

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Parâmetros de Solubilidade de Hansen no Isolamento de Produtos de Alto Valor Agregado Presentes nos Asfaltenos

AUTORES:

Victória Gonçalves Ferreira Pereira, Luiz Antonio d'Avila, Peter Rudolf Seidl

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 8º PDPETRO.

PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DE HANSEN NO ISOLAMENTO DE PRODUTOS DE ALTO VALOR AGREGADO PRESENTES NOS ASFALTENOS

Abstract

Asphaltenes are heavy fractions of crude oil, defined by their solubility in *n*-alkanes. Asphaltenes precipitation is a concern in reservoirs and wellbores production, as it can cause clogging in pipes. On the other hand, it is reported that some valuable compounds, as carbazoles, fluorenes, carboxylic acids and terpenoid sulfoxides can be found in this oil fraction. The aim of this work was to isolate these compounds from asphaltene extracted from vacuum residue provided for CENPES of Petrobras. For this purpose, a methodology based in the Hansen solubility theory was applied to select the solvent for extraction, which was not used until then for this. It is possible to predict the solubility between solutes and solvents analyzing their Hansen Solubility Parameters (HSP). In this work, the HSP of the substances of interest were calculated using the software HSPiP. Thereafter, solvents that have HSP similar to the HSP of the molecules of interest and different from HSP of asphaltenes were selected, in order to obtain a selective extraction. Thus, solvents as ethanol, acetonitrile and a solvent blend of ethanol/xylene were used in a Soxhletting extraction. The obtained extract residues were characterized by spectroscopic analysis as Nuclear Magnetic Resonance ¹H and ¹³C and Infrared. Some differences were observed in the extract residues spectra when compared to the spectrum of asphaltenes, indicating a possible selective extraction of the compounds of interest. In particular, a carbonyl band could be seen in the infrared spectra and an increase in aromatic hydrogen content could be seen in NMR ¹H analysis of the extract residues.

Introdução

A precipitação dos asfaltenos é um problema enfrentado pela indústria de petróleo há muitos anos. Uma vez que possuem alta densidade e viscosidade, além de tendência a formar coque, podem entupir tubulações, provocando danos na produção de reservatórios e poços de petróleo. Dessa forma, a recuperação de óleo em muitos campos de petróleo vem sendo prejudicada (MUTELET et al., 2004).

Asfaltenos são frações pesadas de fluidos de petróleo, classificados pela solubilidade em *n*-alcanos. São constituídos por um sistema de anéis aromáticos policíclicos com substituintes ramificados ou lineares, com nitrogênio, oxigênio ou enxofre como heteroátomos (MULLINS, 2010). Estudos apontam que uma variedade de moléculas pode ser encontrada nesta fração de petróleo tais como matérias-primas petroquímicas de elevado valor agregado, como carbazóis, fluorenos, ácidos carboxílicos, sulfóxidos terpenóides, entre outras moléculas, o que justifica o interesse nesse estudo (STRAUSZ et al., 2006).

Este trabalho tem como principal finalidade estudar a separação de moléculas de alto valor agregado ocluídas nos asfaltenos, através da extração por solventes selecionados pela metodologia baseada na teoria de solubilidade de Hansen, até então não utilizada para isto. Essa é uma teoria de previsão de solubilidade bastante simples e amplamente aplicável, que se baseia nas forças de interação solvente-soluto.

Aprimorando a Teoria de Hildebrand, que definiu como parâmetro de solubilidade a raiz quadrada do valor da densidade de energia coesiva de uma molécula, baseado nas forças de Van der Waals, Hansen desenvolveu uma teoria de parâmetros de solubilidade tridimensional, na qual cada dimensão de um sistema cartesiano corresponde a um parâmetro para cada tipo de interação intermolecular: δ_D (parâmetro dispersivo), δ_P (parâmetro polar) e δ_H (parâmetro de ligação de hidrogênio). Os solventes são representados por pontos no espaço tridimensional, resultantes de uma soma de vetores, que são os parâmetros de Hansen, enquanto o soluto forma uma

esfera de solubilidade. Assim, para que um solvente dissolva um soluto, ele deve estar dentro de sua esfera de solubilidade (HANSEN, 2007).

Metodologia

1. Cálculo de parâmetros solubilidade de Hansen

Para o cálculo dos parâmetros de solubilidade de Hansen das moléculas alvo, identificadas no estudo de Strausz e colaboradores (2006), foi utilizado o *software* HSPiP®, através da ferramenta Y-MB deste programa. A notação SMILES dessas moléculas foi obtida através do desenho de suas estruturas químicas no programa *ChemSketch*.

Os parâmetros de solubilidade dos asfaltenos foram obtidos na literatura: $\delta_D = 19,6 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_P = 3,4 \text{ MPa}^{1/2}$ e $\delta_H = 4,4 \text{ MPa}^{1/2}$ (REDELIUS, 2004).

2. Metodologia para seleção de solventes

Quinze solventes foram definidos para a realização dos cálculos, considerando características como baixo custo, baixa toxicidade e baixo ponto de ebulição. A partir destes, foram selecionados solventes que tivessem potencial de dissolução para as substâncias de interesse, mas que não dissolvessem os asfaltenos, a fim de realizar um processo de extração seletiva.

A seleção dos solventes com potencial extrator foi feita com base no cálculo do quadrado da diferença entre os parâmetros de solubilidade totais das substâncias de interesse e dos solventes (BIELICKA-DASZKIEWICZ et al., 2010), onde valores altos indicam baixa solubilidade enquanto valores baixos indicam alta solubilidade do soluto no solvente.

$$(\Delta\delta_T)^2 = (\delta_{T\text{soluto}} - \delta_{T\text{solvente}})^2$$

Foram selecionados solventes que tivessem ao mesmo tempo $(\Delta\delta_T)^2$ maior que 20 para os asfaltenos e $(\Delta\delta_T)^2$ menor que 5 para o maior número de substâncias de interesse.

Uma mistura de solventes também foi selecionada utilizando a ferramenta *Solver* do Excel. Os parâmetros de solubilidade da mistura foram calculados pela média ponderada dos parâmetros dos solventes, em função de sua fração volumétrica.

$$\begin{aligned}\delta_{D(mistura)} &= x_1 \cdot \delta_{D1} + x_2 \cdot \delta_{D2} \\ \delta_{P(mistura)} &= x_1 \cdot \delta_{P1} + x_2 \cdot \delta_{P2} \\ \delta_{H(mistura)} &= x_1 \cdot \delta_{H1} + x_2 \cdot \delta_{H2}\end{aligned}$$

Onde x_1 e x_2 são a fração volumétrica de cada solvente da mistura.

A otimização utilizando o Excel foi feita com o objetivo de minimizar o $(\Delta\delta_T)^2$ das misturas em relação às substâncias alvo, mantendo a restrição que o $(\Delta\delta_T)^2$ em relação aos asfaltenos fosse maior que 20. Foram testados nesta otimização, os cinco melhores pares de solventes para cada substância, selecionados por ferramenta do *software* HSPiP.

3. Metodologia para extração de asfaltenos pela técnica EQ/NP_x

A técnica EQ/NP_x de extração de asfaltenos foi desenvolvida pelo grupo de pesquisa do Professor Peter Seidl (Escola de Química/Departamento de Processos Orgânicos/UFRJ), sendo consideravelmente mais simples e menos onerosa que o método padrão IP-143 (*Institute of Petroleum - Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products* – vol. 1 IP143), em termos de tempo de extração, gasto de solvente e energia. Estudos recentes comprovaram através de caracterização por espectroscopia de infravermelho e RMN que as amostras de asfaltenos obtidas pelos dois métodos são coincidentes (SILVA, 2013; SOUZA JUNIOR, 2015).

A metodologia consiste no uso de uma blenda de solventes capaz de precipitar os asfaltenos e solubilizar os maltenos. A blenda é composta por um solvente naftênico e um solvente parafínico na proporção 15:85. No presente trabalho o solvente naftênico utilizado foi o ciclohexano e o parafínico o *n*-heptano, utilizando-se, portanto, a técnica denominada NP₂. A blenda de solventes deve ser adicionada na proporção 1:8 m/v (1 g de petróleo para 8 mL de solvente).

Primeiramente, preparou-se a solução da blenda de solventes com 85% de *n*-heptano e 15% de ciclohexano. Então, a amostra de resíduo de vácuo foi levada à estufa por 40 minutos a 80°C para fluidizar, devido a sua alta viscosidade. Pesou-se 5 g da amostra e adicionou-se ao balão de fundo chato. Em seguida, acrescentou-se 40 mL da blenda, de acordo com a razão 1:8 carga/solvente. A mistura foi deixada sob agitação magnética por duas horas, a temperatura ambiente. Após a extração, filtrou-se o conteúdo do balão utilizando papel filtro e uma bomba a vácuo. Uma porção extra da blenda de solventes foi utilizada para lavar o resíduo da extração durante a filtração, a fim de eliminar os maltenos residuais co-precipitados, e para recuperar os resíduos de asfalto retidos na parede do balão. Após o término da filtração, o papel de filtro foi levado à estufa para secar por uma hora, objetivando eliminar todo o solvente remanescente.

4. Metodologia de extração das moléculas alvo com soxhlet

A metodologia utilizada para extração das substâncias alvo a partir dos asfaltenos foi a extração com Soxhlet. Os solventes foram selecionados conforme metodologia baseada na teoria de solubilidade de Hansen.

Primeiramente, pesou-se 1 g da amostra de asfalto em papel de filtro, dispondo-o em forma de envelope para compor o cartucho de extração, que foi então, colocado dentro do tubo extrator. 210 mL do solvente foram adicionados ao balão, que foi conectado ao tubo extrator. Em seguida, o condensador aparamentado com um fluxo de água de refrigeração foi conectado ao tubo extrator. Após isso, a manta de aquecimento foi adicionada abaixo do balão para promover o aquecimento do solvente. A extração foi realizada durante sete dias e, após esse período, o solvente foi eliminado por rota-evaporação, obtendo-se o extrato seco.

5. Condições para espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foram obtidos em espectrômetro Bruker DPX-200 operando em 200 MHz para RMN de ¹H e 50 MHz para RMN de ¹³C (amostra de extrato de acetonitrila), ou em um espectrômetro Bruker DRX-300 operando em 300 MHz para RMN de ¹H e 75 MHz para RMN de ¹³C (amostra de extrato etanol e de extrato de etanol:xileno) ou em espectrômetro Bruker 500 operando em 500 MHz para RMN de ¹H e 125 MHz para RMN de ¹³C (amostra de asfalto). Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em partes por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS) utilizado como referência interna. Todas as amostras foram preparadas em uma solução em clorofórmio deuterado (CDCl₃) para a obtenção dos espectros.

6. Condições para Espectroscopia De Infravermelho

Os espectros de infravermelho (IV) foram obtidos em um espectrômetro FTIR- Nicolet 6700 utilizando pastilhas de brometo de potássio (KBr).

Resultados e Discussão

1. Seleção de solventes para extração

Os parâmetros de solubilidade de Hansen das substâncias alvo, calculados utilizando o *software* HSPiP®, encontram-se na tabela abaixo (Tabela 1). As substâncias foram numeradas para facilitar a discussão.

Tabela 1- Parâmetros de solubilidade de Hansen das substâncias alvo.

Nº	Substância	δ_D	δ_P	δ_H	δ_T
1	Fluoreno	20,3	2,9	2,9	20,7
2	Fluorenol	21,3	5,7	9,2	23,9
3	Fluorenona	20,9	8,2	3,5	22,7
4	Ácido fluoreno carboxílico	20,9	3,3	6,7	22,2
5	Ácido fluoreno hidroxi-carboxílico	20,6	4,9	14,8	25,8
6	Ácido fluoreno formil-carboxílico	20,1	8,0	8,7	23,3
7	Ácido fluoreno acetaldeído- carboxílico	19,8	7,5	8,3	22,7
8	Ácido fluoreno acetil-carboxílico	20,1	6,1	14,3	25,4
9	Ácido fluoreno hidroxi-carboxílico metil éter	19,9	4,6	7,9	21,9
10	Sulfóxido bicíclico-terpenoide	17,2	5,1	4,5	18,5
11	Sulfóxido tricíclico-terpenoide	17,3	5,4	4,0	18,6
12	Sulfóxido tetracíclico-terpenoide	17,4	4,1	3,8	18,3
13	Sulfóxido pentacíclico-terpenoide	18,7	5,2	3,4	19,7
14	Sulfóxido hexacíclico-terpenoide	19,7	4,7	3,1	20,5
15	Ácido carboxílico tricíclico-terpenoide	17,7	2,8	4,5	18,5
16	Ácido carboxílico pentacíclico-terpenide	19,9	2,5	4,0	20,5
17	Ácido dibenzotiofeno- carboxílico	22,2	7,8	7,3	24,6
18	Ácido antraceno carboxílico	19,8	2,8	8,2	21,6
19	Ácido n-alcanóico carboxílico	15,8	5,1	9,2	19,0
20	Carbazol	20,7	6,5	5,9	22,5

Os parâmetros de solubilidade dos solventes tolueno, heptano, pentano, metanol, etanol, propanol, acetona, butanol, acetonitrila, tetrahidrofurano, cicloexano, ácido acético, acetato de etila, xileno e água foram obtidos na literatura (HANSEN, 2007). A partir destes dados, foram calculados o $(\Delta\delta_T)^2$ das substâncias alvo e do asfalto em relação aos solventes. Heptano, pentano, metanol, etanol e acetonitrila apresentaram valores de $(\Delta\delta_T)^2$ maiores que 20 em relação aos asfaltos, o que sugere que não dissolvem estas substância. Dentre esses solventes, apenas etanol e acetonitrila apresentaram valores de $(\Delta\delta_T)^2$ menores que cinco para algumas substâncias alvo, o que sugere que dissolvem estas substâncias. Portanto, etanol e acetonitrila foram selecionados como solventes para extração das substâncias de interesse.

A melhor mistura de solventes com potencial extrator foi aquela que, obedecendo à restrição $(\Delta\delta_T)^2 > 20$ em relação aos asfaltos, obteve $(\Delta\delta_T)^2 < 5$ em relação ao maior número de substâncias alvo. Foi obtida uma mistura de etanol e xileno de fração volumétrica 0,9 e 0,1, respectivamente.

Conforme os valores de $(\Delta\delta_T)^2$, as substâncias preferencialmente dissolvidas com acetonitrila são as substâncias 2, 5, 6, 8 e 17. Para o etanol, seriam os compostos 5, 8 e 17 e para a mistura, os compostos, 2, 5, 6, 8, 17, 20.

2. Caracterização dos asfaltos e dos extratos

2.1. Caracterização dos asfaltos e dos extratos por IV

A caracterização dos asfaltos e dos extratos por Espectroscopia de Infravermelho (IV) teve o objetivo de identificar possíveis grupos funcionais presentes no analito, a partir da observação de bandas de absorção específicas. Além disso, os espectros de asfaltos e dos resíduos da extração foram comparados entre si a fim de se verificar as diferenças presentes. A Figura 1 apresenta o espectro de IV de amostra de asfalto que foi utilizado posteriormente nas extrações.

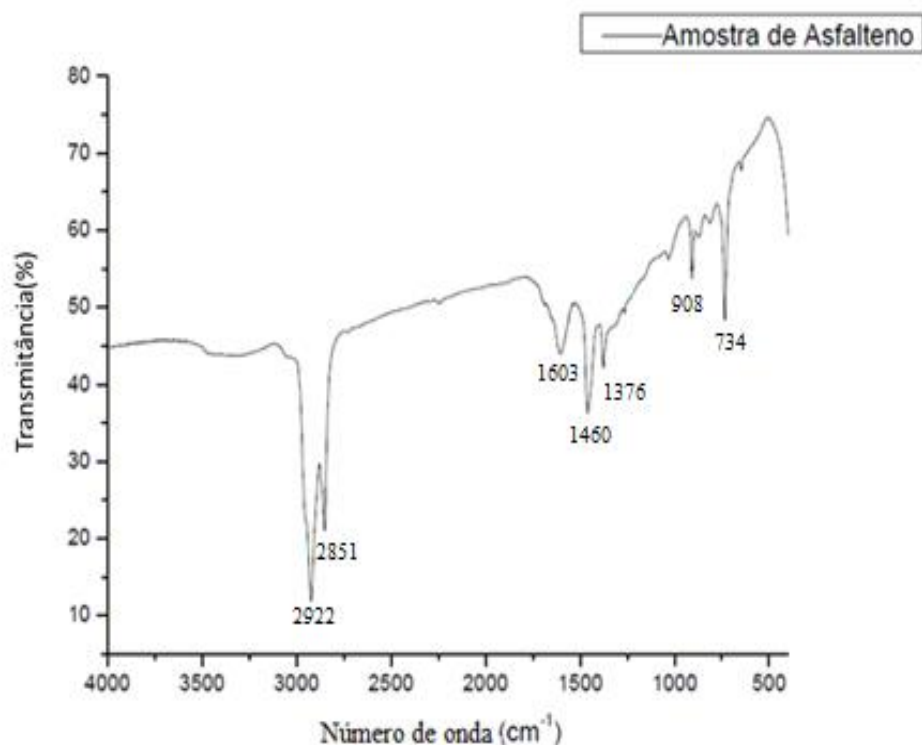


Figura 1-Espectro de IV de fração de asfaltos.

O aparecimento de duas bandas de absorção na região de $3000\text{--}2840\text{ cm}^{-1}$ é atribuído às deformações axiais das ligações C-H de hidrocarbonetos saturados. A absorção de radiação IV devido a deformações angulares de grupos CH_3 ocorre em torno de 1450 cm^{-1} e 1375 cm^{-1} . Já as deformações angulares no plano das ligações C-H de grupos CH_2 levam a bandas de absorção em torno de 1465 cm^{-1} . Desta forma, o aparecimento das bandas em 1460 cm^{-1} e 1376 cm^{-1} corroboram a presença dos grupos CH_2 e CH_3 de alcanos.

O estiramento de ligações duplas ($\text{C}=\text{C}$) em sistemas conjugados ocorre na região dos 1600 cm^{-1} (SILVERTEIN; WEBSTER, 2000). A banda identificada em 1603 cm^{-1} indica a presença de anéis aromáticos. As bandas identificadas em 908 cm^{-1} e 734 cm^{-1} são referentes a vibrações C-H fora do plano em anéis aromáticos.

O espectro dos asfaltenos obtido é semelhante aos espectros encontrados na literatura. (SILVA, 2013; SOUZA JUNIOR, 2015). Além disso, a análise é condizente com a estrutura molecular proposta pelo modelo modificado de Yen, que descreve os asfaltenos como um sistema de anéis aromáticos com substituintes alquila (MULLINS, 2010).

A Figura 2 apresenta os espectros de todos os extratos obtidos sobrepostos ao espectro dos asfaltenos.

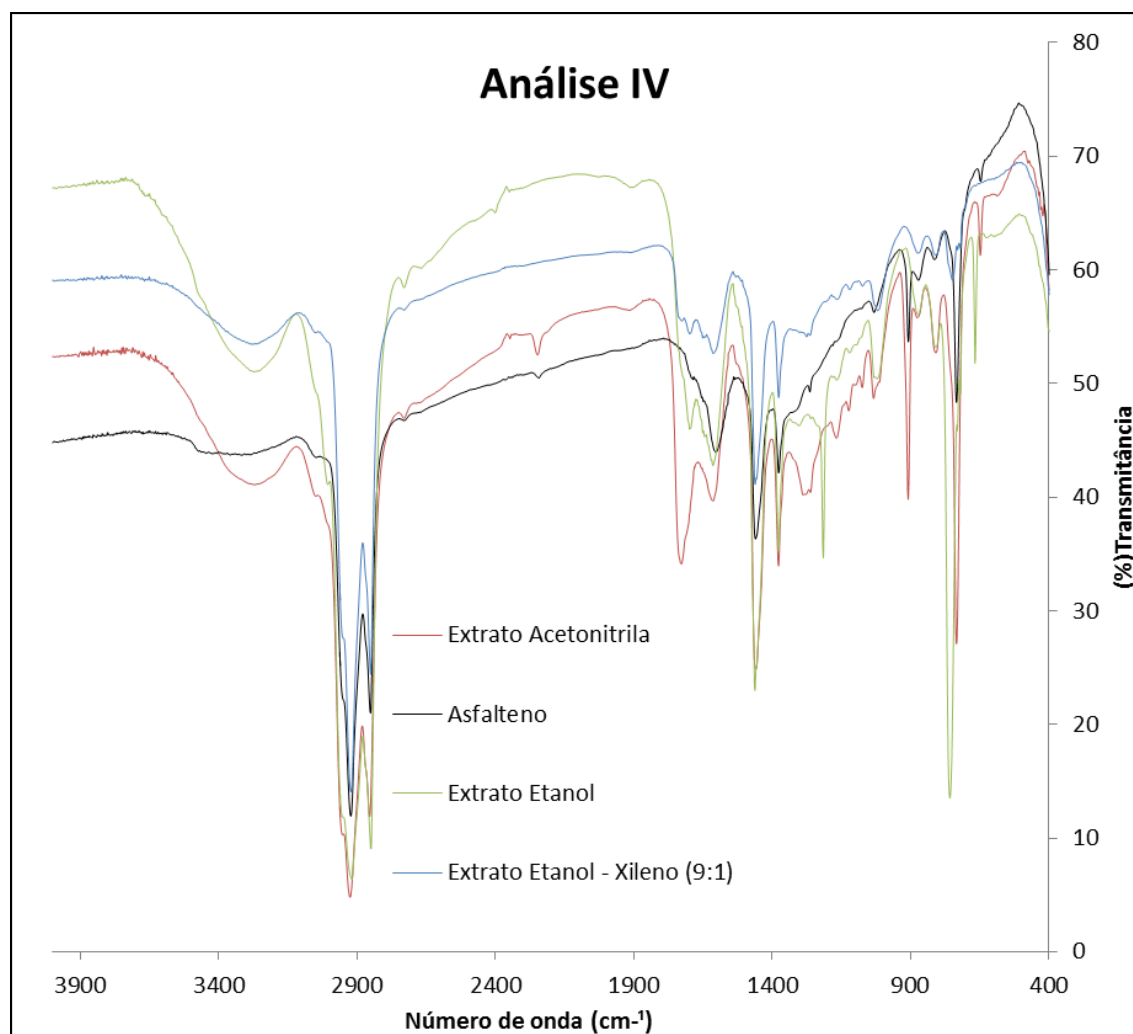


Figura 2 - Espectros dos asfaltenos e de todos os extratos sobrepostos.

Ao comparar com o espectro da fração de asfaltenos, pode-se notar o aparecimento nos espectros dos três extratos de banda de absorção característica do grupo carbonila, que absorve na região $1870-1540\text{ cm}^{-1}$, devido ao estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$. O aparecimento de bandas na região $3350-3180\text{ cm}^{-1}$ em todos os espectros pode ser relativo ao estiramento de ligação N-H ou O-H , que absorvem nesta região. É possível observar um aumento considerável na intensidade da banda referente a grupos aromáticos (em torno de 700 cm^{-1}) mais relevante que o aumento na intensidade das bandas referentes a grupos CH_3 e CH_2 de hidrocarbonetos saturados ($3000-2840\text{ cm}^{-1}$) nos espectros dos extratos de etanol e acetonitrila. Tal fato pode indicar um aumento na presença de aromáticos nestes extratos em relação à amostra de asfaltenos. As absorções simultâneas de $\text{C}=\text{O}$ e de O-H podem indicar a presença de ácidos carboxílicos

2.2. Caracterização dos extratos por RMN de ^1H e ^{13}C

A fim de se comparar os teores de cada tipo de hidrogênio e carbono das amostras, foi feita a integração dos picos dos espectros por região de deslocamento químico. O método de integração realizado é o mesmo descrito em trabalhos anteriores do grupo (SOUZA JUNIOR, 2015). Os resultados encontram-se na tabela 2.

Tabela 2– Comparação entre teores de hidrogênio e carbono.

Tipo de RMN	Núcleo da cadeia	$\delta(\text{ppm})$	Assinalamento	Asfaleno (% pico)	Extrato Etanol (% pico)	Extrato Acetonitrila (% pico)	Blenda (% pico)
^1H	Alifático	0,5-1,0	H_γ	18,16	14,92	23,07	15,45
		1,0-2,0	H_β	55,62	56,42	51,56	53,02
		2,0-4,0	H_α	17,66	19,27	14,79	20,63
	Aromático	6,0-9,0	H_{ar}	8,56	9,39	10,57	10,90
^{13}C	Alifático	0-70	C_{sat}	65,54	27,91	85,45	68,46
	Aromático	110-160	C_{ar}	34,46	72,09	14,55	31,54

Pode-se verificar que os teores dos diferentes tipos de hidrogênio e carbono obtidos para a amostra de asfaleno são semelhantes aos encontrados na literatura (SILVA, 2013; SOUZA JUNIOR, 2015).

É possível notar um aumento sutil no número de hidrogênios aromáticos quando comparamos o espectro dos extratos em relação ao espectro dos asfaltenos (de 8,56% nos asfaltenos para 9,39-10,90% nos extratos).

Conclusões

Ao analisar comparativamente os espectros de IV dos extratos e dos asfaltenos, pôde-se observar o aparecimento de bandas referentes a grupos carbonila em todos os extratos. Além disso, nos extratos de etanol e acetonitrila houve um aumento na intensidade de bandas referentes a anéis aromáticos. Essas mudanças de característica dos espectros em relação aos asfaltenos sugerem que ocorreu extração seletiva de substâncias específicas. As absorções simultâneas de $\text{C}=\text{O}$ e de O-H podem indicar a presença de ácidos carboxílicos.

A semelhança do espectro obtido para a mistura de solventes em relação ao asfalto pode ser justificada pelo uso do solvente xileno com o etanol. Sabe-se que asfaltos são solúveis em solventes aromáticos, e assim, a presença do xileno na mistura pode ter ocasionado a perda da seletividade na extração.

A análise de RMN de ^1H e ^{13}C corroborou o aumento da presença de hidrogênios aromáticos em todos os extratos, conforme havia sido detectado nos espectros de IV para os extratos de acetonitrila e etanol.

Desta maneira, é possível concluir que a metodologia baseada na teoria de Hansen para seleção de solventes na extração de compostos específicos de asfaltos foi empregada com sucesso. Obtivemos uma extração seletiva de compostos com maior teor de aromáticos e de carbonílicos quando comparados ao asfalto original. Técnicas analíticas e espectroscópicas complementares poderão ser utilizadas na tentativa de aprimorar a caracterização dos compostos presentes nos extratos.

Referências Bibliográficas

- BIELICKA-DASZKIEWICZ, K.; VOELKEL, A.; PIETRZYŃSKA, M.; HÉBERGER, K. Role of Hansen solubility parameters in solid phase extraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 35, p. 5564–5570, 2010.
- HANSEN, C. M. **Hansen Solubility Parameters: a user's handbook**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- MULLINS, O. C. The modified yen model. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 4, p. 2179–2207, 2010.
- MUTELET, F.; EKULU, G.; SOLIMANDO, R.; ROGALSKI, M. Solubility parameters of crude oils and asphaltenes. **Energy & Fuels**, v. 18, n. 3, p. 667–673, 2004.
- REDELIUS, P. Bitumen Solubility Model Using Hansen Solubility Parameter, n. 8, p. **Energy & Fuels**, 1087–1092, 2004.
- SILVA, F. B. **Extração caracterização e estabilização de asfaltos oriundos de petróleos médio, pesado e extrapesado**. 2013. Tese de Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Sexta ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
- SOUZA JUNIOR, N. F. **Desenvolvimento de Inibidores de Deposição Orgânica Aplicados a Garantia de Escoamento da Produção em Águas Profundas**. 2015. Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.
- STRAUSZ, O. P.; TORRES, M.; LOWN, E. M.; SAFARIK, I.; MURGICH, J. Equipartitioning of precipitant solubles between the solution phase and precipitated .

Agradecimentos

Ao apoio financeiro da **Agência Nacional do Petróleo – ANP** – e da **Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP** – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao **PRH 13**, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.