

CARACTERIZAÇÃO DAS CADEIAS NAFTÊNICAS DOS ASFALTENOS COM O USO DE MODELAGEM MOLECULAR E TÉCNICAS DE IV

Leandro de Carvalho Pacheco

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UFRJ

Roberto Rodrigues Coelho

Orientador, Eng. Químico, D. Sc.

Resumo

Os asfaltenos são componentes do óleo cru e suas estruturas químicas são difíceis de serem analisadas. Mediante isto, este trabalho teve por objetivo caracterizar as cadeias naftênicas destes compostos. Para tal, utilizou-se os seguintes compostos, buscados na base de dados Nist Chemistry WebBook: Tetralina, 5-metil-tetralina, 6-metil-tetralina, 1,4-dihidro-naftaleno, Fluoreno, 1,4-dimetil-tetralina, 2,5,8-trimetil-tetralina, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-antraceno, 9,10-dihidro-antraceno, 1,2,3,4-tetrahidro-antraceno, 1,2,3,6,7,8-hexahidropireno. Estas moléculas tiveram seus espectros teóricos na região do infravermelho (IV) modelados, com adoção do método Ab Initio HF 6-31G (d). Ao mesmo tempo, para validar os resultados, foi feita a deconvolução dos espectros experimentais IV dos mencionados compostos, na região IV correspondente, para avaliar os grupos $-CH_2$, juntamente com os mesmos grupos constituintes dos clusters da molécula média do Asfalteno Marlim.

1. Introdução

Os asfaltenos são componentes do óleo cru e estão presentes em todas as fases do processo de refino do petróleo. Devido às suas propriedades de precipitação e floculação, estes compostos são um sério problema na grande variedade de processos da indústria petroquímica (Speight, 2001) e, pelo fato de sua estrutura molecular ser complexa e desconhecida, vários grupos de pesquisa vêm, ultimamente, tentando caracterizá-la, para que se tenha domínio das suas propriedades funcionais e de sua capacidade em formar agregados, de acordo com as condições experimentais. Sabe-se que as estruturas destes compostos são constituídas por grupos aromáticos e metilênicos ($-CH_2$), que podem formar dois tipos de cadeias: as cadeias alifáticas lineares e as naftênicas (Bestougeff & Byramjee, 1994). A caracterização das cadeias naftênicas na estrutura média dos asfaltenos ainda é uma incógnita. Nomura et al. (1998) estudou a composição estrutural do carvão usando métodos analíticos tais como: Oxidação catalisada pelo íon Rutênio (RICO) e SPC/MAS ^{13}C NMR (Single Pulse Excitation/ Magic Angle Spinning) com deconvolução, para caracterizar os grupos $-CH_2$ e $-CH_3$ (metil). Este trabalho verificou que ácidos com menos de seis carbonos (C), resultantes do primeiro método analítico (RICO), poderiam ter sido originados pelas cadeias alifáticas que conectam dois ou mais unidades aromáticas ou por estruturas hidroaromáticas. Por outro lado, os ácidos etanodióico e propanodióico, com dois e três C respectivamente, seriam indicativos de cadeias alifáticas, compostas apenas por grupos $-CH_2$, entre unidades aromáticas, sendo instáveis à oxidação.

Kidena et al. (1996) estudou a estrutura química do coque de carvão aplicando SPC/MAS ^{13}C junto com a deconvolução dos espectros NMR, com o intuito de extrair informações a respeito da natureza dos grupos $-\text{CH}_2$. Gussoni & Castiglioni (1999) estudaram, a partir de parâmetros eletro-óticos, a acidez dos átomos de hidrogênio (H), em hidrocarbonetos de baixo peso molecular, através das frequências e intensidades obtidas no espectro IV. Para isto, consideraram como regra a correlação entre $A^{\text{str}}_{\text{C-H}}$ (intensidade no IV-km/mol) e q^0_{H} (densidade de carga, Mulliken, no H) obtendo, desta forma, padrões que fornecessem informações relativas à acidez dos H's das moléculas, baseadas apenas em aspectos qualitativos dos espectros IV na região de estiramento das ligações entre C e H ($2700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$). A q^0_{H} na ligação C-H pode variar conforme a hibridização do átomo de C, a indução de polarização na ligação por um átomo próximo mais eletronegativo, pela retro doação dentro da ligação por uma carga negativa de um par de elétrons livres de um átomo mais eletronegativo e com a hiperconjugação dos grupos $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2$. A variação da q^0_{H} é também acompanhada por uma alteração nas frequências de vibração na região de estiramento simétrico e assimétrico. Uma das ferramentas, proposta por Gussoni & Castiglioni (1999), utilizadas neste trabalho e que foi de utilidade para a determinação de uma razão adimensional entre a média das intensidades referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos da região alifática ($A^{\text{str}}_{\text{C-H}}(\text{al})$) de uma determinada molécula, pela média dos mesmos tipos de intensidades e estiramentos, mas desta vez referentes à região aromática ($A^{\text{str}}_{\text{C-H}}(\text{ar})$). Ressalta-se que Gussoni & Castiglioni (1999) estudaram grupos $-\text{CH}_2$ de estruturas cíclicas como ciclohexano e dioxana, com detalhes referentes aos H's axiais (H_{ax}) e equatoriais (H_{eq}), correspondentes.

Entre as técnicas analíticas utilizadas para o estudo dos asfaltenos, consta a Espectroscopia de Infra-Vermelho por Transformada de Fourier (IV-TF). Apesar da sua versatilidade, esta técnica necessita de um pouco mais de atenção, pelo fato ser raramente mencionada em estudos qualitativos e quantitativos das propriedades funcionais destes compostos. A adoção da modelagem molecular para o estudo das propriedades físico-químicas dos asfaltenos foi realizada com êxito por Murgich et al. (1996), Takanohashi et al. (2000) e Rogel (2000). Neugebauer et al. (2002) propuseram um tratamento quanto-mecânico para construir um software capaz de calcular os espectros de IV-TF de várias moléculas.

2. Objetivo

O objetivo deste trabalho foi caracterizar as cadeias naftênicas dos asfaltenos, através do estudo de moléculas hidrocarbônicas mais simples e de três clusters (A, B e C) da molécula média do Asfalto Marlim. Esta caracterização baseou-se na determinação de uma razão entre $A^{\text{str}}_{\text{C-H}}(\text{al})$ e $A^{\text{str}}_{\text{C-H}}(\text{ar})$ para cada molécula, com o intuito de se observar um padrão entre elas. Complementando o estudo, avaliaram-se as q^0_{H} e q^0_{C} , que estavam presentes nas cadeias naftênicas, plotando os valores obtidos um com os outros para verificar se, em alguns desses ensaios, haveria uma relação linear, avaliada pelo valor do coeficiente de correlação quadrado (R^2) de cada gráfico.

3. Materiais e métodos

Neste trabalho foram estudados os seguintes compostos, que possuem cadeias aromáticas e naftênicas, similares às moléculas médias dos asfaltenos:

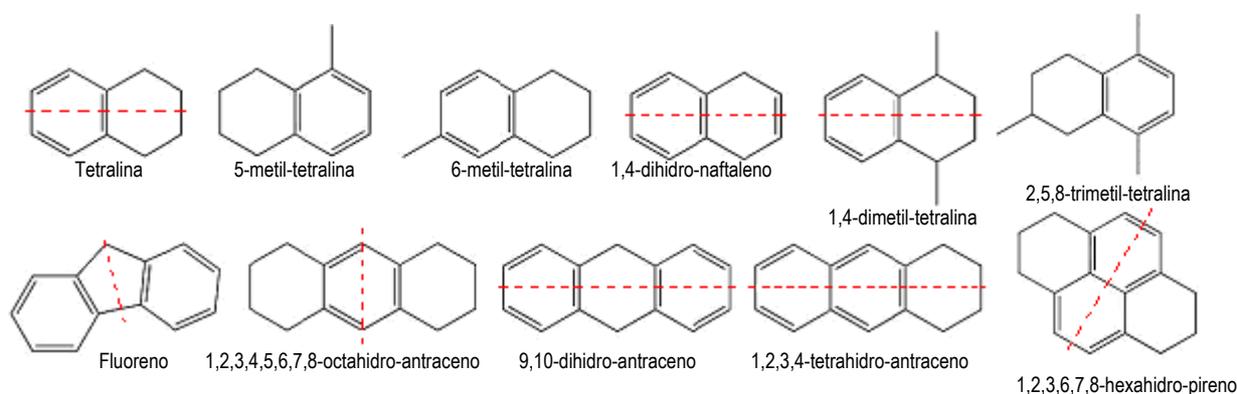


Figura 1: Moléculas hidrocarbônicas com cadeias similares às da estrutura média do Asfalteno Marlim

A modelagem molecular dos espectros IV foi realizada com o método Ab Initio (HF), função de base 6-31G(d), com o auxílio dos softwares Gaussian 03W Versão 6.0 e GaussView 3.0. Com este último, foi possível analisar o espectro IV de cada molécula e verificar quais as frequências e suas respectivas intensidades que se referiam aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H dos grupos metilênicos e dos anéis aromáticos, calculando-se a razão $A^{\text{str}}_{\text{C-H}}(\text{al}) / A^{\text{str}}_{\text{C-H}}(\text{ar})$ na região de 2700-3300 cm^{-1} . Às frequências obtidas, aplicou-se o fator de correção de 0,899, obtido na base de dados Nist Chemistry WebBook, próprio para a função de base 6-31G(d). O mesmo procedimento foi utilizado para os clusters do Asfalteno Marlim, conforme a Figura 2.

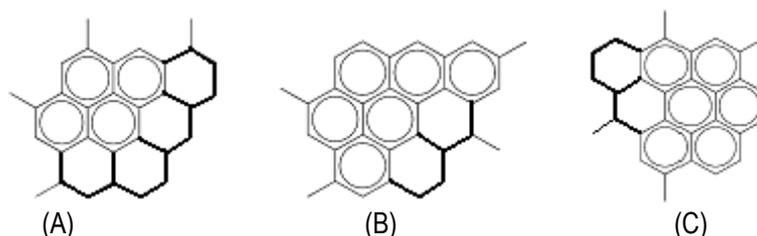


Figura 2: Fragmentos A, B e C do Asfalteno Marlim. Cadeias Naftênicas destacadas em negrito.

Para validar os resultados obtidos, foi aplicada a deconvolução, com a utilização do software GRAMS/AI Versão 7.02, dos espectros IV experimentais de cada molécula, também retirados da base de dados Nist Chemistry WebBook, na região de interesse (2700-3300 cm^{-1}). Entretanto, a escolha de parâmetros que indicarão o n° de gaussianas, a partir da curva envelope do espectro IV experimental, dependerá do n° de transições vibracionais obtidas no espectro teórico. Assim, as frequências obtidas, após a deconvolução, foram comparadas com as obtidas teoricamente para a determinação do erro percentual, considerando-se aceitável a faixa de $\pm 5\%$. Na segunda etapa do trabalho, avaliaram-se as q^0 referentes aos H's e C's presentes na cadeia naftênica, tanto das moléculas em estudo quanto nos clusters do Asfalteno Marlim. Os valores obtidos para os H_{ax} e H_{eq} dos C_α e β (posição com relação ao anel aromático) foram plotados entre si, assim como entre cada um deles e o C_α ou β correspondente. Além disto, foi feito um estudo relacionando os dois tipos de C's encontrados na molécula, para avaliar a obtenção do $R^2 > 0,85$.

4. Resultados

A tabela abaixo contém os valores referentes às frequências de vibração obtidas após a modelagem molecular (já corrigidas pelo fator de correção), as obtidas após a deconvolução em cima do espectro IV experimental para validar os resultados obtidos e as intensidades, correspondentes aos estiramentos sim. e assim. da ligação C-H em cada região da molécula da Tetralina, a primeira a ser estudada.

Tabela 1: Dados referentes à molécula da Tetralina

Região	Frequência Corrigida (cm ⁻¹)	Frequência obtida após deconvolução (cm ⁻¹)	Erro	Intens. dos estiram sim. e assim. (Km/mol)	Região	Frequência Corrigida (cm ⁻¹)	Frequência obtida após deconvolução (cm ⁻¹)	Erro	Intens. dos estiram sim. e assim. (Km/mol)
Alifática (Cadeia Naftênica)	2860,1494	2813,4899	1,66%	51,22200	Aromática	3003,3389	2973,8425	0,99%	18,04550
	2861,1751	2823,0904	1,35%	0,17260		3007,4729	2987,4318	0,67%	2,67590
	2869,6132	2832,9573	1,29%	19,61170		3023,9764	3036,1054	-0,40%	40,49720
	2871,4677	2839,6571	1,12%	33,39460		3039,6254	3048,5757	-0,29%	37,93940
	2902,1507	2857,3300	1,57%	90,45340					
	2904,0424	2863,2452	1,43%	0,45010					
	2910,9996	2881,6081	1,02%	92,66820					
2915,3485	2898,2364	0,59%	93,28490						

Consolidando todos os resultados obtidos para cada molécula, conforme descrito acima, a tabela a seguir contém todos os valores das razões $A^{\text{str}}_{\text{C-H}}(\text{al}) / A^{\text{str}}_{\text{C-H}}(\text{ar})$ obtidas para cada molécula, incluindo as dos clusters A, B e C do Asfalteno Marlim.

Tabela 2: Tabela com os valores de $A^{\text{str}}_{\text{C-H}}(\text{al})$, $A^{\text{str}}_{\text{C-H}}(\text{ar})$ e a razão entre elas para todas as moléculas.

Molécula	$A^{\text{str}}_{\text{C-H}}(\text{al})$ (Km/mol)	$A^{\text{str}}_{\text{C-H}}(\text{ar})$ (Km/mol)	$A^{\text{str}}_{\text{C-H}}(\text{al}) / A^{\text{str}}_{\text{C-H}}(\text{ar})$	Molécula	$A^{\text{str}}_{\text{C-H}}(\text{al})$ (Km/mol)	$A^{\text{str}}_{\text{C-H}}(\text{ar})$ (Km/mol)	$A^{\text{str}}_{\text{C-H}}(\text{al}) / A^{\text{str}}_{\text{C-H}}(\text{ar})$
Tetralina (1)	47,6572	24,7895	1,9225	1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-antraceno (8)	66,5392	54,9130	1,2117
5-metil-tetralina (2)	46,2835	26,7342	1,7312	9,10-dihidro-antraceno (9)	33,4770	31,6230	1,0586
6-metil-tetralina (3)	48,6626	26,6645	1,8250	1,2,3,4-tetrahydro-antraceno (10)	48,0840	22,1044	2,1753
1,4-dihidro-naftaleno (4)	51,5277	22,6751	2,2724	1,2,3,6,7,8-hexahidro-pireno (11)	56,9977	42,7169	1,3343
Fluoreno (5)	22,5955	21,8987	1,0318	Cluster A -Asfalteno Marlim (12)	46,7260	27,7166	1,6858
1,4-dimetil-tetralina (6)	38,6060	24,6046	1,5691	Cluster B -Asfalteno Marlim (13)	42,9128	27,5923	1,5552
2,5,8-trimetil-tetralina (7)	39,3239	31,2066	1,2601	Cluster C -Asfalteno Marlim (14)	44,5001	26,0269	1,7098

Partindo para a deconvolução, podemos exemplificá-la da seguinte forma: tem-se abaixo o espectro experimental da molécula da Tetralina (figura 3), cujas regiões R_1 e R_2 mencionadas referem-se aos estiramentos sim. e assim. das ligações C-H na região alifática (cadeias naftênicas) e na aromática, respectivamente. A deconvolução foi feita nesses picos, em que após suavizá-los, deram origem às curvas envelopes, que conterá o número de picos desejados, de acordo com o espectro teórico (figura 4).

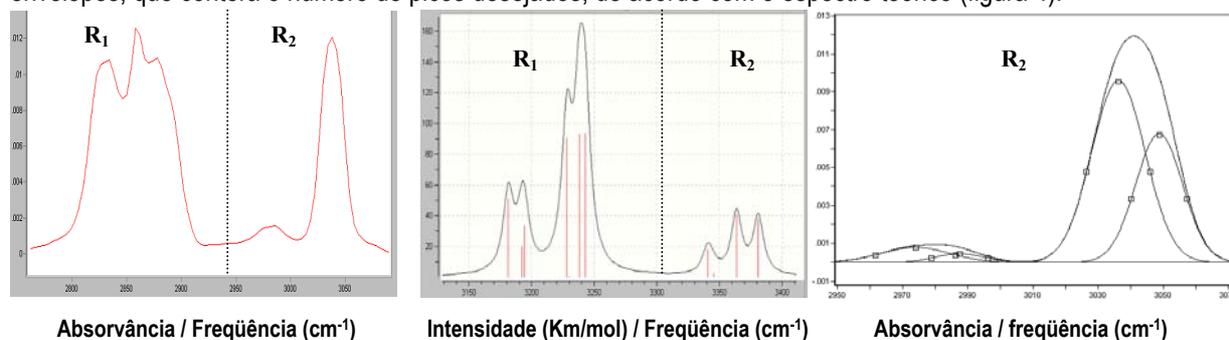
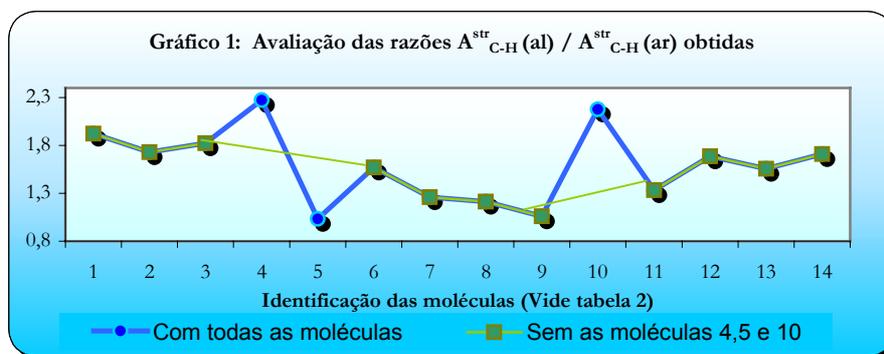


Figura 3, 4 e 5: Espectro experimental, teórico e deconvoluído da Tetralina.

Conforme a figura 4, dando destaque para a região R_2 , observa-se que o intuito de deconvoluir o espectro IV experimental foi para encontrar 4 picos distribuídos de acordo com a figura 5, ou seja, em cada curva envelope deveríamos obter 2 picos, pois foi o que se obteve no espectro teórico proveniente da modelagem molecular.

Analisando o gráfico 1, observa-se que, ao desprezar valores discrepantes da razão $A^{str}_{C-H}(al) / A^{str}_{C-H}(ar)$ das moléculas, tais como: 1,4-dihidro-naftaleno (4), Fluoreno (5) e 1,2,3,4-tetrahydro-antraceno (10), os demais valores seguiram um padrão significativo.



Partindo para a segunda parte do trabalho, onde foram estudadas as q^0_H e q^0_C , os valores obtidos em cada molécula analisada foram consolidados na tabela 3. Observa-se que as colunas da tabela referentes às q^0 estão dispostas da seguinte forma: $*C_{\alpha}H$, $C_{\alpha}H$, $*C_{\beta}H$, $C_{\beta}H$, $*-C_{\alpha}$, $-C_{\alpha}$, $*-C_{\beta}$, $-C_{\beta}$, onde os 4 primeiros equivalem aos H's ligados aos C's α ou β , podendo ser axiais ou equatoriais. No caso de moléculas simétricas, os dois C's estarão dispostos simetricamente e possuirão os mesmos valores para q^0_C .

Tabela 3: Tabela com os valores das densidades

Compostos	Densidade de Carga – Mulliken ($q^0 - e$)											
	$*C_{\alpha}H$		$C_{\alpha}H$		$*C_{\beta}H$		$C_{\beta}H$		$*-C_{\alpha}$	$-C_{\alpha}$	$*-C_{\beta}$	$-C_{\beta}$
	Ax	Eq	Ax	Eq	Ax	Eq	Ax	Eq				
Tetralina	0,1739	0,1734	0,1739	0,1734	0,1622	0,1665	0,1622	0,1665	0,3256	0,3256	0,3232	0,3232
5-metil-tetralina	0,1711	0,1744	0,1734	0,1734	0,1613	0,1661	0,1619	0,1656	0,3273	0,327	0,3211	0,3216
6-metil-tetralina	0,1722	0,1719	0,1734	0,1729	0,1616	0,1657	0,1618	0,1658	0,3234	0,3254	0,3228	
1,4-dimetil-tetralina	0,1742		0,1742		0,1592	0,1647	0,1592	0,1647	0,1632	0,1632	0,3177	0,3177
2,5,8-trimetil-tetralina	0,1679	0,1735	0,1711	0,1753	0,1618		0,1589	0,1629	0,316	0,3301	0,1657	0,3113
1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-antraceno	0,172	0,1718	0,172	0,1718	0,1612	0,1652	0,1612	0,1652	0,3235	0,3235	0,3228	0,3228
Tetrahidro-antraceno	0,1764	0,1758	0,1764	0,1758	0,1627	0,1682	0,1627	0,1682	0,3267	0,3267	0,3245	0,3245
1,2,3,6,7,8-hexahidro-pireno	0,1752	0,1751	0,1752	0,1751	0,1716	0,1678	0,1716	0,1678	0,3285	0,3285	0,3293	0,3293
Cluster A Asfalto Marlim	0,1765	0,1765	0,1742		0,1615	0,1654	0,1652	0,166	0,179	0,1835	0,3071	0,3121
	0,1777	0,1777	0,1736		0,1649	0,1679	0,1612	0,1625	0,1805	0,1699	0,3153	0,312
Cluster B Asfalto Marlim			0,1858		0,1712	0,164	0,1623	0,1668		0,1758	0,3174	0,3207
	0,172	0,172	0,1845		0,1766	0,1664			0,1786	0,1594	0,3279	
Cluster C Asfalto Marlim			0,1753	0,1734						0,3286		
	0,1757	0,1757		0,1822	0,1617	0,1746	0,1657	0,1724	0,1716	0,1872	0,3054	0,3215
			0,1748	0,1808						0,3574		

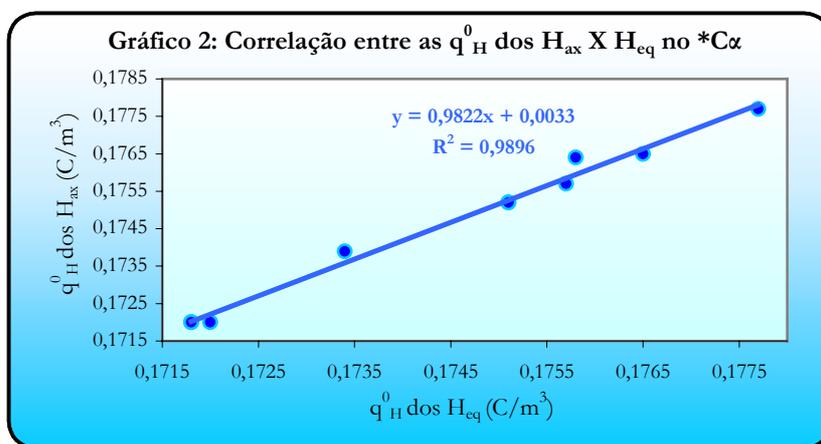
*moléculas assimétricas, vide na Figura 1, as estruturas sem tracejado vermelho

Analisando a tabela 3, observa-se claramente que a simetria (vide os eixos de simetria na figura 1) afeta diretamente na q^0 dos átomos presentes nas estruturas moleculares. Dividindo as moléculas em dois grupos, simétricas e assimétricas, verifica-se que pertencem ao primeiro grupo as seguintes moléculas: Tetralina, 1,4-dimetil-tetralina, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-antraceno, 1,2,3,4-tetrahydro-antraceno, 1,2,3,6,7,8-hexahidro-pireno e, ao segundo, sem considerar os clusters, as moléculas: 5 e 6-metil-tetralina, 2,5,8-trimetil-tetralina. Outro ponto

fundamental é a influência da hibridização do C nos valores de q^0_C , visto que os C's terciários se comportaram diferentemente em relação aos secundários, pois os valores das q^0_C foram aproximadamente -0,17 e -0,32 (e), respectivamente. Por isso, não foram considerados em análises posteriores. Destacando a cadeia naftênica dos clusters A, B e C, é possível verificar a influência na q^0 do H dos $C\alpha$ próximos aos grupos $-CH_3$, que estão nos $*C\alpha$, ao analisar os valores obtidos tais como: 0,1858, 0,1845 e 0,1822 (e), visto que os demais estão na faixa do 0,17 (e).

Pelo fato de a amostragem de moléculas assimétricas ser muito pequena, foram consideradas apenas as moléculas simétricas, juntamente com os clusters, para a construção dos gráficos a fim de obter a correlação linear entre as q^0 . Observa-se que existem alguns valores em **negrito** na tabela 3, que correspondem às considerações feitas nos valores dos clusters, visto que, nessas situações, o $*C\alpha$ possui apenas um H e o outro ligante corresponde a um C de um grupo $-CH_3$. Para se fazer uma analogia ao C vizinho, que possui H_{ax} e H_{eq} , foi sugerida uma duplicata do valor obtido, para que representasse um outro H, axial ou equatorial dependendo do caso, para obter melhores resultados.

O gráfico 2 representa a relação linear entre as q^0_H dos H's axiais (H_{ax}) e equatoriais (H_{eq}) no $*C\alpha$ (influenciado pelo grupo $-CH_3$) com a obtenção de um ótimo R^2 igual a 0,9896 e equação da reta igual a $y = 0,9822x + 0,0033$. Além deste, obteve-se um bom R^2 , igual a 0,8544, para o gráfico que consistia em: q^0_H dos H_{eq} X q^0_C dos $C\alpha$, com equação de reta equivalente $y = 0,2404x + 0,0951$, respectivamente. Outros gráficos, tais como: H_{ax} X H_{eq} no $C\alpha$, H_{ax} X H_{eq} no $*C\beta$ e no $C\beta$, H_{ax} X $C\alpha$, H_{ax} X $*C\beta$, H_{ax} X $C\beta$, H_{eq} X $*C\beta$, H_{eq} X $C\beta$, $C\alpha$ X $*C\beta$, $C\alpha$ X $C\beta$, $*C\beta$ X $C\beta$, também foram plotados, mas obtiveram valores de R^2 iguais a 0,3283, 0,0357, 0,2347, 0,0867, 0,2197, 0,1554, 0,1694, 0,2069, 0,7713, 0,1061 e 0,5114, que estão aquém do referencial ($R^2 > 0,85$).



5. Conclusão

Conclui-se que as moléculas finais consideradas podem ser utilizadas como referência na caracterização da estrutura do Asfalto Marlim, pois seguiram um padrão significativo ao serem avaliadas suas razões $A^{str}_{C-H}(al) / A^{str}_{C-H}(ar)$. Com relação à segunda etapa do trabalho, obteve-se excelentes correlações lineares entre as seguintes q^0 : H_{ax} X H_{eq} no $*C\alpha$ e H_{eq} X $C\alpha$, cujos valores de R^2 correspondem a 0,9896 e 0,8544, respectivamente.

6. Agradecimentos

O autor agradece aos professores Roberto Rodrigues Coelho e Ian Hovell pela orientação, ao Professor Abraham Zakon pela indicação à iniciação científica, ao CETEM pela infra-estrutura e ao CNPq pelo apoio financeiro.

7. Referências Bibliográficas

- BESTOUGEFF, M.A.; BYRAMJEE. Chemical Constitution of Asphaltenes, Chapter 3, Asphaltene and Asphalt 1. Development in Petroleum Science, 40, Edited: Yen, T.F. and Chilingarian, G.V., Elsevier Science, EUA, (1994);
- GUSSONI, M.; CASTIGLIONI, C. Infrared intensities. Use of the CH-stretching band intensity as a tool for evaluating the acidity of hydrogen atoms in hydrocarbons. **Journal of Molecular Structure**, n.521, p.1-18 (2000);
- KIDENA, K.; MURATA, S.; NOMURA, M. Studies on the Chemical Structural Change during Carbonization Process, Energy & Fuels, 10, p.672-678 (1996);
- MURGICH, J.; RODRIGUES, J. M.; ARAY, Y. Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins. Energy & Fuels, 10, p.68-76 (1996);
- NEUGEBAUER, J.; REIHER, M.; KIND, C.; BERN, A. H. Quantum Chemical Calculation of Vibrational Spectra of Large Molecules – Raman and IR Spectra for Buckminsterfullerene. **Journal of Computational Chemistry**. p. 23, 9, 895-902 (2002);
- NOMURA, M.; ARTOK, L.; MURATA, S.; YAMAMOTO, A.; HAMA, H.; GAO, H.; KIDENA, K. Structural Evaluation of Zao Zhuang Coal, Energy & Fuels, 12, p.512-523 (1998);
- ROGEL, E. Simulation of Interactions in Asphaltene Aggregates. Energy & Fuels, 14 (3) p.566-574 (2000);
- SPEIGHT, J. G. Use of the Data-The Structure of Petroleum. Handbook of Petroleum Analysis. Wiley – Interscience. New York, p.403-426 (2001);
- TAKANOHASHI, T.; NAKAMURA, K.; TERAOKA, Y.; LINO, M. Computer Simulation of Solvent Swelling of Coal Molecules: Effect of Different Solvents. Energy & Fuel, 14, p. 393 – 399 (2000);
- <http://webbook.nist.gov/chemistry/> acessado em 20 de novembro de 2005;
- <http://srdata.nist.gov/cccbdb/> acessado em 20 de novembro de 2005.