

CARACTERIZAÇÃO DE SUBFRAÇÕES DE ASFALTENOS DE RESÍDUOS DE VÁCUO OBTIDAS USANDO MISTURAS HEPTANO-TOLUENO (HEPTOL).

Lina Constanza Navarro Quintero^{1,*}, Peter Rudolf Seidl¹, Ljubica Tasic², Katia Z. Leal³, Sonia M. C. Menezes⁴, Erika C. A. Nunes¹

¹Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. CEP: 24020-150, pseidl@eq.ufrj.br, linacons2@yahoo.com.ar, enunes@eq.ufrj.br.

²Instituto de Química, Unicamp, Caixa Postal 6154, 13083-970. Campinas, SP, ljubica@iqm.unicamp.br

³Instituto de Química, UFF. CEP 24020-150, kzleal@uol.com.br.

⁴CENPES, Petrobrás. soniac@petrobras.com.br

A complexidade química de determinadas frações de petróleo gera dificuldades para a identificação estrutural, necessária para o estudo de suas propriedades. Várias técnicas analíticas tem sido aplicadas aos constituintes dos asfaltenos de diferentes tipos de petróleo, com o propósito de auxiliar nesta identificação. Sendo os asfaltenos moléculas complexas, tem sido considerados como moléculas medias com grandes diferenças em suas propriedades fato que faz extremamente difícil definir sua estrutura molecular. Com a finalidade de melhorar a representação da estrutura química de asfaltenos, no presente trabalho, se fracionaram asfaltenos provenientes de um resíduo de vácuo Brasileiro, seguindo o método IP-143 modificado, utilizando como solvente, misturas de heptano e tolueno (Heptol) em proporções variadas. Cada subfração obtida foi caracterizada estruturalmente, usando espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e análise elementar. Os resultados obtidos indicam que o rendimento dos asfaltenos decresce com o incremento na quantidade de tolueno no heptol. Este comportamento concorda com os princípios de solubilidade, mas o limite de solubilidade depende do tipo de asfalteno. Os resultados de análise elementar mostram que a subfração obtida com 10% de tolueno no solvente (A-10%) tem menor relação H/C e menor quantidade dos heteroátomos, principalmente de oxigênio, diferença que se pode atribuir à diminuição na quantidade do carbono. Análise de RMN de hidrogênio-1 e carbono-13, mostram uma variação significativa no núcleo do sistema aromático que faz parte de cada subfração. A fração A-10% mostra baixa substituição dos carbonos aromáticos periféricos o que sugere uma grande fusão dos anéis aromáticos. O contrario ocorre com a fração A-20%, a qual mostra alta substituição dos carbonos aromáticos e a baixa fusão do núcleo aromático. Os resultados obtidos permitem afirmar que as espécies aromáticas com alto conteúdo de carbonos aromáticos fundidos podem se concentrar em uma subfração específica. Este comportamento concorda com estudos prévios de modelagem molecular e sugere que esta fração pode ser a responsável pela tendência a se associar apresentada pelas moléculas de asfaltenos e, possivelmente, pela formação de coque.

1. Asfaltenos, 2. Resíduos de Vácuo, 3 Subfracionamento, 4. Heptol.

1. INTRODUÇÃO

A preocupação com a fração pesada do petróleo, produzido e refinado, tem aumentado sensivelmente (Strausz, 1999). Particularmente no Brasil, esta questão merece destaque, visto que seu petróleo mostra características pesadas, apresentando crescentes investimentos para o desenvolvimento de tecnologias voltadas para seu processamento e aproveitamento eficiente de seus resíduos (Leite, 2000). Frações pesadas, como parafinas e asfaltenos são conhecidas pelos problemas associados à sua deposição (Speight, 1999; Carauta et al., 2005; Leon, 2001; Murgich, 1996). Os asfaltenos, mesmo em baixas concentrações apresentam tendência a agregar e precipitar gerando perdas nas fases de produção e refino (Whiehe, 2000). Na primeira, as perdas produzem-se pela obstrução dos poros na rocha geradora e nos dutos de transporte, entretanto, na segunda as perdas devem-se à formação e deposição de coque. Técnicas de separação largamente usadas para o tratamento destes resíduos, baseadas no uso de solventes e/ou misturas dos mesmos tem sido estudadas, mas o comportamento das cargas nos diferentes processos depende principalmente de sua qualidade, de sua estrutura e do processo de associação de asfaltenos.

Para abordar este problema é preciso compreender a estrutura química e física dos asfaltenos. Estas características permanecem ainda inteligíveis a pesar dos muitos estudos realizados respeito a sua origem e composição, fato que torna extremamente difícil definir sua estrutura molecular e seus mecanismos de agregação (Speight, 1999; Speight, 1991; Altgelt, 1994; Storm, 1991). Sendo os asfaltenos moléculas grandes e complexas, existe a possibilidade de estudá-las de forma mais precisa, sub fracionando-as de acordo com a sua solubilidade em diferentes solventes, e desta forma facilitar o seu estudo. A caracterização química e estrutural dos asfaltenos

e suas subfrações pode ser a chave para o entendimento de suas propriedades, seu comportamento e sua tendência à agregação e a formação de coque.

O presente trabalho visa melhorar o estudo dos asfaltenos, caracterizando estruturalmente cada uma das suas subfrações e identificando nelas, espécies com arranjos estruturais diferentes, que possam iniciar o processo de agregação e possivelmente a futura formação de coque nos diferentes processos de refino.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Os asfaltenos são compostos sólidos de cor escura ou preta que encontram-se nas frações mais pesadas dos petróleos na forma de suspensão coloidal. Isoladamente, não são solúveis no petróleo, mas tem-se demonstrado (Speigh, 1991, 1998, 1999; Altget, 1994; Carnahan y Quintero 1995; Carnahan, 1999; León, 2000; Wiehe, 1994), que tem a propriedade de formar agregados moleculares com outros constituintes como as resinas, as quais permitem a sua dispersão no meio oleoso. São definidos com base na solubilidade, sendo solúveis em solventes aromáticos (tolueno, benzeno) e insolúveis em solventes alifáticos (heptano, hexano) (Speigh, 1991, 1998). A complexidade química destas frações do petróleo gera dificuldades para seu entendimento e a predição de seu comportamento. Contudo, muitos autores tem realizado estudos relacionados à sua estrutura química e proposto moléculas de asfaltenos principalmente baseados em dados obtidos por: Ressonância Magnética Nuclear (NMR), análise elementar (CHNS) e peso molecular. Entre eles encontram-se basicamente duas abordagens: a primeira, onde propõem a existência de um grande núcleo aromático condensado, com alguns anéis naftênicos e substituintes alquilas, chamadas estruturas tipo “continental” (Groenzin y Mullins, 2000), e a segunda, onde propõem estruturas chamadas tipo “arquipélago”, baseadas em pequenas agrupações aromáticas e naftênicas, unidas entre elas por cadeias alquilas (Speigh, 1999; Murgich, et al, 1999). As principais diferenças entre os resultados obtidos por estes pesquisadores, baseia-se na controvérsia existente em quanto aos métodos para medição de peso molecular (Yarranton, et al, 2000; Rivas, 1995). Outro ponto de vista é recentemente publicado por Carauta e colaboradores (2005 b), que propõem moléculas médias de asfaltenos, onde para o cálculo dos parâmetros estruturais, excluem o valor do peso molecular, trabalhando basicamente com análise de RMN e CHNS.

O comportamento de fases dos asfaltenos tem sido tema de discussão em muitos estudos (Murgich e Strausz, 2001; Murgich, 2002) que coincidem em reconhecer a sua complexidade. Os asfaltenos encontram-se sobre a forma de partículas em estado sólido de aproximadamente 3 nm de tamanho, e estabilizadas coloidalmente no petróleo. O estudo da estabilidade dos asfaltenos começou nos anos 60 e 70 com o desenvolvimento do modelo molecular do petróleo (modelo micelar), que tem permanecido vigente durante alguns anos e que encontra-se implícito em paradigmas de aceitação geral. Mas mesmo sendo usado com êxito em certas aplicações, apresentava limitações ao explicar o comportamento térmico do petróleo já que só considera moléculas isoladas, formadas da ruptura prematura das associações moleculares, a qual é mantida fundamentalmente por ligações de hidrogênio. Nos últimos anos têm havido um grande avanço na compreensão do comportamento de frações pesadas do petróleo (Leon, 2001; Murgich, et al.; Leon, 2000; Wiehe, 1994) e tem surgido várias teorias como o modelo “pendant-core” de Wiehe (1994) e, o novo modelo molecular de Vladimir Leon (2000). Com estes avanços, tem-se consolidado a hipótese de que nas frações pesadas dos petróleos, ocorre a formação de agregados de elevado peso molecular devido principalmente as fortes interações moleculares geradas entre asfaltenos. Cada agregado de asfalto contém uma ou até cinco camadas aromáticas de monômeros de asfaltenos, com algumas resinas que atuam como estabilizantes dos asfaltenos contidos no volume do petróleo.

Geralmente as forças existentes entre duas moléculas podem se dividir em: a) Transferências de carga entre moléculas doador-aceptor, b) Interação eletrostática (Coulombianas) entre moléculas com diferentes distribuições de carga, c) Interações de Van der Waals, d) Cargas induzidas que resultam da interação entre a distribuição de carga estática de uma molécula e a mudança de distribuição induzida na carga da outra, e e) à curta distância de intercâmbio da energia de repulsão (Murgich, 2002). Tem-se publicado trabalhos onde mostram teórica e experimentalmente (Murgich, et al. 1996) que as interações de Van der Waals (principalmente a parte dispersiva), e as interações eletrostáticas, somadas com os processos de solvatação, são os principais fatores no reconhecimento molecular de soluções de componentes principalmente orgânicos, como os asfaltenos e as resinas. Rogel (1997), desenvolveu seu trabalho com o propósito de compreender o mecanismo de associação de asfaltenos, concluindo que as energias de estabilização destes agregados correspondem principalmente a interações de Van der Waals e que mesmo existindo energias de interação devida às ligações de hidrogênio, elas são bastante fracas. Um outro estudo que está de acordo com o proposto por Rogel, foi publicado recentemente por Murgich (2002), onde sugere que as interações entre asfaltenos, resinas e os demais componentes do petróleo resultam de uma contribuição de todas as forças existentes entre duas moléculas, e que as ligações de hidrogênio são uma alternativa para descrever as forças intermoleculares em fragmentos específicos, chamadas interações π - π .

A respeito da existência de numerosos estudos em torno da importância dos asfaltenos, das energias de associação e os processos de agregação entre eles, tanto suas propriedades, como seu comportamento ainda tem

muito para ser descobrir. Por isso alguns autores (Rahimi e Gentzis, 2003; Cyr, N. et al., 1987; Dehkissia, S. et al. 2004; Spiecker, et al. 2003a; Spiecker, et al. 2003b, Östlund, 2004), tem tentado fracionar os asfaltenos por diferentes métodos, entre os quais encontram-se principalmente cromatografia e tratamento com solventes. Rahimi (2003), separou asfaltenos em quatro subfrações aplicando a cromatografia líquida preparativa em coluna de sílica e utilizando como solventes para cada fração: tolueno, clorofórmio, clorofórmio-etanol (97-3% v/v) e clorofórmio-metanol (80-20% v/v). Os resultados obtidos mostram que o peso molecular das frações aumenta com a polaridade do solvente usado, como também aumenta a quantidade de coque formado por cada fração. Spiecker, et al. (2003b) fracionaram asfaltenos usando misturas de *n*-heptano e tolueno, e observando que a fração mais polar e menos solúvel contribui com a maior parte das espécies que podem ser responsáveis pelos problemas de deposição em tubulação e na estabilização de emulsões água-óleo. Um outro método para fracionar asfaltenos foi apresentado por Kaminski et al. (2000) usando misturas pentano-dicloro-metano em diferentes proporções, e encontraram que a fração mais polar contém uma maior quantidade de metais, apresentando uma menor velocidade de dissolução que a fração menos polar. Östlund et (2004) fracionaram asfaltenos titulando com pentano uma dissolução de asfaltenos em cloreto de metileno, e concluíram que o tamanho, a aromaticidade e o peso molecular de asfaltenos são importantes na determinação da tendência dos asfaltenos a flocular, e que o conteúdo de heteroátomos é similar em todas as subfrações. Recentemente, Avid et al (2004) examinaram a conversão a coque de subfrações de asfaltenos separadas de resíduos de vácuo, usando, da mesma forma que Spiecker, et al. (2003b), misturas heptano-tolueno, mas aplicando uma outra metodologia, e encontrando uma relação direta entre a quantidade de tolueno adicionado na mistura e a aromaticidade e a quantidade de carbonos quaternários nas frações.

Como é visto, a tendência para prosseguir com o estudo dos asfaltenos converge para o estudo de frações cada vez menores, e desta forma poderá se compreender definitivamente o papel e os mecanismos de agregação destas complexas moléculas durante as diferentes operações de produção e refino do petróleo.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Os asfaltenos foram precipitados de um resíduo de vácuo brasileiro (resíduo A). A amostra pode ser considerada como rica em asfaltenos (aproximadamente 9 %p/p).

3.1 Precipitação e fracionamento de Asfaltenos

O resíduo de vácuo foi aquecido até a fluidez e homogeneizado antes da toma da amostra. A precipitação dos asfaltenos foi baseada no ensaio padronizado pelo *Institute of Petroleum of London* (Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products-vol 1, IP-143, ASTM-6500-00).

Inicialmente se procedeu a uma quantificação do teor de asfaltenos para cada proporção de Heptol usado como solvente. Aproximadamente 1 g de amostra foi pesada para cada análise. O solvente empregado foi uma mistura de *n*-heptano (P.A, 99.5%) e tolueno (P.A), Heptol em diferentes proporções, variando desde 0% v/v (asfalto “puro”), até 40% v/v de tolueno na mistura, incrementado o valor de tolueno cada vez em 5% v/v. Para a obtenção das subfrações, a amostra foi dissolvida previamente na quantidade exata de tolueno na mistura, antes da adição do agente precipitante (*n*-heptano). A mistura foi adicionada até 30 vezes o valor da massa pesada, e o refluxo foi mantido por um tempo de duas horas. A solução foi mantida em repouso, no escuro durante 15 horas, e depois filtrada a vácuo, utilizando papel de filtro *Whatman* nº 42, usando para a lavagem a solução equivalente de composição de Heptol utilizada durante a primeira etapa de extração. O precipitado obtido foi submetido à lavagem exaustiva com *n*-heptano, para remover o excesso de maltenos ou resinas, usando refluxo até obter gotejamento claro do solvente. Posteriormente o precipitado é submetido à extração com tolueno, para evitar impurezas, até claridade do solvente. O solvente remanescente é roto-evaporado a vácuo na presença de nitrogênio. Após a quantificação em duplicata dentro das normas, as quantidades de amostra inicial e conseqüentemente de solvente (Heptol), foram aumentadas, até 10 g de amostra, para fazer um fracionamento preparativo e garantir a quantidade suficiente da amostra para sua posterior caracterização. O procedimento de separação está ilustrado na Figura 1.

3.2 Caracterização química

3.2.1 Análise Elementar

A análise elementar foi realizada com analisador Perkin-Elmer CHN 2400, de acordo com a metodologia descrita no ensaio ASTM 5291-95, para a determinação das percentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio, presentes nas amostras.

Para a determinação do enxofre foi utilizado o espectrômetro de fluorescência de raios-X marca Philips modelo PW 2400. A amostra foi pulverizada a 325 *mesh* e 1 mg dela foi aplicada numa lamina para análise.

3.2.2 Ressonância Magnética Nuclear

As análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de hidrogênio (^1H RMN) foram adquiridas num espectrofotômetro Varian Inova-300, operando a 7,05 T e temperatura ambiente. As análises foram realizadas em soluções de 5% em misturas 1:1 (v/v) de CDCl_3 : C_2Cl_4 a 300 MHz usando pulsos de 45° , e intervalos de 1,0 s entre pulsos. As análises de RMN (^{13}C , e DEPT) foram realizadas num espectrofotômetro Varian INOVA-500 MHz equipado com sonda de 5 mm a uma temperatura de 25°C (298 K). Um software padrão da Varian foi usado para adquirir e processar os dados de RMN. O espectro foi referenciado usando como sinal central CDCl_3 (77,0 ppm). As amostras foram preparadas em CDCl_3 (600 μL) em concentração de ~ 100 mg da amostra. Para obter um espectro quantitativo, foi adicionado acetilacetato de cromo (III) $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$, na concentração de $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, como agente de relaxação, e o espectro foi adquirido sem o efeito NOE. Análise DEPT foi realizado para identificar grupos CH_n . Os deslocamentos químicos foram integrados de acordo com as faixas correspondentes aos grupos funcionais de interesse (Carauta, et al. 2005b).

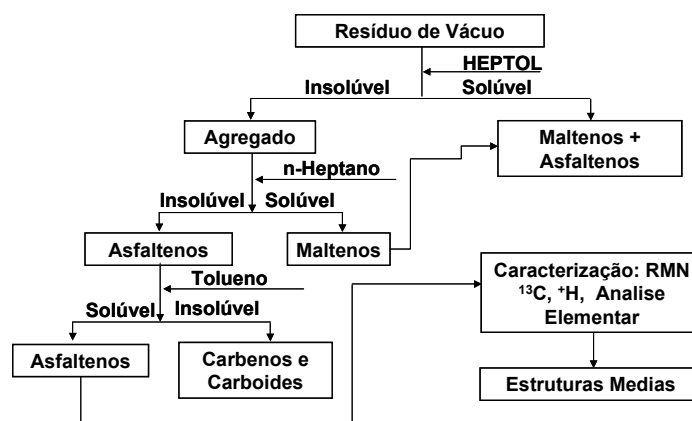


Figura 1. Esquema utilizado na subfracionamento de Asfaltenos e sua posterior análise.

4. RESULTADOS

O perfil de solubilidade dos asfaltenos precipitados ou fracionados do resíduo de vácuo A, estão apresentados na Figura 2

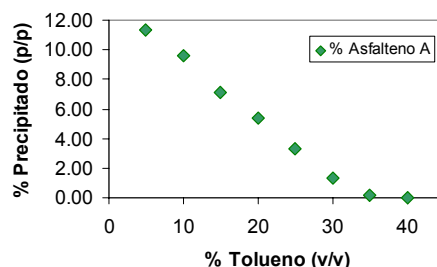


Figura 2. Perfil de solubilidade dos asfaltenos do resíduo de vácuo A utilizando Heptol (*n*-heptano/ tolueno).

Os asfaltenos são completamente solúveis em tolueno puro e nas misturas do heptol de alta aromaticidade (> 40% v/v de tolueno) mas, o seu comportamento depende do teor de asfaltenos apresentado para cada amostra. Para concentrações maiores do que 30% v/v de tolueno no Heptol, a medida de asfaltenos precipitados é praticamente insignificante, razão pela qual só se usaram concentrações até 30% de tolueno no heptol para o fracionamento preparativo. Da Figura 2 observa-se que a quantidade do precipitado diminui com o incremento do tolueno e diminuição do *n*-heptano no solvente.

A adição de tolueno ao *n*-heptano aumenta a componente dispersiva e polar do parâmetro de solubilidade (Speigth 1991), obtendo como resultado a floculação e precipitação de agregados de asfaltenos, que podem mudar a sua composição dependendo da mudança na polaridade do solvente. Este processo de precipitação parece ser controlado, como sugerido em alguns estudos (Buckley, 1999), principalmente por dispersão e por interações π - π entre os asfaltenos e o solvente ou com a mistura de solventes.

3.1 Propriedades dos asfaltenos fracionados

A primeira análise realizada para as subfrações foi a RMN de hidrogênio (Tabela 1), para determinar diferenças significativas entre elas e escolher aquelas frações que tivessem uma maior mudança, principalmente na concentração de moléculas de alta aromaticidade.

Os resultados mostram diferenças no núcleo que faz parte do sistema aromático para cada subfração. O conteúdo de hidrogênio aromático (H_{ar}) não revela um padrão regular. A maioria das subfrações apresenta valores de H_{ar} entre 7-10 %. A maior diferença é observada para a fração A-10% (13,1 %). H_{α} permanece quase constante, H_{β} mostra valores entre 49-57 % e H_{γ} entre 14,4 e 18,1 %. Estes resultados mostram que existem diferenças entre cada uma das subfrações, mostrando uma maior diferença na fração A-10% e possivelmente uma maior concentração de moléculas com alta aromaticidade.

	Deslocamento Químico (ppm)	Área Integrada (%)					
		A - 0%	A - 5%	A - 10%	A - 15%	A - 20%	A - 25%
H mono aromático	7-6	3.1	1.7	3.4	1.5	2.1	1.5
H di aromático	9-7	6.5	5.3	9.7	5.5	5.3	4.0
H alfa	4-2	21.6	22.1	22.0	21.8	20.0	20.8
H Beta	2-1	50.8	56.6	49.3	55.8	57.4	57.2
H Gamma	1-0	18.1	14.4	15.7	15.5	15.2	16.4
H Saturado	4-0	90.4	93.0	86.9	93.1	92.6	94.4
Har-total	9-6	9.6	7.0	13.1	6.9	7.4	5.6

Tabela 1. Áreas de RMN 1H determinadas para as subfrações analisadas.

Para reforçar esta hipótese, análise de RMN ^{13}C e análise elementar foram realizadas para A-0% (asfalto puro), A-10% e A-20%. Os resultados obtidos mostram-se na Tabela 2.

	Área Integrada (%)						Análise elementar (%)					
	C Ins	C Sat	Car Alquil	Car H	Car Junc		C	H	N	S	O*	H/C
A-0%	48.8	51.2	12.4	12.2	24.2		87.0	7.7	2.3	1.0	2.0	1.07
A -10%	38.7	61.3	5.9	14.4	18.4		87.2	7.4	2.2	1.0	2.1	1.02
A -20%	30.3	69.7	4.6	12.0	13.7		86.5	7.5	2.4	1.0	2.7	1.04

*por diferença

Tabela 2. Análise de RMN ^{13}C e análise elementar para as subfrações.

Algumas observações estruturais podem ser feitas quando são analisados os valores obtidos pela RMN de hidrogênio e de carbono. A fração A-0%, corresponde a baixos valores de H_{ar} e altos de C_{ar} , isso sugere fortemente fusão de anéis aromáticos ou alta substituição parafínica (Acevedo, et al. 2004). A subfração A-10% apresenta: 1. altos valores de $C_{ar-alquil}$, o que sugere alta substituição de carbonos aromáticos periféricos e também 2. maior quantidade de $C_{ar-junc}$ o que indica fusão de anéis aromáticos. A-20% possui baixo conteúdo de C_{ar} , baixa substituição alquila e baixo número de carbonos aromáticos em junção de anéis, mostrando baixa fusão dos anéis aromáticos.

A análise elementar foi desenvolvida para determinar, tanto a quantidade de heteroátomos, como a relação H/C em cada fração. Os resultados mostram (Tabela 2) que a relação H/C não varia consideravelmente entre os asfaltenos e as subfrações, o que pode indicar que há um grau de insaturação bastante similar. O conteúdo de heteroátomos é praticamente o mesmo, mas pequenas diferenças em polaridade e aromaticidade podem contribuir significativamente para suas propriedades macroscópicas (Spiecker, 2003b).

Alguns trabalhos tem sido realizados subfracionando asfaltenos com misturas de solventes alifáticos e aromáticos. Szewczyk e colaboradores (1996), fracionaram asfaltenos de um óleo, usando misturas de *o*-xileno e *n*-heptano, obtendo quatro frações complementares de asfaltenos solúveis e insolúveis (37, 56, 64 e 74 % p/p de asfaltenos insolúveis). Os resultados obtidos por eles mostram que as frações insolúveis foram de baixa relação H/C e alto conteúdo de heteroátomos (Nitrogênio e Oxigênio), comparadas com as frações solúveis. Resultados similares foram obtidos por Andersen et al.(1997) usando óleo Boscan. Spiecker e colaboradores, (2003b), subfracionaram asfaltenos de quatro óleos diferentes, obtendo que, a menor relação H/C é apresentada pelas subfrações menos solúveis, as quais também tem um incremento modesto na quantidade de heteroátomos e metais (*i.e.*, V, Ni e Fe). Avid et al. (2004), fracionaram asfaltenos usando misturas de *n*-heptano e tolueno (Heptol), obtendo uma diminuição do conteúdo de hidrogênio e um incremento no conteúdo de heteroátomos (S e N) com o incremento de tolueno na mistura (fração menos solúvel), sendo que tanto as diminuições como os incrementos encontrados por eles caem praticamente dentro do erro experimental do método. Comparando os resultados com os obtidos neste trabalho, pode-se dizer que a composição elementar dos asfaltenos e das suas subfrações, não apresentam mudanças fundamentais para inferir qual pode ser o seu comportamento, mas sim

para validar a hipótese pranteada por Speight (1991) que diz que os asfaltenos possuem uma composição química definida, em quanto ao conteúdo de carbono e hidrogênio, comportamento que é mantido para as subfrações de asfaleno.

Os resultados de RMN sugerem presença de um centro aromático rígido e plano e onde policicloaromáticos e unidades naftênicas encontram-se juntos para a fração de asfaleno A-0%. Na fração A-10% temos uma menor junção de anéis aromáticos, comparada com o asfaleno puro, mas com uma maior quantidade de anéis em junção comparada com a fração A-20%. A análise mostra a possível existência de um núcleo rígido e plano para A-0%, uma estrutura medianamente rígida para a fração A-10%, e uma estrutura mais flexível para a fração A-20%, onde os anéis aromáticos encontram-se unidos por anéis naftenicos ou cadeias parafinicas.

5. CONCLUSÕES

A solubilidade e as propriedades químicas dos asfaltenos e as suas subfrações foram estudadas. Os asfaltenos precipitados foram totalmente solúveis em concentrações de tolueno no heptol superiores ao 40 % (v/v), mas a partir do 30 % (v/v) a porcentagem obtida é praticamente desprezível.

Os asfaltenos e as subfrações do resíduo de vácuo estudado tem um grau de insaturação e um conteúdo de heteroátomos bastante similar, o que leva a concluir que os asfaltenos possuem uma composição química definida, quanto ao conteúdo de carbono e hidrogênio, comportamento que é mantido para as subfrações de asfaleno.

O sub fracionamento de asfaltenos usando Heptol mostra que as espécies aromáticas com alto conteúdo de carbonos aromáticos em junção de anel, podem-se concentrar numa subfração específica, e sugere também que esta subfração pode ser a responsável pela associação destas complexas moléculas e possivelmente pela formação de coque durante os diferentes processos de refino.

6. AGRADECIMENTOS

Esta pesquisa contou com o auxílio do CNPq e da PETROBRAS. P. R. Seidl possui bolsa de pesquisa ANP/FINEP e L.C.N Quintero bolsa de doutorado do CNPq. S. Fanelli e T. Venacio (IQ, UNICAMP) proporcionaram valiosa assistência técnica na análise de RMN ¹³C e DEPT.

7. REFERÊNCIAS

- ACEVEDO, S., ESCOBAR, O., ECHEVARRIA, L., GUTIERREZ, L., MÉNDEZ, B. Structural Analysis of Soluble and Insoluble Fractions of Asphaltenes Isolated Using the PNP Method. Relation between Asphaltene Structure and Solubility. **Energy and Fuels**, v18, N° 2, p 305-311, 2004.
- Altgelt, K; Boduszynski, M. Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions. New York. **Marcel Dekker Inc.**, 1994, pp 75-199, 203-248, 309-387.
- ANDERSEN, S., KEUL, A., STENBY, E. **Petroleum Science and Technology**, v15, N° 7-8, p 611-645, 1997.
- AVID, B., SATO, S., TAKANOHASHI, T., SAITO, I. Characterization of Asphaltenes from Brazilian Vacuum Residue Using Heptane-Toluene Mixtures. **Energy and Fuels**. v 18, N° 6, p 1792-1797, 2004.
- BUCKLEY, J. Predicting the Onset of Asphaltene Precipitation from Refractive Index Measurements. **Energy and Fuels**. v 13, N° 2, p 328-332-1797, 1999.
- CARAUTA, A., CORREIA, J., SEIDL, P., SILVA, D. Conformational search and dimerization study of average structures of asphaltenes **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 755 N° 1-; p 1-8, 2005 a.
- CARAUTA, A. ET AL. (2005), b. Modeling Solvent Effects on Asphaltene Dimers. **Energy & Fuels**, Vol. 19 N°4; 1245-1251.
- CARNAHAN N. F. (1999). Propieties of Resins Extracted from Boscan Crude Oil and Their Effect on the Stability of Asphaltenes in Boscan and Hamaca Crude oils. **Energy & Fuels**, Vol. 13, N°2, 309-314.
- CARNAHAN, N. F; QUINTERO, A. (1995). Characterization of Asphaltenes and Resins. **6ta UNITAR. International Conference on Heavy Crude and Tar Sands**. Houston Texas. Fevereiro 12-17 de. Vol. 1, 237-250.
- CYR, N., D. MCINTYRE, D., TOTH, G., STRAUSZ, O. Hydrocarbon structural group analysis of Athabasca asphaltene and its g.p.c. fractions by ¹³C N.M.R. **Fuel**. v 66, N° 12, p 1709-1714, 1987.
- DEHKISSIA, S., LARACHI, F., CHORNET, E. Catalytic (Mo) upgrading of Athabasca bitumen vacuum bottoms via two-step hydrocracking and enhancement of Mo-heavy oil interaction. **Fuel**. v 83, N° 10, p 1323-1331, 2004.
- GROEZIN, H., MULLINS, O. Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources. **Energy & Fuels**, v 14 N°3; p 677-684, 2000.

- KAMINSKI, T., FOGLER, H., WOLF, N., WATTANA, P., MAIRAL, A. Classification of Asphaltenes via Fractionation and the Effect of Heteroatom Content on Dissolution Kinetics. **Energy and Fuels**. v 14, N° 1, p 25-30, 2000.
- LEITE, L.F., **TN Petróleo**, v 14, p 60, 2000.
- LEÓN, V. Visión Molecular de la Tensión Superficial. Solubilidad y Estabilidad en un Crudo Pesado. **Visión Tecnológica**, v 8, No. 2, p 103-110, 2001.
- LEÓN, V. Composición y Estructura de un Crudo Pesado. **Codicic**, v. 2, No. 1, p 36-45, 2000.
- MURGICH J. ABANERO, J. STRAUZ, O. Molecular Recognition in Aggregates Formed by Asphaltene and Resin Molecules from Athabasca Oil Sand. **Energy & Fuels**, v 13, N° 2, p 278-286, 1999.
- MURGICH, J.; RODRIGUES, J.; ARAY, M., Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins. **Energy & Fuels**, v. 10, No. 1, p 68-76, 1996.
- MURGICH, J. Intermolecular forces in aggregates of asphaltenes and resins. **Petroleum Science and Technology**. v.20, N° 9, p.983-997, 2002.
- MURGUICH, J.E STRAUZ, O. Molecular mechanics of aggregates of asphaltenes and resins of the Athabasca Oil. **Petroleum Science and Technology**., v.19, p 231-243 2001.
- ÖSTLUND, J., WATTANA, P., NYDÉN, M., FOGLER, H. Characterization of fractionated asphaltenes by UV-vis and NMR self-diffusion spectroscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**. v 271, N° 2, p 372-380, 2004.
- RAHIMI, M. E GENTZIS, T. Thermal hydrocracking of Cold Lake vacuum bottoms asphaltenes and their subcomponents. **Fuel Processing Technology**. v 80, N°1, p.69-79, 2003.
- RIVAS, O. Desarrollo de una Metodología Sistemática para el Control de la Precipitación de Asfaltenos. **Visión Tecnológica**, v 2, N° 2, p 4-17, 1995.
- ROGEL, E. Theoretical Estimation Of The Solubility Parameter Distributions Of Asphaltenes, Resins And Oils From Crude Oils And Related Materials. **Energy & Fuels**, v 11, N°4, p 920-925, 1997.
- STRAUSZ, O.P. Special Section on Asphaltenes. **Energy & Fuels**, v13, 205, 1999.
- SPEIGHT, J. The Chemical And Physical Structure Of Petroleum: Effects On Recovery Operations. **Journal of Petroleum Science & Engineering**, v 22, p 3-15, 1999.
- SPEIGHT, J. The chemistry and technology of petroleum. **Segunda edição. Marcel Dekker Inc**, p 1-22, 197-255, 309-473, 1991.
- SPEIGHT, J. Petroleum Chemistry and Refining. **Washington: Taylor & Francis**, p 27-30, 1998.
- SPEIGHT, J. G. The Chemistry and Technology of Petroleum. **Segunda Edição. Marcel Decker, New York**. 1991.
- SPIECKER, P., GAWRYS, K., TRAIL, C., KILPATRICK, P. Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v 220, N°1-3, p 9-27, 2003a.
- SPIECKER, P., GAWRYS, K., KILPATRICK, P. Aggregation and Solubility behavior of asphaltenes and their subfractions. **Journal of Colloid and Interface Science**. v 267, p 178-193, 2003b.
- STORM, D. ET AL. Colloidal Nature of Vacuum Residue **Fuel**, v. 70, p 779-782, 1991.
- SZEWCZY, V., BEHAR, F., BEHAR, E., SCARSELLA, M. **Revista Instituto Francês do Petróleo**, v51, N°4, p 575-579, 1996.
- WHIEHE I.A; KENNEDY, R, J; The Oil Compatibility Model and Crude Oil incompatibility. **Energy & Fuels**, p 14, 56-59, 2000.
- WIEHE, I. A. The Pendant-Core Building Block Model of Petroleum Residua. **Energy & Fuels**, v 8, No. 3, p 536-544, 1994.
- YARRANTON, H. W.; ALBOUDWAREJ, H.; JAKHER, R. Investigation of Asphaltene Association with Vapor Pressure Osmometry and Interfacial Tension Measurements. **Ind. Eng. Chem. Res**, v 39, N°8, p 2916-2924, 2000

PAPER TITLE

Caracterização de subfrações de asfaltenos de resíduos de vácuo obtidas usando misturas heptano-tolueno (heptol).

1. Asfaltenos, 2. Resíduos de Vácuo, 3 Subfracionamento, 4. Heptol.

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.