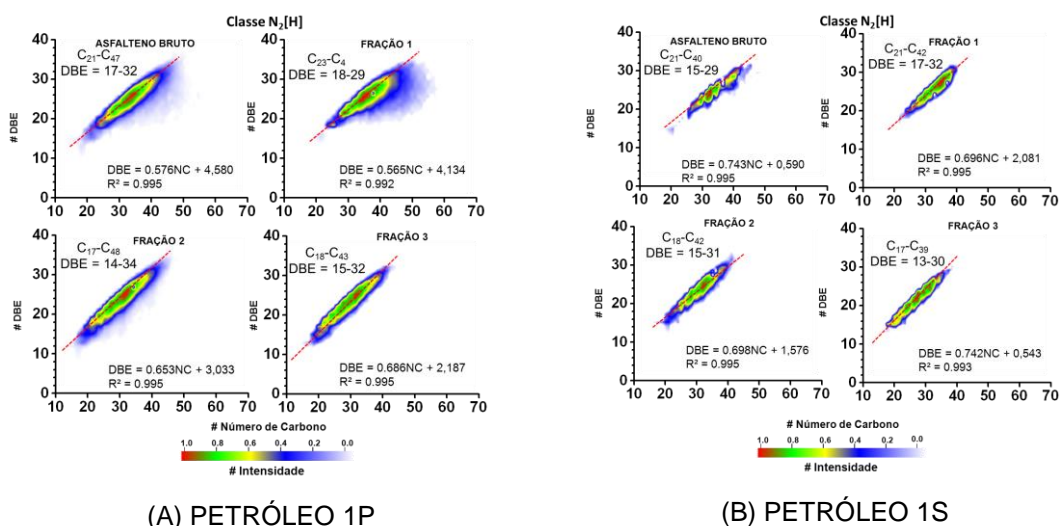


FIGURA 32. GRÁFICOS DE NC VS DBE PARA A CLASSE N_2 [H] DOS ASFALTENOS E SUAS FRAÇÕES OBTIDOS (A) DO PETRÓLEO 1P, (B) DO PETRÓLEO 1S.

Para a Classe HC [H] observa-se uma maior quantidade de compostos HPA para os asfaltenos precipitados com n-hexano do Petróleo 1S do que para os asfaltenos precipitados com n-hexano do Petróleo 1P. Em relação as frações, os asfaltenos brutos e a Fração 1, apresentaram uma distribuição de número de carbonos (NC) variando de C_{16} a C_{50} e DBE de 12 a 37. Observa-se uma diminuição na amplitude de DBE e NC, para a Fração 3, para uma distribuição de número de carbonos (NC) variando de C_{16} a C_{44} , para os asfaltenos precipitados com n-hexano do Petróleo 1S e do Petróleo 1P, com DBE de 12 a 34, mostrando assim uma seletividade da sílica por compostos de cadeias menores.

Para a Classe N [H] obteve-se distribuição de número de carbonos (NC) nos asfaltenos bruto variando de C_{17} a C_{47} e DBE de 12 a 34, para os asfaltenos precipitados com n-hexano do Petróleo 1P e 1S. Para as frações de asfaltenos altamente polares (Fração 2 e 3), para a classe N [H], variou de C_{15} a C_{48} , para a Fração 2 e de C_{15} a C_{43} para a Fração 3.

Para a classe N_2 [H] obteve-se distribuição de número de carbonos (NC) variando de C_{21} a C_{47} e DBE de 17 a 32 para os asfaltenos precipitados n-hexano do Petróleo 1P. Para os asfaltenos precipitados com n-hexano do Petróleo 1S houve uma diminuição na concentração dos asfaltenos nessa classe, variando de C_{21} a C_{40} e DBE de 15 a 29.

Por fim, para a classe NO [H] obteve-se distribuição de número de carbonos (NC) variando de C_{18} a C_{45} e DBE de 34 a 32 para os asfaltenos precipitados n-hexano do Petróleo 1P. Para os asfaltenos precipitados com n-hexano do Petróleo 1S houve uma diminuição na concentração dos asfaltenos nessa classe, variando o número de carbonos de C_{16} a C_{42} e DBE de 12 a 31.

Pode-se notar que nas últimas frações os compostos nitrogenados estão mais concentrados, assim a adsorção é seletiva para esses compostos.

O grau de aromaticidade foi obtido a partir das inclinações das retas obtidas pelo ajuste dos dados dos gráficos de DBE em função do número de carbono.

O Petróleo 1S apresentou para todas as classes maiores coeficientes angulares em relação ao Petróleo 1P assim, maiores valores de H_{ar} .

Para as frações, os coeficientes angulares aumentaram com o aumento do fracionamento, ou seja, as frações 2 e 3 apresentaram maiores coeficientes angulares, o que corresponde a maiores valores de H_{ar} .