

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Caracterização e Predição de Propriedades Físicas e
Químicas de Destilados de Petróleo por Ressonância
Magnética Nuclear (RMN).**

Luciana da Franca Montes

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória
2016**

Luciana da Franca Montes

**Caracterização e Predição de Propriedades Físicas e Químicas
de Cortes de Petróleo por Ressonância Magnética Nuclear
(RMN)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, na área de Química do Petróleo.

Orientador: Prof. Dr. Lúcio Leonel
Barbosa

**VITÓRIA
2016**

**Caracterização e Predição de Propriedades Físicas e
Químicas de Cortes de Petróleo por Ressonância
Magnética Nuclear (RMN)**

Luciana da Franca Montes

**Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química.**

Aprovada em 09/03/2016 por:

**Prof. Dr. Lúcio Leonel Barbosa
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador**

**Prof. Dr. Álvaro Cunha Neto
Universidade Federal do Espírito Santo**

**Dra. Sonia Maria Cabral de Menezes
Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de
Mello (Cenpes – Petrobras/RJ)**

**Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, março de 2016**

Dedico esse trabalho aos meus pais, familiares e amigos que contribuíram de forma significativa para o desenvolvimento desta pesquisa.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela proteção e por me acompanhar em cada caminhada.

Aos meus familiares em especial aos meus pais Neusa Mercês e Ronaldo Roberto pelo apoio, confiança e compreensão.

Ao Thiago Amorim, pela companhia, carinho, incentivo e paciência. Por sempre acreditar em mim e me tornar uma pessoa melhor. Sem ele tudo seria mais difícil.

À Glória Amorim e José Edson Fiorotti, pelos cuidados e convivência.

Ao professor Dr. Lúcio Leonel Barbosa pela orientação, aprendizado, dedicação e constante incentivo.

À professora Dra. Geisamanda Pedrini Brandão Athayde pelas sugestões e críticas concedidas para melhoria deste trabalho.

Ao professor Dr. Valdemar Lacerda Júnior e professor Dr. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro pelo suporte, estrutura e oportunidade.

Agradeço aos discentes e aos professores do laboratório de RMN.

À, Christiane Feijó, Mayara Modenesi Corti e ao professor Dr. Álvaro Cunha por todas as ajudas concedidas, conselhos e dúvidas sanadas. Ao laboratório de destilação, pela disponibilidade e amostras fornecidas. À Samantha Ribeiro pelo espaço cedido no laboratório de Cromatografia e ao Leandro Bennington pelas medidas de SimDis e pela paciência. Ao laboratório de Caracterização pela realização das medidas de viscosidade dos petróleos usados nesse estudo.

Aos membros da banca, Dra. Sônia Cabral e Dr. Álvaro Cunha, pela disponibilidade e interesse em contribuir com a melhoria deste trabalho.

A todos os meus colegas de mestrado pela convivência. À Danyelle Alves Cunha por sempre me ouvir, pelos conselhos e sugestões e à Radigya Meyrelles Correia pela amizade e irmandade.

Ao PPGQUI, CAPES e a toda equipe LabPetro/NCQP pela oportunidade e apoio financeiro. Ao Carlão e a Suzy por toda disponibilidade em nos ajudar durante esses anos.

“Sonhos são como deuses, quando não se acredita neles, eles deixam de existir”.

Paulinho Moska.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LISTA DE SÍMBOLOS

RESUMO

ABSTRACT

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO

- 1.1 Petróleo
 - 1.1.1 Origem e Formação
 - 1.1.2 Composição
- 1.2 Processos de Refino
 - 1.2.1 Processo Físico de Destilação
 - 1.2.2 Destilados de Petróleo
- 1.3 Métodos Alternativos de Destilação
 - 1.3.1 Ponto de Ebulição Verdadeiro
 - 1.3.2 Destilação Simulada
- 1.4 Propriedades Físicas e Químicas de Petróleo e Destilados
- 1.5 Métodos de Análise de Petróleo e Derivados – Revisão da Literatura
- 1.6 Fundamentos de Ressonância Magnética Nuclear
 - 1.6.1 Decaimento de Indução Livre
 - 1.6.2 Tempo de Relaxação Transversal
- 1.7 Difusão
 - 1.7.1 Técnicas de Difusão

2. OBJETIVOS

- 2.1 Objetivos Específicos

3. PARTE EXPERIMENTAL

- 3.1 Equipamentos Utilizados
 - 3.1.1 Espectrômetro de RMN de Baixo Campo
 - 3.1.2 Espectrômetro de RMN de Alta Resolução
 - 3.1.3 Cromatógrafo Gasoso com Detector de Ionização de Chama
- 3.2 Obtenção das Amostras
- 3.3 Metodologia
 - 3.3.1 Predição de Propriedades Físicas e Químicas de Destilados de Petróleo
 - 3.3.2 Estudo do Índice de Aromaticidade em Destilados

3.3.3 Estimativa da Faixa Carbônica de Destilados

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Predição de Propriedades Físicas e Químicas

4.2 Estudo do Índice de Aromaticidade

4.3 Estimativa da Faixa Carbônica

5. CONCLUSÃO

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANEXOS

Anexo 1

Anexo 2

Anexo 3

1. INTRODUÇÃO

1.1 Petróleo

Usado como fonte principal de energia e de matérias primas para a indústria petroquímica, o petróleo atualmente é uma das substâncias mais importantes consumidas pelo homem [Riazi]. Além da grande utilização de seus derivados como fonte de energia, centenas de novos compostos são produzidos, sendo muito deles diariamente utilizados, como plásticos, borrachas sintéticas, tintas, corantes, adesivos, solventes, detergentes, cosméticos, dentre outros, sendo imprescindíveis à vida moderna. [Manu]

O registro do uso do petróleo para diferentes fins remonta a tempos bíblicos, os quais eram extraídos de exsudações naturais. Em 1859 iniciou-se a sua primeira exploração comercial por um sistema de percussão movido a vapor. Mais tarde descobriu-se que o aquecimento do petróleo produzia diferentes produtos, dentre eles o querosene que foi muito utilizado para iluminação. Esse processo de aquecimento do petróleo para gerar os mais diversos produtos, ficou conhecido como destilação. Posteriormente, com o uso dos motores a gasolina e a diesel, esses derivados adicionaram lucros expressivos à atividade. Porém, apenas em 1900, com a descoberta do processo rotativo de perfuração, foi possível encontrar petróleo em maiores profundidades, marcando assim a história do petróleo. Nos anos seguintes, a crescente busca por novos projetos, tecnologias e melhorias da qualidade do aço, aumentou a atividade exploratória, onde na década de 50 começaram a intensificar as incursões no mar. Os anos 60 foi marcado pela abundância do petróleo disponível no mundo, levando à busca por avanços quanto ao entendimento nas áreas de geração e migração de petróleo. Os avanços tecnológicos reduziram os custos de exploração e produção nas décadas de 80 e 90, resultando em um aumento de 60% das reservas provadas em um período de 16 anos [Thomas].

A história do Petróleo no Brasil deu-se início na província da Bahia em 1858 com a extração de mineral betuminoso para produção de querosene. As primeiras notícias sobre pesquisas relacionadas ao petróleo são datadas de 1891, as quais deram o impulso inicial para a perfuração do primeiro poço em 1897 no estado de São Paulo, totalizando 80 poços perfurados até o início da década de 40. Porém, foi com a criação da Petrobrás 1953, que se deu a partida decisiva nas pesquisas por petróleo no país, visto que a produção de petróleo

no Brasil cresceu de 750 m³ por dia para mais de 182.000 m³/dia no final dos anos 90.

Atualmente o Brasil se encontra na 13^a posição dos países produtores de petróleo. Após um aumento de 11,4% no volume do óleo produzido de 2013 para 2014, o país produziu 2,3 milhões de barris por dia, equivalente a 2,6% do total mundial. No final deste mesmo ano, as reservas totais de petróleo no Brasil foram contabilizadas em 31,1 bilhões de barris, 2,9% maior que no ano anterior. Em 2014 o Brasil ocupou a 15^a posição no ranking mundial de países com as maiores reservas provadas, as quais aumentaram 4,1% em relação a 2013, totalizando 16,2 bilhões de barris, das quais aproximadamente 95,1% são em mar [ANP].

1.1.1 Origem e Formação

A palavra petróleo deriva do latim *Petra* (pedra) e *Oleum* (óleo) que significa literalmente “óleo de rocha”. Este termo é usado para descrever uma infinidade de fluidos ricos em hidrocarbonetos que se acumularam ao longo dos anos em reservatórios subterrâneos [Speight, Thomas]. As teorias sobre a formação do petróleo são ainda muito discutidas e estudadas, visto que alguns defendem a origem inorgânica do petróleo (teoria abiogênica) e outros acreditam na origem orgânica. Atualmente, há um consenso de que o petróleo tenha sido originado, segundo a teoria biogênica, a partir da decomposição de grandes quantidades de matéria orgânica de origem marinha (vegetal, animal, bem como microorganismos e algas - fitoplâncton) e terrestre (vegetais superiores). Esses sedimentos, ao longo dos anos, sob condições apropriadas de pressão e calor, na ausência de um ambiente oxidante e na presença de bactérias, deram origem às misturas contendo diferentes tipos de moléculas. A energia usada no processo de transformação da matéria orgânica em hidrocarbonetos se dá através da captação da energia solar, pela fotossíntese, e do calor oriundo do interior da Terra. O soterramento progressivo dos sedimentos e o crescente aumento da temperatura, a formação do petróleo como um todo pode ser dividida nos seguintes estágios evolutivos como demonstrado na Figura 1 [Thomas].

Na diagênese ocorre a formação do querogênio em temperaturas mais brandas, até 65°C. Uma vez formadas, as moléculas do querogênio são

submetidas a mais elevadas temperaturas, o que resulta na formação de hidrocarbonetos líquidos e gás na etapa de catagênese [Thomas].

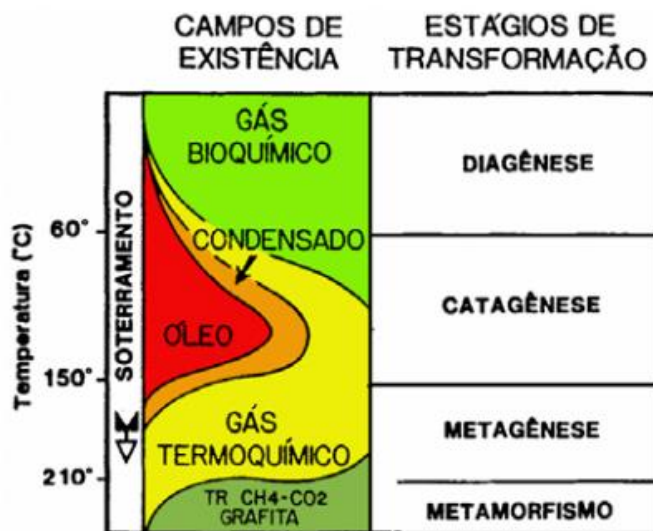


Figura 1.1: Estágios evolutivos da matéria orgânica em petróleo (óleo e gás) [Thomas].

Na etapa de metagênese, a matéria orgânica sob condições de soterramento e temperaturas de até 210°C, propicia a quebra das moléculas de hidrocarbonetos líquidos levando à formação de gases leves. Sob condições de soterramento ainda mais drásticas, o contínuo incremento da temperatura leva à degradação da matéria orgânica e dos hidrocarbonetos gerados, deixando como remanescente grafite, gás carbônico e resíduo de gás metano em um processo que é conhecido como metamorfismo [Thomas].

Dependendo da pressão e do local em que se encontra o petróleo acumulado, é comum encontrar o óleo entre duas camadas, uma superior de gás natural e a outra inferior de água salgada, devido à diferença de densidade e da imiscibilidade entre essas fases. Por conta desses aspectos de formação e de condições operacionais, água e sedimentos como areia, sais, impurezas em suspensão, além de contaminantes como CO₂ e H₂S podem ser produzidos juntamente com o óleo e o gás natural [Kunert].

Como ilustrado na Figura 2, o petróleo e seus constituintes uma vez formados na rocha geradora, percola pelo subsolo até encontrar uma rocha porosa e permeável, normalmente sedimentar, que o aprisiona em seu interior quando cercada por uma armadilha geológica, que se trata de uma rocha impermeável, conhecida como rocha selante ou capeadora. A partir deste reservatório de

altíssima permeabilidade, o petróleo é então extraído, se as condições de porosidade da rocha e a quantidade de material acumulado formar uma jazida comercial [Thomas].



Figura 1.2: Ilustração esquemática da origem e formação do petróleo [ANP].

1.1.2 Composição

Segundo a Agência Nacional de Petróleo (ANP) uma segunda definição para “petróleo” pode ser estabelecida: “todo e qualquer hidrocarboneto líquido em seu estado natural é definido como petróleo” [ANP]. A partir dessa afirmação podemos admitir que o petróleo é constituído predominantemente por moléculas de hidrocarbonetos. Esses podem ser encontrados nas rochas reservatórios na forma de gases, líquidos e sólidos [Speight]. Normalmente são encontrados na forma líquida oleosa, apresentam características de inflamabilidade e baixa densidade em relação a água e apresentam algumas características peculiares como cor, podendo variar entre o negro e o castanho-negro, odor e propriedades de fluxo, que refletem a diversidade de sua origem [Speight, Thomas].

A composição química dos óleos varia com a sua origem e condições de formação, contudo apresentam análises elementares que variam em faixas semelhantes como mostrado na Tabela 1. Portanto, o petróleo constitui-se basicamente de carbono e hidrogênio, predominando moléculas de hidrocarbonetos, além de pequenas quantidades de outros compostos orgânicos contendo enxofre, nitrogênio, oxigênio e alguns metais e sais de ácidos orgânicos [Riazi, Thomas].

Tabela 1.1: Análise elementar do óleo cru típico. [Thomas]

Elementos Químicos	Porcentagem em peso	Elementos Químicos	Porcentagem em peso
Hidrogênio	11-14%	Nitrogênio	0,11-1,7%
Carbono	83-87%	Oxigênio	0,1-2%
Enxofre	0,06-8%	Metais	Até 0,3%

Os hidrocarbonetos podem ser classificados em saturados, insaturados e aromáticos de acordo com sua estrutura.

Os hidrocarbonetos saturados constituem o maior grupo de compostos químicos e são encontrados na composição química do petróleo na forma de hidrocarbonetos parafínicos (14% m/m), isoparafínicos (16% m/m) e naftênicos (30% m/m). As parafinas normais (alcanos) são as menos reativas comparadas aos outros grupos de hidrocarbonetos. Sua fórmula geral é representada por C_nH_{2n+2} , sendo constituídas por 1 a 45 átomos de carbono. As isoparafinas ou isoalcanos são hidrocarbonetos parafínicos ramificados com ramificações em um ou mais átomos de carbono. Apresentam a mesma fórmula geral dos alcanos normais. Os compostos naftênicos são os hidrocarbonetos parafínicos cíclicos nos quais os átomos de carbono se dispõem na forma de anéis, sendo, portanto, constituídos por menores quantidades de ligações C-H que os parafínicos. Podem apresentar radicais parafínicos normais ou ramificados ligados ao anel ou outro hidrocarboneto cíclico.

Os hidrocarbonetos insaturados são conhecidos como olefinas e constituem um grupo extremamente reativo.

Os hidrocarbonetos aromáticos, são constituídos por ligações duplas e simples que se alternam em anéis com seis átomos de carbono. Constitui cerca de 30% da composição total, podendo ser encontrados na forma isolada, como exemplo o benzeno que se trata do composto mais simples, podendo se ligar a 1 ou mais anéis benzênicos (forma condensada) ou na forma mista quando o benzeno se liga a outros radicais, como parafínicos e naftênicos.

Nessa porção encontra-se as resinas e os asfaltenos, presentes em menor quantidade no petróleo, apenas 10%. São os compostos que apresentam estruturas moleculares mais complexa, constituídas por grandes moléculas de 3 a 10 ou mais anéis na presença de enxofre, oxigênio e nitrogênio. Possuem alto

peso molecular, alta relação carbono/hidrogênio e caráter polar. As estruturas de ambos são parecidas, mas as resinas estão dissolvidas no óleo cru e os asfaltenos são sólidos friáveis com ponto de fusão indefinido, encontrados dispersos no óleo na forma de colóides. As resinas são responsáveis pela estabilidade dos asfaltenos, pois elas circundam os aglomerados de asfaltenos formando micelas. Assim o conteúdo de resinas nos óleos em relação aos asfaltenos é maior, visto que cada molécula de asfalto é cercado por um grande número de moléculas de resinas [Thomas, Fahim].

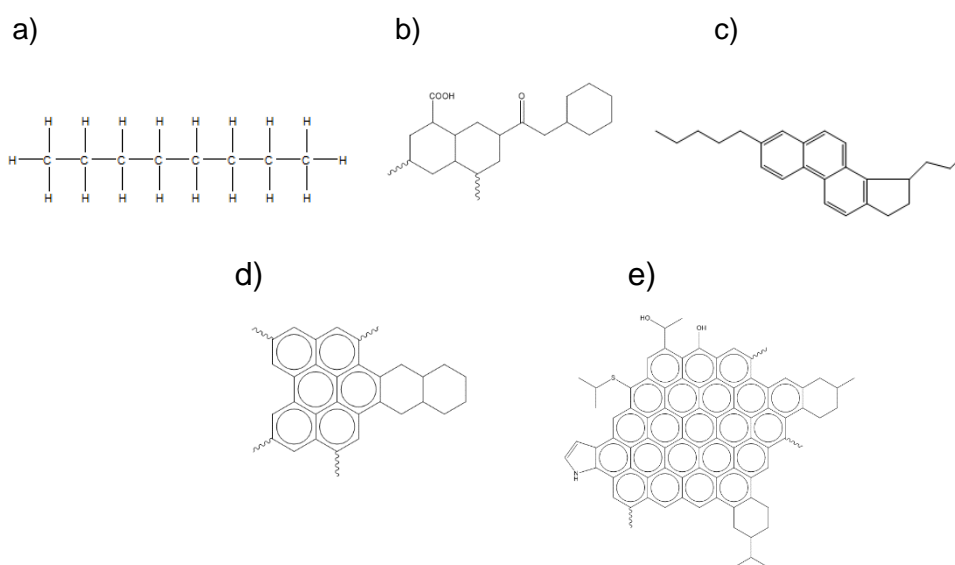


Figura 1.3: Exemplos da classe de compostos que podem estar presentes no petróleo (a) parafinas normais, (b) ácidos naftênicos, (c) compostos aromáticos, (d) resinas e (e) asfaltenos.

Os teores de cada um desses compostos são os responsáveis pela classificação dos diversos tipos de petróleos. A classificação do petróleo de acordo com seus constituintes interessa desde os geoquímicos que visam caracterizar o óleo para relacioná-lo à rocha-mãe e medir o seu grau de degradação, até os refinadores que pretendem saber a quantidade das frações que podem ser obtidas, assim como sua composição e propriedades físicas [Thomas]. A Tabela 1.2 mostra as classes nas quais o petróleo é geralmente classificado.

Tabela 1.2: Formas de classificação do petróleo de acordo com a composição química [Thomas].

Classe parafínica	75% ou mais de parafinas e até 10% de resinas e asfaltenos
Classe parafínico-naftênica	50-70% de parafina, 25-40% de naftênicos e 5-15% de resinas e asfaltenos
Classe naftênica	70% ou mais de naftênicos
Classe aromática intermediária	50% ou mais de hidrocarbonetos aromáticos e 10-30% de resinas e asfaltenos
Classe aromático-naftênica	35% ou mais de naftênicos e 25% ou mais de resinas e asfaltenos
Classe aromático-asfáltica	35% ou mais de resinas e asfaltenos

Desta forma, o petróleo pode ser classificado em parafínico (indicados para a produção de querosene, diesel, lubrificantes e parafinas), parafínicos-naftênicos, naftênicos (produzem frações de nafta e lubrificantes), aromáticos intermediários, aromáticos naftênicos e aromáticos asfálticos (usados na produção de gasolina, solvente e asfaltos) [Thomas].

O enxofre é o terceiro elemento mais abundante no óleo cru e está presente na forma de sulfetos, polissulfetos, benzotiofenos, moléculas policíclicas, ácido sulfúrico (H_2S), dissulfeto de carbono, sulfeto de carbonila e raramente na sua forma elementar. Normalmente, o teor de enxofre está relacionado diretamente à densidade do petróleo, ou seja, petróleo mais pesado apresentam maior acidez frente aos óleos mais leves. Esses compostos são indesejáveis pois aumentam a estabilidade das emulsões, devido ao aumento da polaridade, provocam corrosões, contaminam catalisadores no processo de refino, são determinantes quanto às características de cor e odor de produtos finais e afetam a qualidade desses produtos, devido à presença de óxidos de enxofre (SO_x) [Thomas, Fahim].

Compostos nitrogenados se apresentam quase que em sua totalidade na forma orgânica tais como piridinas e em pequena escala na forma de amoníaco.

Esses compostos aumentam a capacidade de retenção de água pelo óleo em emulsões e tornam instáveis os produtos de refino, formando gomas e alterando a sua coloração, além de envenenarem catalisadores. Assim como os compostos sulfurados, tendem a se concentrar nas frações mais pesadas do petróleo [Thomas, Fahim].

Compostos oxigenados aparecem na forma complexa, como os fenóis, cresóis, ésteres, amidas, cetonas, benzofuranos e ácidos naftênicos. Esses últimos são particularmente importantes nos processos de refino devido aos seus efeitos corrosivos [Thomas, Fahim].

Compostos organometálicos apresentam-se na forma de sais orgânicos solúveis na parte aquosa do óleo e emulsionada no mesmo, porém são facilmente removidos no processo de dessalgação. Metais livres tais como Fe, Zn, Cu, Pb, Mo, Co, Mn, Na, Ni, V contaminam o óleo e catalisadores, além de catalisar a formação de H_2SO_4 em meio aquoso [Thomas, Fahim].

Impurezas oleofóbicas, como a água, sais (brometos, iodetos, sulfetos, cloretos), argilas, areias e sedimentos provenientes dos equipamentos utilizados na etapa de extração, são provenientes dos fluidos aquosos salinos, conhecidos como água de formação, que acompanham o óleo cru nas jazidas [Thomas, Fahim].

1.2 Processos de Refino

Os petróleos brutos produzidos a partir de diferentes poços que chegam até a superfície terrestre ou em plataformas não se encontram adequados para refino e exportação. Após as operações de processamento de campo é necessário que os óleos sejam submetidos ao tratamento primário para que posteriormente sejam transportados para a refinaria onde serão processados e convertidos em vários produtos finais [Kunert].

A primeira etapa, denominada tratamento primário, tem como finalidade promover a separação gás/água/óleo e eliminar possíveis impurezas. As fases de interesse (gás e óleo) são tratadas individualmente, condicionadas isoladamente e direcionadas às refinarias e Unidades de Processamento de Gás Natural (UPGNs) respectivamente. A água coletada é submetida a um tratamento prévio a fim de atender as normas ambientais quanto ao descarte e

reaproveitamento [Kunert]. Para que o óleo dessalgado seja direcionado aos processos de refino é necessário que ele atenda algumas especificações, não podendo conter quantidades excessivas de água e sedimentos e sais (BSW) dissolvidos na mesma. O valor máximo aceitável pela legislação é de 1% de BSW (Basic Sediment and Water) ou 570 mg/L e 285 mg/L (ou ppm – partes por milhão) para consumo interno e para exportação nesta ordem [Kunert].

Na refinaria moderna, o processo de refino evoluiu de uma simples destilação descontínua, no final do século XIX, para técnicas complexas e sofisticadas [Skilo]. O Brasil encontra-se atualmente como o 8º colocado no *ranking*, com capacidade de refino de 2,2 milhões de barris por dia, o que corresponde 2,3% da capacidade mundial, após aumento de 6,8% em sua capacidade efetiva de refino instalada [ANP].

Os processos de refino são classificados em separação física e conversão química. Esta última pode ser subdividida em conversão catalítica e conversão térmica como mostrado na Tabela 1.3.

Tabela 1.3: Principais Processos de Refino nas Refinarias Modernas [Fahim].

Conversão Química		
Separação Física	Catalítica	Térmica
Destilação	Reforma	Coqueamento Retardado
Desasfaltação por Solvente	Hidrotratamento	Flexicoqueamento
Extração por Solvente	Hidrocraqueamento	Viscorredução
Desparafinização por Solvente	Alquilação	
	Isomerização	

A separação é um processo físico em que os compostos do petróleo são segregados por meio de diferentes métodos. A destilação atmosférica e a vácuo, as quais serão discutidas adiante, é o processo de separação mais importante. Porém processos secundários de separação física podem ser utilizados posteriormente para melhorar a qualidade dos destilados, atendendo as especificações e exigências dos setores industriais.

Frações pesadas de petróleo tal como o resíduo de vácuo é solubilizado em um solvente, normalmente propano, capaz de solubilizar todos os compostos da amostra deixando apenas o asfalteno precipitar. O óleo desasfaltado, posteriormente pode ser submetido à extração por solvente a fim de eliminar componentes aromáticos. O restante do óleo (refinado), é solubilizado e a solução é resfriada gradualmente para que a parafina contida no óleo seja cristalizada. No final dessas três etapas de separação tem-se a obtenção do “óleo lubrificante” o qual pode ser enviado às unidades de craqueamento para produção de óleos mais leves. Outros processos físicos como absorção, extração e *stripping* também são bastante utilizados. Nas unidades de fabricação de gases leves por exemplo, os hidrocarbonetos mais pesados são retirados da mistura gasosa através do contato direto dos HCs com o solvente o qual é regenerado em unidades de extração. A operação inversa, cujo objetivo é retirar os componentes voláteis de uma mistura líquida por meio do contato direto entre um gás e o líquido de interesse, é conhecida como *stripping* [Passos].

Os processos de conversão são utilizados na indústria do petróleo para diversas finalidades: na remoção de impurezas das frações de petróleo, tais como enxofre, nitrogênio, compostos de oxigênio, cloro e aromáticos, parafinas e metais; na reestruturação de frações, como o nafta em aromáticos e parafinas; na obtenção de produtos mais leves; na geração de produtos com maior índice de octanagem e na redução da viscosidade e pontos de fluidez do resíduo de vácuo. De uma forma geral, tratam-se de processos que envolvem reações químicas para conversão de hidrocarbonetos em reatores na ausência ou na presença de catalisadores, como é o caso da reforma catalítica. Ou seja, a finalidade de tais reações é a alteração de compostos de um tipo a outro. A reação mais importante em refinarias é o craqueamento em que os hidrocarbonetos pesados são convertidos em hidrocarbonetos mais leves e mais valiosos. Craqueamento catalítico e craqueamento térmico são normalmente utilizados para este fim. Outros tipos de reações tais como a isomerização ou alquilação são utilizados para produzir derivados de alta octanagem, como ocorre com a gasolina [Fahim, Skilo].

Processos de purificação tais como tratamento com ácido ou dessulfuração de frações de petróleo podem ser adicionados ao final do processo para remover impurezas do produto final ou para estabilizá-lo [Fahim].

1.2.1 Processo Físico de Destilação Atmosférica e a Vácuo

A destilação é um processo de separação dos componentes de uma mistura de líquidos miscíveis baseado na diferença dos pontos de ebulição dos seus componentes individuais. O vapor, que se encontra em equilíbrio com o líquido, é mais rico no componente mais volátil do que o líquido, e é baseado nessa diferença de composição entre as duas fases que se dá o processo de destilação. A formação dos destilados ou cortes de petróleo se dá nas unidades de destilação atmosférica ou à vácuo onde o petróleo após tratamentos prévios é submetido ao aquecido [Passos].

O esquema de uma coluna de destilação convencional é apresentado na Figura 1.4.

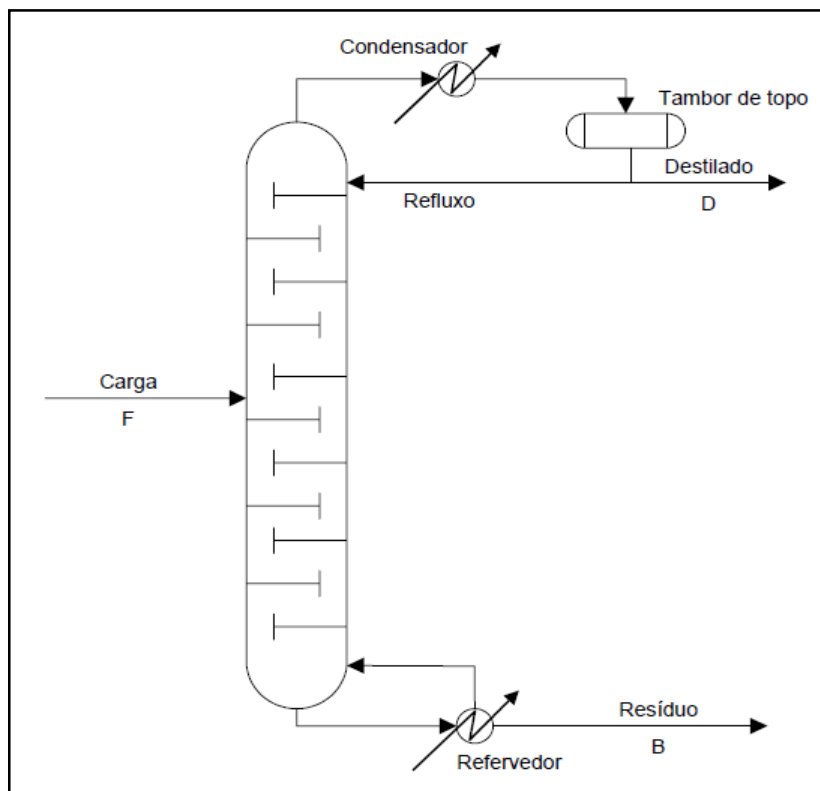


Figura 1.4: Esquema de uma coluna de destilação [Passos].

As torres de destilação funcionam de acordo com os princípios da destilação fracionada. Porém cada estágio da destilação fracionada é constituído por dispositivos de contato líquido-vapor (pratos ou recheios) que aumentam a eficiência de separação devido o maior contato entre as duas fases. Inicialmente, a carga (óleo), pré-vaporizada, é bombeada para a unidade de destilação

atmosférica em um ponto intermediário da coluna, chamada “zona de separação da carga” fazendo com que os componentes presentes no petróleo atinjam suas temperaturas de ebulição (T_{eb}), possibilitando o fracionamento em grupos de compostos químicos, os quais apresentam uma faixa específica de temperatura levando à formação de diversos destilados [Gerding]. Na região superior da torre, conhecida como seção de retificação, a fase vapor (mais leve) é enriquecida no componente mais volátil; enquanto que na região superior ou seção de esgotamento tem como objetivo remover os componentes leves do líquido que desce da zona superior. O topo da torre é a região de menor temperatura e pressão e conseqüentemente de maior concentração de componentes mais voláteis. Em contrapartida o fundo da torre possui temperatura e pressão elevada e alta concentração de compostos mais pesados. Os vapores que saem pelo topo da coluna são condensados. O condensado produzido e o vapor não condensado (condensação parcial), seguem para o tambor de topo. O líquido resfriado ou refluxo, retorna à coluna controlando a temperatura do topo fazendo com que o vapor seja então condensado e destilado. Já o líquido que sai pelo fundo da coluna é destinado a um refeedor. Parte do líquido vaporizado é utilizado como fonte de calor para a coluna, permitindo a revaporização dos componentes mais leves do líquido. A parte não vaporizada do líquido efluente da coluna trata-se do produto de fundo, conhecido como resíduo atmosférico (RAT) [Passos].

Os hidrocarbonetos têm pontos de ebulição que variam de -160°C (ponto de ebulição do metano) para mais de 600°C . No entanto, os hidrocarbonetos são termicamente instáveis em temperaturas superiores a 350°C , levando à decomposição de parte dos componentes presentes devido à quebra de ligações carbono-carbono. Este processo chamado de craqueamento é indesejável durante o processo de destilação uma vez que altera a estrutura dos hidrocarbonetos. Por esta razão, os compostos que apresentam pontos de ebulição acima de 350°C (resíduo atmosférico) são removidos da parte inferior da coluna de destilação atmosférica e usados como carga em uma coluna de destilação a vácuo [Riazi].

A pressão na coluna de destilação a vácuo é reduzida cerca de 50-100 mmHg no ponto de entrada de carga na torre, fazendo com que os hidrocarbonetos sejam vaporizados em temperaturas inferiores a 370°C . A torre de destilação a

vácuo separa desta fração outras mais leves tais como gásóleo leve e gásóleo pesado de vácuo, que normalmente constituem a carga para a unidade de craqueamento catalítico fluidizado [Riazi, Passos].

1.2.2 Destilados Atmosféricos

O petróleo no seu estado bruto tem pouco valor, mas quando refinado fornece combustíveis líquidos de alto valor, solventes, lubrificantes, e muitos outros produtos com uma grande variedade de utilizações [Speight].

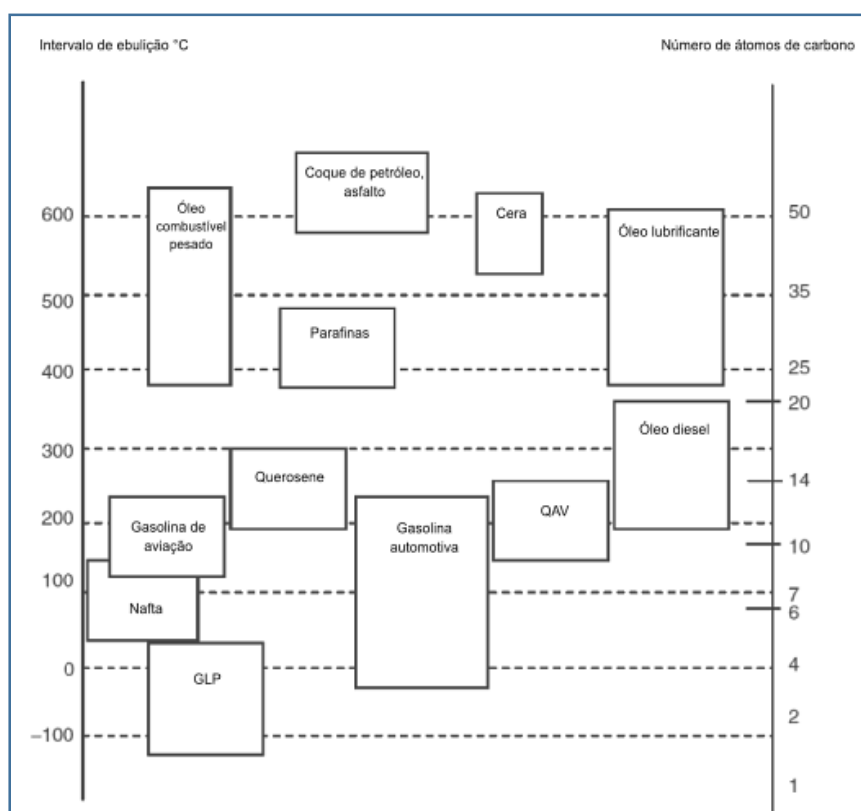


Figura 1.5: Principais produtos do petróleo com os números de carbono e faixas de temperatura de ebulição (°C) [Fahim].

Os combustíveis derivados do petróleo contribuem aproximadamente de 33% a 50% do fornecimento total de energia mundial e o resíduo de muitos processos de refinaria é atualmente um produto com valor agregado [Speight]. Há especificações para mais de 2 mil produtos da refinaria e matérias primas intermediárias que podem dar origem a diferentes produtos de acordo com a demanda do mercado. A Figura 5, mostra produtos típicos da refinaria com suas

respectivas faixas carbônicas e seus intervalos de ebulição [Fahim]. Neste trabalho, os destilados atmosféricos, que apresentam pontos de ebulição inferiores a 400°C serão nosso objeto de estudo, desta forma as especificações de cada um desses cortes serão discutidas de forma mais detalhada.

- O gás liquefeito de petróleo (GLP) é uma mistura de hidrocarbonetos gasosos que incluem basicamente propano e butano, podendo conter ainda etano, etileno, propileno, butileno, isobutano e isobutileno. Apresentam temperatura de ebulição inferiores a 40°C e são liquefeitos por meio da pressurização para armazenamento e transporte sendo usados como gases combustíveis para uso domésticos e industriais [Fahim, Speight].
- A gasolina é uma mistura de compostos voláteis e hidrocarbonetos líquidos inflamáveis derivados do petróleo. É utilizada como combustível para motores de combustão interna, tais como ocorrem em veículos automotivos. Os constituintes da gasolina, parafinas, olefinas e compostos aromáticos, apresentam faixa carbônica de 5 a 10 átomos de carbono na sua estrutura molecular. Seu ponto de ebulição se encontra próximo à temperatura de ebulição de seu precursor, o nafta, entre 40° e 175°C [Fahim, Speight].
- O querosene, conhecido também como óleo de parafina, é um destilado médio de petróleo que apresenta em sua constituição, hidrocarbonetos, aromáticos, naftênicos e principalmente parafínicos com 11 a 12 átomos de carbono. São usados em aquecedores, como combustíveis de aviões a jato e como fonte de iluminação, devido ao seu baixo ponto de fulgor (38°C) e baixa volatilidade comparado a outros combustíveis como a gasolina. Trata-se de um líquido incolor pálido ou amarelado, com ponto de ebulição entre 175°C a 235°C, inflamável, oleoso e com odor característico [Fahim, Speight].
- A fração de gásóleo leve refere-se ao óleo diesel, muito utilizado em motores de combustão interna e ignição por compressão. São produzidos de modo a atender alguns requisitos a fim de atender normas estabelecidas pelos órgãos ambientais e sua qualidade é medida pelo índice de cetano (HC parafínico), obtido através de ensaios padrões. A

composição química deste combustível é extremamente complexa, sendo vantajoso definir os compostos nele presentes com base nas classificações gerais, tais como aromáticos, parafinas, naftenos e olefinas. Devido a essa complexidade, apresentam temperatura de ebulição e faixa carbônica elevada entre 235°C a 305°C e 13 a 17 átomos de carbono respectivamente [Fahim, Speight].

- O óleo combustível, também chamado de óleo combustível pesado ou óleo combustível residual, se enquadra nas frações de gasóleo pesado, sendo usados no aquecimento de fornos e caldeiras industriais. Trata-se da parte remanescente da destilação atmosférica, designadas de modo geral como frações pesadas, apresentando faixa de ebulição entre 305°C a 400°C. Apresentam em sua constituição misturas complexas de hidrocarbonetos, correspondendo a uma faixa carbônica entre C18 e C25 e elevada viscosidade [Fahim, Speight].

Tabela 1.4: Classificação de destilados atmosféricos quanto à faixa de ebulição (°C) e faixa carbônica-adaptada [Thomas].

Destilados Atmosféricos	Temperatura de Ebulição (C°)	Composição Aproximada
GLP	≤ 40	C ₃ – C ₄
Gasolina	40 - 175	C ₅ – C ₁₀
Querosene	175-235	C ₁₁ – C ₁₂
Gasóleo Leve	235-305	C ₁₃ – C ₁₇
Gasóleo Pesado	305-400	C ₁₈ – C ₂₅

A tabela 1.4 mostra os intervalos de temperatura de ebulição e as respectivas faixas carbônicas desses cortes de petróleo.

1.3 Métodos Alternativos de Destilação

O rendimento dos produtos que podem ser obtidos a partir de um dado petróleo, quando este é processado em uma refinaria, é de suma importância na indústria do petróleo, tendo em vista que óleos leves produzirá destilados mais leves com maior valor comercial agregado, quando comparados com óleos mais pesados [Speight]. Assim, a distribuição do ponto de ebulição e os rendimentos dos destilados podem ser facilmente mensuráveis através de métodos alternativos, que nos fornecem também uma avaliação rápida quanto à composição desses cortes. Engenheiros de processos estão cada vez mais interessados em ponto de ebulição real de cortes de petróleo, desta forma diferentes ensaios de destilação podem ser executados em óleo cru ou em frações de petróleo [Santos].

Destacaremos aqui a destilação PEV (ponto de ebulição verdadeiro) e a destilação simulada por cromatografia gasosa, mais conhecida como *SimDis*.

1.3.1 Ponto de Ebulição Verdadeiro

Os petróleos normalmente são avaliados em função de seu Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV), que consiste de um ensaio de destilação em batelada, que permite separar o óleo cru em frações de acordo com suas temperaturas de ebulição. [Santos]. Este ensaio, normatizado pela *American Society for Testing and Materials (ASTM D 2892)*, nos fornecem distribuições de pontos de ebulições precisos referentes aos componentes presentes nos destilados atmosféricos através da destilação de uma amostra de petróleo usando uma coluna de destilação com alto grau de fracionamento, apresentando de 15 a 100 pratos teóricos em proporções relativamente elevadas de refluxo, de 5:1 ou mais. O processo de destilação PEV é semelhante à destilação física convencional. Para pontos de ebulição abaixo de 340°C, a destilação é realizada em pressão atmosférica, porém para valores superiores utilizam-se pressões sub atmosféricas (100mmHg a 10mmHg) a fim de elevar a temperatura sem que haja o craqueamento do petróleo. Os pontos de ebulição sob vácuo, são convertidos em pontos de ebulição normais alcançando ao final do processo uma

temperatura normal de 400 °C, englobando a faixa de derivados desde gases leves (como GLP) a gasóleo pesado [Norma ASTM, Riazi].

A falta de um aparelho normatizado e de procedimentos operacionais, em adição o tempo de análise e o elevado custo, são desvantagem desta técnica. Contudo, as variações entre os dados da PEV relatadas por diferentes laboratórios para uma mesma amostra são pequenas tendo em vista que a aproximação dos valores é geralmente atingida quando está próximo de completar a separação do componente. A temperatura de ebulição final de um corte refere-se à temperatura de ebulição inicial do próximo corte, ou seja, é a temperatura do vapor observada no instante em que a primeira gota de condensado desce pelo condensador [Riazi].

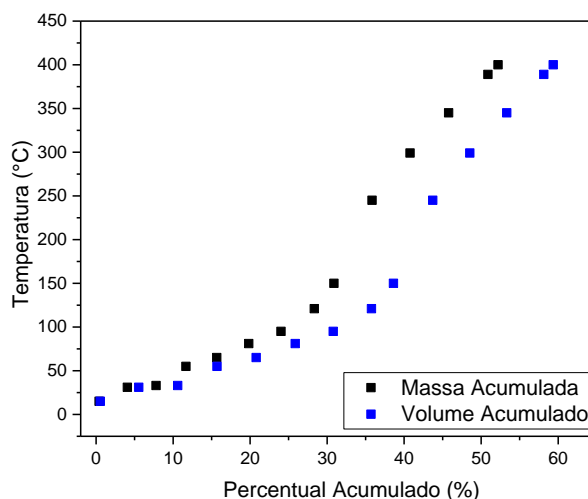


Figura 1.6: Curva PEV (Temperatura de ebulição (°C) X Percentual Acumulado (%))

Os rendimentos são obtidos com base na massa ou volume acumulado dos destilados através da curva PEV representada pela Figura 1.6, a qual correlaciona temperatura de ebulição versus porcentagem acumulada, fornecendo informações importantes sob o aspecto operacional do fracionamento do petróleo antes de seu processamento.

Em adição, este teste permite coletar cortes de petróleo em diferentes temperaturas de ebulição, para posteriores análises físicas e químicas [Santos].

1.3.2 Destilação Simulada

Dados de destilação também podem ser obtidos por técnicas cromatográficas. A destilação simulada, conhecida como SIMDIS é um método de ensaio o qual simula as condições da destilação atmosférica ou a vácuo de forma mais rápida, fornecendo informações sobre as condições ótimas de destilação, propriedades do petróleo e conteúdos particulares de suas frações, tais como: pontos de ebulição, distribuição quantitativa de destilados presentes no petróleo e na determinação da faixa carbônica de frações contendo até 120 átomos de carbono. Esses perfis são de grande importância na indústria do petróleo a fim de controlar operações de refino, realizar testes especificados, determinar o valor comercial do óleo bruto, calcular a pressão de vapor de frações como a gasolina ou até mesmo na identificação da fonte de um derramamento ou vazamento de um tanque de armazenamento subterrâneo [GROB]. Essa técnica também pode ser utilizada para caracterizar combustíveis alternativos, como por exemplo diferentes tipos de biodiesel, e blends [Bachler] e avaliar o peso molecular e a densidade relativa de uma mistura de n-alcenos na faixa de C₆ a C₄₄ com base nos tempos de retenção e pontos de ebulição adquiridos [Yuce].

Em contraste com a destilação física, a técnica SIMDIS apresenta uma série de vantagens que incluem pequenas quantidades de amostras e possibilidade de automação. Trata-se de um método simples, consistente e reproduzível, aplicável às frações de petróleo com faixa de ebulição de 55°C a 538°C a baixa pressão [Riazi].

Distribuições das temperaturas de ebulição de frações de petróleo obtidas por destilação à vácuo foram comparadas com as obtidas pela metodologia SIMDIS, onde obteve-se resultados satisfatórios, visto que como esperado as temperaturas de ebulição obtidas por ambas as técnicas foram bastante semelhantes [Boczka].

A distribuição dos pontos de ebulição dos compostos presentes no petróleo e em seus cortes leves e pesados, bem como os rendimentos dos destilados em percentual mássico, são importantes em processos operacionais nas refinarias. Esses parâmetros são determinados pela injeção de uma quantidade pequena de amostra em um cromatógrafo gasoso com detector de

ionização de chama (GC-FID), o qual possui uma coluna cromatográfica apolar chamada de fase estacionária que tem como objetivo separar os hidrocarbonetos presentes na amostra por ordem crescente de ponto de ebulição, podendo chegar até 750°C. Assim, dados de tempo de retenção (TR), obtidos a partir das interações entre os componentes da amostra e da fase estacionária, fornecem o perfil de eluição que se correlaciona com a distribuição do ponto de ebulição [NETO, DURAND, Grob].

Existem três principais métodos da ASTM (ASTM D 3710, ASTM D 5307, ASTM D 2887) utilizados para a destilação simulada, que variam de acordo com o tipo de amostra que será analisada. Qualquer coluna que atenda às especificações destes métodos e aos requisitos de desempenho quanto à resolução, ruído e sensibilidade pode ser usada, uma vez que nenhum método ASTM faz recomendações específicas sobre a coluna cromatográfica a ser utilizada, visto que a maioria das colunas comerciais de alta resolução podem superar as características de desempenho [FERREIRA].

A substituição de colunas capilares com polidimetilsiloxano como fase estacionária por tubo capilar de sílica fundida sem fase estacionária é uma alternativa para melhor desempenho da técnica. Os dois métodos foram comparados havendo uma boa concordância para n-parafinas, permitindo uma considerável redução da temperatura de eluição dos analitos, resultando na diminuição da temperatura final, garantindo assim uma separação completa da mistura. Isto eliminou a possibilidade de decomposição dos componentes menos estáveis termicamente e o sangramento da fase estacionária, resultando no aumento do sinal do detector. Além disso, houve melhora na estabilidade da linha de base o que é importante para a determinação do ponto final de eluição [Boczka].

1.4 Propriedades Físicas de Petróleo e Destilados

As incrustações provenientes dos componentes pesados do petróleo e as corrosões causadas pelo grau de acidez do óleo são alguns dos principais problemas operacionais enfrentados na indústria de petróleo. Frações mais pesadas de petróleo podem precipitar e entupir poços e/ou dutos de produção,

dependendo da composição do óleo, da categoria a qual se encontra (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) e de suas condições de produção (pressão e temperatura). No entanto, estes danos podem ser minimizados ou solucionados quando se conhece a composição dessa complexa mistura e suas propriedades. [Kunert, Freed 2005]. A constituição e composição química do petróleo e de suas frações, determina uma série de propriedades físicas e químicas. Várias delas (densidade relativa, viscosidade cinemática, índice de refração, massa molar, dentre outros) são amplamente utilizadas como um meio rápido e barato para caracterizar óleos e destilados [Speight].

A densidade relativa (ρ) é um parâmetro que traz informações relevantes sobre a classificação dos óleos, visto que se relaciona com uma expressão desenvolvida pela *American Petroleum Institute* conhecida como grau API ou °API, como segue abaixo:

$$^{\circ}API = \left(\frac{141,5}{\rho} \right) - 131,5 \quad (1)$$

onde: ρ é a densidade específica do óleo a 15,56 °C.

O °API é um dos principais critérios adotados pela indústria de petróleo para determinar o preço de comercialização do barril. De acordo com a equação 1, quanto mais denso for o óleo menor será seu °API, ou seja, menor será o seu valor agregado. Em contrapartida o elevado °API, ou a baixa densidade, conduzem a valorização do petróleo devido aos altos conteúdos de destilados médios e leves que são produzidos no processo de destilação [Riazi]. Esse parâmetro é estimado para óleos e seus destilados segundo testes padrões da ASTM (ASTM4052, ASTM 1298). Assim, petróleos e destilados podem ser classificados segundo a *American Petroleum Institute* como leve (°API≥32), médio (26≤°API<32), pesado (10,5≤ °API<26), ou extra-pesado (°API<10.5) [Riazi, Speight].

A viscosidade, propriedade que está diretamente associada à resistência ao fluxo, é um fenômeno importante na indústria do petróleo, pois indica a capacidade de bombeamento do petróleo e destilados. Além disso, ela é útil especialmente para frações pesadas em que o ponto de ebulição pode não estar

disponível. Expressa em termos da viscosidade cinemática (ν), é definida como a razão entre a viscosidade dinâmica (μ) e densidade (ρ) em centistocks (cSt) [Riazi]. Devido ao fato de que a viscosidade de um líquido se altera com a temperaturas, então esse parâmetro é mensurado com base nas normas ASTM em temperaturas definidas. No caso de destilados, a viscosidade cinemática pode ser determinada de acordo com a seguinte equação:

$$\begin{aligned} \log \nu_{100} &= 4.39371 - 1.94733.K + 0.127690.K^2 + 3.2629 \times 10^{-4} \cdot (API)^2 - 1.18246 \times 10^{-2} \cdot K \cdot API \\ &+ \left(\frac{0.17161.K^2 + 10.9943.API + 9.50663 \times 10^{-2} \cdot (API)^2 - 0.860218.K.API}{API + 50.3642 - 4.78231.K} \right) \end{aligned} \quad (2)$$

onde $\log \nu_{100}$ é a função logarítmica da viscosidade cinemática e K é definido como fator de caracterização de Watson's. O fator de caracterização Watson's (K) ou UOP (*Universal Oil Products*), calculado pela razão entre a raiz cúbica da temperatura de ebulição média (T_{em}) em graus Rankine (R°) e ρ (g/cm^3), é um parâmetro universal capaz de classificar tipos moleculares de hidrocarbonetos em óleos e destilados [Fahim].

$$KUOP = \sqrt[3]{T_{em}} / \rho \quad (3)$$

Valores de KUOP iguais ou superiores a 12,0 indicam presença de compostos predominantemente parafínicos; valores iguais ou inferiores a 10,0, aromáticos e inferiores a 11,8 naftênicos.

Outra propriedade muito útil na caracterização de hidrocarbonetos é o índice de refração (η) ou refratividade, a qual é definido como a razão entre a velocidade da luz no vácuo e no fluido [Riazi]. Quando um feixe de luz passa de um meio para outro (ar, líquido por exemplo), ocorre o fenômeno de refração, na qual o feixe de luz é desviado (refratado) devido à diferença de velocidade da luz entre os meios. A equação 4 pode ser usada para determinar o índice de refração de destilados de petróleo a 20°C.

$$\eta = \left(\frac{1 + 2I}{1 - I} \right)^{1/2} \quad (4)$$

Onde I é definido como parâmetro de Huang que depende do ponto de ebulição, ρ e de algumas constantes que variam com o intervalo de massa molar de cada destilado. O índice varia normalmente entre 1,3 e 1,6 para as diferentes classes de compostos (aromáticos > naftênicos > parafínicos) [Riazi, Speight].

Diferentes métodos são usados para medir o peso molecular de petróleo e destilados, os quais normalmente possuem massa molar média entre 100 a 500 g/mol [Riazi]. Porém tal propriedade também pode ser definida através da equação demonstrada abaixo:

$$MM = 42.965 e^{(2.097 \times 10^{-4} * T_{eb} - 7.78712 * \rho + 2.08476 \times 10^{-3} * T_{eb} * \rho)} * T_{eb}^{1,26007} * \rho^{4,98308} \quad (5)$$

que relaciona a massa molar (MM) dos destilados com as suas respectivas densidades (ρ) em g/cm³ e pontos de ebulição médios (T_{em}) em Kelvin.

Atualmente a legislação brasileira classifica os óleos em termos do seu teor de enxofre e pelo Índice de Número de Acidez Total (NAT). Óleos azedos, apresentam teor de enxofre superior a 2,5% e doces inferior a 0,5%. A faixa intermediária compreende óleos semidoces ou semiácidos. Já os óleos classificados como ácidos possuem NAT acima de 1 mgKOH/g [Riazi, Skilo].

1.5 Métodos de Análise de Petróleo e Destilados

A classificação do óleo de acordo com os seus constituintes é de grande interesse para a indústria do petróleo, pois a sua caracterização está relacionada ao seu grau de degradação, aos problemas causados nas etapas de produção e refino, à sua utilização comercial, à quantidade de frações que podem ser obtidas, suas composições e propriedades físicas. A composição do petróleo, pode ser expressa de várias maneiras com base na natureza química dessa complexa mistura. Diferentes tipos de análises químicas são utilizados com esta finalidade. A necessidade de aplicação de técnicas analíticas para caracterização de petróleo bruto, frações e os produtos gerados tem se tornado cada vez mais importante. Dentre elas, destaca-se a cromatografia gasosa (CG), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), cromatografia em camada fina

(TLC), espectroscopia de infravermelho (IV), espectroscopia Raman, ressonância magnética nuclear (RMN) e a espectrometria de massa (MS) [Silva].

A cromatografia gasosa, constitui uma das metodologias mais utilizadas para análises qualitativas e quantitativas. Muito usada em análises detalhadas de hidrocarbonetos presentes no petróleo, normatizada pela ASTM D5445, é capaz de fornecer as concentrações dos diferentes compostos presentes em gases de petróleo e frações de nafta e calcular o teor de parafinas, isoparafinas, olefinas e aromáticos (PIONA). Este tipo de análise é utilizado no estudo da composição de óleos leves, que originam destilados com curto intervalo na temperatura de ebulição [Speight].

A Cromatografia Gasosa podendo ser combinada a outras técnicas, como Espectrometria de Massas (GC-MS). O acoplamento das técnicas confere maior poderio para explorar as vantagens de ambas e obter melhores informações sobre a amostra, além de oferecer muitas possibilidades de medições físico-químicas dentre as quais a mais importante é a determinação dos coeficientes de difusão de gases em gases, em líquidos e em sólidos [Silva, KARAIKAKIS].

A Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização de Chama (GC-FID) é uma técnica amplamente utilizada na indústria petroquímica para elucidação de compostos voláteis. Para análise da composição de cortes mais pesados, a espectrometria de massas é usada para se obter informações sobre as quantidades relativas de diferentes tipos de hidrocarbonetos saturados e aromáticos segunda a ASTM D 5368 [Riazi].

A espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN) não é comum para a caracterização de óleos brutos, contudo estudos têm revelado que pode ser utilizada para tal finalidade não importando a gravidade API do petróleo [6,7]. Esta é uma grande vantagem, pois devido ao peso de alguns, isto é, baixo teor de gravidade API, vários métodos convencionais não são adequados para analisar este tipo de amostras [8-13]. É comumente conhecida como a principal técnica usada na caracterização estrutural de compostos orgânicos, na elucidação da natureza de grupos funcionais em petróleo, destilados ou combustíveis sintéticos por métodos monodimensionais ou bidimensionais e ainda no estudo de propriedades dessas matrizes. A razão atômica C/H e o conteúdo de compostos parafínicos, naftênicos e aromáticos são algumas

determinações possíveis de serem obtidas a partir dos espectros de ^1H e ^{13}C por RMN [Morgan,2007; Gallacher,1991; Cookson,1986; 14-16].

A RMN de carbono 13 é o único método quantitativo para medições diretas de conteúdo de carbono aromático em hidrocarbonetos. Usada em análises específicas no estudo de aromaticidade em cortes de petróleo, trata-se de um procedimento internacional normatizado pela ASTM D5292 o qual permite definir a fração molar ou teor de carbono aromático nos destilados. (Kalabin and Fahim)

Estudos mostram que espectros de ^1H obtidos por RMN, pode ser usado como uma nova alternativa na avaliação da aromaticidade em óleo bruto e cortes de petróleo. Trata-se de uma abordagem semiempírica que possibilita calcular os valores de carbonos aromáticos, a partir de equações desenvolvidas baseadas em uma única medida de espectro de ^1H . (Kalabin,2014).

Uma correlação linear entre índices de aromaticidade mensurados por RMN de ^1H e espectroscopia no infravermelho por refletância difusa (FTIR) em resíduos pesados de petróleo foram encontradas, sugerindo que a técnica de IR também pode ser usada para se obter o índice de aromaticidade de carbono [Castro,2006]. Outras técnicas, assim como espectrometria de massas podem ser utilizadas com essa finalidade. Pereira e colaboradores avaliaram a aromaticidade em asfaltenos, por espectrometria de massas ressonância ciclôtrica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR MS), extraídos de três amostras de óleo bruto com °API variando entre 22.0 e 13.5. [Pereira, 2014].

Teor de compostos saturados e aromáticos assim como de resinas e asfaltenos, podem ser determinados pelo método SARA (ASTM D 4124), para a classificação de óleos mais pesados, que dão origem a frações pesadas, e resíduos [Riazi]. O método consiste na precipitação de asfaleno com n-heptano com a finalidade de segregá-los dos maltenos (óleo desasfaltado). A fração solúvel no n-heptano é posteriormente submetida à cromatografia líquida onde são separados nas outras três classes de compostos [Fahim, Norma].

A FT-ICR MS também vem sendo utilizada na investigação dos resultados de fracionamento de petróleo pelo método SARA, onde se mostrou muito eficaz na caracterização quanto às mudanças na composição a nível molecular. A ionização a laser a pressão atmosférica (APLI) acoplado a FT-ICR MS em conjunto com o fracionamento SARA, forneceu uma melhor compreensão na análise de óleo bruto. [Gaspar,2012].

Estudos reportados na literatura, possibilitam prever a composição SARA em resíduos de petróleo a partir de correlações obtidas por espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN) de hidrogênio. [17]. Concentrações de compostos aromáticos, resinas e asfaltenos presentes em petróleos com °API variando entre 32.8 a 10.3 puderam ser estimadas a partir de um fator de aromaticidade desenvolvido pelas correlações obtidas entre os resultados dos teores de aromaticidade determinado por RMN de ^1H e ^{13}C e as concentrações geradas pelo método SARA [Minero, 2013].

A necessidade e o interesse em se aplicar métodos rápidos, precisos e confiáveis quanto à caracterização de petróleo e destilados torna-se crescente. Assim, a espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN) vem se tornando uma alternativa interessante e vantajosa. Desde meados dos anos 1980, a técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Baixo Campo (RMN-BC) é muito bem estabelecida na área petróleo devido à sua capacidade para determinar propriedades físicas e químicas de fluidos e rochas [Song]. Os tempos de relação transversal (T_2) e o coeficiente de difusão (D) são as principais informações extraídas por instrumentos de RMN de baixo campo. Frequência de precessão menor que 42.5 MHz para núcleo de ^1H esta técnica permite prever propriedades de rochas reservatórios como porosidade e permeabilidade [Fleury e Fantazzini], estudar misturas bifásicas de óleo e água [Silva], quantificar fase aquosa em emulsões, avaliar a distribuição do tamanho de gota em emulsões água-óleo [Aichele, Morgan], desenvolver modelos de viscosidade e densidade de óleo cru [Morgan], e analisar adulterações em óleo diesel [Danyelle].

Morgan et al.; [Morgan] avaliaram propriedades físico-químicas de petróleo bruto por ressonância Magnética Nuclear de Baixo Campo. Foram desenvolvidos modelos de viscosidade e densidade utilizando o tempo de relaxação transversal (T_2) e o índice de hidrogênio relativo (IHR) de petróleo bruto mostrando um bom grau de confiabilidade para amostras de °API entre 16,8 a 30,6. Os resultados da predição de viscosidade mostraram ser próximos daqueles medidos pela American Society for Testing and Materials ASTM 7042-04.

Dados experimentais obtidos por metodologias padrão (ASTM D 1218, D 445-06, D 664-06, D 2892 e D 4052) foram relacionados com os valores médios do tempo de relaxação transversal (T_2) obtidos por ^1H RMN apresentando boas

correlações, permitindo a determinação simultânea de várias propriedades de frações de petróleo, como a viscosidade, grau de acidez, índice de refração e grau API, com grau API entre 21.7 a 32.7. Assim, com base em apenas uma única medida relaxométrica, várias propriedades foram determinadas em um curto tempo de análise (~1min) [Barbosa, Flavio].

Além disso, os parâmetros de RMN-BC como tempo de relaxação longitudinal (T_1), transversal (T_2) e D, podem ser medidos *in situ*, isto é, no próprio poço de petróleo, permitindo assim determinação de propriedades físicas e químicas dos fluidos [???].

A massa molar (MW) e o percentual de hidrogênio presente em cortes de petróleo foram estimados pelos valores de T_2 obtidos pela sequência de pulso CPMG e por meio destes dois parâmetros foi estimado o número de carbono médio (N_c) para moléculas de hidrocarbonetos presente nas frações de petróleo [Barbosa]. Neste trabalho, os autores ainda classificaram os destilados em gasolina, querosene, gás óleo leve e pesado pela correlação entre a temperatura de ebulição e o T_2 dos destilados.

Para se obter a distribuição do tamanho molecular, uma lei de potência, a qual relaciona o comprimento de cadeia carbônica determinadas por GC com os coeficientes de difusão de uma mistura de alcanos determinados por RMN-BC foi estabelecida [Freed 2005, 2007]. A distribuição do coeficiente de difusão por RMN usando a lei de potência foi comparada com as medidas realizadas por CG (até C_{36}), onde se obteve resultados satisfatórios. A viscosidade para misturas de metano/etano foi estimada e comparada com valores experimentais concluindo-se que se tratava de um resultado satisfatório visto a simplicidade do modelo. Porém há limitações nas extremidades de baixa e alta viscosidade. A aplicação desta lei tornou-se a base para caracterização de hidrocarbonetos, sem o uso de técnicas sofisticadas, o que outras técnicas analíticas não permitem [Freed].

Freed et al. [14,15] estudaram também a dependência do comprimento de cadeia com os tempos de relaxação longitudinal (T_1) e transversal (T_2) obtidos por ressonância magnética nuclear de baixo campo e a dependência destes parâmetros com a temperatura e pressão.

Freedman e colaboradores [16] apresentaram uma variedade de aplicações que ilustram os avanços da ressonância magnética nuclear. Exemplos dos métodos

de caracterização de fluidos por medidas de difusão de RMN foram apresentados para demonstrar a separação de sinais de óleo e água, medidas de saturação, e determinação da viscosidade dos óleos. O método também é aplicado nos estudos de estados de molhabilidade em um conjunto de amostras e na identificação de fluidos e suas propriedades em ambientes complexos. Akkurt et. al [17] mostraram que as medições de difusão de RMN podem ser utilizados para quantificar a saturação de gás na região próxima ao poço investigado.

Bryan et. al [18] propuseram o uso da tecnologia de RMN de baixo campo para caracterizar reservatórios de petróleo, visto que sua caracterização é fundamental na recuperação bem sucedida deste recurso. Medições convencionais são demoradas, caras e podem apresentar uma variação considerável. Desta forma, foi demonstrado que a viscosidade do óleo e o conteúdo do fluido podem ser potencialmente obtidos em uma única medida por RMN com um alto grau de precisão. No entanto, as metodologias convencionais já registradas são capazes de mostrar apenas as tendências destas propriedades.

1.6 Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear

A Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) baseia-se na interação de ondas de radiofrequência (rf) com o núcleo atômico, os quais possuem uma propriedade intrínseca, chamada de *spin* nuclear (I). O spin nuclear determina se o núcleo de um átomo possui ou não propriedade magnética, a quantidade de níveis de energia possíveis ($2I + 1$) para um dado núcleo e a ocorrência ou não de efeitos quadrupolares. Segundo o modelo de camadas, é possível prever o spin nuclear de acordo com o número de prótons (Z), nêutrons (N) e massa (A) de um núcleo, podendo assumir valores nulos, semi-inteiros e inteiros, como mostra a Tabela 5. Porém o fenômeno de RMN é observado para núcleos atômicos que apresentam propriedades magnéticas, ou seja, para núcleos de possuem número quântico de spin diferente de zero ($I \neq 0$). Núcleos que possuem $I = 1/2$, a exemplo de hidrogênio (H^1) e carbono (C^{13}), apresentam distribuição esférica e uniforme de carga, facilitando a obtenção dos

espectros e a interpretação dos resultados. Núcleos com spin maior que meio, possuem uma distribuição não uniforme de carga, gerando um momento de quadrupolo elétrico, tornando os espectros mais complexos e de difícil interpretação. Por isso, núcleos como H^1 e C^{13} são os mais estudados pela RMN.

Tabela 5: Previsões de I de acordo com os valores de prótons (Z), nêutrons (N) e massa (A) dos núcleos.

Z	N	A	I
Par	Par	Par	Zero
Par	Ímpar	Ímpar	Semi-inteiro
Ímpar	Par	Ímpar	Semi-inteiro
Ímpar	Ímpar	Par	Inteiro

Do ponto de vista clássico, o spin nuclear pode ser entendido como um movimento de rotação em volta de um de seus eixos. Associado a este movimento tem-se um vetor momento angular (\vec{L}), representado pela equação 6, onde h é a constante de Planck dada por $6,626 \times 10^{-34}$ J.s.

$$L = [I(I + 1)]^{1/2} \frac{h}{2\pi} \quad (6)$$

Considerando a direção Z como referência, a orientação (L_z) do vetor momento angular, que também é quantizada, é determinada pelo número quântico direcional (m_I) através da seguinte equação:

$$L_z = m_I * \frac{h}{2\pi} \quad (7)$$

onde m_I pode assumir valores de $-I, -I + 1, \dots, +I$. Desta forma, núcleos de H^1 e C^{13} por exemplo, apresentam 2 níveis de energia (α e β), com orientações $-h/2\pi$ e $+h/2\pi$ e momento angular não nulo ($\vec{L} \neq 0$).

A diferença de energia entre os dois estados energéticos é dada por:

$$\Delta E = \frac{\gamma h B_0}{2\pi} \quad (8)$$

em que γ é a constante magnetogírica, a qual apresenta um valor específico para cada núcleo, podendo assumir valores positivos e negativos. ΔE é dependente de B_0 (campo magnético externo), de modo que, quanto maior seu valor maior a diferença energética entre os estados. Essa distinção de energia entre os possíveis estados, só é possível na presença de um campo magnético externo (B_0). Os núcleos atômicos, de uma determinada amostra, se encontram degenerados. Porém, quando esses núcleos são submetidos a um campo magnético externo (B_0), a degenerescência é quebrada e os núcleos passam a se orientar na direção de B_0 , paralelamente ao eixo Z, assumindo o mesmo sentido ou sentido contrário a ele, como ilustrado na Figura 7. Na ausência de um campo magnético externo ($B_0=0$), os spins nucleares se encontram no mesmo nível de energia. No caso dos átomos de ^1H , por exemplo, não há distinção entre os estados α e β . Contudo, com a imposição de B_0 , há o surgimento de diferentes níveis de energia entre esses dois estados devido a interação entre o campo B_0 e o momento magnético nuclear (μ) de cada núcleo, o qual se relaciona com o momento angular de spin nuclear e com a constante magnetogírica (γ) através da equação abaixo:

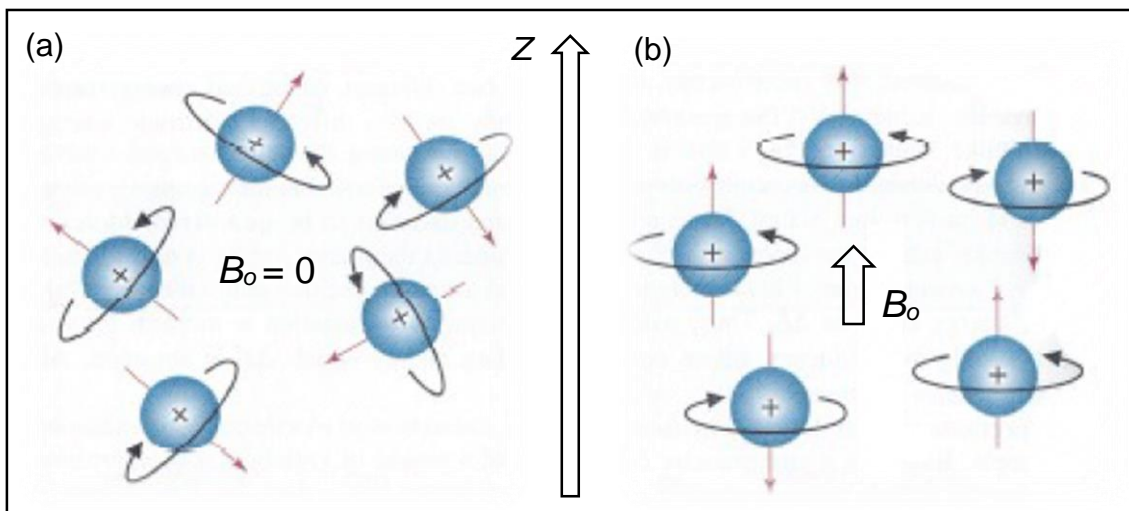


Figura 7: Ilustração do efeito causado pela aplicação do campo B_0 nos momentos magnéticos nucleares que se encontram orientados aleatoriamente (a) e direcionados a favor ou contra o campo magnético aplicado (b).

$$\vec{\mu} = \gamma * \vec{L} \quad (9)$$

Esse fenômeno, conhecido como efeito Zeeman, é a base do fenômeno de RMN, pois é a existência de diferentes estados energéticos que permite observar as transições de spin pela absorção ou liberação de energia. No entanto, essas transições de spins serão observadas pela RMN somente se houver um excesso populacional em um dos estados energéticos conforme previsto pela distribuição de Boltzmann:

$$\frac{P_{\alpha}}{P_{\beta}} = e^{\frac{\Delta E}{K_B T}} \quad (10)$$

onde P_{α} e P_{β} são as populações de spin nos estados α e β , respectivamente. K_B é a constante de Boltzmann dada por $1,38 \times 10^{-23} \text{J.K}^{-1}$ e T a temperatura em Kelvin (k). O excesso populacional de spins se encontra no estado de menor energia no equilíbrio térmico (α), devido à sua maior estabilidade. Porém, essa diferença é muito pequena, a cada um milhão de spins dois estão em excesso no estado α , acarretando em uma menor sensibilidade da RMN frente outras espectroscopias.

A interação entre μ e B_0 , confere também aos spins um movimento de rotação oscilante ou angular em torno no campo aplicado, conhecido como precessão. O movimento de precessão do momento magnético nuclear em torno de B_0 pode ser associado ao movimento de um pião ao redor do campo gravitacional.

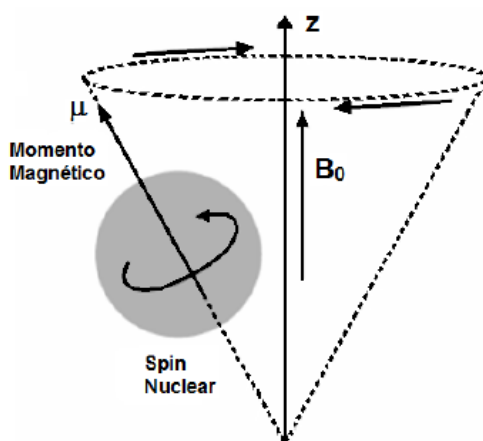


Figura 8: Movimento de precessão de um núcleo influenciado por um campo magnético (B_0).

A frequência do movimento de precessão, conhecida como frequência de Larmor, é proporcional ao campo magnético aplicado e à constante magnetogírica do núcleo.

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (11)$$

Para que uma radiação eletromagnética seja capaz de provocar transições entre níveis de energia, ela deve satisfazer a condição de Bohr,

$$\Delta E = h\nu \quad (12)$$

ou seja, a frequência de radiação aplicada (ν) deve ser igual à frequência de precessão nuclear, havendo assim a transição de spin nuclear, ocorrendo então o chamado fenômeno de ressonância.

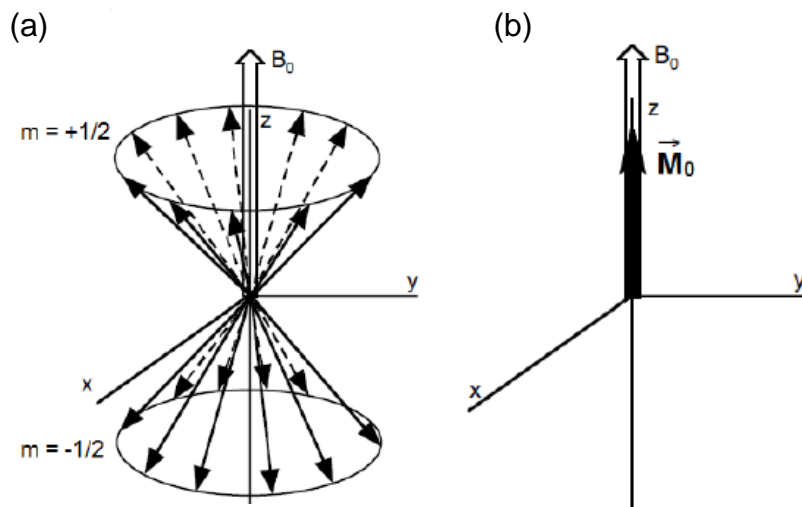


Figura 9: Conjunto de spin em precessão em torno de B_0 (a) gerando uma magnetização resultante M_0 em Z (b).

O conjunto de spins em precessão em torno de B_0 , gera uma magnetização resultante (M_0) no eixo Z, que é a soma vetorial de todos os momentos magnéticos nucleares conforme ilustrado acima. Em geral, as informações obtidas por RMN são tempos de relaxação longitudinal (T_1), transversal (T_2), coeficiente de difusão (D), intensidade do sinal e deslocamentos químicos [4, 11-13].

1.6.1 Decaimento de Indução Livre

A intensidade do sinal para uma dada amostra, obtida através da curva de decaimento ilustrada pela Figura 9b, é gerada a partir da interação de ondas de radiofrequência (rf) com núcleos atômicos que apresentam propriedades magnéticas. Os spins nucleares são excitados quando se aplica um pulso de rf,

e o tempo de retorno da magnetização ao seu estado de equilíbrio é lido. Esse fenômeno é ilustrado pelo diagrama vetorial apresentado na Figura 9a.

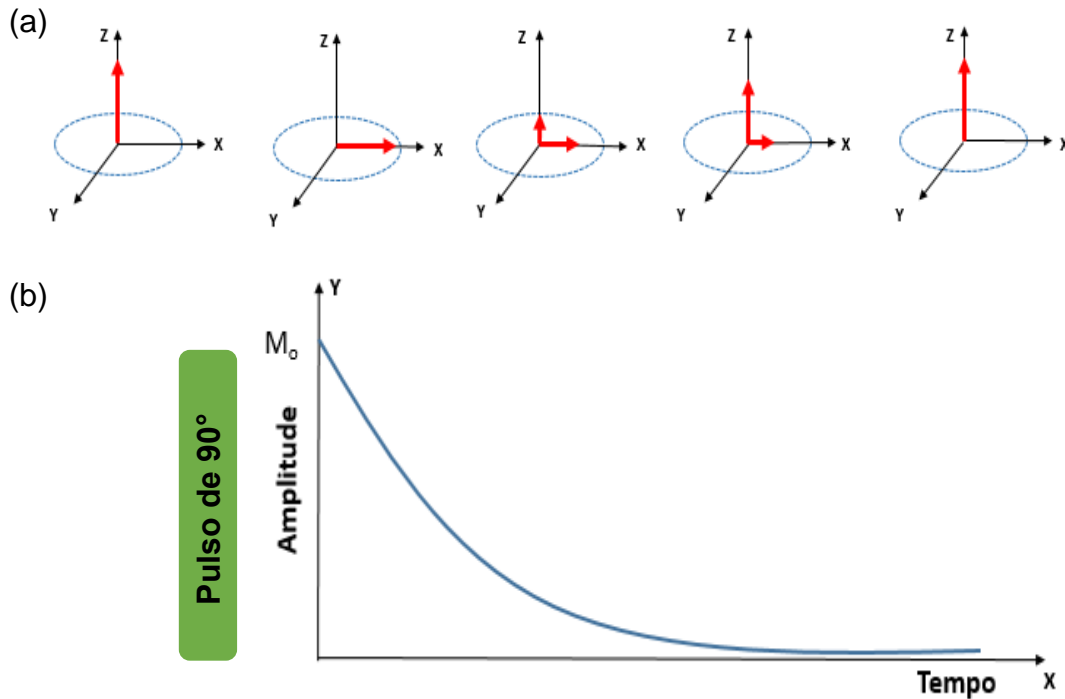


Figura 9: Diagrama de vetores ilustrando a magnetização máxima no plano xy após pulso de 90°, a qual é reduzida com o tempo (a) e sua respectiva curva de decaimento FID (b).

Esse fenômeno conhecido como Decaimento de Indução Livre ou Free Induction Decay (FID), consiste na aplicação de um pulso de 90° para que a magnetização resultante (M_0) seja transferida totalmente para o plano transversal (eixo XY) onde é feita a aquisição máxima do sinal. Após um determinado tempo essa magnetização é recuperada ao longo do eixo longitudinal Z, levando M_0 a zero em relação ao plano transversal como ilustrado na Figura 9a [Gil, Geraldés].

1.6.2 Tempo de Relaxação Transversal

A relaxação transversal possui caráter entrópico e é caracterizado pelo decaimento exponencial das componentes da magnetização transversal a zero. Esse processo é descrito através das equações:

$$M_y = -M_0 \cos(\omega_0 t) \exp\left\{-\frac{t}{T_2}\right\} \quad (13. a)$$

$$M_x = M_0 \text{sen}(\omega_0 t) \exp\left\{-\frac{t}{T_2}\right\} \quad (13. b)$$

M_x e M_y são as componentes transversais no plano x e y respectivamente, t é o tempo decorrido após o pulso de 90° em $t = 0$ e T_2 é a constante de tempo conhecida como relaxação transversal ou relaxação spin-spin.

A não homogeneidade do campo magnético na amostra faz com que existam regiões de maior e menor intensidade de B_0 , levando a diferenças na frequência de precessão dos spins e conseqüentemente à perda da coerência de fase. Desta forma, surge o tempo de relaxação transversal efetivo (T_2^*), para considerar os efeitos que aceleram a relaxação transversal, a qual será sempre maior que T_2 .

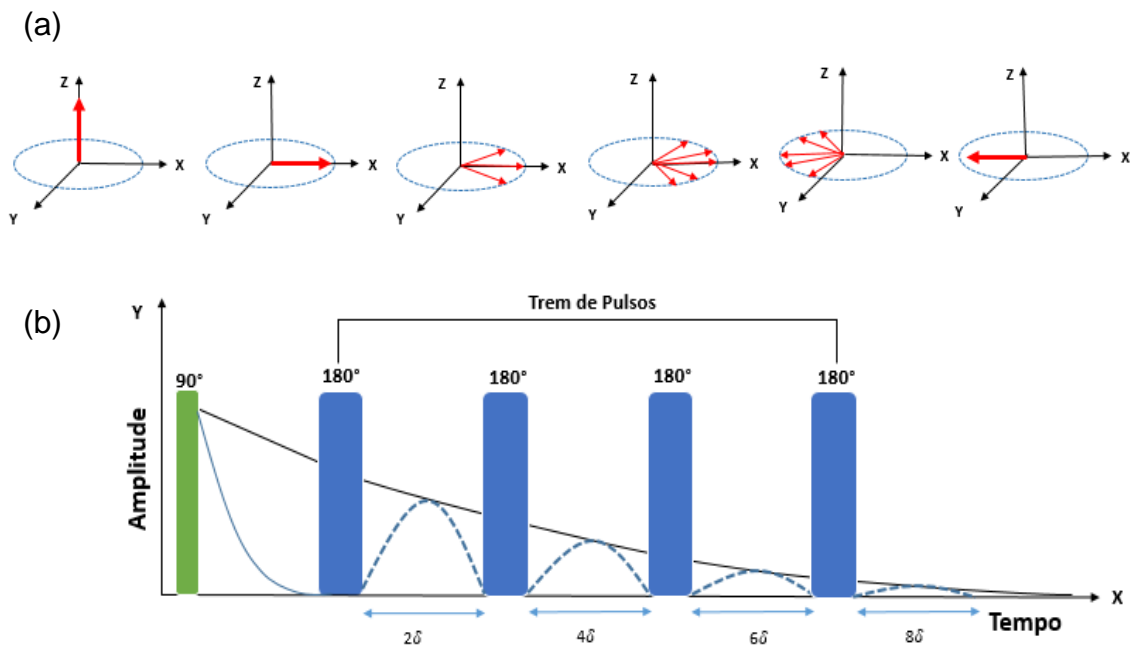


Figura 10 - Diagrama de vetores (a) e diagrama de blocos (b) ilustrando a sequência de pulso CPMG.

O valor de T_2 é obtido pela sequência de pulso Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG), e depende da dinâmica molecular, tais como os tempos de difusão de rotação, que por sua vez, depende do tamanho molecular. Esta sequência consiste inicialmente na aplicação de um pulso de 90° , que desloca a magnetização para o plano transversal, Fig 10a. Um tempo τ (δ) é esperado para que os spins possam perder coerência de fase e aplica-se um pulso de 180° , proporcionando a refocalização do sinal após um tempo (2δ), restabelecimento assim a coerência de fases e o surgimento de um eco. Em

seguida são aplicados pulsos consecutivos de 180° (trem de pulso), formando inúmeros ecos, até que ocorra o decaimento da magnetização a zero como ilustrado na Figura 10b.

O decaimento exponencial observado ao final do experimento, caracterizado pelo desaparecimento do sinal no plano transversal é dada pela seguinte equação:

$$M_{xy}(t) = M_o e^{\frac{-t}{T_2}} \quad (14)$$

onde $M_{xy}(t)$ é a magnetização transversal no tempo t .

1.7 Difusão Molecular

A difusão molecular está relacionada à energia térmica do sistema e consiste nos movimentos aleatórios (brownianos) das moléculas e na distribuição aleatória de velocidades. De acordo com a primeira lei de Fick, a quantidade de matéria (mol) que flui em um determinado intervalo de tempo (t), por unidade de área é proporcional ao gradiente de concentração:

$$J(x, t) = -D \partial c(x, t) / \partial x \quad (15)$$

Onde x é o intervalo de fluxo da partícula, D é o coeficiente de difusão e $c(x, t)$ é a concentração em $mol.L^{-1}$. O sinal negativo na expressão indica que a difusão ocorre na direção contrária ao gradiente de concentração, ou seja, da maior para a menor concentração, tendendo tornar o sistema homogêneo. Assim o deslocamento de uma molécula em uma dada direção, em um certo intervalo de tempo, resultante do processo de difusão pode ser estimado pelo coeficiente de difusão (D).

A teoria cinética molecular explica os movimentos moleculares num dado meio, visto que a energia térmica é a principal responsável por esses movimentos. Contudo, valores de D obtidos experimentalmente depende da temperatura, pressão e composição do meio, sendo este último relacionado à viscosidade e tamanho molecular. Assim, D podem estar relacionados aos raios

hidrodinâmicos das partículas que se difundem através da relação de Stokes-Einstein representada pela equação 16a.

$$D = K_B T / f \quad (16. a)$$

Onde K_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura termodinâmica da solução e f é o fator de fricção da partícula com o solvente, representado pela equação 16b.

$$f = c\pi\eta r^3 \quad (16. b)$$

Essa expressão é válida para o caso de partículas esféricas em que η é a viscosidade do solvente, r o raio hidrodinâmico da partícula e c é a constante de atrito, podendo assumir valores entre 4 e 6, para um coeficiente de atrito infinito entre partícula e solvente (c=6) e para casos em que o atrito é nulo (c=4).

Valores típicos de coeficiente de difusão em líquidos, a temperaturas moderadas (25-30°C), variam entre $10^{-9}\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ para moléculas pequenas, em soluções pouco viscosas à $10^{-12}\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ para polímeros de alta massa molar em solução.

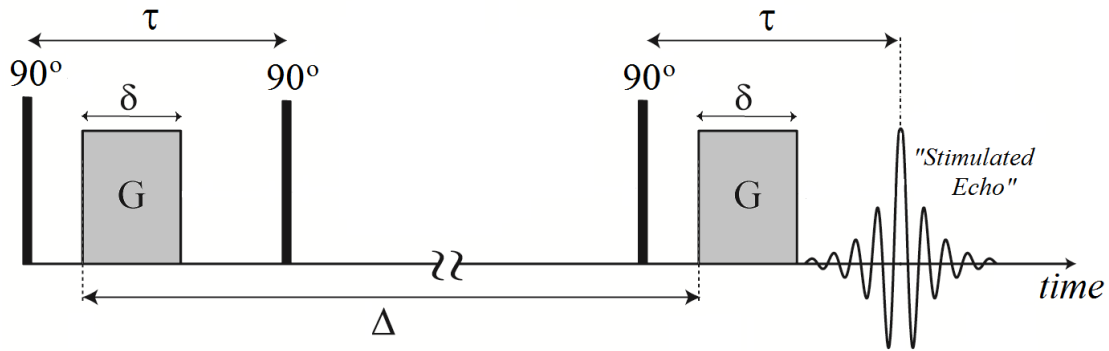
1.7.1 A Técnica PFG-STE

Vários métodos são empregados na determinação dos coeficientes de difusão em líquidos, dentre eles estão os experimentos de eco de spin o qual é a base das medidas de D por RMN. Neste experimento Hahn demonstrou que a magnetização transversal decai quando provocada por um pulso de 90° e após um segundo pulso de 90° , a magnetização é refletida formando um eco de spin. Embora o eco de spin de Hahn seja considerado o experimento precursor de muitos outros usados atualmente em RMN para determinar o coeficiente de difusão, a utilização de pulsos de gradientes de campo magnético que torna os spins dependentes de sua posição transversal, codificando espacialmente as posições deles.

A primeira técnica, denominada de ecos de spin de gradiente de campo pulsado (PFGSE), proposta por Stejskal e Tanner, consiste na aplicação de um pulso de 90° seguido de um outro pulso de 180° após um tempo (τ) e na aplicação de dois pulsos de gradiente, antes e depois do pulso de 180° , onde observamos o surgimento do eco de spin no tempo 2τ . Posteriormente Tanner

modificou essa técnica substituindo o pulso de 180° por dois pulsos consecutivos de 90°. Essa alteração foi feita com o intuito de minimizar a influência da relaxação transversal quando os spins se encontram no plano transversal tornando esse método ainda mais vantajoso.

Figura 11 - Diagrama de blocos ilustrando a sequência de pulso PFGSTE



Dessa mudança surgiu a técnica de gradiente de campo pulsado por eco estimulado (PFG-STE), na qual o primeiro pulso de 90° transfere a magnetização resultante para o plano transversal e logo após, um pulso de gradiente com força G e duração δ é aplicado para marcar a posição dos spins. Um novo pulso de 90° é aplicado, levando a magnetização ao sentido negativo do eixo z . Um tempo Δ é esperado para que haja difusão dos spins, e então aplicado fazendo com que a magnetização retorne ao plano transversal, seguido de um novo pulso de gradiente de campo magnético semelhante ao primeiro, que fará nova leitura das posições dos spins, finalizando com o surgimento do eco. O coeficiente de difusão da amostra é, então, obtido a partir da seguinte expressão:

$$E(\delta, \Delta, G, D) = E_0 \cdot e^{-\gamma^2 \delta^2 G^2 D \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right)} \quad (17)$$

Onde γ é a constante magnetogirica do núcleo de ^1H , E_0 é a intensidade do sinal de eco, livre dos efeitos de difusão, G é a intensidade dos pulsos de gradiente do campo magnético, δ é a duração destes pulsos, Δ é o tempo de difusão e D é o coeficiente de difusão do fluido. Um gráfico semi-logarítmico de $E(\delta, G, \Delta, D)/E_0$ em função de $-\gamma^2 \delta^2 G^2 (\Delta - \delta/3)$ formará uma linha reta, cuja inclinação é dado pela constante de difusão.

2. OBJETIVOS

Avaliar o potencial da técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Baixo Campo para predição de propriedades físicas e químicas de destilados de petróleo, na investigação dos teores de aromaticidade e na distribuição do comprimento de cadeia carbônica dessas matrizes.

2.1 Objetivos Específicos

Os principais objetivos específicos são sumarizados a seguir:

- obter os valores dos tempos de relaxação transversal (T2) e dos Coeficiente de Difusão (D) dos destilados referentes a quatro óleos, por meio das sequências de pulsos de CPMG e PFG-STE e correlacionar os parâmetros de RMN com propriedades físicas e químicas destes destilados;
- estimar os teores de aromaticidade dos destilados por relaxometria, a partir das correlações entre T2 obtido por RMN de baixo campo e os índices de aromaticidade, obtidos pelos espectros de ¹³C e ¹H gerados pelo RMN de alta resolução.
- Prever a faixa carbônica dos destilados de petróleo com base nos sinais gerados pelo Decaimento de Indução Livre (FID).

3. PARTE EXPERIMENTAL

Para a realização deste trabalho, foram utilizados três equipamentos principais: dois Espectrômetros de RMN e um Cromatógrafo Gasoso Monodimensional. Os equipamentos usados na pesquisa estão localizados nos laboratórios de Ressonância Magnética Nuclear e Cromatografia ambos pertencentes ao Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP) da Universidade Federal do Espírito Santo. A parte experimental será dividida em cinco seções em que serão abordados os equipamentos utilizados, os procedimentos de obtenção de amostras e as três metodologias empregadas nos diferentes estudos de cortes de petróleo.

3.1 Equipamentos Utilizados

3.1.1 Espectrômetro de RMN de Baixo Campo

O Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear de Baixo Campo Maran Ultra-2, fabricado pela Oxford Instruments Molecular Biotools Ltd., possui uma sonda de 51 mm de diâmetro e fornece um campo magnético de 52 mT na frequência de Larmor de 2,2 MHz para o núcleo ^1H . Este equipamento possui três módulos:



Figura x: Ilustração do espectrômetro de RMN de baixo campo (a) e do equipamento de gradiente de campo magnético (b).

No primeiro módulo, referente ao magneto, possui duas faces de um ímã dispostas em paralelo separadas em uma distância de aproximadamente 60 mm. Entre os ímãs localiza-se uma sonda de 51 mm de diâmetro interno envolvida por uma bobina de radiofrequência. Nesta mesma região está localizado a porta

amostras no qual é inserido um tubo de vidro contendo a amostra de interesse. O segundo módulo é o controle de temperatura, que tem como finalidade garantir a estabilidade térmica do ímã em $35,0 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$. No terceiro e último módulo se concentra a eletrônica do equipamento. O equipamento possui como acessório um gradiente de campo pulsado que é utilizado para realizar medidas de difusão. Tal componente é composto por um amplificador de potência e um controlador das bobinas de gradiente. Elas podem ser operadas com correntes de até 55 A em regime pulsado que corresponde a uma intensidade máxima de 45 G/cm (450 mT/m). As bobinas do gradiente são resfriadas à 20°C através de um banho refrigerador de água deionizada.

3.1.2 Espectrômetro de RMN de Alta Resolução

O Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear de Alta Resolução da marca Varian, modelo VNMRS 400, opera com um campo magnético de 9,4 T, utilizado uma sonda de 5 mm com módulo gradiente de campo pulsado (PFG), ATB BroadBand 1H/19F/X e de 10 mm 15N-31P{1H-19F}, com frequência de 399,73 MHz para núcleos de 1H e 100,51 MHz para 13C.

3.1.3 Cromatógrafo Gasoso com Detector de Ionização de Chama

Na cromatografia gasosa a amostra é vaporizada, injetada e então eluída ao longo da coluna cromatográfica por um fluxo de gás de arraste inerte, ou seja, que não interage com as moléculas do analito. A separação dos componentes presentes na amostra vaporizada é dada em função da partição entre a fase móvel gasosa e a fase estacionária (líquida ou sólida) contida dentro da coluna. [19]. As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo gasoso de alta temperatura (HT-GC), Agilent 6890N, acoplado a um detector de ionização de chama (GC-FID) com frequência de aquisição de dados de 10 Hz. Coluna capilar HT750 (5m x 0,53 milímetros x 0,1 mm, da AC).

3.2 Obtenção das Amostras

Para obtenção das 42 amostras de destilados foram selecionados quatro petróleos com °API variando entre 34,9 para o óleo mais leve e 17,9 para o mais pesado, como demonstrado na Tabela 1. Inicialmente, os óleos foram submetidos ao processo de desemulsificação e desidratação seguindo a norma pela ASTM D 4007. O procedimento emprega o método gravitacional com decantação num intervalo de uma hora. Em seguida os óleos são centrifugados, em uma centrífuga Nova Técnica NT 870, a 1,600 rpm por 15 min com adição de 200µL de desemulsificante concentrado a 60°C. Após o processo de desidratação, todos os óleos apresentaram um conteúdo de água abaixo de 0,05% (v/v). Posteriormente os óleos foram caracterizados quanto às suas densidades relativas (ρ), gravidade API (°API) e viscosidade cinemática (ν). A viscosidade cinemática dos óleos crus foi determinada a 40 °C utilizando um viscosímetro digital automático (Stabinger SVM 3000 Anton Paar), seguindo os procedimentos da norma **ASTM D 7042**.

Tabela1: Óleos selecionados para estudo e suas respectivas caracterizações quanto ao grau API, densidade relativa (ρ) e viscosidade cinemática (ν).

Óleo	°API	ρ (g/cm ³)	ν (mm ² /s)	Categoria
P_1	34,9	0,8468	16,04	Leve
P_2	28,4	0,8809	20,03	Médio
P_3	21,9	0,9210	170,62	Pesado
P_4	17,9	0,9431	1.600,00	Pesado

Todas as amostras de óleo foram submetidas ao sistema de destilação atmosférica, desenvolvido no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologia para análise de Petróleo (LabPetro), para obtenção dos 42 destilados de petróleo e suas respectivas temperaturas de corte (Tc) em graus celsius (°C), variando entre 31 a 400°C.

Uma carga de 22,0L de cada petróleo foi destilada empregando a norma ASTM D 2892. Esse método de ensaio emprega uma coluna de fracionamento com uma eficiência de 14 a 18 pratos teóricos e é dividido em três etapas: desbutanização, onde inicia-se a remoção da parte leve do petróleo que é

retirada em um *trap* resfriado com gelo seco, mantendo-se a temperatura do condensador a -20°C , seguido da etapa de destilação atmosférica, onde as frações são retiradas por faixas de volume utilizando uma razão de refluxo de 5:1, até que se atinja uma temperatura máxima de corte de 210°C . A fim de elevar a temperatura, sem que haja o craqueamento do petróleo uma terceira etapa é empregada sob pressões reduzidas. Desta forma utilizaram-se pressões sub atmosféricas de 100 mmHg até 290°C e 10mmHg alcançando uma temperatura final de corte de 400°C .

As frações produzidas, as quais apresentaram cores que variaram entre incolor a castanho-escuro, foram armazenadas em frascos âmbar e os cortes mais leves, foram conservados em geladeira em temperaturas inferiores a 4°C para reduzir o processo de degradação natural e perda de componentes voláteis.

Conforme a norma **ASTM D 4052** a densidade relativa (ρ) dos óleos e dos destilados foi determinada a 20°C usando o medidor de densidade (Anton Paar DMA 4500), onde introduziu-se aproximadamente 0,7ml da fração de petróleo através de uma seringa seca e limpa. A frequência de oscilação do tubo oscilante quando alterada pela variação da massa da amostra, em conjunto com os dados de calibração possibilitou determinar ρ . Os $^{\circ}\text{API}$ das amostras foram estabelecidos através da **equação X** com base nos valores de ρ anteriormente calculados.

3.3 Metodologia

A fim de prever as propriedades físicas e químicas mencionadas anteriormente e o teor de aromaticidade, foram utilizadas duas técnicas de RMN: DiffTrig com a sequência de pulso de Gradiente de Campo Pulsado por Eco Estimulado (PFG-STE) e Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG), para medidas dos coeficientes de difusão de translação (D) e tempos de relaxação (T2) dos destilados respectivamente. Para o estudo do comprimento de cadeia carbônica dos destilados foi utilizado o Decaimento de Indução Livre (FID).

Antes de se iniciar as medidas com os óleos e destilados, foi realizada a etapa de calibração. Para isso pesou-se aproximadamente 25 gramas de água destilada em um porta amostras, o qual foi centralizado por meio de um

“gabarito” na região de maior homogeneidade do campo magnético e então esperou-se alguns minutos para que se alcançasse o equilíbrio térmico ($27 \pm 1^\circ\text{C}$). Em seguida fez-se o ajuste da frequência de ressonância e a calibração dos pulsos de 90° e 180° .

Para medidas de difusão foram utilizados o gradiente, o qual foi calibrado também com água destilada, e o banho termostaticado a fim de garantir que as bobinas do gradiente mantivessem resfriadas a uma temperatura de 20°C . Após essa etapa, as amostras de interesse foram pesadas e analisadas sem que houvesse o preparo das mesmas.

3.3.1 Predição de Propriedades Físicas e Químicas

Medidas de difusão (D) foram realizadas usando o gradiente de campo pulsado através da sequência de pulso PFG-STE. Antes de iniciar as medidas, esperou-se aproximadamente 20 min para que as bobinas do gradiente fossem resfriadas pelo banho de refrigeração a temperatura de 20°C . Feito isso, o gradiente foi ligado e esperou-se um tempo para sua estabilização. Todas as medidas foram realizadas com o monitoramento de temperatura ($26 \pm 1^\circ\text{C}$), através do programa TRUETEMP, usando um termômetro óptico fabricado pela LUXTRON. Todos os dados foram processados pelo software RiDiff, onde foi possível obter os valores do coeficiente de difusão.

3.3.2 Estudo do índice de aromaticidade em Destilados

Para se determinar os índices de aromaticidade em destilados de petróleo, análises de RMN de ^1H e ^{13}C foram realizadas a 26°C , utilizando o espectrômetro de RMN de alta resolução. Para análises de ^1H as amostras foram preparadas dissolvendo-se 20 mg de cada fração em $600 \mu\text{L}$ de clorofórmio deuterado (CDCl_3) e para análises de ^{13}C as amostras foram preparadas dissolvendo-se 1g dos destilados em uma solução de $0,08 \text{ mol/L}$ de $\text{Cr}(\text{acac})_3$ em CDCl_3 . Este complexo funciona como um agente de relaxação, com a finalidade de diminuir o tempo de análise.

Os parâmetros utilizados para as análises de RMN de ^1H e ^{13}C são respectivamente: janela espectral de $6410,3 \text{ Hz}$ e $25510,2 \text{ Hz}$, tempo de

aquisição de 2,556 s e 1,285 s, tempo de espera de 1,0 s e 7,0 s, pulso de 45° com duração de 6,25 μ s, número de transientes de 64 e 256.

Os espectros gerados de ^1H e ^{13}C dos destilados foram processados do software MetReNova, os quais foram normalizados e ajustados na linha de base. O sinal do solvente CDCl_3 ($\delta = 7.24$ para ^1H e $\delta = 77.23$ para ^{13}C) foi usado como referência para os deslocamentos químicos. Os graus de aromaticidade (%) foram determinados através da integração dos sinais nas regiões de interesse conforme as Tabelas 5 e 6 abaixo.

Tabela 5: Regiões de integração, referentes aos deslocamentos químicos em RMN de ^1H .

Faixa de Deslocamento Químico (ppm)	Assinalamento	Assinalamento
0,5 – 4,0	H_{alq}	Hidrogênios Aromáticos 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 ($-\text{OH}$ e $-\text{SH}$)
6,0 – 9,0	H_{ar}	Hidrogênios Alifáticos Totais

Tabela 6: Regiões de integração, referentes aos deslocamentos químicos em RMN de ^{13}C .

Faixa de Deslocamento Químico (ppm)	Assinalamento	Assinalamento
0 – 70	C_{alq}	Carbonos Alifáticos Totais
110 – 160	C_{ar}	Carbonos Aromáticos Totais
110 – 130	$C_{ar-H} + C_{ar,ar,ar}$	Carbonos aromáticos protonados e carbonos em junção de três anéis aromáticos
128 – 136	C_{ar-b}	Carbonos cabeça de ponte entre anéis aromáticos (excluindo aqueles em junção de três anéis)
129 – 137	C_{ar-Me}	Carbonos aromáticos ligados a grupos metila
137 - 160	C_{ar-alq}	Carbonos aromáticos substituídos por cadeias alquílicas (exceto grupos metil)

A RMN de baixo campo também foi utilizada nesse estudo como uma alternativa para determinação do teor de aromaticidade em destilados de petróleo. A sequência de pulso Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) foi utilizada para obtenção dos tempos de relaxação (T2). A sequência é composta por um pulso de 90° e 180° com duração de $8.3 \mu\text{s}$ e $16.6 \mu\text{s}$, respectivamente. Neste experimento foi registrado um número de transientes variando de 4 a 16, com tempo de reciclo de 2 a 15 segundos. O número de ecos (NECH) variou entre 32 a 6K (onde $K=1024$), com um ponto por eco (SI=1), e o tempo de duração entre os ecos (τ) de $0,2\mu\text{s}$ para aquisição dos dados e construção da curva de decaimento.

A razão entre carbono e hidrogênio ($R = C/H$) dos destilados foi determinada utilizando o Free Induction Decay ou Decaimento de Indução Livre (FID). A média dos cem primeiros pontos das amplitudes referente ao decaimento de indução livre (FID) da água (AH₂O) e das amostras (Aa), e as massas de água (mH₂O) e das amostras (ma) foram usadas para o cálculo do índice de hidrogênio relativo (IHR) através da equação 1.

$$IHR = \left(\frac{A_a}{Mm_a} \right) * \left(\frac{m_{H_2O}}{A_{H_2O}} \right) \quad Eq. 1$$

A expressão 1 foi aplicada para massas de água e frações bem próximas, podendo-se assim comparar as amplitudes médias e determinar a relação entre a quantidade de hidrogênios presentes nos dois sistemas. Sabendo-se que a porcentagem de hidrogênio na molécula de água é 11,11%, então o percentual de hidrogênio presentes em cada destilado pode ser medido. Para estimar o número de hidrogênios (NH) e carbonos (NC) presentes nas frações foram utilizadas as equações 2 e 3.

$$N_H = \left[MW * \left(\frac{IHR}{100} \right) \right] * 11.11\% \quad Eq. 2$$

$$N_C = \left(\frac{MW - N_H}{12} \right) \quad Eq. 3$$

Onde: MW refere-se à massa molar dos destilados que é calculada por meio da equação de *Pederson* (Eq. 4), a qual relaciona a massa molar dos destilados com as suas respectivas densidades (ρ) em g/cm³ e pontos de ebulição médios (T_{eb}) em Kelvin.

$$MW = 42.965 e^{(2.097 \times 10^{-4} * T_{eb} - 7.78712 * \rho + 2.08476 \times 10^{-3} * T_{eb} * \rho)} * T_{eb}^{1.26007} * \rho^{4.98308} \quad Eq. 4$$

Valores de T2 e a razão C/H foram posteriormente correlacionados com os índices de aromaticidade obtidos pelos espectros de ¹³C e ¹H pela técnica de RMN de alta resolução. Para o tratamento dos dados foi utilizado o software Origin Pro 8.0.

3.3.1 Estimativa do comprimento de cadeia carbônica

Para estimar o comprimento da cadeia carbônica de cada destilado foi utilizado o Decaimento de Indução Livre (FID) pela técnica de RMN de Baixo Campo. Após calibração, as amostras foram analisadas em triplicatas. As curvas de decaimento da água e dos destilados gerados pelo FID foram exportadas para o software WinDXP e os dados foram processados através da Transformada Inversa de Laplace (TIL) para se obter as curvas de distribuição. A intensidade do sinal da água e de cada destilados, foi utilizada para medidas quantitativas de teor de hidrogênio que é expresso pelo índice de hidrogênio relativo (IHR). A expressão é aplicada para massas de água e frações bem próximas.

O IHR foi calculado ponto a ponto, ou seja, para cada valor da amplitude ao longo da curva de distribuição dos destilados (A_a) e da água usada para calibração (A_{H_2O}). Assim, foi possível estimar o número de hidrogênios (N_H) através da equação 2 e calcular a faixa carbônica de cada destilado com base na equação 3.

Os principais parâmetros utilizados nas medidas de FID para a água e destilados foram: tempo de duração do pulso de 90° igual a $8,6\mu s$ número de scans (NS) igual a 4, número de aquisições de dados (SI) para que se obtenha uma curva de decaimento completa igual a 8K onde $K=1024$, tempo de reciclo (RD) igual a 15s.

Para fins de validação dos resultados, as amostras foram submetidas à análise cromatográfica de destilação simulada (SimDis) normatizada pela ASTM D7169.

Antes de se iniciar as análises dos destilados o HT-GC (Cromatografia Gasosa de Alta Temperatura) foi primeiramente calibrado. Uma sequência de brancos com o próprio solvente foi injetada, seguido da injeção de um padrão de hidrocarbonetos (parafinas de cadeia normal) contendo carbonos de C5 a C120 com pontos de ebulição definidos e por fim uma análise da amostra de referência. O cromatograma gerado pela análise do branco foi então subtraído dos cromatogramas da mistura de n-parafinas de forma a eliminar fatores como impurezas do gás de arraste, ruído provocado pelo detector, sangramento da coluna e impurezas do septo^{6,22}.

Os óleos e seus destilados foram diluídos em CS₂ em 2% em massa e 0,5 µL de amostra foi injetada em uma coluna capilar HT750 (5m x 0,53 milímetros x 0,1 mm, da AC). A temperatura do forno do GC foi programada para aumentar a partir de -20 em uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ até 430°C e mantida assim por 2 min. A temperatura inicial do injetor foi de 50°C, aumentando em uma taxa de 15°C min⁻¹ por 26 min. O detector, usado como um transdutor que converte massa em um sinal elétrico, foi mantido à 430°C e o Hélio foi usado como gás carreador. A freqüência de aquisição de dados foi de 10 Hz e os dados adquiridos foram registrados pelo software *ChemStation*.

4. Resultados e Discussões

Os valores dos tempos de relaxação (T₂) são obtidos pelas curvas de decaimento adquiridas pela sequência de pulso CPMG que nos fornecem informações importantes quanto à composição molecular e propriedades físicas e químicas dos óleos crus e suas frações. A figura 1 mostra o decaimento do sinal para os 4 óleos estudados. Decaimentos mais rápidos são observados para óleos mais pesados, ou seja, aqueles que possuem compostos químicos de maiores cadeias carbônicas, a exemplo de naftênicos, resinas e asfaltenos que relaxam em menores tempos em comparação a óleos médios e leves. Entre as quatro amostras de petróleo, o óleo P_1 apresenta o maior valor de T₂ (174,88ms) por se tratar de um óleo mais leve (°API 34,9), seguido dos óleos P_2 com T₂ igual a 146,31, P_3 igual a 26,09 ms e por fim, o óleo mais pesado (°API 17,9) o qual apresenta um T₂ igual a 5,20 ms. Neste contexto torna-se evidente que o decréscimo dos tempos de relaxação está associado à presença de compostos mais complexos, que possuem cadeias carbônicas maiores e conseqüentemente elevado peso molecular tais como resinas e asfaltenos. Ademais, os óleos com menores valores de °API possuem maior resistência ao fluxo, e assim maior viscosidade cinemática (ν), o que reflete diretamente no tempo de relaxação transversal. Desta forma, valores do tempo de relaxação estão diretamente associados à propriedade de viscosidade cinemática tendo em vista que o petróleo P_1 apresenta menor resistência ao fluxo (ν_c = 16,04 mm²/s) e P_4 maior resistência (ν_c = 1600,00 mm²/s). Os valores de viscosidade para cada óleo podem ser visto na Tabela1.

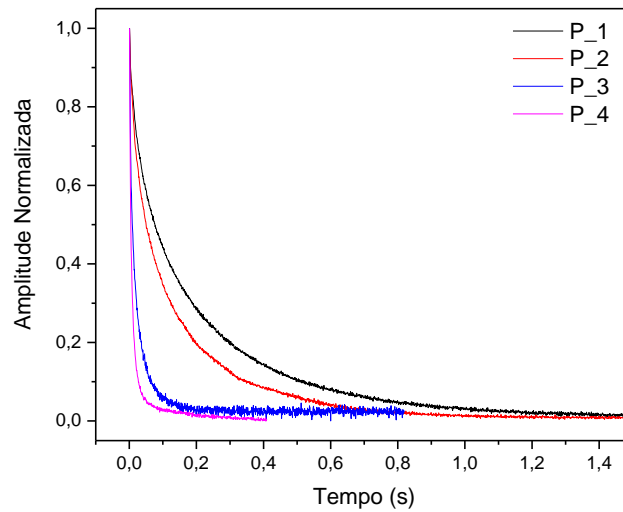


Figura X: Curva experimental de decaimento CPMG dos quatro óleos estudados (P_1, P_2, P_3 e P_4).

A mesma tendência é observada na figura 2, em que é mostrado as curvas de decaimento de CPMG para os destilados pertencentes aos quatro óleos, visto que os tempos de decaimento são reduzidos do destilado mais leve para o mais pesado.

Os destilados de petróleo referentes ao óleo leve (Figura 2a) apresentaram uma variação de T₂ entre 4642,13ms a 61,87ms. Destilados provenientes do óleo médio (Figura 2b), possuem valores entre 3099,76ms a 98,72ms. A Figura 2c e 2d representam as curvas de decaimento dos dois óleos pesados os quais produzem destilados com T₂ entre 3331,3ms a 60,47ms para o óleo 3 e 1704,39ms a 71,58ms para o óleo 4. O tempo de relaxação da água pura é conhecido (~2,7s). Assim, destilados com valores superiores se justifica pela composição baseada em alcanos como pentano, hexano, heptano. Contrariamente, moléculas de destilados de maior viscosidade que a água possuem maior restrição molecular e menor mobilidade o que faz com que T₂ seja menor que da água.

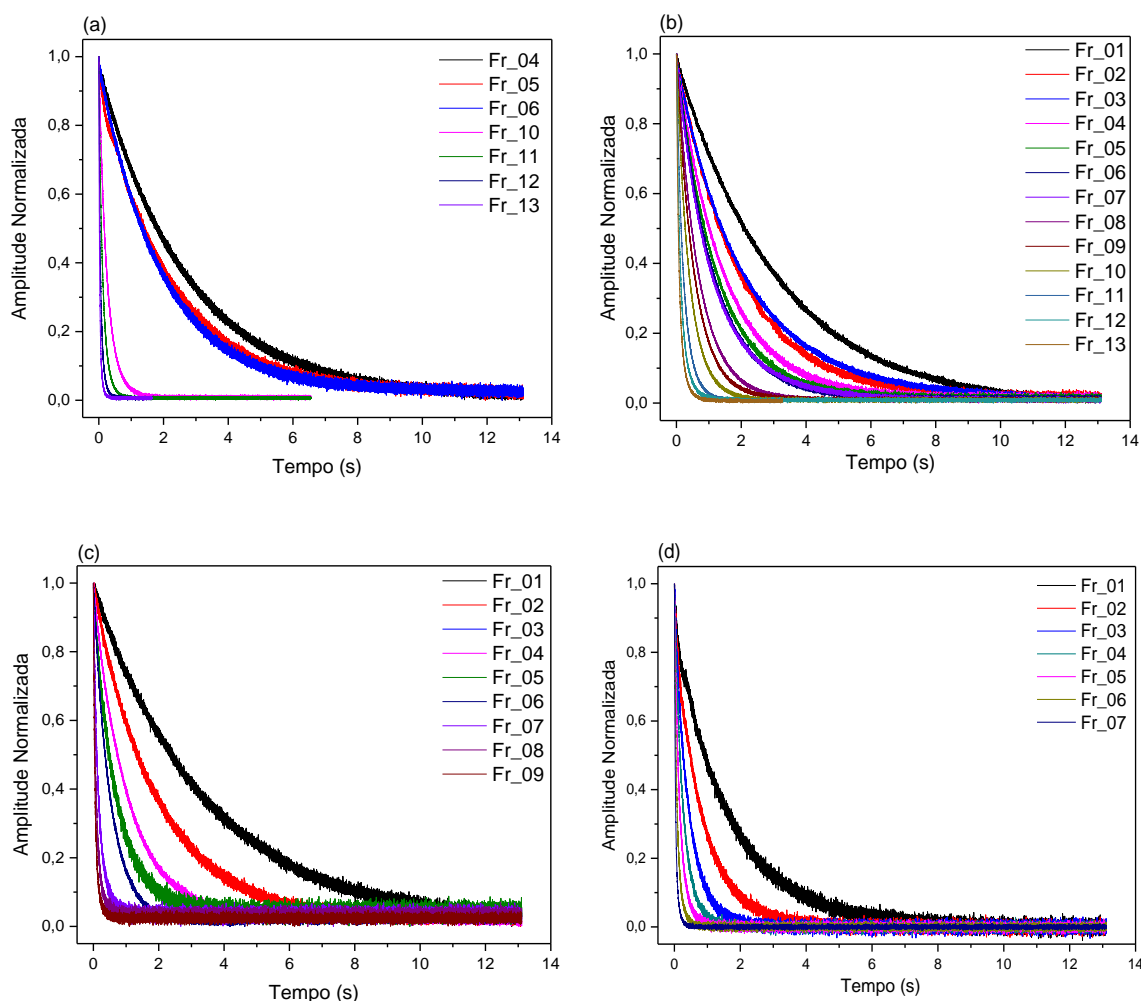


Figura X: Curva experimental de decaimento CPMG dos destilados obtidos pela destilação atmosférica dos óleos leve (P_1) (a), médios (P_2) (b) e (P_3) (c) e pesado (P_4) (d).

Sendo assim, a propriedade relaxométrica, intrínseca de cada núcleo, está vinculada às peculiaridades moleculares, e esse comportamento é confirmado quando relacionamos T2 com propriedades físicas e químicas, que por sua vez, estão associadas aos diferentes compostos moleculares presentes nos destilados.

4.1 Predição de propriedades Físicas e Químicas

A densidade relativa e grau API, bem como massa molar e a temperatura de ebulição dos destilados de petróleo, são os parâmetros precursores para predição de outras propriedades físicas e químicas, tais como: viscosidade cinemática, índice de refração e número de acidez total. As Tabelas 2 e 3 mostram os valores numéricos para T₂, °API, ρ, T_{eb} e MM.

Tabela2: Valores do tempo de relaxação (T₂) e do coeficiente de difusão (D), obtidos por RMN-BC, grau °API, densidade relativa (ρ), temperatura de ebulição (T_{eb}) e massa molar (MM) dos destilados de petróleo obtidos pela destilação atmosférica do óleo leve (P_1) e médio (P_2).

P_1						P_2					
T ₂ (ms)	D x 10 ⁻¹¹ (m ² /s)	°API	ρ (g/cm ³)	T _{eb} (°C)	MM (g/mol)	T ₂ (ms)	D x 10 ⁻¹¹ (m ² /s)	°API	ρ (g/cm ³)	T _{eb} (°C)	MM (g/mol)
4642,13	759,7	94,1	0,6221	31	67,59	3099,76		80,9	0,6616	80	97,52
3147,02	683,6	93,1	0,6249	33	68,52	1893,19		62,2	0,7261	110	114,58
3157,51	630,7	86,8	0,6435	55	78,40	1625,45	297,6	56,7	0,7477	140	131,85
2706,39	473,7	78,8	0,6680	65	83,76	1427,59	245,0	51,1	0,7708	170	147,07
2125,24	390,8	71,3	0,6931	81	91,71	1208,12	209,2	47,3	0,7874	190	159,97
1911,07	381,3	64,3	0,7180	95	98,67	1089,84	165,9	43,0	0,8069	210	177,05
1758,32	301,2	59,5	0,7364	121	112,17	847,36		41,0	0,8164	240	200,67
1532,18	262,7	53,5	0,7605	150	128,28	671,88		38,6	0,8280	270	221,65
1050,88	135,9	40,1	0,8207	245	191,68	545,67		34,6	0,8480	290	242,86
497,68	43,86	30,9	0,8675	299	233,27	394,41		34,5	0,8487	320	274,54
247,99	14,29	27,9	0,8838	345	278,47	237,50		29,9	0,8728	350	304,63
119,59	3,46	25,0	0,9003	389	327,90	141,76		27,4	0,8869	380	332,88
61,87	1,75	23,8	0,9072	400	340,50	98,72		26,2	0,8933	400	344,54

Tabela3: Valores do tempo de relaxação (T₂) e do coeficiente de difusão (D), obtidos por RMN-BC, grau °API, densidade relativa (ρ), temperatura de ebulição (T_{eb}) e massa molar (MM) dos destilados de petróleo obtidos pela destilação atmosférica dos óleos pesados (P_1 e P_2).

P_3						P_4					
T ₂ (ms)	D x 10 ⁻¹¹ (m ² /s)	°API	ρ (g/cm ³)	T _{eb} (°C)	MM (g/mol)	T ₂ (ms)	D x 10 ⁻¹¹ (m ² /s)	°API	ρ (g/cm ³)	T _{eb} (°C)	MM (g/mol)
3331,30	672,2	90,1	0,6336	59	91,02	1704,39	417,1	57,5	0,7444	150	160,21
1858,57	336,5	67,6	0,7061	111	117,65	806,97	107,3	36,9	0,8362	245	206,82
1546,38	144,7	54,2	0,7578	150	155,95	508,92	48,2	30,9	0,8674	285	234,27
1124,07	116,6	39,4	0,8243	234	186,69	304,55	24,2	29,8	0,8734	315	264,14
698,11	52,9	33,3	0,8546	245	203,91	166,03	15,5	27,1	0,8884	345	293,64
543,24	44,5	30,4	0,8704	285	234,66	106,31	6,4	25,3	0,8988	373	325,07
-----	-----	-----	-----	-----	-----	71,58	1,6	24,0	0,9059	400	340,89
172,01	8,0	26,2	0,8935	349	298,32						
94,81	4,4	24,5	0,9032	379	327,72						
60,47	1,8	23,4	0,9097	400	339,73						

Em um grupo de destilados de um mesmo óleo, nota-se um aumento progressivo das temperaturas de ebulição, atribuído ao aumento da concentração de componentes mais pesados ao longo da faixa de destilação atmosférica, visto que frações constituídas por compostos com maior complexidade estrutural são produzidas em temperaturas de corte mais

elevadas. Essa teoria é sustentada quando se verifica que o óleo P_1, o qual é classificado como leve ($^{\circ}\text{API}=34,9$) apresenta temperatura de ebulição entre 35°C para o primeiro destilado até 400°C para o último.

O mesmo comportamento é verificado quando analisamos as massas molares e a densidade relativa no decorrer da faixa de destilados, os quais apresentaram valores de MM entre $67,59\text{ g/mol}$ a $340,50\text{ g/mol}$ e ρ de $0,6336\text{ g/cm}^3$ a $0,9097\text{ g/cm}^3$ para o destilado mais leve e mais pesado respectivamente. Conseqüentemente o $^{\circ}\text{API}$ é reduzido ao longo da faixa, tendo em vista que destilados mais leves apresentam maiores valores de $^{\circ}\text{API}$. As mesmas tendências são observadas para os outros óleos, médio ($^{\circ}\text{API}=28,4$) e pesados ($^{\circ}\text{API} = 21,9$ e $17,9$), corroborando com o princípio de que as propriedades físicas e químicas estão associadas à composição molecular dos óleos e de suas frações.

O teor e a composição química do petróleo, estabelecida principalmente pela presença de compostos parafínicos, naftênicos, aromáticos, asfaltenos e resinas, pode ser presumida quando constatamos as mesmas tendências anteriormente discutidas. Normalmente, óleos mais leves são constituídos por compostos de menor massa molecular e conseqüentemente apresentam menor temperatura de corte quando comparados com óleos mais pesados. Isso pode ser constatado quando comparamos o óleo leve (P_1) com o mais pesado (P_4) com $^{\circ}\text{API}=17,9$. Nota-se que as temperaturas de ebulição dos óleos são 31°C e 150°C para o petróleo mais leve e o mais pesado respectivamente. Esse comportamento reforça os valores de T2 obtidos para os quatro óleos estudados, os quais estão relacionados com a mobilidade molecular.

As correlações apresentadas na figura 5 confirmam que a relaxação transversal diminui, entre valores de $4,64\text{s}$ a $0,06\text{s}$, com o aumento da temperatura de ebulição (31°C a 400°C) e massa molar ($67,59\text{ g/mol}$ a $344,54\text{ g/mol}$). Expressões matemáticas propostas a partir de correlações lineares entre T2 versus T_{eb} e MM são encontradas na literatura para frações provenientes de óleos pesados ($^{\circ}\text{API}$ entre $13,1$ e $22,3$). Essas frações apresentaram valores de T2 entre $146,24\text{ ms}$ a $1810,74\text{ ms}$ correspondentes à faixa de massa molar de $120,58$ a $262,55\text{ g mol}^{-1}$ e temperatura de ebulição de 110 a 350°C [Barbosa,2015].

No presente estudo tais correlações apresentaram tendências exponenciais para óleos que se enquadram nas categorias leves e pesados, estendendo a faixa de T₂ dos destilados entre 4,64s a 0,060s. Nota-se nos gráficos 5a e 5b que os destilados que se encontram na faixa de T₂ estudada na literatura, apresentaram uma tendência linear, como pode ser observada para os cortes do óleo pesado P_4. Contudo quando estendemos essa faixa para valores de T₂ maiores, ou seja, quando trabalhamos com frações mais leves, provenientes do óleo leve, verificamos um decaimento exponencial no intervalo entre 1,86s a 4,67s

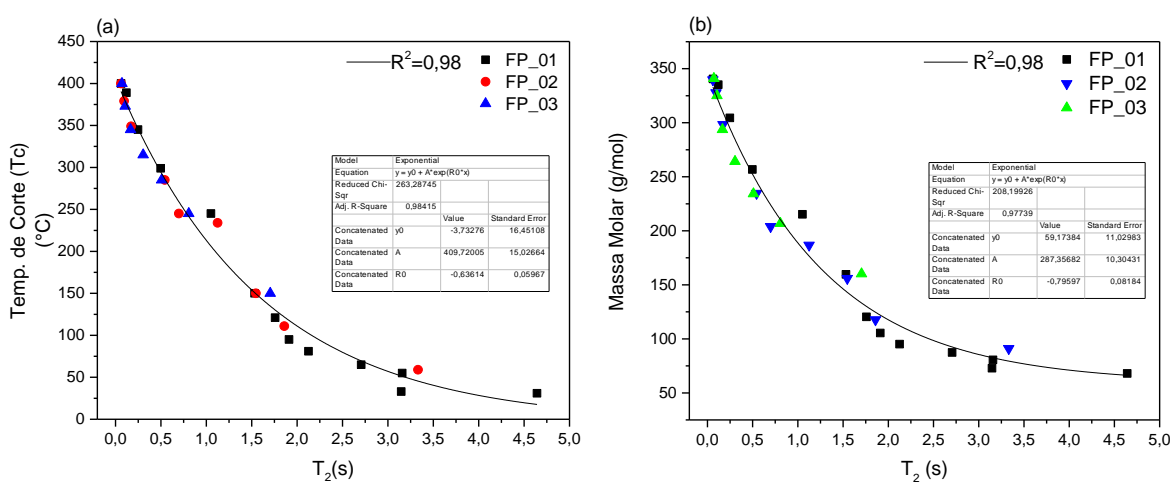


Figura 5: Correlação entre o tempo de relaxação (T₂) versus temperatura de corte (T_c) (a) e T₂ versus massa molar (MM), (b) dos destilados obtidos pela destilação atmosférica dos três óleos (P_1,P_3,P_4).

As regressões de decaimento exponencial apresentadas pelas correlações apresentadas nas Figuras 5a e 5b, permitiram propor expressões para predição da temperatura de ebulição e massa molar dos destilados a partir dos valores de tempo de relaxação na faixa estudada.

$$T_{eb}(^{\circ}C) = (-3,7 \pm 16,5) + (409,7 \pm 15,0) * \exp^{(-0,64 \pm 0,06) * T_2(s)} \quad Eq. 4$$

$$MM(g \text{ mol}^{-1}) = (59,2 \pm 11,0) + (287,4 \pm 10,3) * \exp^{(-0,80 \pm 0,08) * T_2(s)} \quad Eq. 5$$

Barbosa et al.; estudaram destilados na faixa de °API entre 25,3 a 61,6 os quais expressaram valores de T2 entre 146,24 ms a 1810,74 ms. Os valores de T2 assim como para MM e Teb, decresceram com o aumento da densidade relativa (0,7328 a 0,9024 g/cm³) dos destilados [Barbosa,2015]. Essa mesma relação foi demonstrada para destilados de óleos pesados, com °API igual a 13,1 e 22,3, e na faixa de T2 estudada (675,75ms a 25,53ms) os autores obtiveram uma linearidade crescente, para a correlação lnT2 versus °API, para destilados com °API variando entre 21,7 a 32,7 [Barbosa,2013].

Sendo assim, é de se esperar no presente estudo, que os destilados apresentem uma correlação linear crescente entre os valores de °API, que se encontram entre 23,4 e 94,1, e T2. Isto é, frações mais leves, com alto valor de °API ou baixo valor de ρ , são constituídas por compostos mais leves, admitindo valores superiores de T2, como demonstrado na Figura 4. A relação demonstrada confirma essa tendência, contudo em uma faixa de T2 mais extensa, como já mencionado anteriormente. O corte mais leve pertencente ao óleo leve (P_1) diverge da linearidade. Esse comportamento pode ser explicado pela presença de componentes voláteis neste corte, que é constatado pelo baixo valor da temperatura de ebulição (31°C) e elevado valor do T2 (4,64s).

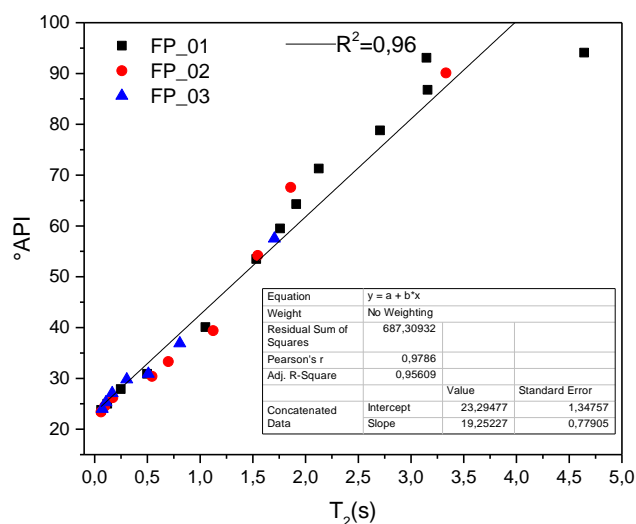


Figura 4: Correlação entre o tempo de relaxação (T2) versus °API dos destilados obtidos pela destilação atmosférica dos três óleos (P_1,P_3,P_4).

A partir da regressão linear apresentada na Figura 4, foi possível obter uma expressão matemática que relaciona o °API das frações com os seus valores de tempo de relaxação. Assim, a gravidade API de destilados de petróleo, podem ser com base nos valores de T2 na faixa mencionada, conforme a equação 6 apresentada.

$$^{\circ}\text{API} = (23,3 \pm 1,3) + (19,3 \pm 0,8) * T_2(s) \quad \text{Eq.6}$$

Os tempos de relaxação obtidos por RMN não dependem apenas do tamanho e da estrutura molecular, estando também associados ao movimento interno das moléculas e aos tempos de difusão de rotação das mesmas. O coeficiente de difusão, obtido experimentalmente pela técnica de RMN-BC, está associado ao grau de mobilidade das moléculas, que por sua vez está vinculada à complexidade das mesmas em um determinado meio.

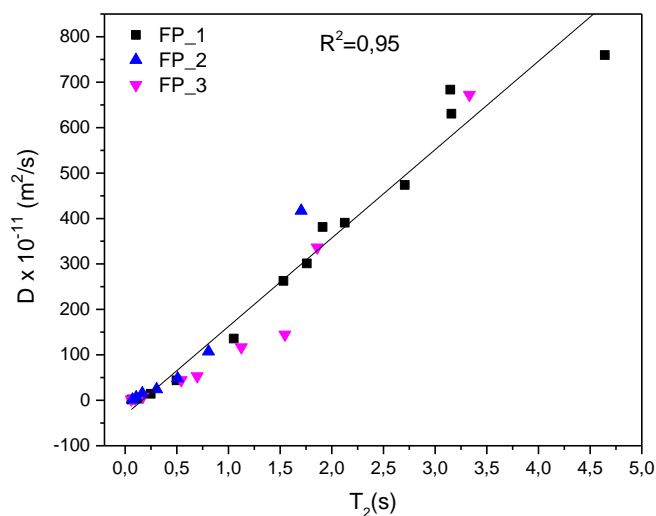


Figura 6: Correlação entre o coeficiente de difusão molecular (D) e o tempo de relaxação (T_2) dos destilados obtidos pela destilação atmosférica dos três óleos (P_1,P_3,P_4).

Por meio da análise da Figura 6, torna-se evidente a relação linear crescente entre as medidas de difusão e tempos de relaxação transversal. Com base nestes resultados, conclui-se que tanto T_2 como D podem ser usados para predição de propriedades físicas e químicas dos destilados. Diante do que já foi discutido, podemos afirmar que os cortes de petróleo que apresentam menores valores de T_{eb} , MM , ρ e conseqüentemente maior °API e maior T_2 , apresentarão

maior difusibilidade molecular. Desta forma, a composição dos destilados e suas propriedades físicas e químicas influenciam nos valores de difusão.

Entretanto, sabe-se que o processo de difusão molecular consiste no movimento aleatório das moléculas devido à energia térmica do sistema. Assim, os valores de D obtidos experimentalmente irão depender da temperatura em que as amostras estão submetidas, tornando-se assim uma ferramenta valiosa no estudo das propriedades.

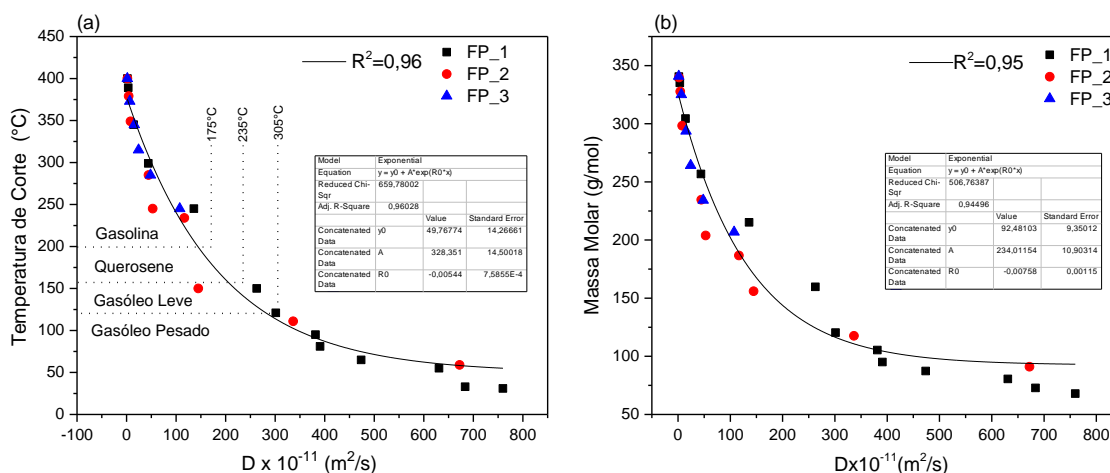


Figura 7: Correlação entre o coeficiente de difusão (D) versus temperatura de corte (Tc) (a) e D versus massa molar (MM), (b) dos destilados obtidos pela destilação atmosférica dos três óleos.

A Figura 7a e 7b mostra as correlações obtidas entre o coeficiente de difusão versus temperatura de corte e massa molar respectivamente. Partindo-se do pressuposto de que moléculas menores (presentes na composição dos destilados mais leves) difundirão mais rápido comparadas às maiores (presentes nas frações pesadas), a dependência exponencial observada nos dois casos pode ser explicada pelo fato de que destilados que apresentam maiores valores de MM, os quais são obtidos em temperaturas de ebulição elevadas, são constituídos por hidrocarbonetos de cadeia longa e possuem baixos valores de D. Já os destilados com baixa MM e Tc são compostos por hidrocarbonetos de cadeia mais curta, apresentando portanto valores superiores de D.

As três linhas verticais em 170, 235 e 305 °C na Figura 7a indica a faixa final do ponto de ebulição da gasolina, querosene e gás óleo leve respectivamente. Além disso, os destilados obtidos em temperaturas de ebulição superiores a 305°C são classificados como gás óleo pesado. Os limites dos

pontos de ebulição, mostrados pelas linhas verticais tracejadas estão associados à valores de coeficiente de difusão. Sendo assim, torna-se possível distinguir uma categoria específica para as frações na faixa de gasolina, querosene, gás óleo leve e gás óleo pesado simplesmente pelo coeficiente de difusão. Os valores de D encontrados, associados à T_{eb} (D_{teb}) foram: $D_{teb} > 199,33 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$; $199,33 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} < D_{teb} < 157,17 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$; $157,17 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} < D_{cut} < 120,36 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ e $D_{cut} < 120,36 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ para as frações relativas à gasolina, querosene, gás óleo leve e pesado respectivamente.

As expressões correspondentes às regressões exponenciais obtidas a partir das correlações entre o coeficiente de difusão e temperatura de ebulição e massa molar apresentadas pela Figura 7a e 7b respectivamente, são apresentadas abaixo

$$T_{eb}(\text{°C}) = (49,8 \pm 14,3) + (328,4 \pm 14,5) * \exp^{(-0,005 \pm 0,0008) * D(\text{m}^2/\text{s})} \quad \text{Eq. 7}$$

$$MM(\text{g mol}^{-1})$$

$$= (92,5 \pm 9,4) + (234,0 \pm 10,9) * \exp^{(-0,008 \pm 0,001) * D(\text{m}^2/\text{s})} \quad \text{Eq. 8}$$

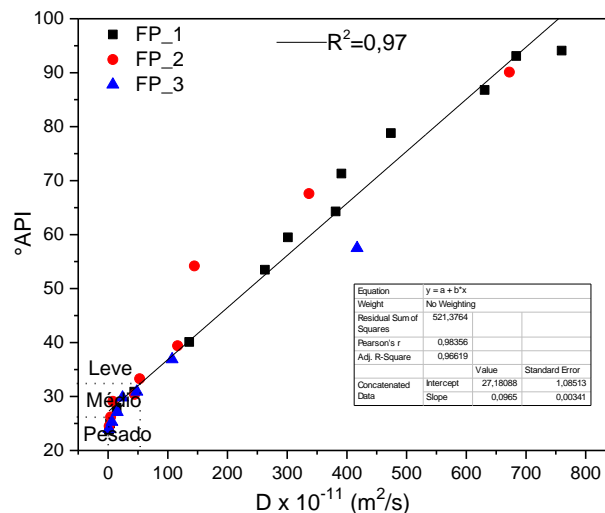


Figura 8: Correlação entre o coeficiente de difusão (D) versus gravidade API ($^{\circ}\text{API}$) dos destilados obtidos pela destilação atmosférica dos três óleos.

A densidade é uma função da temperatura e pressão, e está vinculada através da equação 1 a um dos parâmetros mais utilizado e adequado na indústria de petróleo e gás, a gravidade API. Frações mais densas apresentam baixa

difusibilidade molecular, refletindo as diferentes estruturas moleculares dos compostos presentes nas frações. Assim, frações que possuem maiores valores de °API apresentam maior coeficiente de difusão, contrariamente aos destilados obtidos no final do processo de destilação como demonstrado na Figura 8. Os destilados foram classificados em leves ($^{\circ}API \geq 32$), médios ($26 \leq ^{\circ}API < 32$) e pesados ($^{\circ}API < 26$), e delimitados nessas faixas pelas linhas tracejadas. Os valores de D correspondentes aos respectivos valores de °API (D°), foram: $D^{\circ} < 1,47 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$; $1,47 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} < D^{\circ} < 53,76 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ e $D^{\circ} > 53,76 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Desta forma, torna-se possível classificar os destilados em pesados, médio e leves respectivamente com base nos valores de D° . Além disso, a expressão 9, proposta pela regressão linear crescente gerada a partir da correlação entre °API e coeficiente de difusão, permite predizer os valores de °API para esses destilados.

Assim, as expressões 7, 8 e 9 desenvolvidas, podem ser utilizadas na predição dos valores das temperaturas de ebulição, massa molar e °API de destilados de petróleo na faixa de coeficiente de difusão entre $1,6 \times 10^{-11}$ a $759,7 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$.

$$^{\circ}API = (92,5 \pm 9,4) + (234,0 \pm 10,9) * \exp^{(-0,008 \pm 0,001) * D(m^2/s)} \quad Eq. 9$$

A fim de validar a metodologia proposta como uma alternativa na predição de temperatura de ebulição, massa molar e grau API de destilados de petróleo, 13 destilados provenientes do óleo médio (P_2) foram analisados por RMN a fim de se obter os tempos de relaxação e o coeficiente de difusão dessas amostras. Foi possível verificar variações de T2 de 3,10s a 98,72ms e D entre ???, os quais expressaram valores de T_{eb} , MM e °API para cada destilado como mostra a Tabela 4, a partir das expressões desenvolvidas. A densidade relativa (ρ) foi estimada pela equação ??? a partir dos valores preditor de °API.

Tabela4: Valores de temperatura de ebulição (Teb), massa molar (MM) e °API preditos pelo tempo de relaxação (T2) e coeficiente de difusão (D) obtidos por RMN.

Fr	Valores Preditos por T ₂				Valores Preditos por D			
	Teb (°C)	MM (g/mol)	°API	*ρ (g/cm ³)	Teb (°C)	MM (g/mol)	°API	*ρ (g/cm ³)
1	53	83,24	83,1	0,6545				
2	118	122,36	59,8	0,7291				
3	141	137,46	54,7	0,7498	124	115	56,1	0,7636
4	161	150,88	50,9	0,7662	146	127	51,0	0,7842
5	185	168,49	46,6	0,7857	160	135	48,4	0,7946
6	200	179,34	44,3	0,7967	186	152	44,2	0,8115
7	235	205,06	39,7	0,8207				
8	263	227,05	36,3	0,8392				
9	285	244,88	33,8	0,8531				
10	315	268,77	30,9	0,8705				
11	348	296,80	27,9	0,8894				
12	371	315,72	26,0	0,9015				
13	381	324,71	25,2	0,9070				

* densidade relativa (ρ) predita pela equação de °API.

Analisando os valores das propriedades preditas por RMN-BC com aqueles obtidos pelas metodologias convencionais (Tabela 2 e 3) , verifica-se uma excelente proximidade dos resultados. A Figura 9 e 10 confirma esse fato, quando se observa as correlações entre os valores das propriedades mensuradas por RMN-BC e aqueles obtidos pelos métodos normalizados.

A Figura 9 nos mostra regressões lineares, com valores de R²=0,99, para todas as correlações entre os valores das propriedades preditas pelo tempo de relaxação (T2) através das equações 4,5 e 6 e aqueles mensurados, as quais confirmam a proximidade dos resultados apresentados na Tabela 4.

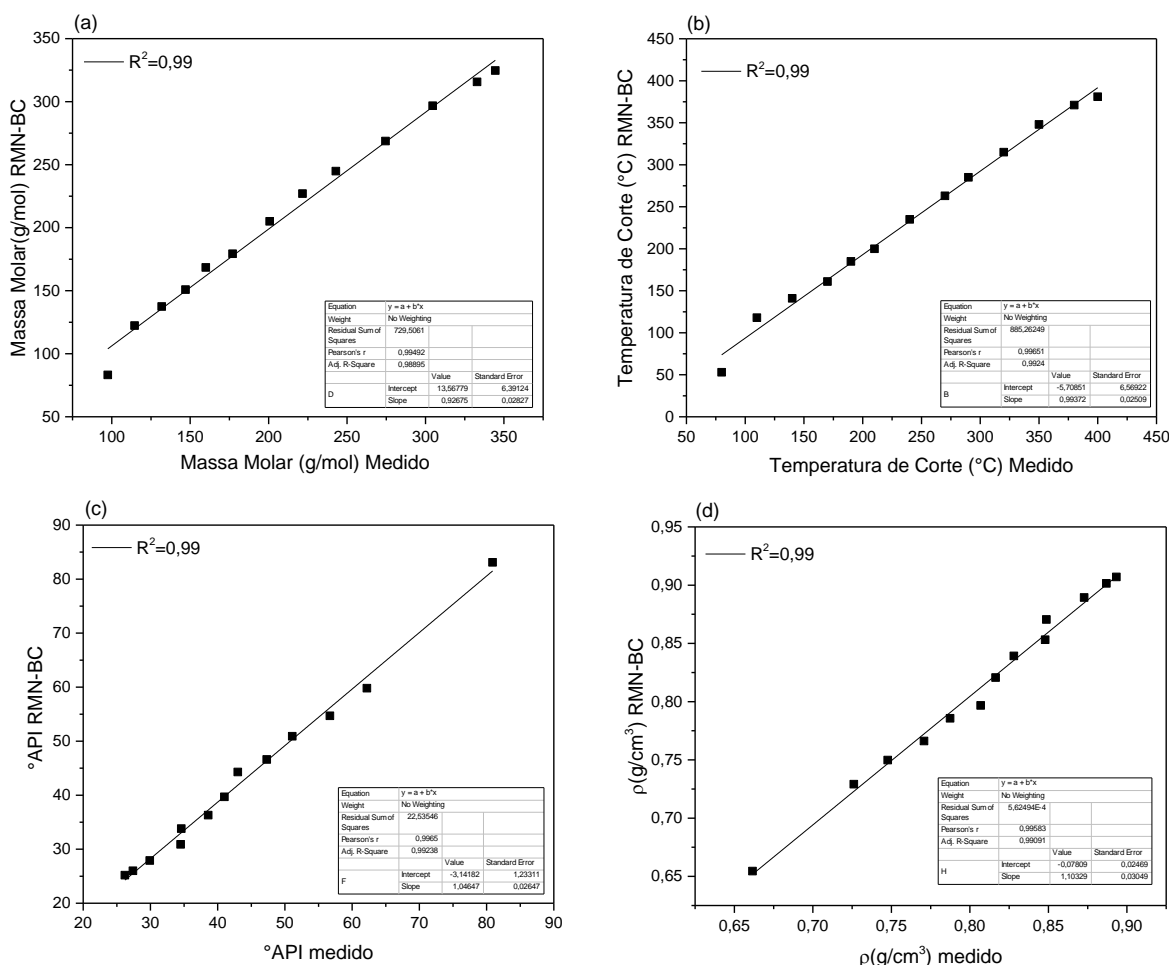


Figura9: Correlação entre os valores de massa molar (MM) (a), temperatura de ebulição (T_{eb}) (b), °API (c) e densidade relativa (ρ) (d), preditos a partir de T2 por RMN-BC e mensurados pelos métodos convencionais. *Densidade relativa (ρ) predita pela equação de °API.

As regressões representadas pela Figura 9 apresentaram os seguintes coeficientes angulares e lineares respectivamente: $(0,93 \pm 0,03$ e $13,6 \pm 6,4)$; $(0,99 \pm 0,03$ e $-5,7 \pm 6,6)$; $(1,05 \pm 0,03$ e $-3,1 \pm 1,2)$; $(1,10 \pm 0,03$ e $-0,08 \pm 0,03)$.

As correlações entre os valores das propriedades preditas pelo coeficiente de difusão a partir das expressões 7,8 e 9 e aqueles obtidos pelos métodos convencionais, estão representadas pela Figura 10. Como esperado, regressões lineares foram obtidas para todas as correlações, apresentando valores de R2 igual a **???**, o que comprova a veracidade dos resultados obtidos.

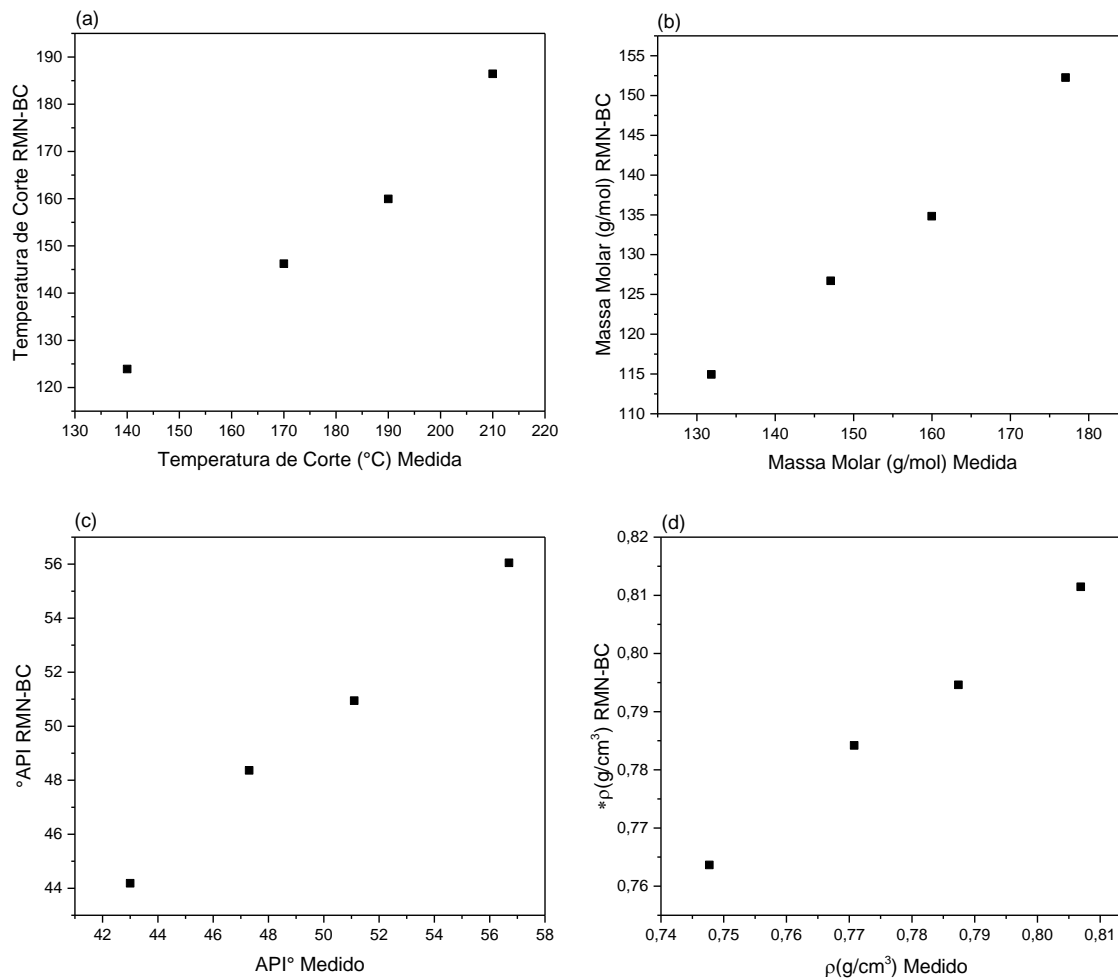


Figura9: Correlação entre os valores de massa molar (MM) (a), temperatura de ebulição (T_{eb}) (b), °API (c) e densidade relativa (ρ) (d), preditos a partir de D por RMN-BC e mensurados pelos métodos convencionais. *Densidade relativa (ρ) predita pela equação de °API.

Os valores dos coeficientes angulares e lineares das regressões lineares obtidas a partir das correlações demonstradas acima são respectivamente: $(0,93 \pm 0,03$ e $13,6 \pm 6,4$); $(0,99 \pm 0,03$ e $-5,7 \pm 6,6$); $(1,05 \pm 0,03$ e $-3,1 \pm 1,2$); $(1,10 \pm 0,03$ e $-0,08 \pm 0,03$).

Com base nesses resultados de validação pode-se afirmar que a metodologia proposta pode ser usada na predição de propriedades físicas e químicas de destilados de petróleo na faixa T2 de 4,64s a 0,060s e de D entre $1,6 \times 10^{-11}$ a $759,7 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$.

4.2 Estudo do índice de Aromaticidade em Destilados

4.2.1 Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C

A espectrometria de RMN de alta resolução é comumente conhecida como a principal técnica usada na caracterização estrutural de compostos orgânicos, na elucidação de grupos funcionais em petróleo, destilados e combustíveis e ainda no estudo de propriedades dessas matrizes. O conteúdo de compostos parafínicos, naftênicos e aromáticos são algumas dessas propriedades que podem ser preditas a partir dos espectros de hidrogênio (^1H) e carbono (^{13}C) obtidos por essa técnica.

A RMN de ^{13}C é o único método quantitativo para medições diretas de conteúdo de carbono aromático em hidrocarbonetos. Trata-se de um procedimento normatizado pela ASTM D5292 o qual permite definir o teor de carbono aromático nos destilados. Porém, estudos mostram que espectros de ^1H também podem ser usados, como uma nova alternativa, para essa finalidade.

Neste estudo, será utilizado a RMN de ^1H e ^{13}C para identificação dos diferentes tipos de carbonos e hidrogênios baseando-se nas regiões de integração dos deslocamentos químicos utilizados, como demonstrado na Tabela 5 e 6. A partir das integrações das regiões correspondentes aos sinais gerados, foi possível determinar as porcentagens de hidrogênios e carbonos aromáticos e alifáticos.

As Figuras 9 e 10 apresentam as integrações nas regiões de interesse no espectro de ^1H e ^{13}C respectivamente.

É importante destacar aqui, que as regiões de interesse na determinação dos índices de aromaticidades, são aquelas correspondentes aos deslocamentos químicos referentes aos hidrogênios e carbonos alquílicos e aromáticos, visto que as outras regiões integradas pertencem às faixas aromáticas.

4.2.1.1 Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

Primeiramente, os parâmetros moleculares obtidos por RMN de ^1H foram as porcentagens de hidrogênios aromáticos e alifáticos totais. A porcentagem de hidrogênios aromáticos na amostra em estudo é medida por meio da

comparação do resultado da integração dos picos gerados na região do espectro de RMN de ^1H que corresponde aos sinais dos hidrogênios aromáticos (faixa de deslocamentos químicos de 6,0 a 9,0 ppm, suprimindo-se o sinal do solvente em 7,24 ppm) com a soma das integrais da região aromática e da região que apresenta os sinais dos hidrogênios alifáticos (deslocamentos químicos de 0,0 a 4,0 ppm). A Figura 9 mostra o espectro de hidrogênio para a fração 8 do óleo 1 e a barra horizontal contínua de cor verde indica as regiões de integração.

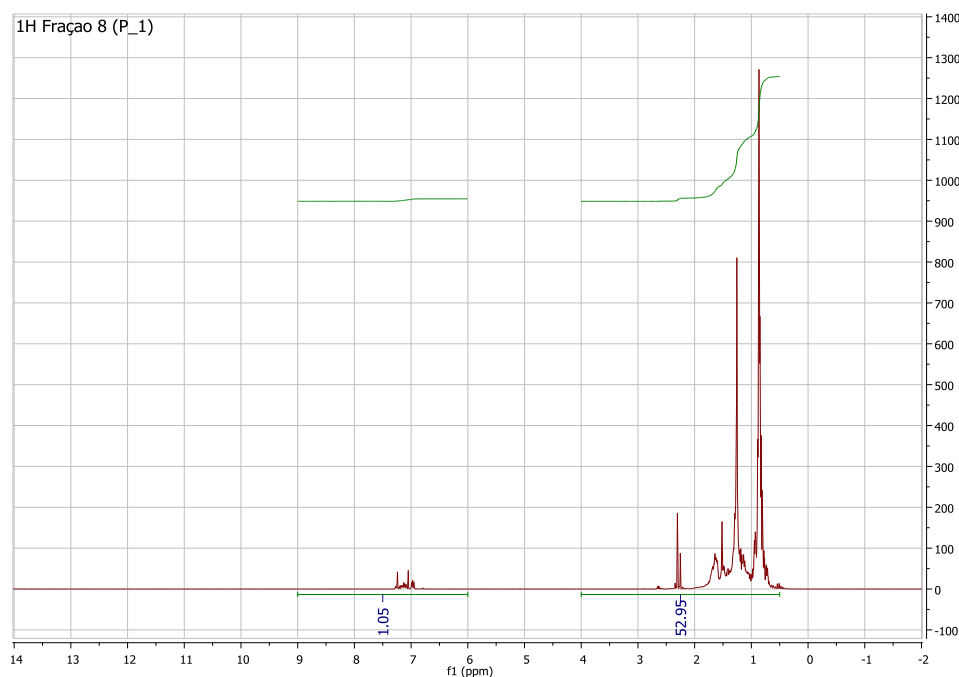


Figura 9: Exemplo das regiões de integração (simbolizadas pela linha horizontal contínua em cor verde) para hidrogênios aromáticos e alifáticos.

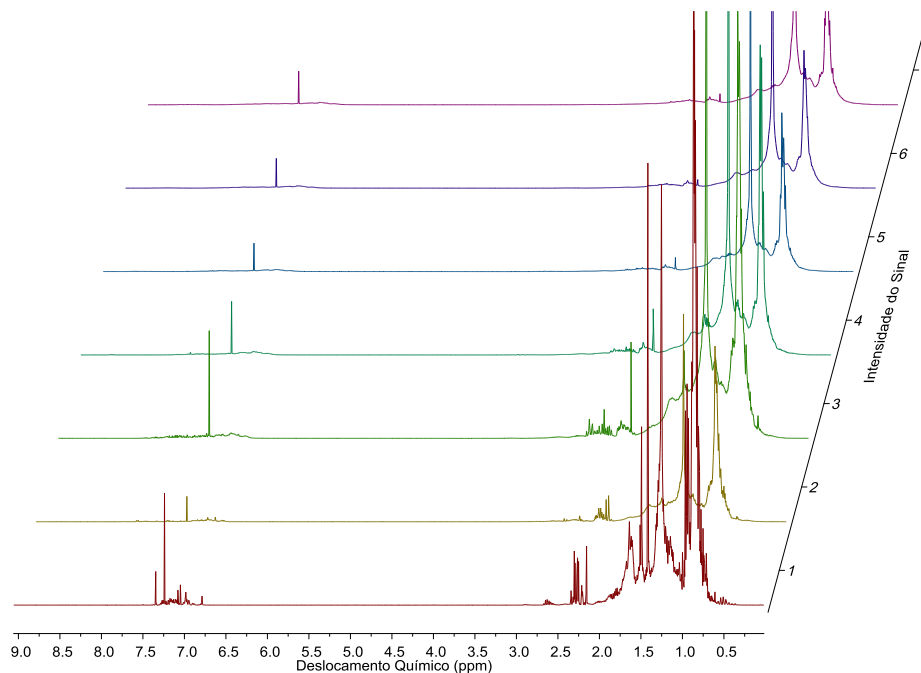


Figura 10: Comparação dos espectros de RMN de $1H$ dos destilados referente ao óleo P_4

Analisando-se a Figura 10 em que estão representados os espectros de RMN de $1H$ obtidos para as frações referentes ao óleo pesado (P_4), percebe-se que os mesmos são qualitativamente similares, uma vez que sinais semelhantes são vistos em todas as amostras. Porém, não é possível detectar visualmente diferenças significativas entre eles, com exceção de suas intensidades, que estão relacionadas ao aumento ou à redução das concentrações de hidrogênio aromáticos e alifáticos ao longo da faixa de destilados. As variações nas concentrações dos H_{alq} e H_{ar} em uma mesma amostra são calculadas pelas integrações, as quais nos fornecem informações quanto às porcentagens de hidrogênios aromáticos presentes naquele corte. Os sinais que aparecem na região de deslocamento químico de 7,24 ppm é referente ao solvente utilizado (clorofórmio). Os espectros de $1H$ de todos os destilados estudados referentes ao óleo leve (P_1), médio (P_2) e pesado (P_3) estão apresentados em ANEXO.

A fim de facilitar o entendimento dessas diferenças de concentração de hidrogênios em cada destilado e para esquematizar o aumento dos teores de aromaticidade com o aumento da temperatura de ebulição, então construiu-se o gráfico de barras ilustrado pela Figura 11.

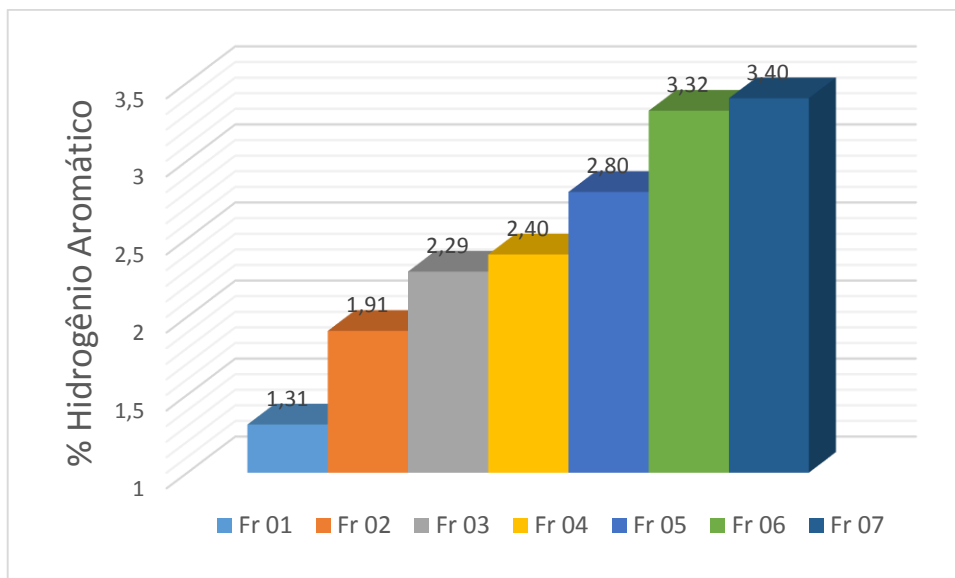


Figura 11: Teor de hidrogênios aromáticos (%) nas amostras dos destilados referente ao óleo P_4.

Ao compararmos o conteúdo de hidrogênios aromáticos ao longo dos destilados, confirmamos o que já era de se esperar, ou seja, o aumento progressivo de hidrogênios aromáticos. Quando analisamos o resultado obtido para o primeiro destilado (1,31%), percebemos que o teor de hidrogênios aromáticos nessas amostras é bem menor quando comparado ao destilado obtido no final da curva de destilação (3,40%). Portanto, o teor de hidrogênio alifáticos nestes últimos são inferiores em relação aos destilados mais leves, como pode ser observado nas Tabelas 6 e 7 e no gráfico de barras acima.

4.2.1.2 Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C

A porcentagem de carbonos aromáticos nas amostras em estudo é medida por meio da comparação da integral da região do espectro de RMN de ^{13}C que corresponde aos sinais dos carbonos aromáticos (faixa de deslocamentos químicos de 110 a 160 ppm) com a soma das integrais da região aromática e da região que apresenta os sinais dos carbonos alifáticos (faixa de deslocamentos químicos de 0 a 70 ppm). A Figura 12 exemplifica essa determinação para um dos destilados.

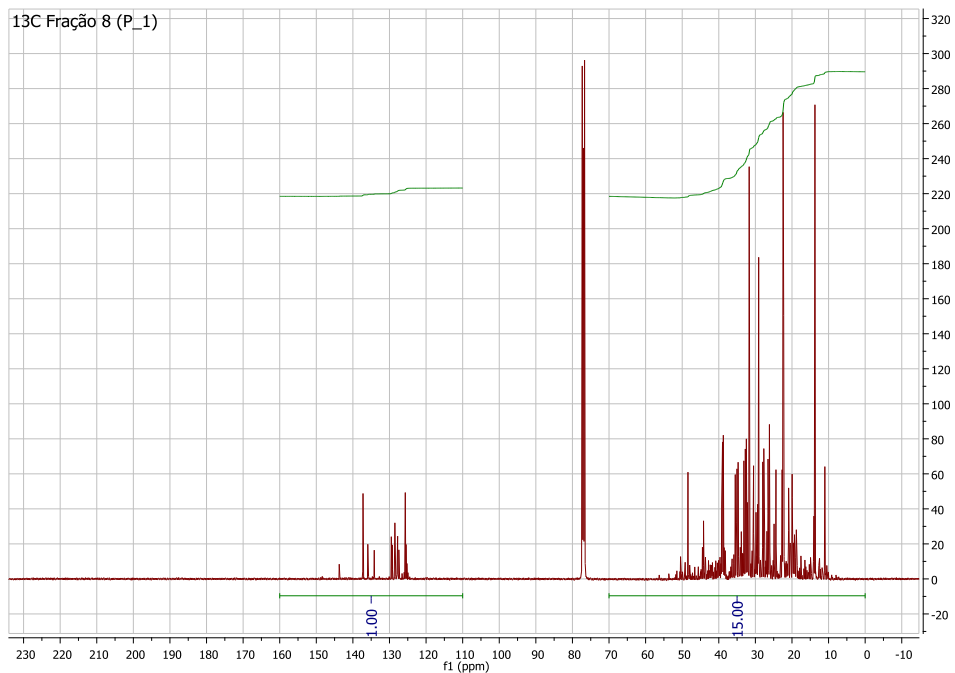


Figura 12: Exemplo das regiões de integração (simbolizadas pela linha horizontal contínua em cor verde) para carbonos aromáticos e alifáticos

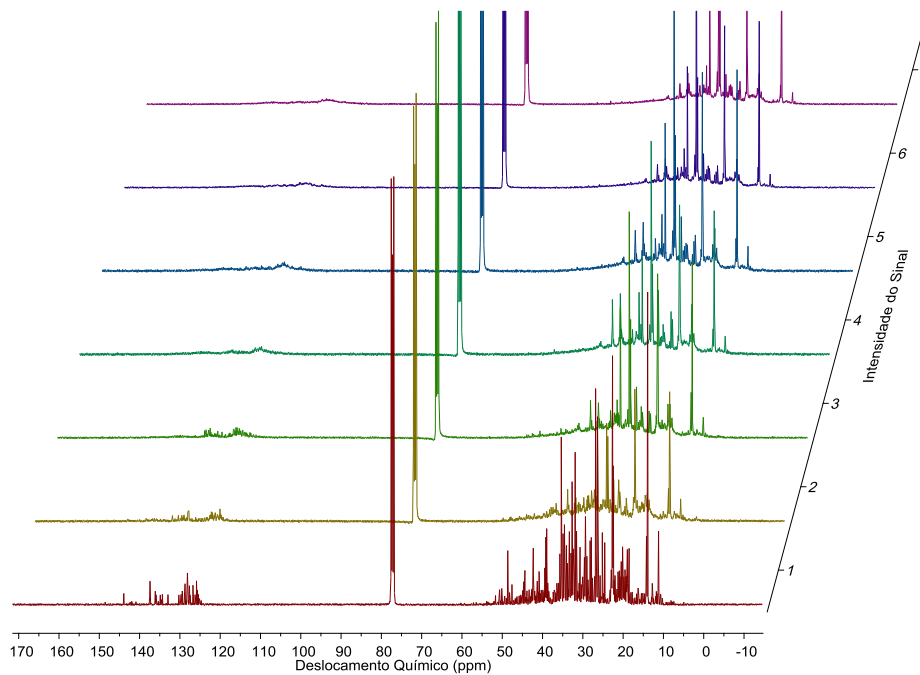


Figura 13: Comparação dos espectros de RMN de ^{13}C dos destilados do óleo P_4.

Ao observarmos a Figura 13 em que estão representados os espectros de RMN de ^{13}C obtidos para as mesmas frações referentes ao óleo pesado (P_4), tiram-se as mesmas conclusões discutidas para os espectros de ^1H . Percebe-se a similaridade dos sinais com relação às regiões em que eles aparecem,

porém com a variação de suas intensidades, que estão relacionadas quantitativamente em relação às concentrações de carbonos aromáticos e alifáticos ao longo da faixa de destilados. As variações nas concentrações dos C_{al} e C_{ar} em uma mesma amostra são calculadas da mesma forma, pelas integrações, as quais nos fornecem informações quanto às porcentagens de carbonos aromáticos presentes em cada corte. Os sinais que aparecem na região de deslocamento químico de 77,00 ppm são referentes ao clorofórmio. Os espectros de ^{13}C de todos os destilados estudados para os óleos leve (P_1), médio (P_2) e pesado (P_3) estão no **em ANEXO**.

Assim como para os teores de hidrogênios aromáticos, foi esquematizado a partir do gráfico em barras (Figura 13), o aumento dos teores de aromaticidade de carbono para os mesmos destilados.

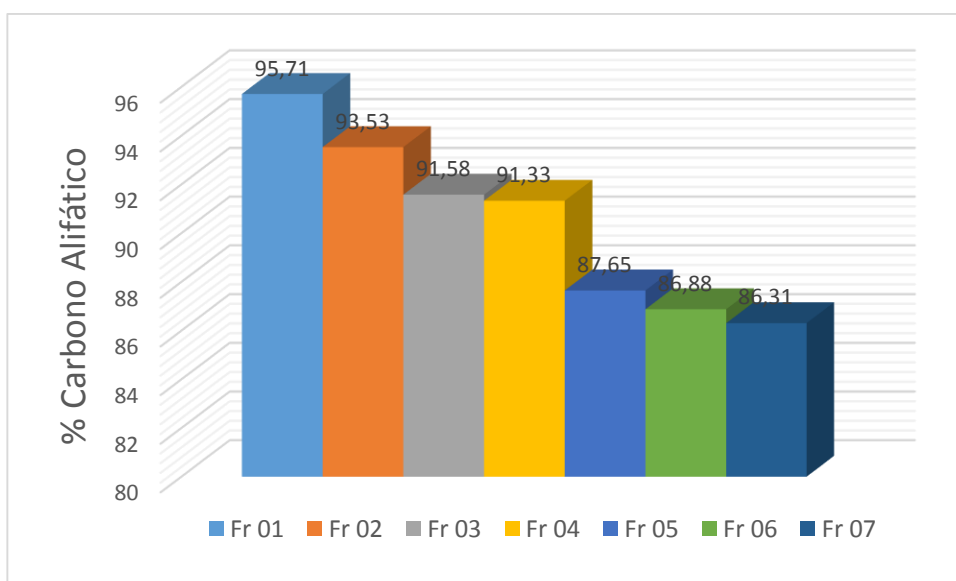


Figura 14: Teor de carbono alifático (%) nas amostras dos destilados referente ao óleo P_4.

Ao compararmos o conteúdo de carbono alifático ao longo dos destilados, confirmamos o decréscimo de compostos alifáticos e consequentemente o aumento de compostos aromáticos ao longo da faixa de destilados. Quando analisamos o resultado obtido para o primeiro destilado, percebemos que o teor de carbono alifático nessas amostras é maior (95,71%) quando comparado ao

destilado obtido no final da curva de destilação (86,31%). Portanto, o teor de hidrogênio alifáticos nestes últimos são inferiores em relação aos destilados mais leves, como pode ser observado nas Tabelas 6 e 7 e no gráfico de barras acima.

Tabela 6: Índices de Aromaticidade de ^1H e ^{13}C alifáticos e aromáticos determinados por RMN de alta resolução

Frações	P_1				P_2			
	%C _{alq.}	%C _{arom.}	%H _{alq.}	%H _{arom.}	%C _{alq.}	%C _{arom.}	%H _{alq.}	%H _{arom.}
1	99,64	0,36	99,91	0,09	97,87	2,13	98,94	1,06
2	99,77	0,23	99,92	0,08	94,56	5,44	98,43	1,57
3	98,56	1,44	99,85	0,15	92,46	7,54	97,66	2,35
4	98,57	1,43	99,50	0,50	90,40	9,60	97,35	2,65
5	97,71	2,29	99,24	0,76	90,50	9,50	97,45	2,55
6	97,56	2,44	99,34	0,66	89,44	10,56	97,30	2,70
7	95,92	4,08	98,84	1,16	89,90	10,10	97,24	2,76
8	93,75	6,25	98,25	1,75	89,60	10,40	97,03	2,97
9	92,00	8,00	98,05	1,95	88,00	12,00	96,77	3,23
10	91,46	8,55	97,61	2,40	87,63	12,38	96,94	3,06
11	89,22	10,78	97,28	2,72	84,86	15,14	96,20	3,80
12	86,88	13,13	96,81	3,19	84,33	15,67	96,16	3,84
13	87,63	12,38	96,78	3,22	86,14	13,86	96,15	3,85

Tabela 7: Índices de Aromaticidade de ^1H e ^{13}C alifáticos e aromáticos determinados por RMN de alta resolução.

Frações	P_3				P_4			
	%C _{alq.}	%C _{arom.}	%H _{alq.}	%H _{arom.}	%C _{alq.}	%C _{arom.}	%H _{alq.}	%H _{arom.}
1	99,23	0,77	99,84	0,16	95,71	4,29	98,69	1,31
2	98,11	1,89	99,18	0,82	93,53	6,47	98,09	1,91
3	95,30	4,70	98,67	1,33	91,58	8,42	97,72	2,29
4	92,64	7,36	98,34	1,66	91,33	8,67	97,60	2,40
5	92,46	7,54	98,02	1,98	87,65	12,35	97,20	2,81
6	89,44	10,56	97,57	2,43	86,88	13,13	96,68	3,32
7	88,25	11,75	96,97	3,03	86,31	13,70	96,60	3,40
8	87,13	12,88	96,63	3,37				
9	86,75	13,25	96,63	3,37				

Com relação aos teores de carbonos e hidrogênios aromáticos e alifáticos apresentados nas tabelas 6 e 7, pode-se inferir as mesmas considerações discutidas para os destilados do óleo P_4 quanto ao crescente aumento nos

teores de aromaticidade e redução nos índices de alifaticidade para as 42 frações analisadas.

Os óleos crus são constituídos por diferentes tipos de compostos aromáticos presentes no óleo em concentrações diferentes. Óleos que dão origem às frações mais leves, contêm compostos monoaromáticos que possuem um anel benzênico podendo conter grupos alquilas substituintes. Compostos aromáticos polinucleares condensados, são mais complexos e são encontrados em cortes de petróleo mais pesados [referencia]. Neste último, encontram-se as resinas e os asfaltenos, presentes em menores quantidades no petróleo. Tratam-se de componentes densos que apresentam em suas estruturas grandes moléculas constituídas de 3 a 10 ou mais anéis, com alta relação carbono/hidrogênio.

4.2.2 Ressonância Magnética Nuclear de Baixo Campo

A técnica de RMN de baixo campo foi utilizada neste estudo como uma nova alternativa para a determinação dos índices de aromaticidade em destilados de petróleo, a partir dos tempos de relaxação das amostras e pela razão carbono e hidrogênio (C/H). Os valores de carbono e hidrogênio foram obtidos através das equações (Eq.2) e (Eq.3), anteriormente apresentadas.

Tabela 8: Razão entre o número de carbonos e hidrogênios determinados por RMN-BC

Fr	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
P_1	0,43	0,44	0,45	0,45	0,46	0,48	0,48	0,51	0,53	0,56	0,56	0,59	0,61
P_2	0,47	0,49	0,51	0,50	0,53	0,53	0,55	0,55	0,55	0,56	0,57	0,60	0,60
P_3	0,41	0,47	0,51	0,51	0,56	0,54	0,58	0,60	0,60				
P_4	0,53	0,57	0,58	0,59	0,59	0,60	0,60						

A Tabela 8, mostra claramente as razões entre o número de hidrogênios e carbonos médios encontrados nos destilados. Ao longo da faixa de destilados, a relação carbono/hidrogênio aumenta, devido a presença de compostos

parafínicos de cadeias longas e aromáticos constituídos por um grande número de anéis.

As razões C/H , bem como os valores de T2, foram então correlacionados com os teores de aromaticidade das frações em estudo. Já é de conhecimento do leitor que a técnica de RMN de ^{13}C é a única metodologia normatizada (ASTM D5292) para determinação de teores de aromaticidade em destilados de petróleo. Contudo, sabe-se que os espectros de 1H também podem ser usados com essa finalidade.

A figura 15, comprova a veracidade desses estudos, uma vez que uma correlação linear direta é observada quando se compara os índices de aromaticidade de 1H e ^{13}C obtidos por RMN. Desta forma, é possível utilizar os espectros de 1H para o estudo da aromaticidade em cortes de petróleo. Contudo, pretendemos aqui, utilizar a técnica de RMN-BC para prever esses índices de aromaticidade.

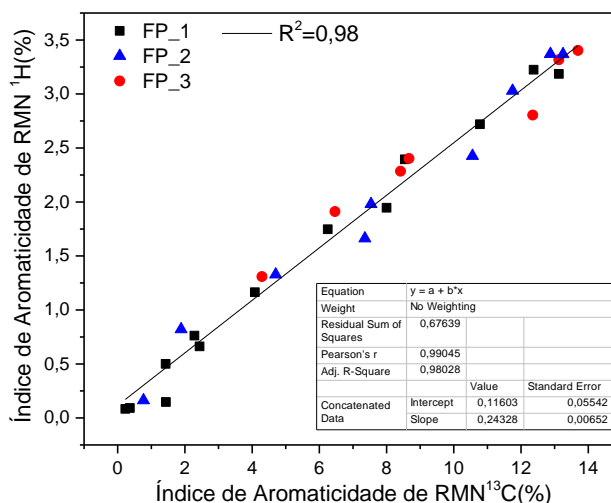


Figura 15: Correlação entre índice de aromaticidade de 1H e ^{13}C obtidos pelos espectros de RMN.

A Figura 16a mostra uma relação exponencial decrescente de T_2 com o índice de aromaticidade de ^1H . Para valores de T_2 entre 4,64s a 60ms é possível prever os índices de aromaticidade de ^1H na faixa de 0,09% a 3,85%.

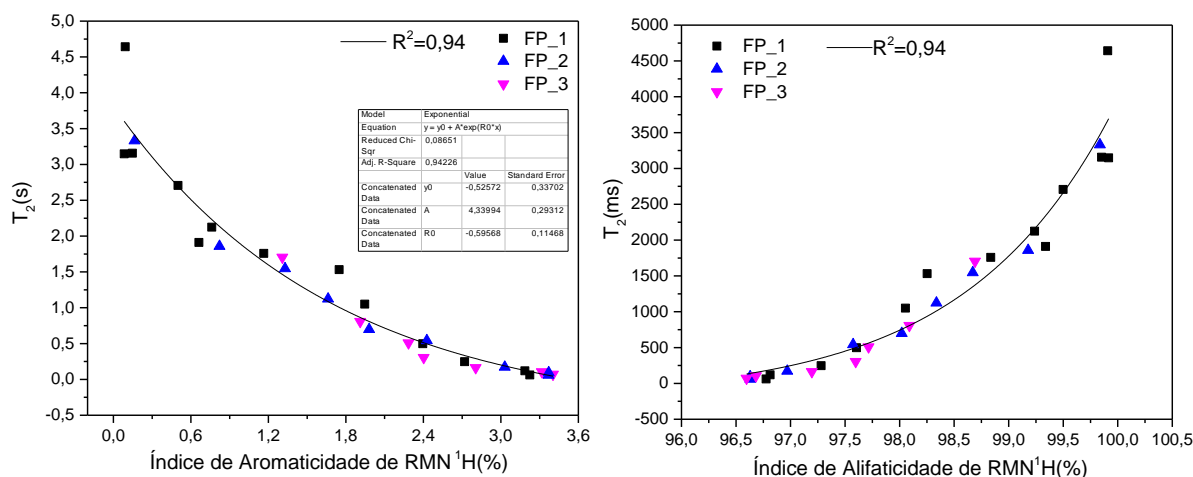


Figura 16: Correlação entre T_2 (ms) obtidos por RMN-BC e índice de aromaticidade (a) e índice de alifaticidade (b) de ^1H obtido por RMN de alta resolução.

Como já foi discutido anteriormente, os índices de aromaticidade para os núcleos de ^1H e ^{13}C apresentam de forma crescente ao longa da curva de destilação. Cortes de petróleo que apresentam valores inferiores de temperatura de corte e massa molar, possuem um elevado $^\circ\text{API}$. Sabendo-se que a correlação entre $^\circ\text{API}$ e T_2 (Figura 4) é diretamente proporcional, justificada pela tendência linear crescente, espera-se que estas frações, que relaxam em maior tempo de relaxação, apresentem em suas estruturas compostos com menor complexidade molecular tais como parafinas, olefinas e ácidos naftênicos e baixas teores de compostos aromáticos, como por exemplo resinas e asfaltenos.

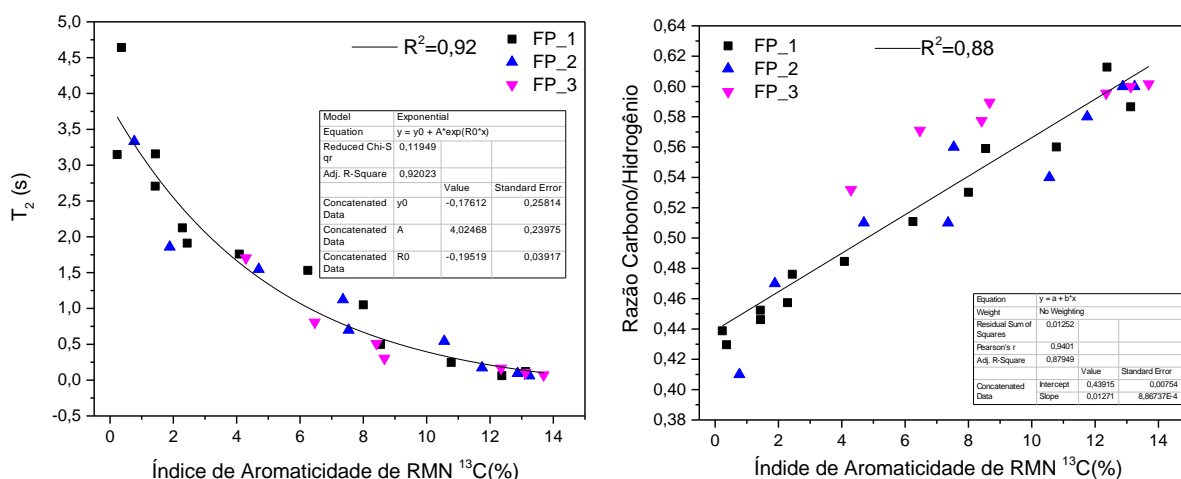


Figura 17: Correlação entre T_2 (ms) (a) e razão carbono/hidrogênio (b) obtidos por RMN-BC, e índice de aromaticidade de ^{13}C obtidos por RMN de alta resolução.

Essa afirmação pode ser comprovada quando verificamos a redução dos índices de aromaticidade (Figura 16a) e consequentemente o aumento dos índices de alifaticidade (Figura 16b) a medida que o tempo relaxométrico se eleva. A Figura 17a, também corrobora com as discussões acima. Tendo em vista a regressão linear estabelecida pela correlação apresentada na Figura 15, espera-se que a tendência observada para a correlação entre os índices de aromaticidade mensurados por RMN de ^{13}C e o tempo de relaxação seja semelhante à aquela verificada na Figura 16a.

O que se pretende com este estudo é determinar os índices de aromaticidade em destilados, principalmente pela comparação entre os dados obtidos por RMN-BC com os teores de aromaticidade adquiridos pelo espectro de ^{13}C , visto que é a metodologia normatizada internacionalmente pela ASTM D5292. Os gráficos acima, representados na Figura 17a 17b, mostram as correlações. Um decaimento exponencial é obtido quando correlacionamos valores de T_2 com os índices de aromaticidade de ^{13}C . Essa tendência é a mesma observada na Figura 16a e as justificativas para esse comportamento são as mesmas anteriormente discutidas para hidrogênio. No entanto, uma nova correlação (Figura 17b) foi proposta.

Na literatura, é bem difundido a relação entre o número de carbonos médios com os pontos de ebulição das frações de petróleo. Cortes que são

coletados no início da destilação possuem baixos teores de carbono e aqueles que saem em temperaturas superiores, apresentam faixa carbônica extensa [Barbosa,2015]. Desta forma, assim como os tempos de relaxação, a razão entre a quantidade de carbono e hidrogênio encontrada nos destilados também se relaciona com os índices de aromaticidade de ^{13}C . A relação inversa entre T2 e razão C/H é prevista, e por esse motivo, os índices de aromaticidade se eleva quando a razão é aumentada, como observado na figura 17b.

Diante desses resultados, é possível estimar o teor de compostos aromáticos presentes nas frações de petróleo na seguinte faixa de tempo de relaxação: 61 ms a 4,64 segundos. Contudo, a correlação estabelecida na Figura 16a, apresentou o melhor valor do coeficiente de determinação ($R^2=0,94$) dentre as correlações estabelecidas para os índices de aromaticidade. Assim, uma expressão matemática demonstrada pela equação 10, foi desenvolvida a partir da regressão exponencial decrescente obtida pela correlação entre T2 na faixa entre 4,64s a 60ms e o índice de aromaticidade de ^1H .

$$T_2(\text{ms}) = (-0,53 \pm 0,34) + (4,3 \pm 0,3) * \exp^{(-0,6 \pm 0,1)\%Har} \quad \text{Eq. 10}$$

Com base nessa expressão, é possível prever valores de índice de aromaticidade de ^1H (%Har) na faixa de 0,09% a 3,85% , a partir dos valores de tempo de relaxação mensurados por RMN-BC. Como é de interesse comparar os valores do índice de aromaticidade obtidos por RMN-BC com aqueles determinados pela metodologia normatizada para ^{13}C (ASTM D5292), uma segunda expressão matemática, demonstrada pela equação 11, foi estabelecida a partir da regressão linear proveniente da correlação entre os índices de aromaticidade de ^1H (%Har) e ^{13}C (%Car) obtidos por RMN de alta resolução.

$$\%H_{ar} = (0,116 \pm 0,06) + (0,243 \pm 0,007) * \%C_{ar} \quad \text{Eq. 11}$$

Então, através desta equação torna-se possível estimar os índices de aromaticidade de ^{13}C (%Car) dos destilados na faixa de 0,36% a 13,86%, com base nos índices de aromaticidade de ^1H (%Har), que por sua vez foi determinado pelos valores do tempo de relaxação.

A fim de validar a metodologia proposta como uma alternativa na predição dos índices de aromaticidade nos destilados de petróleo, 13 destilados provenientes do óleo médio (P_2) foram analisados por RMN-BC a fim de se obter os tempos de relaxação dessas amostras. Assim, os índices de aromaticidade desses destilados foram determinados pelas equação 10 e 11 e estes valores foram correlacionados com aqueles determinados pela análise de ^{13}C por RMN de alta resolução, como mostrado pelo Figura 18.

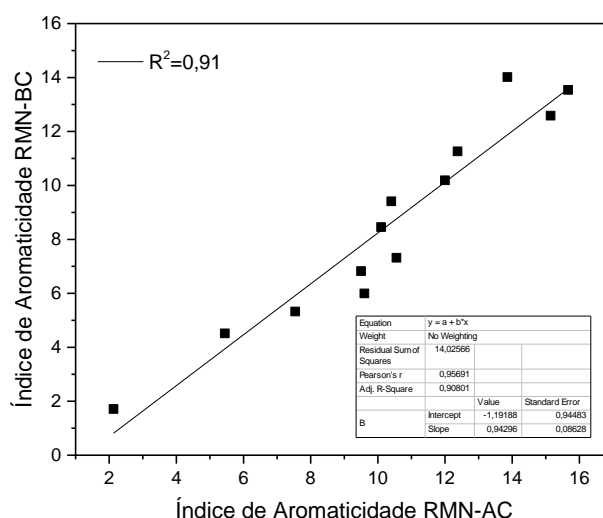


Figura 18: Correlação entres os valores dos índices de aromaticidade dos destilados obtidos por RMN-BC e RMN de alta resolução.

A correlação apresentada pela Figura 18 mostra uma tendência linear com valor de $R^2=0,91$. O valor do coeficiente angular e linear é de $0,94 \pm 0,09$ e $-1,2 \pm 0,9$ respectivamente. Com base nesses resultados de validação pode-se afirmar que a metodologia proposta é precursora na predição dos índices de aromaticidade de destilados de petróleo na faixa de T2 estabelecida. Contudo, diante da divergência apresentada entre os valores dos índices de aromaticidade obtidos pela metodologia proposta e pelo método normatizado, torna-se necessário reavaliar e aprimorar o método de análise e de tratamento de dados para fins de validação.

4.3 Estimativa da Faixa Carbônica de Destilados de Petróleo

A Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização de Chama (GC-FID) é amplamente utilizada na destilação simulada (SIMDIS). Além de simular as condições da destilação física, este procedimento de análise fornece várias informações sobre as propriedades do petróleo e de suas frações, dentre elas a determinação da faixa carbônica de destilados. Suas vantagens incluem pequenas quantidades de amostras e possibilidade de automação. No entanto, utilizam-se solventes como o Dissulfeto de Carbono (CS_2), que são tóxicos e caros, além de elevado tempo de análise, que varia entre 40 a 50 minutos.

Neste contexto, busca-se a utilização de técnicas mais rápidas, baratas e que não requeira o uso de solventes. Neste trabalho, a técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Baixo Campo (RMN-BC) surge como uma metodologia alternativa na predição do comprimento de cadeia carbônica de destilados de quatro petróleos, com base no sinal gerado pelo Decaimento de Indução Livre (FID). As amostras foram submetidas ao método SIMDIS, normatizado pela **ASTM D7169**, para fins de validação.

4.3.1 Espectrometria de RMN de Baixo Campo

O Decaimento de Indução Livre (FID), baseia-se na aplicação de um pulso de radiofrequência, o qual transfere a magnetização resultante (M_0) para o plano transversal onde é feita a aquisição do sinal. Após um determinado tempo essa magnetização é recuperada ao longo do eixo longitudinal, levando M_0 a zero no plano transversal. A figura 18 ilustra o fenômeno descrito acima para a fração 7 do óleo leve (P_1) e pesado (P_2), os quais possuem temperatura de ebulição de corte igual a 121°C e 400°C nesta ordem. Nota-se pelas curvas de decaimento que no tempo 0,08ms, o destilado com menor T_{eb} , representado em vermelho, possui uma amplitude máxima de valor superior (573,48) ao sinal máximo gerado pelo destilado de maior T_{eb} (406,33). Essa diferença nos valores dos sinais é explicada pelos processos relaxométricos, pois em um mesmo intervalo de tempo, amostras com maior peso molecular tendem a se relaxarem menos quando comparadas com amostras de menor peso molecular.

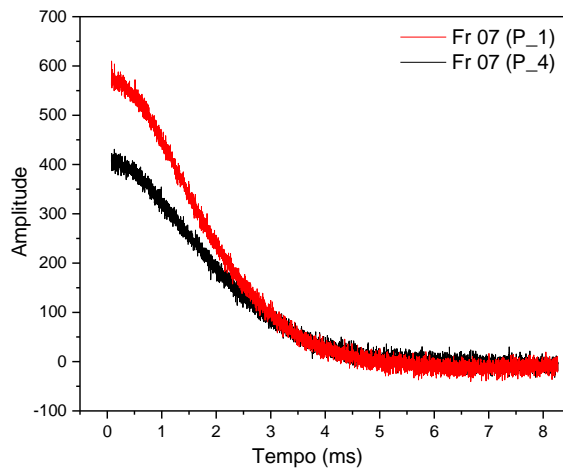


Figura 18: Curvas de decaimento de indução livre (FID) para as frações 7 dos óleos (P_1) e (P_2).

As figuras 4 e 5 mostram a dependência dos processos relaxométricos com massa molar, temperatura de corte, °API e densidade. Dados reportados na literatura evidenciam essas e outras correlações com o índice de hidrogênio relativo (IHR) e número de hidrogênio (N_H). Como já foi visto, o IHR e o N_H se relacionam pela equação 2 e este último estabelece uma dependência com o N_c através da equação 3. Assim foi possível estabelecer na Figura 19 uma correlação entre T_2 e N_c para os destilados de petróleo.

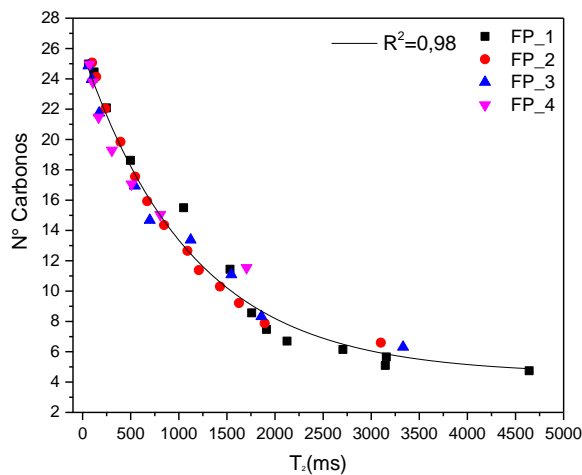


Figura 19: Relação entre o tempo de relaxação transversal (T_2) e número de carbono médio (N_c) calculado a partir dos dados de FID.

A partir do decaimento exponencial obtido na Figura 19, torna-se possível prever o número de carbonos médios presentes nos destilados na faixa de T2 entre 61 ms a 4,64 segundos.

Sabendo-se que as amplitudes geradas pelas medidas de FID, quando aplicadas na expressão de IHR, resultam no cálculo para o número de carbono médio, e que amostras diferentes geram sinais distintos, teve-se o interesse em propor uma nova metodologia para se determinar a faixa carbônica desses destilados. Abaixo estão representadas as curvas de distribuição de carbono para os destilados dos quatro óleos e na Tabela 8, o número de carbono inicial e final de cada destilado.

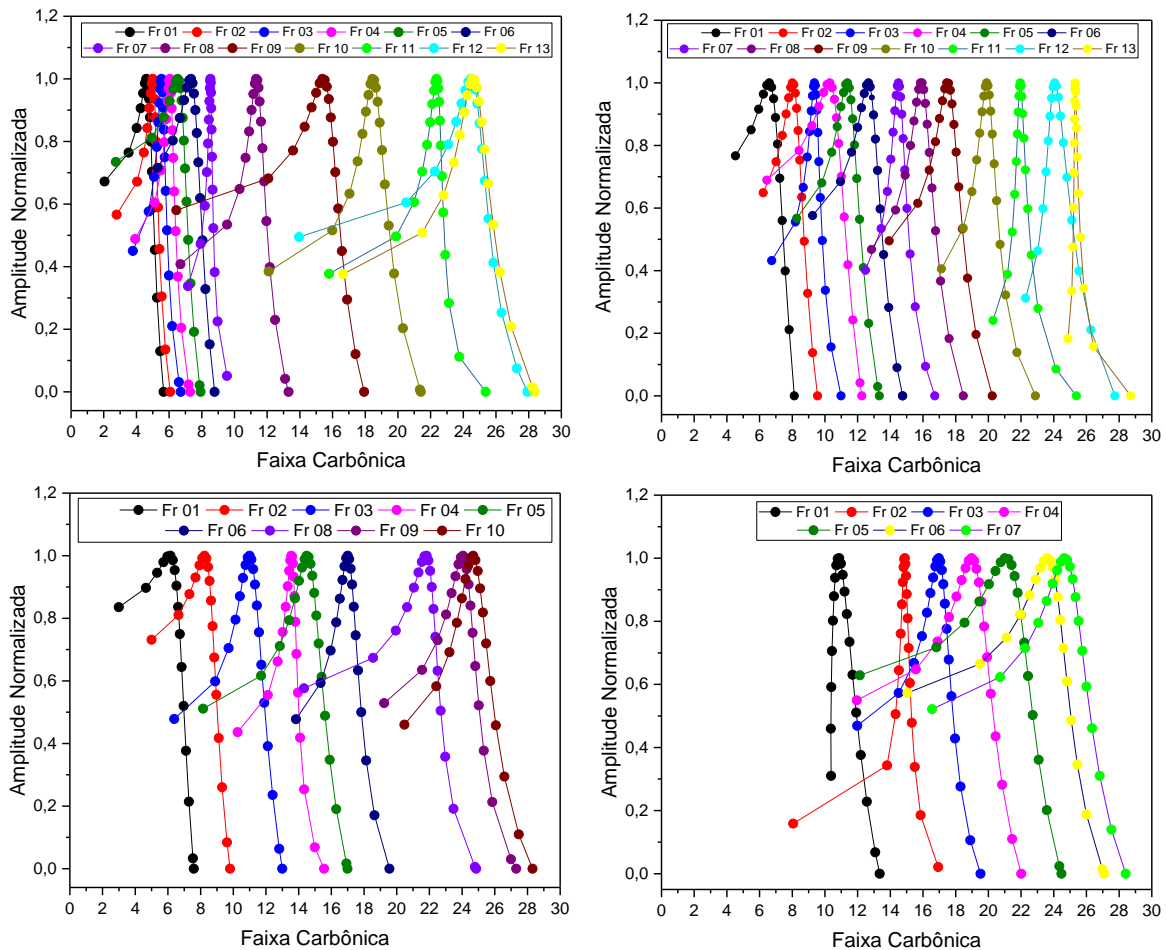


Figura 20: Curvas de distribuição de cadeia carbônica dos destilados referentes aos óleos P_1 (a), P_2 (b), P_3 (c), P_4 (d)

Na figura 20a, estão representadas as curvas de distribuição de cadeias carbônicas dos destilados do óleo mais leve. A fração mais leve do petróleo possui uma faixa de carbono de C2 a C6, e a mais pesada de C17 a C28. O aumento da faixa carbônica ao longo da curva de destilação é esperado e observado para todos os óleos. Os baixos valores de carbono no início desta faixa são esperados, tendo em vista que produtos do petróleo, tais como gás residual e GLP (C1 a C4), são destilados em temperaturas inferiores a 40°C e apresentam em sua constituição carbonos de C1 a C4, seguido da gasolina (40 a 175°C, C5 a C10), querosene (175 a 235°C, C11 a C12), gasóleo leve (235 a 305°C, C13 a C17) e gasóleo pesado (305 a 400°C, C18 a C25).

Tabela 8: Faixa carbônica dos destilados calculadas por RMN de baixo campo

FRAÇÕES	Faixa Carbônica Determinadas por RMN			
	P_1	P_2	P_3	P_4
1	C2-C6	C4-C8	C3-C7	C10-C13
2	C3-C6	C6-C9	C5-C10	C8-C17
3	C4-C7	C7-C11	C6-C13	C12-C19
4	C4-C7	C6-C12	C10-C15	C12-C22
5	C5-C8	C8-C13	C8-C17	C12-C24
6	C5-C9	C9-C15	C14-C20	C15-C27
7	C7-C9	C12-C17	-----	C17-C28
8	C7-C13	C13-C18	C14-C25	
9	C6-C18	C14-C20	C19-C27	
10	C12-C21	C17-C23	C20-C28	
11	C16-C25	C20-C25		
12	C14-C25	C22-C28		
13	C17-C28	C25-C28		

Essa mesma tendência é observada para todos os óleos, onde P_2 possui C4 a C8 no início da faixa e C25 a C28 no final, seguido de C3 a C7 para o primeiro destilado do óleo P_3 e C20 a 28 para o último e por fim C10 a C13 para a fração 1 do óleo mais pesado (P_4) e C17 a C28 para o sétimo destilado deste óleo.

A faixa carbônica dos destilados atmosféricos, ou seja, o intervalo entre o número de carbono inicial do primeiro destilado com o número de carbono final do último destilado, é superior nos petróleos com maior valor de °API. O óleo mais leve (P_1) o qual apresenta °API igual a 34,5, apresenta faixa carbônica entre C2 e C28, enquanto que o óleo mais pesado (P_4) com °API igual a 17,9, possui uma faixa entre C10 a C28. O valor comercial do petróleo é avaliado com

base em seu °API, portanto quanto maior o °API maior o seu valor agregado, pois óleos mais leves são constituídos por hidrocarbonetos mais leves, que produzem destilados leves e médios que são de grande interesse da indústria de refino para fabricação de produtos como querosene, diesel e gasolina. Isso é confirmado quando comparamos as faixas carbônicas para os diferentes óleos e percebemos o aumento das mesmas, do petróleo de maior para o de menor °API. De acordo com a faixa carbônica da fração 1 do óleo P_1, podemos classificar o destilado como gás residual. Já o primeiro corte do óleo P_4, se enquadra como querosene ou gasóleo leve. É possível perceber que o número de átomos de carbono no final da faixa carbônica é sempre a mesma (C28), visto que o ponto de ebulição do último destilado de todos os óleos é a mesma (400°C).

4.3.2 Destilação Simulada (SimDis)

A destilação simulada tem como premissa básica o fato de que os componentes da amostra analisada eluem da coluna cromatográfica em ordem crescente de pontos de ebulição. O tempo em que uma determinada molécula fica retida na coluna até o momento em que ela é eluído, ionizada e detectada é conhecido como tempo de retenção. Para fins de validação, todos os destilados foram analisados via cromatografia gasosa. Os tempos de retenção inicial e final de cada amostra de destilado, foram identificados nos cromatogramas gerados para cada destilado.

A Figura 21 exemplifica o cromatograma do corte 7 de um dos óleos. O tempo de retenção inicial e final é lido na região onde o pico começa a ser formado (região crescente) e na região decrescente do pico, respectivamente. Os valores de **Tri e TRi** para esse corte são 11,40 min e 19,76 min. Esse procedimento foi realizado para todas as frações e então comparados com os tempos de retenção dos compostos presentes na mistura de n-parafinas de cadeia normal, as quais possuem pontos de ebulição bem conhecidos.

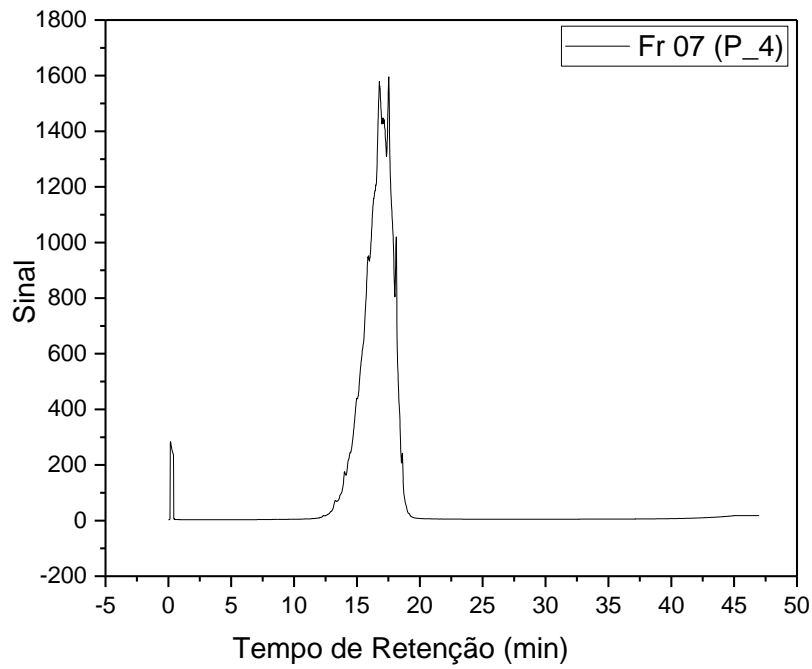


Figura 21: Cromatograma referente à fração 7 do óleo P_4

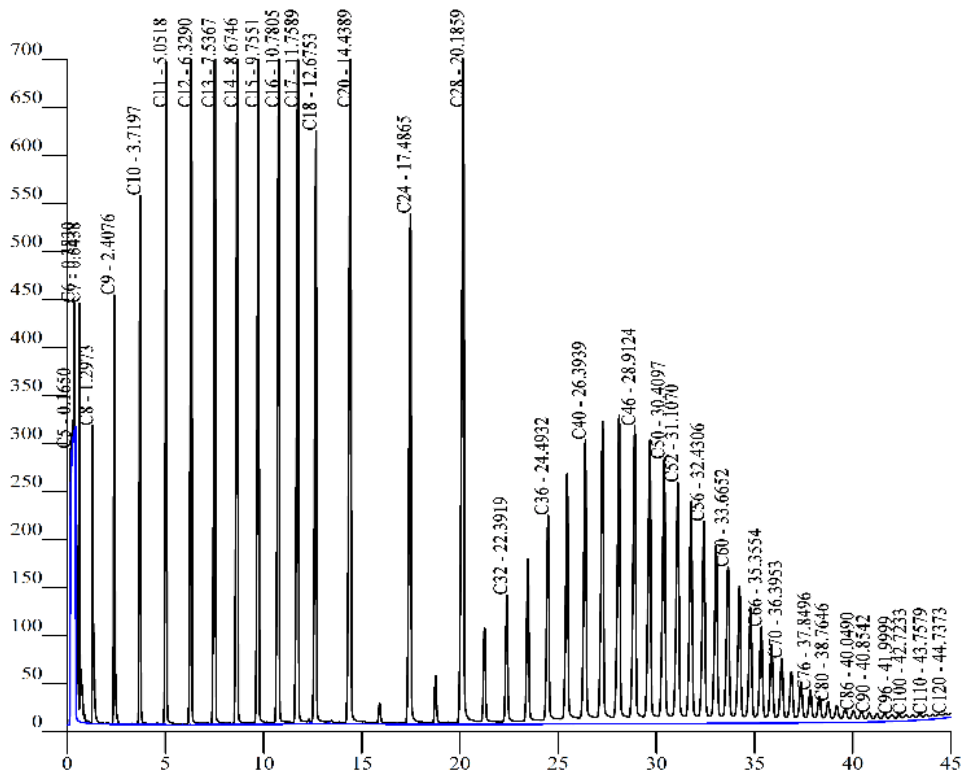


Figura 22: Cromatograma (sinal versus tempo de retenção), obtido no procedimento de calibração com padrão de n-parafinas, com os tempos de retenção e número de carbonos dos respectivos compostos presentes no padrão.

A partir dos tempos de retenção obtidos no cromatograma de n-parafinas representado pela Figura 22, foi possível saber as faixas carbônicas para cada destilado. Por exemplo, os compostos parafínicos que apresentam em sua estrutura molecular 17 e 28 átomos de carbono, apresentam um tempo de retenção de 11,76 min e 20,19 min respectivamente. Quando analisamos o destilado 7 apresentado na figura 21 e comparamos o seu tempo de retenção inicial e final (11,40 min a 19,76 min), obtemos a faixa carbônica deste destilado (C17 a C21).

As Tabelas 9 e 10 mostram os valores dos tempos de retenção inicial e final de todos os destilados, suas respectivas faixas carbônicas e àquelas obtidas pela técnica de RMN. A destilação simulada apresenta suas vantagens, em contrapartida ela é utilizada para se determinar átomos de carbonos apenas de compostos parafínicos compreendidos na faixa de C5 a C120. Devido a essa limitação as três primeiras frações do óleo P_1 e a fração 1 do óleo P_3 não puderam ser interpretadas, tendo em vista que esses cortes apresentam compostos com números de carbonos inferiores a 5. Essa limitação pode ser contornada pela nova metodologia proposta, tendo em vista que esses destilados os quais não puderam ser analisados pela metodologia normatizada, apresentaram de fato valores inferiores a C5.

Tabela 9: Tempo de retenção inicial e final dos destilados, referentes aos óleos P_1 e P_2, e suas respectivas faixas carbônicas obtidas pela técnica SimDis e RMN.

FRAÇÕES	P_01			P_02		
	SimDis		RMN	SimDis		RMN
	Tempo de Retenção (min)	Faixa Carbônica	Faixa Carbônica	Tempo de Retenção (min)	Faixa Carbônica	Faixa Carbônica
1	-----	-----	C2-C6	0,107-0,517	<C5-C7	C4-C8
2	-----	-----	C3-C6	0,426-1,415	C6-C9	C6-C9
3	-----	-----	C4-C7	0,451-3,76	C6-C11	C7-C11
4	0,110-0,485	<C5-C7	C4-C7	0,507-5,09	C6-C12	C6-C12
5	0,118-0,567	<C5-C7	C5-C8	0,510-6,54	C6-C13	C8-C13
6	0,113-0,74	<C5-C8	C5-C9	1,55-7,27	C8-C13	C9-C15
7	0,382-1,19	C6-C8	C7-C9	3,64-9,00	C10-C15	C12-C17
8	0,461-3,11	C6-C10	C7-C13	5,28-10,90	C11-C17	C13-C18
9	0,561-8,23	C6-C14	C6-C18	7,35-12,04	C13-C18	C14-C20
10	5,69-12,51	C11-C18	C12-C21	8,48-13,93	C14-C20	C17-C23
11	6,30-14,00	C12-C20	C16-C25	9,11-15,87	C14-C24	C20-C25

12	9,55-17,17	C15-C24	C14-C25	10,89-18,00	C16-C26	C22-C28
13	13,38-19,21	C18-C28	C17-C28	13,19-19,42	C18-C28	C25-C28

Tabela 10: Tempo de retenção inicial e final dos destilados, referentes aos óleos P_3 e P_4, e suas respectivas faixas carbônicas obtidas pela técnica SimDis e RMN.

FRAÇÕES	P_03			P_04		
	SimDis		RMN	SimDis		RMN
	Tempo de Retenção (min)	Faixa Carbônica	Faixa Carbônica	Tempo de Retenção (min)	Faixa Carbônica	Faixa Carbônica
1	-----	-----	C3-C7	0,102-4,82	<C5-C11	C10-C13
2	0,103-1,52	<C5-C9	C5-C10	0,469-10,03	C6-C16	C8-C17
3	0,424-2,99	C6-C10	C6-C13	5,01-12,12	C11-C18	C12-C19
4	0,473-8,55	C6-C14	C10-C15	6,37-13,93	C12-C20	C12-C22
5	2,52-8,99	C9-C15	C8-C17	8,10-15,95	C14-C24	C12-C24
6	5,08-12,27	C11-C18	C14-C20	10,20-18,03	C16-C26	C15-C27
7	-----	-----	-----	11,40-19,76	C17-C28	C17-C28
8	6,95-16,73	C13-C24	C14-C25			
9	9,62-18,25	C15-C26	C19-C27			
10	12,16-20,08	C18-C30	C20-C28			

É possível perceber que a nova metodologia proposta é válida, tendo em vista a proximidade dos resultados. A diferença observada entre as faixas carbônicas quando se compara as duas técnicas é explicada pelo fato de que a RMN é sensível para todos os núcleos de hidrogênios presentes nas amostras. Portanto o número de átomos de carbonos determinado por ressonância na maioria dos destilados é igual ou superior, a aqueles previstos por SimDis, pelo fato dessa técnica ser sensível apenas para compostos parafínicos, sendo esses menos complexos e, portanto, menor número de carbonos quando comparados com estruturas aromáticas.

5. **Conclusão**
6. **Referências**