Determinação da aromaticidade de resíduos de petróleo por FTIR

Alexandre Taschetto de Castro (PQ). tascheto@centroin.com.br

Centro Tecnológico do Exército – Seção de Tecnologia de Materiais de Carbono – Av. das Américas, 28705 – Guaratiba – Rio de Janeiro – RJ – 23020-470 – Brasil

Palavras Chave: *óleo decantado, FTIR, aromaticidade.*

Introdução

Resíduos pesados de petróleo são regularmente empregados como matéria-prima na produção de materiais de carbono, como coque e piche. Os resíduos do craqueamento catalítico (óleo decantado) são de especial interesse por sua alta aromaticidade, que leva a produtos mais nobres, como o coque agulha (premium) e piches para produção de fibra de carbono.

A determinação da aromaticidade de misturas complexas de hidrocarbonetos é geralmente feita por FTIR, uma técnica mais rápida e barata, ou por ressonância magnética nuclear, mais precisa e representativa da estrutura da amostra.

Uma vez que não existe padronização nos métodos de quantificação da aromaticidade por FTIR encontrados na literatura[1,2,3], diversos métodos foram avaliados para um conjunto de amostras de óleo decantado, usando-se os resultados de RMN como padrão de referência.

Oito amostras de óleo decantado de diferentes refinarias foram analisadas por FTIR, usando-se a técnica de refletância difusa, e por RMN de próton. Apesar de ser uma técnica geralmente aplicada a sólidos, a refletância difusa mostrou-se mais conveniente para a análise dos óleos que as técnicas tradicionais.

Resultados e Discussão

Para cada amostra de óleo, foram obtidos de seis a doze espectros de FTIR, a 0,5% em KBr, e três espectros de RMN, a 40-50% v/v em clorofórmio deuterado.

A quantificação da aromaticidade por FTIR foi avaliada por diferentes métodos, usando-se as intensidades dos picos em 2855cm^{-1}, 2925 cm^{-1} ou 2952cm^{-1}, para a fração alifática e 3050cm^{-1} para a fração alifática, bem como pelas regiões 2800-3000cm^{-1} (alifática) e 3000-3100cm^{-1} (aromática). Também foi avaliada a influência do emprego de uma única linha de base ao longo de toda esta região do espectro ou linhas de base independentes para as regiões alifática e aromática.

Correlações lineares com os resultados de RMN foram encontradas para todos os métodos testados, com valores de R entre 0,96 e 0,99.

Os maiores valores de R foram obtidos utilizando-se as intensidades dos picos, com a quantificação da fração alifática pelo pico em 2855cm^{-1}, tanto com uma linha de base única (R=0,9833, Figura 1) como com duas linhas de base separadas (R=0,9827). Este resultado contrasta com a literatura, onde o método mais empregado utiliza o pico em 2925cm^{-1}.

Por outro lado, este resultado é coerente com a identificação das bandas do espectro, já que os picos em 2925 e 2952cm^{-1} são atribuídos ao estiramento assimétrico de grupos CH_2 e CH_3, respectivamente, enquanto o pico em 2855cm^{-1} é oriundo do estiramento simétrico de ambos os grupos e, portanto, mais representativo da amostra como um todo.

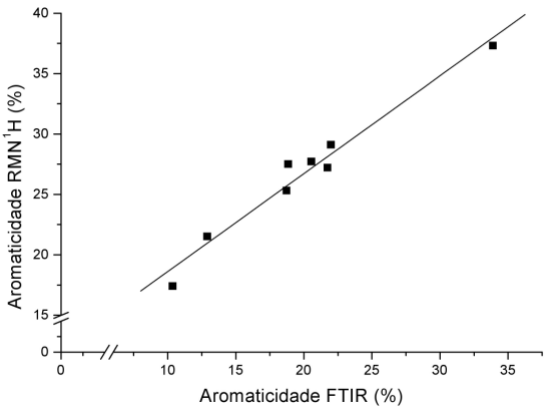

Figura 1. Relação entre aromaticidade por RMN de próton e FTIR.

Conclusões

A comparação com os resultados de RMN sugere que o método mais confiável para a quantificação de aromaticidade por FTIR utiliza as intensidades dos picos em 3050cm^{-1} e 2855cm^{-1}, para as frações aromática e alifática, respectivamente. Outras amostras estão sendo analisadas para confirmar este resultado.

Agradecimentos

Petrobras, FINEP, Prof. Jose Daniel Figueroa-Villar (IME).

[1] Kaihara, M.; Mametsuka, H.; Gunji, N.; Gohshi, Y. *Fuel* **1991**, 70, 931.

[2] Guillen, M.D.; Iglesias, M.J.; Dominguez, A.; Blanco, C.G. *Energy & Fuels* **1992**, 6, 518.

[3]Martínez-Escandell, M.; Torregrosa, P.; Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F.; Santamaria-Ramírez, R.; Gómez-De-Salazar, C.; Romero-Palazón, E. *Carbon* **1999**, 37, 1567.