



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS MOLECULARES EM ASFALTOS

Carvalho, C.C.V.¹, Guilherme, H.C.N.²; Gonçalves, L.C.²; Chrisman, E.C.A.N^{1,2}.; Seidl, P.R.^{1,3}

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Ilha do Fundão, Cidade Universitária, Bloco E, sala 204, Ilha do Governador, Rio de Janeiro, RJ

² Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Antiga Rodovia Rio-São paulo km 47, Seropédica, Rio de Janeiro, RJ, erikanunes@openlink.com.br

³ Universidade Federal Fluminense, Valonguinho, Niterói, RJ, pseidl@eq.ufrj.br

Resumo

Os asfaltos, materiais aglutinantes de cor escura, são constituídos de misturas complexas de hidrocarbonetos não voláteis e de elevada massa molecular. Estes são obtidos a partir do petróleo, que é submetido ao processo de destilação no qual frações leves (gasolina, querosene e gasóleo) são separadas do asfalto por vaporização, fracionamento e condensação. O produto obtido no fundo da torre, após a remoção dos componentes leves de petróleo, é denominado cimento asfáltico de petróleo (CAP), o qual a temperatura ambiente é semi-sólido.

Neste trabalho foram analisados seis diferentes CAP's, denominados A, B, C, D, E e F, quanto a sua composição e estrutura de sua fração de asfaltenos, utilizando como método de extração o IP-143. A preocupação na análise desta fração se baseia no fato de se acreditar que esta seja uma das responsáveis pela utilização desta substância como manta asfáltica. Sendo assim, a determinação de possíveis estruturas pertencentes a esta fração podem permitir um melhor entendimento de sua aplicação comercial.

Os teores de asfaltenos obtidos nestes CAP's variaram de 6 a 12%, com alguns resultados bastante similares em termos de teor de asfaleno porém com características moleculares bem diferenciadas definidas através de análise por RMN de próton e carbono 13. Estas análises permitiram correlacionar os diferentes CAP's e estimar dados moleculares importantes para posteriores estudos de modelagem molecular. Entre eles podemos citar grupos de similaridades nos CAP's A, B, e C, e nos CAP's D, E e F quanto ao teor de hidrogênios alifáticos e aromáticos totais, não observada no estudo de carbono treze, onde, em alguns casos, encontramos similaridades distintas as observadas somente pelo estudo de RMN de próton.

Palavras-Chave: asfaltenos; asfaltos; CAP's, RMN

Abstract

The asphaltes, materials of dark color, are constituted of complex mixtures of not volatile hydro-carbons and of raised molecular mass. These are gotten from the oil, that are submitted to the process of distillation in the which light fractions (gasoline, kerosene and gasoleum) are separate of asphalt for vaporization, fractionation and condensation. The product gotten in the deep one of the tower, after the removal of the light components of oil, is called asphalt cement of oil (CAP), which the ambient temperature is half-solid.

In this work six different CAP's, called, A, B, C, D, E and F had been analyzed, how much its composition and structure of its fraction of asphaltenes, using as extration method the IP-143. The concern in the analysis of this fraction if bases on the fact of if believing that this is one of the responsible ones for the use of this substance as asphalt blanket. Being thus, the determination of possible pertaining structures to this fraction can allow one better agreement of its commercial application.

The texts of asphaltenes gotten in this CAP's had varied of 6 to 12%, with some sufficiently similar results in asphaltene text terms however with well differentiated molecular characteristics defined through analysis for RMN of proton and carbon 13. These different analyses had allowed to correlate the CAP's and esteem given molecular important for posterior studies of molecular modeling. Between them we can showed groups of similarities in the CAP's, A, B, and C, and in CAP's D, E and F how much to the text of aliphatic and aromatical totals hydrogens, not observed in the carbon study, where, in some cases, we find distinct similarities only the observed ones for the study of RMN of proton.

Keywords: asphaltenes, asphaltes, CAP's, NMR

1. Introdução

Os petróleos que mais são empregados na produção de asfaltos são os árabes e os venezuelanos, bem diferentes dos petróleos brasileiros quanto a constituição química. Desta forma, mudanças são necessárias para se proporcionar melhor desempenho dos asfaltos utilizados na pavimentação das estradas.

A obtenção de asfalto é realizada através da destilação de tipos específicos de petróleo, na qual as frações leves (gasolina, diesel e querosene) são retiradas no refino. O produto resultante deste processo passa a ser chamado de Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP). O CAP é um material termossensível utilizado principalmente para aplicação em trabalhos de pavimentação, pois, além de suas propriedades aglutinantes e impermeabilizantes, possui características de flexibilidade e alta resistência à ação da maioria dos ácidos inorgânicos, sais e álcalis. Em suas aplicações, o CAP deve ser homogêneo e estar livre de água, e para que sua utilização seja adequada, recomenda-se o conhecimento prévio da curva de viscosidade / temperatura. O CAP é aplicado em misturas a quente, tais como pré-misturados, areia-asfalto e concreto asfáltico; e pode ser encontrado em diversos graus de viscosidade e penetração, de acordo com sua consistência.

2. Objetivo

Determinar o teor de asfalto em seis diferentes CAP's através do uso do método IP-143 e correlacionar estes CAP's através da análise de parâmetros moleculares obtidos por uso de ressonância magnética nuclear de próton e carbono, buscando obter informações sobre a estrutura química das substâncias existentes na sua fração de asfalto.

3. Resultados

Os teores de asfalto obtidos para cada CAP estão apresentados na Tabela 1. Observa-se variação de 6 a 12% com alguns teores bastante similares.

Tabela 1. Teores de asfaltos dos diferentes CAP's

| CAP's | 1ª Análise | 2ª Análise | 3ª Análise | Teor Médio(%) |
|-------|------------|------------|------------|----------------|
| A | 6,28 | 6,40 | 6,48 | 6,39 |
| B | 12,01 | 11,98 | 11,97 | 11,99 |
| C | 7,58 | 7,58 | 7,80 | 7,65 |
| D | 11,80 | 11,69 | 11,75 | 11,75 |
| E | 10,29 | 10,53 | 10,35 | 10,39 |
| F | 10,08 | 10,25 | 10,45 | 10,26 |

Pela simples análise destes teores esperaria-se que os CAP's fossem divididos em três grupos distintos, sendo que os dois últimos bastante próximos: A e C; B e D e E e F. Analisando-se somente os teores de asfalto não se vislumbram diferenças tão significativas, porém, conforme se acrescenta conhecimentos adquiridos pelos dados de RMN, pode-se modificar as conclusões preliminares.

Os resultados de RMN foram divididos em duas partes, a primeira com os resultados de RMN de próton e a segunda com os resultados de RMN de carbono 13.

3.1. RMN de Próton

Os resultados de RMN de próton estão apresentados na Tabela 2 e plotados na Figura 1.

Tabela 2. Parâmetros Moleculares dos asfaltos dos diferentes CAP's obtidos por RMN de ¹H

| Tipo de Hidrogênio | A | B | C | D | E | F |
|--------------------|------|------|------|------|------|------|
| Hgama | 12,8 | 15,0 | 18,6 | 18,0 | 16,2 | 17,6 |
| Hbeta | 36,1 | 47,1 | 53,7 | 58,3 | 48,6 | 58,3 |
| Halfa | 34,4 | 22,6 | 20,4 | 19,0 | 21,2 | 19,2 |
| Hmar | 4,1 | 4,1 | 0,7 | 0,2 | 3,8 | 0,1 |
| Hdtar | 12,6 | 11,2 | 6,6 | 4,5 | 10,2 | 4,9 |
| Haliftotal | 83,3 | 84,7 | 92,7 | 95,3 | 86,0 | 95,0 |
| Haromtotal | 16,7 | 15,3 | 7,3 | 4,7 | 14,0 | 5,0 |

Os resultados de RMN de ^1H não refletem os mesmos grupos obtidos na análise de teores de asfaltenos e mostra dois grupos distintos unidos três a três: A, B e E ; e C, D e F. É interessante perceber que apesar de A e C terem valores de teor de asfaleno tão próximos e distintos dos demais não apresentam as mesmas características estruturais em suas moléculas. Podemos dizer que A apresenta uma maior quantidade de H aromáticos totais do que C, e consequentemente menor quantidade de H alifáticos totais, o que pode resultar em diferentes aplicações.

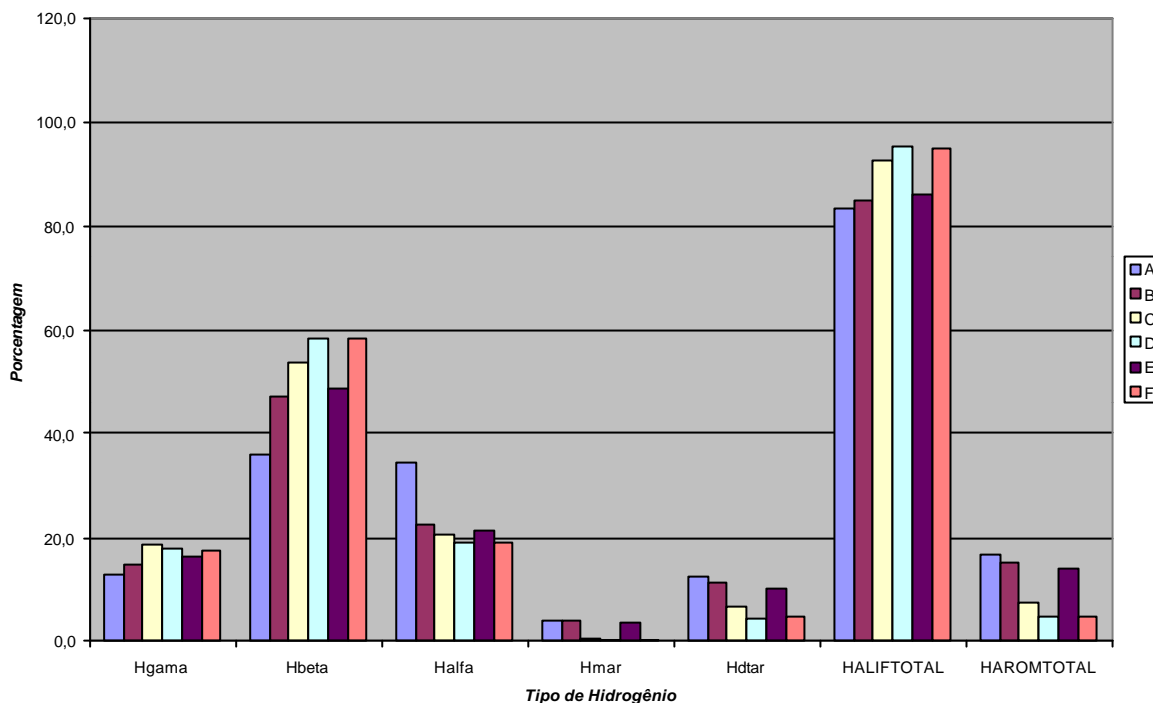


Figura 1. Correlação dos diferentes tipos de hidrogênio para cada CAP.

Os hidrogênios Gama se referem aos hidrogênios das metilas e mostram valores próximos mas dois grupos distintos: A e B ; e C, D, E e F. Para os hidrogênios Beta as diferenças são maiores quer dizer que o número de grupos metileno e metino são bem diferentes em cada CAP, a exceção de D e F, bastante próximos. Os hidrogênios alfa já são similares a todos os CAP's com exceção do CAP A com um valor bem acima dos demais, o que quer dizer que neste caso, o número de H ligados a carbono alifático diretamente ligado a anel aromático é bem acentuado no CAP A e praticamente constante nos demais.

Quanto a parte aromática, podemos dizer que existem mais anéis aromáticos di- ou tri- substituídos do que monossustituídos. Sendo que no caso de C, D e F praticamente não existem anéis com H monoaromáticos.

3.2. RMN de Carbono

Os resultados de RMN de ^{13}C estão apresentados na Tabela 3 e plotados na Figura 2.

Tabela 3. Parâmetros Moleculares dos asfaltenos dos diferentes CAP's obtidos por RMN de ^{13}C

| Tipo de Carbono | A | B | C | D | E | F |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Alifáticos totais | 41,4 | 53,8 | 42,7 | 48,8 | 47,9 | 50,4 |
| Arom H -não substituídos | 26,8 | 14,6 | 28,0 | 24,7 | 24,1 | 24,2 |
| Arom junção de anel | 14,1 | 14,3 | 16,8 | 11,9 | 12,8 | 11,7 |
| Arom alquila ou heteroátomo | 17,7 | 17,3 | 12,6 | 14,6 | 15,2 | 13,7 |
| Califtotal | 41,4 | 53,8 | 42,7 | 48,8 | 47,9 | 50,4 |
| Caromtotal | 58,6 | 46,2 | 57,3 | 51,2 | 52,1 | 49,6 |
| Fator de aromaticidade | 0,6 | 0,5 | 0,6 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |

É interessante observar que o valor do fator de aromaticidade é praticamente o mesmo para todos os CAP's, diferentemente do observado no RMN de ^1H . Só que deve-se observar que é um dado bastante importante, pois nos dá uma idéia do tipo de agrupamento que existe entre os diferentes CAP's. Deve-se ressaltar que este valor é calculado com base no número total de carbonos aromáticos. Se nós olharmos a divisão deste item nos diferentes tipos de carbono

aromático veremos que existem diferenças entre os carbonos aromáticos com um maior número de carbonos em junção de anel nos CAP's A, B e C do que nos CAPs D, E e F.

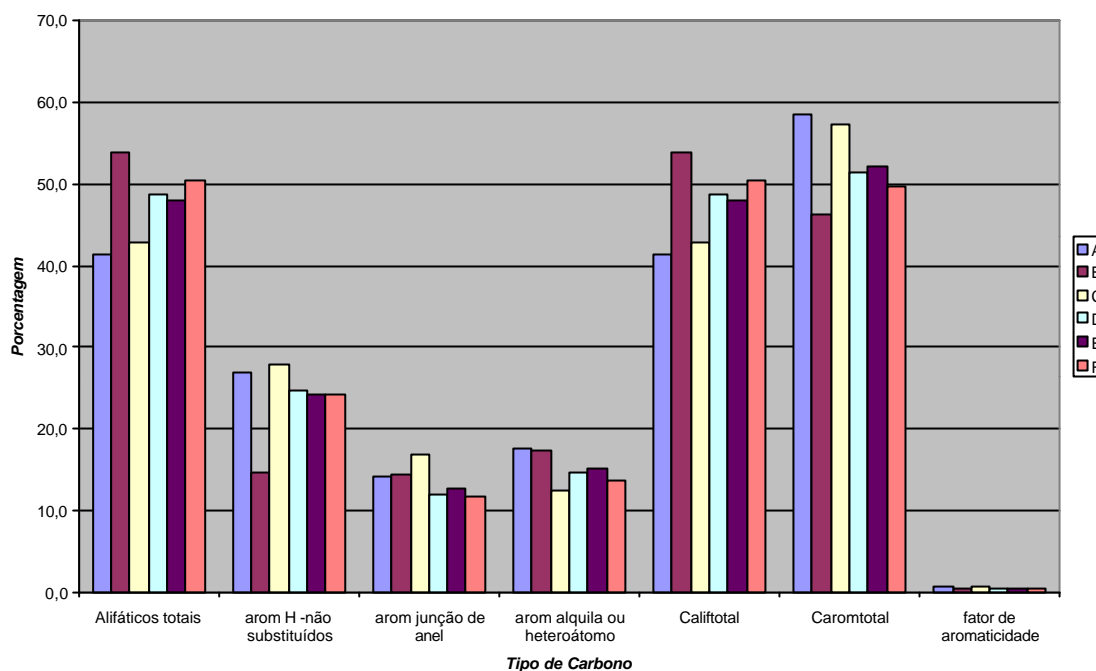


Figura 2. Correlação dos diferentes tipos de carbono para cada CAP.

Em relação aos C alifáticos só temos a informação de alifáticos totais que são bastante distintos com o CAP A e C apresentando o menor valor, D, E e F valores intermediários e B com o maior valor em relação aos demais.

4. Conclusões

A análise por RMN é fundamental para um estudo mais minucioso da influência da estrutura dos asfaltenos no auxílio de identificação de parâmetros importantes para cada tipo de aplicação específica. A informação mais simplificada que é o teor de asfaleno não consegue levar a nenhuma conclusão sobre a adequabilidade de determinado CAP frente ao seu uso. O uso de RMN de próton auxilia num primeiro momento para poder agrupar tipos diferenciados de similaridades, porém somente com um estudo mais minucioso, aplicando RMN de carbono é que se pode obter parâmetros mais precisos para a possível proposição de estruturas médias por modelagem molecular.

5. Agradecimentos

Ao CNPq pela concessão das bolsas de: pesquisa de Seidl, PR e ; mestrado de Carvalho, CCV.

6. Referências

- ACEVEDO, S.; ESCOBAR, G.; RANAUDO, M.A; PINATE, J.; AMORIN, A; DÍAZ, M.; SILVA, P., *Energy Fuels* 11(4), 774-778, 1997.
- Instituto Brasileiro de Petróleo – IBP, Informações básicas sobre materiais asfálticos, Quarta edição, Rio de Janeiro, IBP/ Comissão de asfalto, 1990
- MANNISTU, K.D.; YARRANTON, H.W.; MASLIYAH, J.H., *Energy Fuels* 11(3), 615-622, 1997.
- SILVA, R. C.; SEIDL, P.R.; MENEZES, S. M. C.; TEIXEIRA, M.A G., livro de resumos do XL Congresso Brasileiro de Química, 297, 2000.
- SPEIGHT, J.G., *Journal of Petroleum Science & Engineering* 22, 3-15, 1999