

Metodologia para Determinação de Hidrogênios Aromáticos de Asfaltenos e Resinas via IV –TF e Modelagem Molecular

André Lopes de Souza

Bolsista de Inic. Científica, Química Industrial, UFRJ

Roberto Rodrigues Coelho

Orientador, Engenheiro Químico, D.Sc.

RESUMO

Neste trabalho é proposta metodologia para a determinação de hidrogênios aromáticos em moléculas médias de asfaltenos e resinas. Espectros IV-TF de naftalenos metil substituídos foram estudados, para fins de comparação, por sua semelhança com os asfaltenos, no que tange aos hidrogênios aromáticos. Para isto, considerou-se no espectro infravermelho as

intensidades, nas regiões: 700-900 cm^{-1} e 2900-3100 cm^{-1} , analisando-se os respectivos espectros experimentais, com deconvolução, e modelando-se teoricamente estes espectros utilizando o programa ab initio 3-21G. Finalmente, testou-se a metodologia proposta com espectros experimentais e teóricos de asfaltenos, obtendo-se bons resultados.

1. INTRODUÇÃO

A modelagem molecular é uma técnica que utiliza ferramentas computacionais para a visualização de estruturas moleculares tridimensionais¹ e está associada à utilização de programas baseados em mecânica clássica ou quântica para calcular: propriedades físico-químicas, como por exemplo: minimização de energia ou espectros teóricos na região do infravermelho.

Os asfaltenos são produtos oriundos do petróleo que apresentam estruturas moleculares complexas que tendem a formar agregados que floculam e precipitam de acordo com as condições físico-químicas do meio que se encontram. Estes agregados causam problemas sérios na indústria petrolífera, como entupimentos dos tubos de extração e de transporte de óleo cru, deposição nos tanques de armazenamento e redução da ação dos catalisadores nos processos de refino, com os conseqüentes prejuízos no uso econômico e contaminação dos ecossistemas.

Uma das dificuldades no estudo da ação dos asfaltenos reside na determinação de sua estrutura química ou mesmo na caracterização dos seus componentes funcionais. Inúmeras técnicas da análise química são utilizadas com este propósito como ^1H NMR, ^{13}C NMR e Infra Vermelho com Transformada de Fourier- IV TF, entre outras. Sobkowiak et al.², pesquisaram a determinação dos hidrogênios aromáticos e alifáticos de asfaltenos provenientes de carvão mineral utilizando IV TF, com deconvolução dos espectros correspondentes.

O presente trabalho, busca definir uma metodologia para a caracterização dos hidrogênios aromáticos dos asfaltenos tomando como base duas regiões do infravermelho: a primeira em $700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ que corresponde à região de absorção dos hidrogênios no anel aromático, onde podem ser caracterizados, distintamente, um hidrogênio isolado, dois, três e quatro hidrogênios vizinhos³; a segunda em $2900\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ à absorção de hidrogênios aromáticos e alifáticos em regiões distintas³ desta absorção. Existe uma proporcionalidade entre o número de hidrogênios, nas regiões de absorção estudadas, com as intensidades respectivas⁴. Para isto, foram analisados os espectros teóricos, obtidos por cálculos quanto mecânicos, e experimentais⁵, com deconvolução, para ambas as regiões.

Para o desenvolvimento da metodologia no que tange aos hidrogênios aromáticos, buscou-se estudar os naftalenos substituídos, por possuírem estruturas mais simples e ao mesmo tempo semelhantes às dos asfaltenos e resinas. Permitindo, deste modo, a partir das intensidades decorrentes dos espectros teóricos e experimentais obter correlações com os espectros dos asfaltenos em estudo.

2. OBJETIVO

O presente trabalho tem como foco o estudo das intensidades de espectros teóricos e experimentais nas regiões de absorção no infravermelho em $700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ e $2900\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ dos naftalenos substituídos com o objetivo de determinar uma metodologia capaz de identificar o número e natureza dos hidrogênios em anéis aromáticos. Com esta metodologia será possível a determinação de hidrogênios aromáticos nas moléculas médias de asfaltenos e resinas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizou-se como ferramenta de trabalho os programas HyperChem da HIPERCUBE INC. versão 7.0 e GAUSSIAN 98 W Revision A.9 . Em ambos os programas, o método Ab initio 3-21G foi utilizado para o cálculo das variáveis consideradas neste estudo. Os espectros experimentais dos naftalenos substituídos na região do infravermelho na fase vapor foram obtidos da base de dados da internet ². A deconvolução destes espectros foi realizada com o programa BOMEN GRAMS 386.

Para a aplicação do método proposto, selecionou-se duas moléculas médias asfálticas: Asfalteno 1(A₁)⁶ e Asfalteno 2 (A₂). Ambos asfaltenos, oriundos de RV's, foram extraídos pelo método Calemma⁷ através da lavagem exaustiva, a refluxo, com heptano, com controle da presença de maltenos por espectroscopia UV-Visível. Após esta extração foram solubilizados com tolueno e filtrados, para a separação dos carbóides e secos. Os espectros desses asfaltenos na região do infravermelho com transformada de Fourier foram obtidos por reflectância difusa no Espectrofotômetro Bomem, modelo MB102, com detector DTGS IV-TF.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram selecionados naftalenos substituídos com características semelhantes às estruturas asfálticas, no que tange aos hidrogênios do anel aromático: considerando-se 1 hidrogênio livre e 2 hidrogênios adjacentes, modo como usualmente se apresentam nas estruturas asfálticas, como pode ser visto na figura 1. Em seguida, obteve-se os espectros experimentais e teóricos dos naftalenos substituídos. Os espectros teóricos foram obtidos utilizando-se o método Ab initio 3-21G, por apresentar espectros com melhor resolução para as regiões do infravermelho em estudo, comparativamente com os experimentais. Para os espectros experimentais na região de 2900-3100 cm⁻¹ foram feitas deconvoluções. As porcentagens de hidrogênios aromáticos e alifáticos, dos naftalenos substituídos, foram determinadas calculando-se a área dos picos obtidos pela deconvolução .

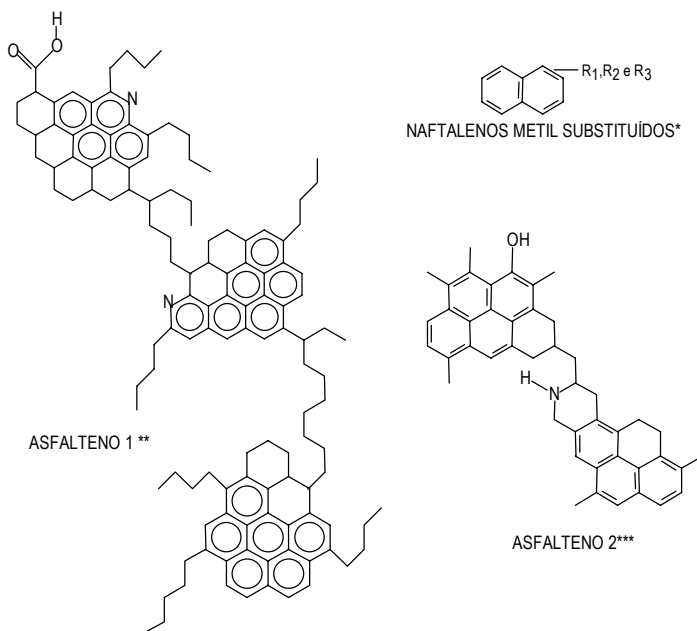


Figura 1 – *(1,3 ; 1,4 ; 2,3 ; 2,6) dimetil naftaleno; 1-bromo,4-metil naftaleno ; 2,3,6 trimetil naftaleno. ** Molécula Média proposta⁵ ; ***Asfalteno com estrutura reduzida para fins de cálculos ab-initio (diminuição de cadeias alifáticas e remoção de enxofre).

Para a região de absorção em 700-900 cm^{-1} , procedeu-se a análise dos espectros teóricos e experimentais com objetivo de determinar as porcentagens de hidrogênios aromáticos isolados e em dupla adjacentes. Os resultados são apresentados na tabela 1. Nesta região são assinaladas as intensidades das absorções referentes às vibrações fora do plano dos hidrogênios aromáticos.

A análise das intensidades dos hidrogênios, nesta região, teve como destaque somente os hidrogênios aromáticos isolados e duplamente adjacentes, para naftalenos substituídos, modo como se apresentam em estruturas asfálticas. Assim, não se considerou nesta região, por não ser pertinente, os hidrogênios aromáticos quadruplicamente adjacentes constantes de alguns naftalenos substituídos citados na tabela 1. Entretanto, as intensidades dos hidrogênios aromáticos quadruplicamente adjacentes são

considerados na região de 2900-3100 cm^{-1} , pelo simples fato de que todos os hidrogênios aromáticos presentes nos naftalenos estudados são assinalados nessa região, cujos espectros representam dois “pacotes” de intensidades: um contendo intensidades de absorção de hidrogênios aromáticos (faixa de 3010-3090 cm^{-1}) e outro contendo intensidades de absorção de hidrogênios alifáticos (faixa de 2900-2985 cm^{-1}) – figuras 3 e 4. Dessa forma, só é possível determinar, nessa região, as porcentagens de distribuição dos hidrogênios, distinguindo-os em aromáticos e alifáticos.

Tabela 1: Região 700-900 cm^{-1} . Hidrogênios do anel aromático (vibração fora do plano).

R ₁ , R ₂ , R ₃ Naftaleno	1 Hidrogênio livre (%)		2 Hidrogênios adjacentes(%)	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
1,3 dimetil* (A)	40	36	-----	-----
2,3 dimetil* (E)	41	43	-----	-----
2,6 dimetil (F)	39	43	61	57
2,3,6 trimetil (D)	39	33	39	33
1,4 dimetil** (C)	-----	-----	37	38
1-bromo,4-metil**(B)	-----	-----	30	36

Estruturas com : *1 e 4 hidrogênios aromáticos adjacentes e **2 e 4 hidrogênios aromáticos adjacentes. A,B,C,D,E e F relacionam os respectivos naftalenos metil substituídos aos seus espectros experimentais apresentados na figura 2.

Na tabela 1, para a determinação do percentual de hidrogênios aromáticos isolados encontra-se uma diferença na faixa de 2 a 6% entre os espectros nos tratamentos teóricos e experimentais. Em relação ao percentual de 2 hidrogênios aromáticos adjacentes esta diferença é da ordem de 1 a 6%. Estas diferenças foram consideradas aceitáveis para o escopo do trabalho.

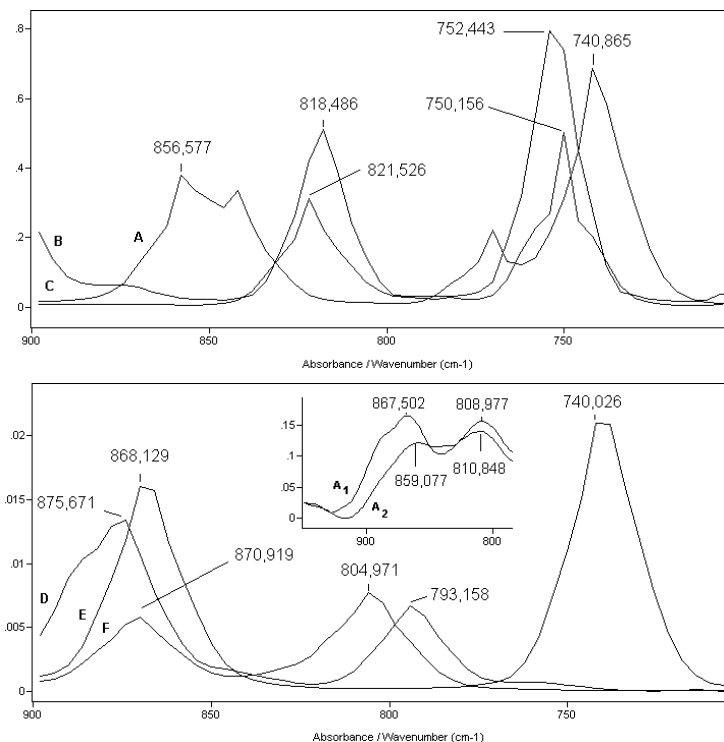


Figura 2 : Espectros experimentais deconvoluídos na região de 700-900cm⁻¹ .
 As letras A,B,C,D,E e F correspondem aos metil naftalenos substituídos apresentados na tabela 1 . A₁ (asfalto 1) ; A₂ (asfalto 2).

Na região de absorção de 2900-3100 cm⁻¹, são assinaladas as intensidades nas absorções de estiramentos simétricos e assimétricos dos hidrogênios aromáticos e alifáticos. A análise dos espectros teóricos e experimentais desta região nos dá, para cada caso, informações entre o conjunto dos hidrogênios aromáticos e dos alifáticos dos naftalenos substituídos. O resultado da análise feita para esta região está apresentado na tabela 2.

Tabela 2 : Região 2900-3100 cm^{-1} . Hidrogênios aromáticos e alifáticos (estiramento simétrico e assimétrico)

R ₁ , R ₂ , R ₃ Naftaleno	Experimental		Teórico	
	Hidrogênios Ar* (%)	Hidrogênios Al** (%)	Hidrogênios Ar (%)	Hidrogênios Al (%)
1,3 dimetil	52	48	41	59
2,3 dimetil	43	57	39	61
2,6 dimetil	44	56	40	60
2,3,6 trimetil	50	50	39	61
1,4 dimetil	43	57	46	54
1-bromo,4-metil	60	40	63	37

* Ar = Aromáticos; ** Al = Alifáticos.

Na determinação do conjunto percentual de hidrogênios aromáticos e alifáticos encontra-se uma diferença entre os tratamentos teóricos e experimentais entre 3 e 11%, como mostra a análise da tabela 2, considerados aceitáveis para o objetivo do trabalho.

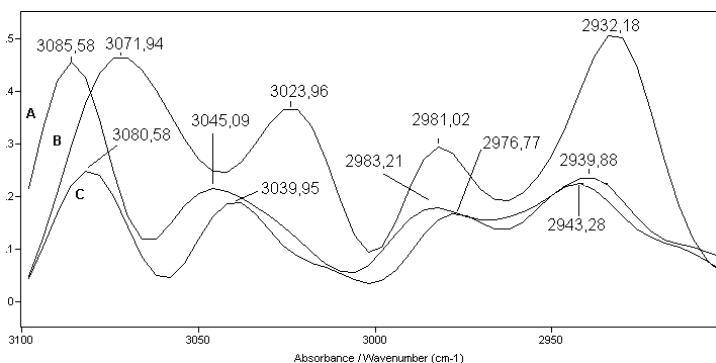


Figura 3 : Espectros experimentais deconvoluídos na região de 2900-3100 cm^{-1} naftaleno metil substituídos : A (1,3 – dimetil); B (1 – bromo, 4 – metil) ; C (1,4 – dimetil).

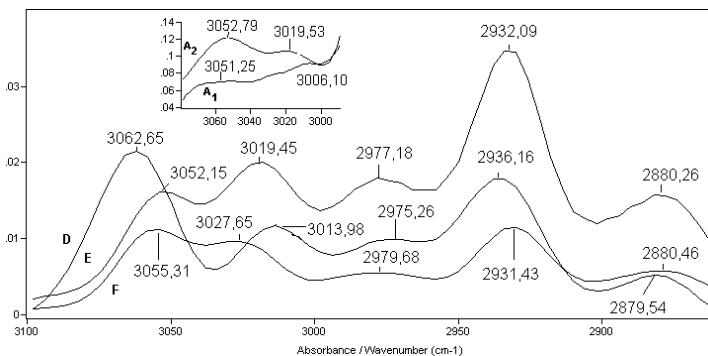


Figura 4: Espectros experimentais deconvoluídos na região de 2900-3100cm⁻¹ naftalenos metil substituídos: D (2,3,6 – trimetil); E (2,3 - dimetil) ; F (2,6 – dimetil) ; e asfaltos: A₁ (asfalto 1) ; A₂ (asfalto 2).

A fim de validar os resultados encontrados, correlacionou-se as intensidades teóricas e experimentais das absorções dos hidrogênios aromáticos encontrados para ambas as regiões (700-900 cm⁻¹ e 2900-3100 cm⁻¹) como é visto nos gráficos 1 e 2, comprovando-se, deste modo a equivalência entre o somatório das intensidades dos hidrogênios aromáticos que ocorrem nas absorções em 700-900 cm⁻¹ ao da região de 2900-3100 cm⁻¹. As correlações encontradas de R² = 0,84 para o tratamento teórico e de R² = 0,95 para o experimental foram consideradas apropriadas para o objetivo do trabalho.

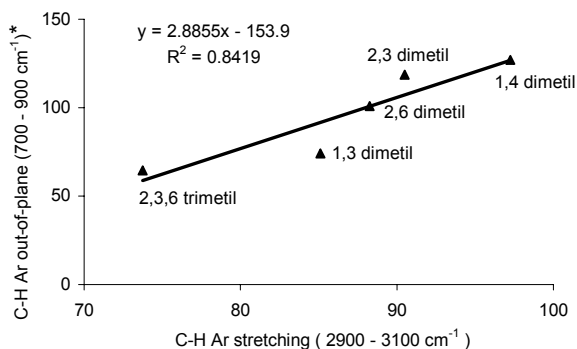


Gráfico 1 – Correlação das Intensidades Teóricas das Absorções dos Naftalenos Substituídos nas regiões : 700-900 cm^{-1} e 2900-3100 cm^{-1} .
* Hidrogênios Aromáticos : 1, 2 e 4 adjacentes.

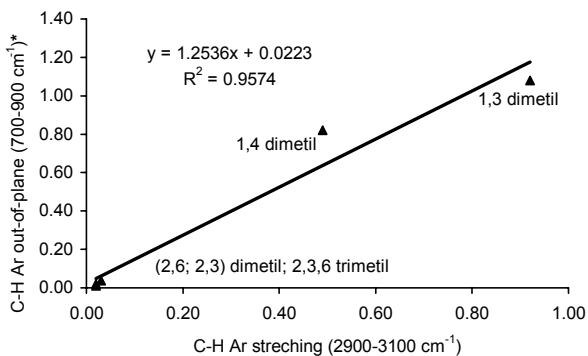


Gráfico 2 – Correlação das Intensidades Experimentais das Absorções dos Naftalenos Substituídos nas regiões : 700-900 cm^{-1} e 2900-3100 cm^{-1} .
* Hidrogênios Aromáticos : 1, 2 e 4 adjacentes.

A metodologia proposta para determinação de hidrogênios aromáticos de estruturas asfálticas, desenvolvida pelo estudo de naftalenos metil substituídos, correlaciona as intensidades de absorção de hidrogênios aromáticos dos seus espectros experimentais, com deconvolução, com as intensidades de absorção dos seus espectros teóricos, calculados via método ab initio 3-21G, em duas regiões do infravermelho : 700-900 cm^{-1} e 2900-3100 cm^{-1} .

Com o objetivo de testar o método desenvolvido, selecionou-se duas moléculas médias asfálticas : asfalteno 1 (A_1)⁶ e asfalteno 2 (A_2). Para o asfalteno 1, considerando a dimensão da estrutura e as limitações computacionais, para o uso do método ab initio 3-21G para o cálculo correspondente, não foi calculado o espectro teórico. Fez-se apenas o uso da molécula média proposta na literatura⁶ para fins de comparação com o espectro experimental.

O asfalteno 2 teve seu espectro teórico calculado pelo método ab initio 3-21G e seu espectro experimental foi obtido com deconvolução , a exemplo do que foi feito com os naftalenos. Então, calculou-se, para as intensidades, as proporções dos hidrogênios do anel aromático e hidrogênios alifáticos, nos espectros teóricos e experimentais, em ambas as regiões do infravermelho em estudo (700-900 cm^{-1} e 2900-3100 cm^{-1}).

Os resultados para a determinação de hidrogênios aromáticos das estruturas asfálticas, em ambas as regiões do infravermelho estudadas, são mostrados na tabela 3.

Tabela 3 : Teste da metodologia aplicada para moléculas médias de asfaltenos.

Regiões (cm^{-1})	Asfalteno 1			
	700-900		2900-3100	
Tipo de Análise	2 Hidrogênios adjacentes (%)	1 Hidrogênio livre (%)	Hidrogênios Ar* (%)	Hidrogênios Al** (%)
Molécula média	43	57	18	82
Experimental	48	52	14	86
Asfalteno 2				
Teórica	52	48	26	74
Experimental	48	52	15	85

* Ar = Aromáticos; ** Al = Alifáticos.

A tabela 3 apresenta os resultados da aplicação da metodologia proposta na determinação do percentual dos hidrogênios aromáticos nas moléculas médias asfálticas selecionadas. Para o asfalto 1, a diferença percentual máxima entre o experimental e a molécula média proposta na literatura⁶ é da ordem de 5%, na região entre 700-900 cm^{-1} e 4% em 2900-3100 cm^{-1} . Para o asfalto 2, a diferença percentual máxima entre os tratamentos teórico e experimental é da ordem de 4%, na região entre 700-900 cm^{-1} e 11% em 2900-3100 cm^{-1} respectivamente. Estes valores foram considerados compatíveis e apropriados .

5. CONCLUSÃO

A metodologia proposta para a determinação dos hidrogênios aromáticos, considerando as intensidades de absorção, em duas regiões diferentes do infravermelho, entre 700-900 cm^{-1} e 2900-3100 cm^{-1} dos espectros teóricos e experimentais, com deconvolução, dos naftalenos substituídos, mostrou-se eficiente para a confirmação destes hidrogênios nos anéis aromáticos das estruturas médias de asfaltos e resinas, como foi comprovado pela aplicação do método proposto às estruturas asfálticas selecionadas.

BIBLIOGRAFIA

- 1- Cerqueira, L.C.; Modelagem molecular aplicada à química de extratantes; Anais da II Jornada Interna do CETEM de Iniciação Científica, 1994; 145.
- 2- Sobkowiak, M.; Painter, P.; Determination of the Aliphatic and Aromatic CH Content of Coals by FT-IR : Studies of Coal Extracts; Fuel, 1992; 71; 1105-1125
- 3- Koji, N.; Solomon, P. H.; Infrared Absorption Spectroscopy, Holden-Day Inc., 2ª edição, 1977, 19-20.
- 4- Bellamy, L.J. "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", John Wiley & Sons, Inc. 18-20, 1957
- 5- <http://spectra.galactic.com/SpectraOnline>.
- 6- De Souza, W. F.; Kondo, T.; Sato, S.; Matsumura, A.; Saito, I.; MD-MM Investigation on the Affinity between Solvents and Asphaltenes; Third International Symposium on Colloid Chemistry in Oil Production Asphaltene & Wax Deposition, IS COP' 99, 1999, November, Mexico.
- 7- Neugebauer, J.; Reiher, M.; Kind, C.; Bern, A. H.; Journal of Computational Chemistry, 23, 9, 895-902 (2002).