



IBP1096_06

DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA FUNCIONAL DO NITROGÊNIO, EM ASFALTENOS, USANDO MODELAGEM MOLECULAR E ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Roberto R. Coelho¹, Ian Hovell² e Thiago de Mello V. Mury³

Copyright 2006, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico foi preparado para apresentação na *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*, realizada no período de 11 a 14 de setembro de 2006, no Rio de Janeiro. Este Trabalho Técnico foi selecionado para apresentação pelo Comitê Técnico do evento, seguindo as informações contidas na sinopse submetida pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho Técnico, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, seus Associados e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho Técnico seja publicado nos Anais da *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*.

Resumo

Propõe-se a caracterização funcional e posicional do nitrogênio (N) em asfaltenos, através da espectroscopia na região do Infra-Vermelho (IR) e modelagem molecular espectral quanto-mecânico, utilizando funções de base HF 3-21G e HF 6-31G(d). Para isto, foram selecionados espectros IR de compostos heterocíclicos do nitrogênio como: piridinas, quinolinas, isoquinolinas, pirróis, indol, carbazol e acridina, cujas funcionalidades são comumente encontradas em asfaltenos. Estes compostos, tiveram modelados os seus espectros IR, e aos espectros experimentais aplicou-se técnicas de deconvolução, visando melhor caracterizar as transições vibracionais C-N, em contraposição ao mesmo tipo de vibração dos espectros IR teóricos. Tomando como base estes espectros IR teóricos e experimentais, e visando a especiação funcional do nitrogênio, correlacionou-se com os espectros IR teórico e DRIFTS (Diffuse Reflectance Infra-Red Fourier Transform) do asfalteno extraído de resíduo a vácuo (RV). Como resultado do estudo, foi possível determinar, na molécula media, a posição e a funcionalidade do nitrogênio constitutivo de sua fórmula mínima.

Abstract

The infrared (IR) spectroscopic region and quantum mechanical spectral molecular modelling at the HF/3-21G and HF/6-31G(d) levels are used to proposed the functional and positional characterization of nitrogen in asphaltene. IR spectra of compounds with the nitrogen functionality, such as, pyridines, quinolines, isoquinolines, pyrroles, indole, carbazol and acridine, and whose functionality is also found in asphaltene, were selected. The IR spectra of these compounds were modelled theoretically. The experimental spectra, in order to characterize the C -N vibrational transitions with the same type of vibration found in the theoretical IR spectra, were deconvoluted. The correlation of the functional speciation of nitrogen in the theoretical and experimental spectra of these compounds was used to correlate the theoretical IR spectra and DRIFTS (Diffuse Reflectance Infra-Red Fourier Transform) of asphaltene extracted from vacuum residue (VR). The result shows that it is possible to determine, in an average molecule, the position and the functionality of nitrogen constituent of its minimum formula.

1. Introdução

Asfaltenos são nano-estruturas sólidas, de cor preta ou marron escura, que precipitam, a partir do óleo cru, quando tratados com excesso de n-pentano ou n-heptano. Quimicamente, tem peso molecular elevado e são constituídos de estruturas polinucleares aromáticas, contendo C, H, O, N e S, além de metais como vanádio e níquel. Asfaltenos não tem uma simples e única estrutura molecular ou peso molecular definido. Podem agregar-se, flocular e precipitar de acordo com as condições do meio. O controle para evitar deposição e efeitos como obstrução de oleodutos, corrosão, destruição de catalisadores e impacto ambiental, torna-o responsável pelos altos custos de pesquisas e processos na indústria petrolífera Branco et al.(2001). Elucidar sua molécula média e conhecer suas propriedades físico químicas, é oneroso, pois cada análise: ¹H, ¹³C NMR, XANES, MS, GC, HPLC, Raio-X e FTIR, é

¹ DSc, Engenheiro Químico - Centro de Tecnologia Mineral-CETEM

² PhD, Engenheiro de Materiais – Centro de Tecnologia Mineral-CETEM

³ Graduando, Engenharia Química – Escola de Química – UFRJ.

insuficiente, isoladamente, para a resolução desejada, obrigando a sucessivos testes e combinações das técnicas analíticas utilizadas. Dos dados obtidos, monta-se a estrutura média que é checada com as propriedades físico-químicas do asfalto problema.

2. Objetivo

Utilizando espectroscopia IR e modelagem molecular, estudar as funcionalidades da ligação C-N nos compostos heterocíclicos do nitrogênio como: piridinas, quinolinas, isoquinolinas, pirróis, indol, carbazol e acridina. Com base no estudo, tomar como base os espectros IR teóricos (F_{Teo}) e experimentais (F_{Exp}) obtidos para caracterizar e posicionar estas funcionalidades em moléculas médias de asfaltenos.

3. Materiais e Métodos

O espectro DRIFTS (Diffuse Reflectance Infra-red Fourier Transform), do asfalto, foi obtido usando espectrofotômetro BOMEM (modelo MB102), detector de DTGS e definição de 4 cm^{-1} . Utilizou-se para deconvolução dos espectros experimentais (F_{Exp}) o software Grams 386 da Thermo Galactic. Os espectros IR, na fase gás, dos compostos: piridinas, quinolinas, isoquinolinas, pirróis, indol, carbazol e acridina foram extraídos da base de dados da National Institute of Standards and Technology-NIST (2005) e, após suas deconvoluções, obtiveram-se as transições vibracionais da ligação C-N, na região de 1380 cm^{-1} a 1640 cm^{-1} . Os mesmos compostos heterocíclicos, incluindo a molécula média do asfalto, tiveram os seus espectros teóricos IR (F_{Teo}) calculados pelos métodos quanto-mecânicos ab initio HF 6-31G(d) com fator de correção 0.8982 ± 0.0230 e HF 3-21G com fator de correção 0.9043 ± 0.0407 Karl et al, (2005) respectivamente, utilizando os softwares: Hyperchem 7.0, da Hypercube Inc. e GAUSSIAN 03 W Revision C.02 da Gaussian Inc.

3.1. Moléculas estudadas

Considerando para a ligação C-N, o espectro experimental com deconvolução (F_{Exp}^{Dec}) e a mesma região da transição vibracional teórica das moléculas estudadas, pôde-se relacionar os F_{Teo} com os F_{Exp}^{Dec} . Tomou-se o F_{Teo} como referência para correspondência com F_{Exp}^{Dec} . Para isto, os seguintes critérios foram considerados: proximidade dos valores das frequências teóricas com às das frequências experimentais, correspondência entre os estiramentos simétricos (S) e assimétrico (A), ordenamento idêntico dos picos e similaridades entre ambos os espectros, F_{Teo} e F_{Exp} . A identificação do tipo de transição vibracional da ligação C-N, foi feita a partir do F_{Teo} onde, sinalizando determinado pico, na tela do monitor, se obtém de imediato a natureza da vibração na estrutura molecular correspondente.

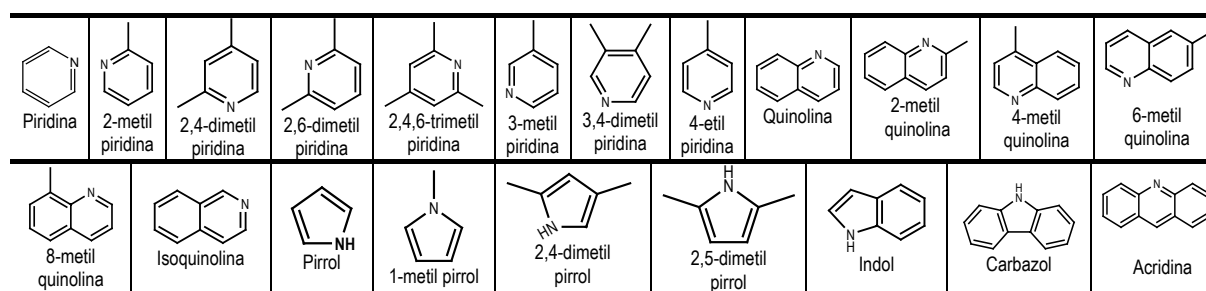


Figura 1. Compostos heterocíclicos usados no estudo

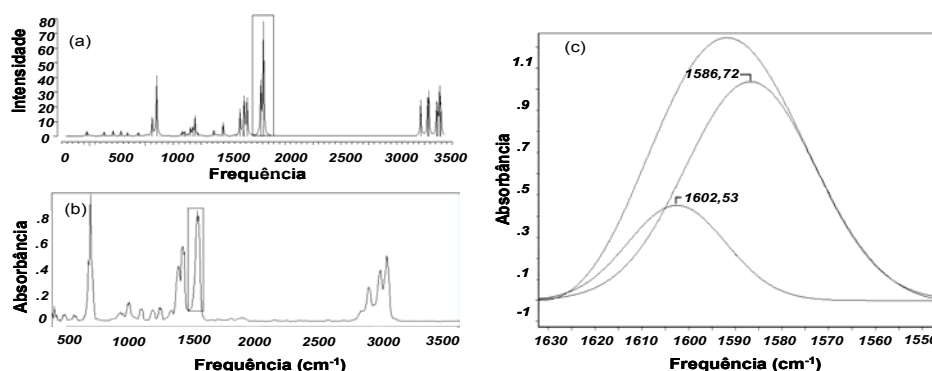


Figura 2.(a) F_{Teo} , (b) F_{Exp} , (c) F_{Exp}^{Dec} do 2-metil piridina. Erro do F_{Exp}^{Dec} , estiramento A = - 0,97% A e S = - 1,30%. (Tab. 1)

3.2. Asfalto estudado

Utilizou-se, a molécula média proposta na literatura De Souza et al. (1999), com fórmula $C_{124}H_{132}N_2O_2S$, para modelar o espectro teórico, usando-se o método HF 3-21G com o fator de correção $0,9043 \pm 0,04070407$ Karl et al, (2005). O espectro DRIFTS (F_{DRIFTS}), foi obtido a partir da amostra de asfalto RV extraído em laboratório. Para caracterizar a funcionalidade do N, considerando a região de absorção IR piridinica, fez-se o procedimento inverso ao das moléculas estudadas, partindo do F_{Exp} chegou-se aos valores dos estiramentos teóricos.

4. Resultados e Discussão

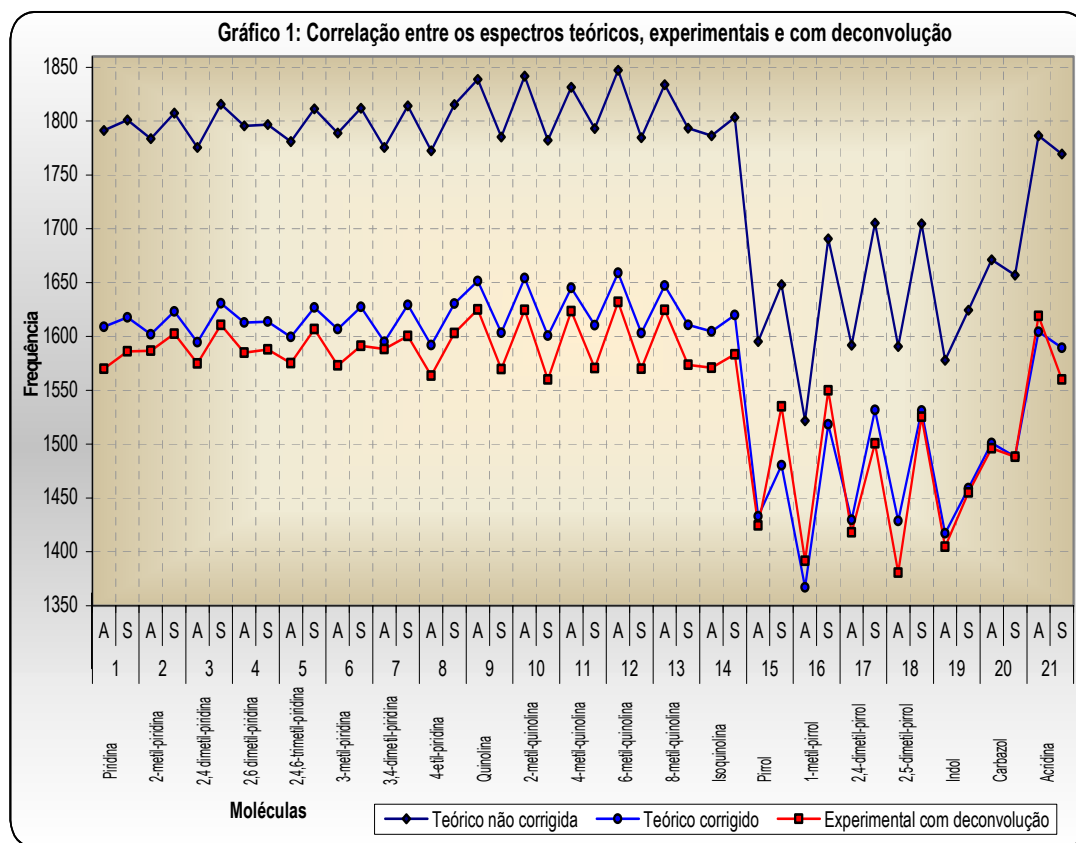
4.1. Validação do modelo proposto

A partir dos espectros F_{Teo} obtiveram-se as frequências correspondentes aos estiramentos S e A das ligações C-N, que com o fator de correção, foram comparados com os mesmos tipos de frequências dos F_{Exp}^{Dec} , mostrados na Tabela 1, onde o erro máximo, para a vibração A, foi -3,48 para o 2-5 –dimetil-pirrol e para B foi -3,57 para o pirrol.

Tabela 1. Comparação entre as frequência F_{Teo} e F_{Exp}^{Dec} dos compostos heterocíclicos

Substância		Frequência (cm ⁻¹)		100 x [(B-A)/B]
		F _{Teó} (A)	F _{Exp} ^{Dec} (B)	
Estiramento				
Piridina	A	1608,83	1569,99	-2,47
	S	1617,77	1586,16	-1,99
2-metil piridina	A	1602,06	1586,73	-0,97
	S	1623,30	1602,53	-1,30
2,4-dimetil piridina	A	1594,82	1574,81	-1,27
	S	1630,75	1610,75	-1,24
2,6 dimetil piridina	A	1612,90	1585,02	-1,76
	S	1613,77	1587,87	-1,63
2,4,6- trimetil piridina	A	1599,54	1575,18	-1,55
	S	1627,01	1606,85	-1,25
3-metil piridina	A	1606,76	1573,06	-2,14
	S	1627,45	1591,43	-2,26
3,4-dimetil piridina	A	1594,87	1588,15	-0,42
	S	1629,32	1600,45	-1,80
4-etil piridina	A	1592,03	1563,67	-1,81
	S	1630,60	1603,24	-1,71
Quinolina	A	1651,49	1624,92	-1,64
	S	1603,57	1569,78	-2,15
2-metil Quinolina	A	1654,30	1624,79	-1,82
	S	1600,68	1560,02	-2,61

Substância		Frequência (cm ⁻¹)		100 x [(B-A)/B]
		F _{Teó} (A)	F _{Exp} ^{Dec} (B)	
Estiramento				
4-metil Quinolina	A	1645,12	1623,44	-1,34
	S	1610,61	1570,70	-2,54
6-metil Quinolina	A	1659,16	1632,20	-1,65
	S	1603,08	1570,11	-2,10
8-metil Quinolina	A	1647,25	1624,66	-1,39
	S	1610,79	1573,75	-2,35
Isoquinolina	A	1604,71	1571,02	-2,14
	S	1619,80	1583,51	-2,29
Pirrol	A	1432,93	1424,39	-0,60
	S	1480,34	1535,15	3,57
1-metil pirrol	A	1366,88	1391,55	1,77
	S	1518,51	1549,96	2,03
2,4-dimetil pirrol	A	1429,74	1418,09	-0,82
	S	1531,64	1500,78	-2,06
2,5-dimetil pirrol	A	1428,85	1380,77	-3,48
	S	1531,13	1525,37	-0,38
Indol	A	1417,26	1404,84	-0,88
	S	1458,96	1455,18	-0,26
Carbazol	A	1501,19	1496,06	-0,34
	S	1488,18	1488,17	0,00
Acridina	A	1604,48	1618,97	0,89
	S	1589,37	1559,87	-1,89



Pela análise do Gráfico 1, obtido a partir da Tabela 1, verifica-se, visualmente, que há correspondência entre os F_{Teo} e F_{Exp}^{Dec} dos compostos heterocíclicos estudados, demonstrando compatibilidade entre os dois tipos de espectros, na faixa de erro de 3,57%

4.2. Determinação da Funcionalidade do Nitrogênio no Asfalto Marlim

Testada a correlação entre F_{Teo} e F_{Exp}^{Dec} dos compostos heterocíclicos, buscou-se determinar a funcionalidade do N presente na molécula média (M_{asf}^{med}) do asfalto. Comparou-se o F_{DRIFTS} do asfalto com os F_{Exp}^{Dec} das estruturas analisadas no Gráfico 1 e Tabela 1, que permitiram determinar no F_{DRIFTS} (Figura 3 e Tabela 2), as regiões de interesse, correspondentes aos grupos funcionais piridínicos e pirrólicos. Na tabela 2, observa-se que entre os grupos de compostos piridínicos, pirrólicos, quinolínicos, indol, carbazol e acridina, os primeiros, no conjunto, apresentaram, sistematicamente, erro percentual menor (erro máximo, piridina, A = -1,80 e S = -2,44). Dos piridínicos, o composto que apresentou melhor correlação, considerando a média (1,11%) dos estiramentos A e S, foi a 3-4-dimetil-piridina. Assim, a partir dos F_{Exp}^{Dec} , estabeleceu-se que a funcionalidade do N, correspondente a transição vibracional da ligação C-N do asfalto, assemelha-se ao caráter piridínico. Determinando-se como piridínico a função do N contido na M_{asf}^{med} .

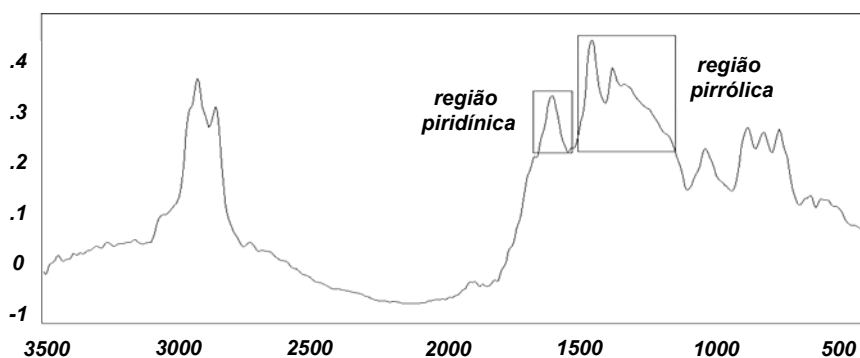


Figura 3. F_{DRIFTS} do asfalto com destaque das regiões de absorção da ligação C-N dos compostos piridínicos e pirrólicos.

Tabela 2. Comparação entre F_{Exp}^{Dec} dos compostos heterocíclicos com F_{DRIFTS}^{Dec} ($A = 1598,31 \text{ cm}^{-1}$ e $S = 1624,81 \text{ cm}^{-1}$, vide Figura 5b) para determinação da funcionalidade do Nitrogênio,

Substância		Frequência obtida pela deconvolução		100 x [(B-A)/A] (%)
		F_{Exp}^{Dec} (B)	F_{DRIFTS}^{Dec} (A)	
Estiramento				
Piridina	A	1569,99	1598,31	-1,80
	S	1586,16	1624,81	-2,44
2-metil piridina	A	1586,73	1598,31	-0,73
	S	1602,53	1624,81	-1,39
2,4-dimetil piridina	A	1574,81	1598,31	-1,49
	S	1610,75	1624,81	-0,87
2,6 dimetil piridina	A	1585,02	1598,31	-0,84
	S	1587,87	1624,81	-2,33
2,4,6-trimetil piridina	A	1575,18	1598,31	-1,47
	S	1606,85	1624,81	-1,12
3-metil piridina	A	1573,06	1598,31	-1,61
	S	1591,43	1624,81	-2,10
3,4-dimetil piridina	A	1588,15	1598,31	-0,64
	S	1600,45	1624,81	-1,52
4-etil piridina	A	1563,67	1598,31	-2,22
	S	1603,24	1624,81	-1,35
Isoquinolina	A	1571,02	1598,31	-1,74
	S	1583,51	1624,81	-2,61
Quinolina	A	1624,92	1598,31	1,64
	S	1569,78	1624,81	-3,51
Acridina	A	1618,97	1598,31	1,28
	S	1559,87	1624,81	-4,16

Substância		Frequência obtida pela deconvolução		100 x [(B-A)/A] (%)
		F_{Exp}^{Dec} (B)	F_{DRIFTS}^{Dec} (A)	
Estiramento				
2-metil quinolina	A	1624,79	1598,31	1,63
	S	1560,02	1624,81	-4,15
4- metil quinolina	A	1623,44	1598,31	1,55
	S	1570,70	1624,81	-3,44
6-metil quinolina	A	1632,20	1598,31	2,08
	S	1570,11	1624,81	-3,48
8-metil quinolina	A	1624,66	1598,31	-1,74
	S	1573,75	1624,81	-3,24
Pirrol	A	1424,39	1329,37	6,67
	S	1535,15	1449,50	5,58
1-metil pirrol	A	1391,55	1329,37	4,47
	S	1549,96	1449,50	6,48
2,4-dimetil pirrol	A	1418,09	1329,37	6,26
	S	1500,78	1449,50	3,42
2,5-dimetil pirrol	A	1380,77	1329,37	3,72
	S	1525,37	1449,50	4,97
Indol	A	1404,84	1598,31	-13,77
	S	1455,18	1624,81	-11,66
Carbazol	A	1496,06	1598,31	-6,83
	S	1488,17	1624,81	-9,18
-	-	-	-	-

A – Assimétrico S- Simétrico

4.3. Determinação da posição ocupada pelo nitrogênio na M^{med}_{asf}

Para modelar o F_{Teo}^{Asf} da M^{med}_{asf} é necessário tempo extensivo de cálculo computacional, se tratada por inteiro. Por outro lado, o fato da inclusão do N ser no anel aromático, permite contornar esse problema, sem afetar os resultados de natureza vibracional, dividindo-se a M^{med}_{asf} em três clusters: A, B e C

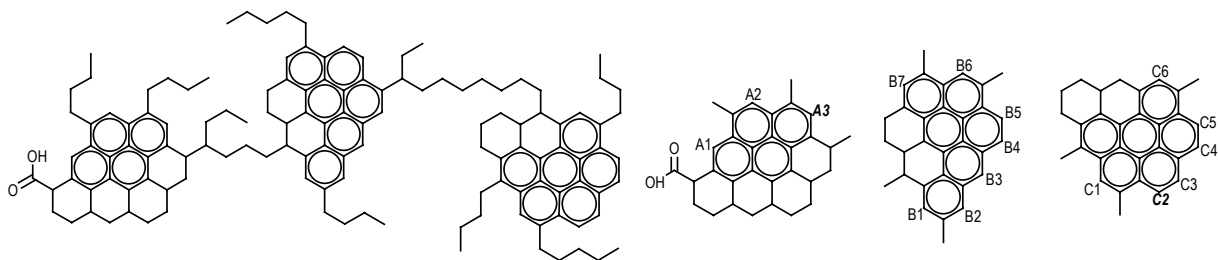


Figura 4: M^{med}_{asf} Marlim e os clusters $M^{med}_{cluster}$ que a compõe, com as alternativas de posicionamento do átomo de Nitrogênio. Cluster A: A1 a A3. Cluster B: B1 a B7. Cluster C: C1 a C6.

Para caracterizar a posição ocupada pelo N, no núcleo aromático, inclui-se o N nas distintas alternativas disponíveis em cada local em destaque, mostrado na Figura 4. Após a modelagem dos respectivos espectros com a inclusão do N, variando nas posições indicadas, foram feitas as seguintes comparações:

4.3.1. Comparação entre o $F_{Teó}^{Asf}$ e F_{DRIFTS}^{Dec} do asfalto

Inicialmente foi feita a deconvolução do F_{DRIFTS}^{Dec} na faixa de frequência entre 1550 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} , respectivo aos N piridínicos dos compostos heterocíclicos estudados. Esse procedimento forneceu o valor dos estiramentos S e A experimentais e estes foram comparados aos obtidos pelo modelamento teórico para verificar a relação existente entre os $F_{Teó}^{Asf}$ e F_{DRIFTS}^{Dec} .

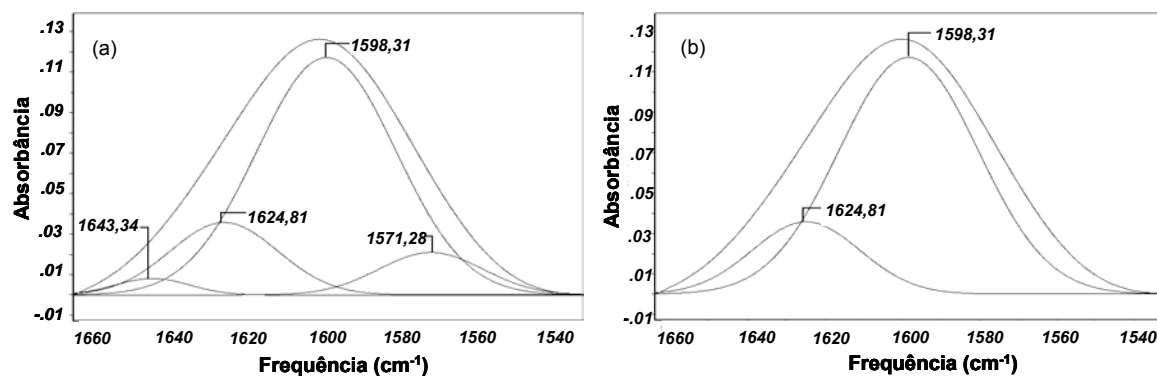


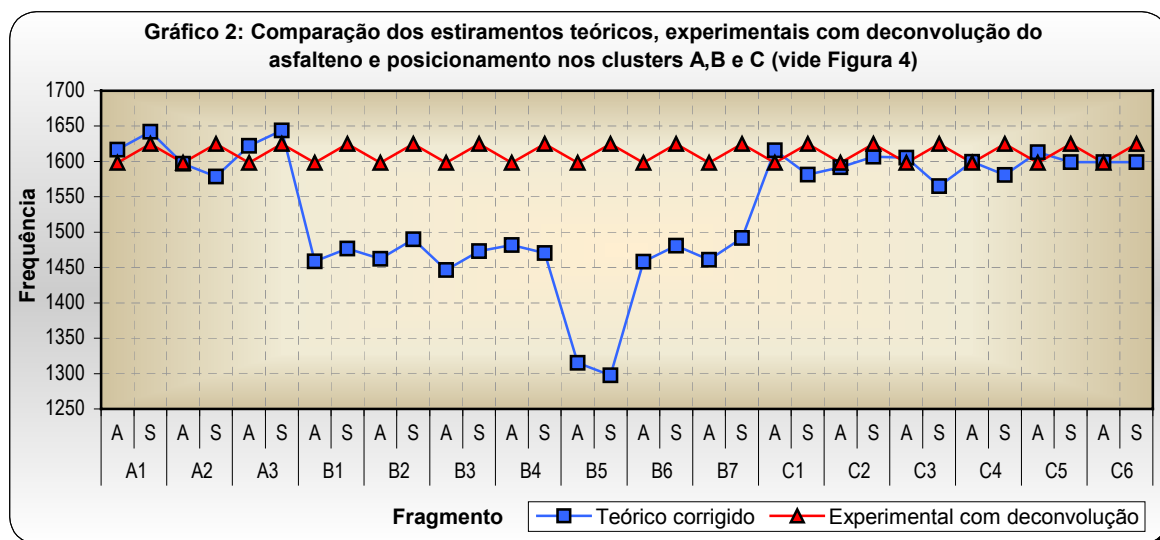
Figura 5. Espectros do asfalto em estudo. (a) F_{DRIFTS}^{Dec} baseado-se no $F_{Teó}^{Asf}$. (b) frequências destacadas e escolhidas, por comparação, aos estiramentos encontrados ao estudar os F_{Exp}^{Dec} , com estiramento S=1624,81 e A=1598,31 (Tabela 2).

Depois de delimitada a região no F_{DRIFTS}^{Dec} que correspondia ao grupo piridínico (Figura 3, Tabela 2), este foi dividido pelo fator de correção do método HF 3-21G, tanto no limite superior quanto no inferior, com o objetivo de encontrar no espectro teórico IR do asfalto $F_{Teó}^{Asf}$ o número de gaussianas existentes, e assim, determinar as mesmas transições no F_{DRIFTS}^{Dec} . Dessa forma encontrou-se, no F_{DRIFTS}^{Dec} , quatro gaussianas (Figura 5 (a)) e dessas, apenas duas correspondiam ao estiramento do grupamento C-N em questão, vide Figura 5 (b). Em seguida, analisou-se a compatibilidade entre as vibrações T e E para os clusters (Figura 4), como mostrado na Tabela 3 e gráfico 2.

Tabela 3. Comparação entre as frequências $F_{CLUSTER}$ ($M_{Cluster}^{Méd}$) e F_{DRIFTS}^{Dec} com estiramentos S=1624,81 e A=1598,31, mostrados na Figura 5b.

Fragmento Marlim	Estiramento	Frequência		100 x [(B-A)/B]
		$F_{CLUSTER}$ (A)	F_{DRIFTS}^{Dec} (B)	
A1	A	1616,50	1598,31	-1,14
	S	1642,00	1624,81	-1,06
A2	A	1596,88	1598,31	0,09
	S	1578,65	1624,81	2,84
A3	A	1622,12	1598,31	-1,49
	S	1644,01	1624,81	-1,18
B1	A	1458,87	1598,31	8,72
	S	1476,84	1624,81	9,11
B2	A	1462,22	1598,31	8,51
	S	1490,01	1624,81	8,30
B3	A	1446,70	1598,31	9,49
	S	1473,20	1624,81	9,33
B4	A	1481,82	1598,31	7,29
	S	1470,63	1624,81	9,49
B5	A	1315,23	1598,31	17,71
	S	1297,62	1624,81	20,14

Fragmento Marlim	Estiramento	Frequência		100 x [(B-A)/B]
		$F_{CLUSTER}$ (A)	F_{DRIFTS}^{Dec} (B)	
B6	A	1458,21	1598,31	8,77
	S	1480,75	1624,81	8,87
B7	A	1460,90	1598,31	8,60
	S	1491,57	1624,81	8,20
C1	A	1615,94	1598,31	-1,10
	S	1581,58	1624,81	2,66
C2	A	1591,74	1598,31	0,41
	S	1606,70	1624,81	1,11
C3	A	1605,49	1598,31	-0,45
	S	1565,10	1624,81	3,67
C4	A	1599,47	1598,31	-0,07
	S	1580,93	1624,81	2,70
C5	A	1613,08	1598,31	-0,92
	S	1599,07	1624,81	1,58
C6	A	1599,15	1598,31	-0,05
	S	1599,04	1624,81	1,59



Assim, dos dados obtidos, na comparação entre o F_{CLUSTER} e $F_{\text{DRIFTS}}^{\text{Dec}}$, foi possível inferir que, no fragmento B, não há presença do grupamento C-N, pois os resultados comparativos foram muito discrepantes. Por outro lado, os fragmentos A e C apresentaram bons resultados, com destaque para as posições A3 e C2. Assim, de acordo com a Tabela 3 e Gráfico 2, estas posições foram consideradas adequadas neste trabalho.

4.3.2. Comparação entre o F_{Exp} dos heterocíclicos e do $F_{\text{DRIFTS}}^{\text{Dec}}$ da $M_{\text{asf}}^{\text{méd}}$

A partir da identificação dos estiramentos A e S nos $F_{\text{Exp}}^{\text{Dec}}$ (Tabela 2), buscou-se a relação, das frequências, entre os heterocíclicos estudados e a $M_{\text{asf}}^{\text{méd}}$, a fim de identificar, quais se encaixavam nas frequências do agrupamento C-N, observadas para o asfalto, e dessa forma determinar as possíveis funcionalidades presentes nesta molécula. Analisando a tabela 2, percebe-se que os valores, das moléculas 3-4-dimetil-piridina, já comentada na subseção 4.2, e 2-metil piridina, considerando a media (1,135%) dos estiramentos A e S, são os mais adequados. Para o grupo quinolínico a estrutura que apresentou o melhor resultado foi a 8-metilquinolina (1,87%). Os demais heterocíclicos apresentaram valores altos. Assim, a análise feita mostrou coerência nos dados obtidos e no método empregado.

4.3.3. Comparação entre os F_{CLUSTER} do asfalto Marlim e $F_{\text{Teó}}$ dos heterocíclicos

Tabela 3. Resultado percentual da comparação entre, os $F_{\text{Teó}}$, os estiramentos A e S e a posição do N na $M_{\text{asf}}^{\text{méd}}$.

Substância	Estiramento	Asfalto Marlim - Clusters A, B e C ($F_{\text{CLUSTER A1 a C6}} - F_{\text{Teó}})/F_{\text{Teó}}$															
		A1	A2	A3	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Piridina	A	-0,48	0,74	-0,83	9,32	9,11	10,08	7,89	18,25	9,36	9,20	-0,44	1,06	0,21	0,58	-0,26	0,60
	S	-1,50	2,42	-1,62	8,71	7,90	8,94	9,10	19,79	8,47	7,80	2,24	0,68	3,26	2,28	1,16	1,16
2-metil piridina	A	-0,90	0,32	-1,25	8,94	8,73	9,70	7,50	17,90	8,98	8,81	-0,87	0,64	-0,21	0,16	-0,69	0,18
	S	-1,15	2,75	-1,28	9,02	8,21	9,25	9,41	20,06	8,78	8,11	2,57	1,02	3,59	2,61	1,49	1,49
3-metil piridina	A	-0,61	0,62	-0,96	9,20	9,00	9,96	7,78	18,14	9,25	9,08	-0,57	0,93	0,08	0,45	-0,39	0,47
	S	-0,89	3,00	-1,02	9,25	8,45	9,48	9,64	20,27	9,01	8,35	2,82	1,28	3,83	2,86	1,74	1,75
Quinolina	A	2,12	3,31	1,78	11,66	11,46	12,40	10,27	20,36	11,70	11,54	2,15	3,62	2,79	3,15	2,33	3,17
	S	-2,40	1,55	-2,52	7,90	7,08	8,13	8,29	19,08	7,66	6,98	1,37	-0,20	2,40	1,41	0,28	0,28
Isoquinolina	A	-0,73	0,49	-1,08	9,09	8,88	9,85	7,66	18,04	9,13	8,96	-0,70	0,81	-0,05	0,33	-0,52	0,35
	S	-1,37	2,54	-1,49	8,83	8,01	9,05	9,21	19,89	8,58	7,92	2,36	0,81	3,38	2,40	1,28	1,28
2-metil Quinolina	A	2,29	3,47	1,95	11,81	11,61	12,55	10,43	20,50	11,85	11,69	2,32	3,78	2,95	3,31	2,49	3,33
	S	-2,58	1,38	-2,71	7,74	6,91	7,96	8,12	18,93	7,49	6,82	1,19	-0,38	2,22	1,23	0,10	0,10
4-metil Quinolina	A	1,74	2,93	1,40	11,32	11,12	12,06	9,93	20,05	11,36	11,20	1,77	3,24	2,41	2,77	1,95	2,79
	S	-1,95	1,98	-2,07	8,31	7,49	8,53	8,69	19,43	8,06	7,39	1,80	0,24	2,83	1,84	0,72	0,72
8-metil Quinolina	A	1,87	3,06	1,53	11,44	11,23	12,18	10,04	20,16	11,48	11,31	1,90	3,37	2,54	2,90	2,07	2,92
	S	-1,94	1,99	-2,06	8,32	7,50	8,54	8,70	19,44	8,07	7,40	1,81	0,25	2,84	1,85	0,73	0,73

$F_{\text{CLUSTER A1 a C6}}$ obtido da Tabela 3. $F_{\text{Teó}}$ obtido da Tabela 1

Por análise do CHN, a $M_{\text{asf}}^{\text{med}}$ possui fórmula bruta $C_{124}H_{132}N_2O_2S$. Assim, existem apenas 2 átomos de N disponíveis para posicionar. Pela Tabela 3 verifica-se que nos clusters A, B e C (Figura 4), as posições possíveis são A3 e C2 (Gráfico 2 e Tabela 3). Na comparação, feita na subseção 4.3.2, entre o F_{Exp} dos heterocíclicos e do F_{DRIFTS} da $M_{\text{asf}}^{\text{med}}$, foram destacados como compostos compatíveis: 3-4-dimetil-piridina e 2-metil-piridina. Na análise feita com base na compatibilidade teórica entre $F_{\text{CLUSTER A1 a C6}}$ e $F_{\text{Teó}}$ os compostos compatíveis, de acordo com a Tabela 3, foram a 2-metil-piridina e a Isoquinolina. Assim, para a posição A3 a 2-metil - piridina, como modelo, foi mais apropriada. Para a posição C2 a isoquinolina modelou melhor do que a 3-4-dimetil-piridina. Com estes resultados foram posicionados na estrutura da molécula média do asfalteno Marlim os átomos de nitrogênio disponíveis, conforme a Figura 6.

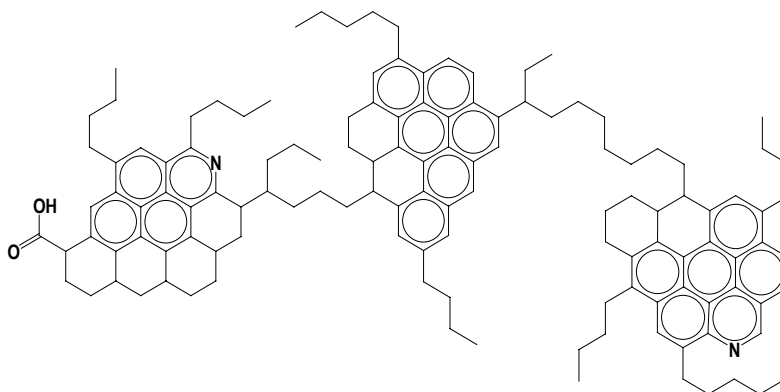


Figura 6. Molécula média do Asfalteno Marlim com o átomo de Nitrogênio localizado na posição elucidada neste trabalho.

4. Conclusão

Utilizando espectroscopia na região do IR de $F_{\text{Teó}}$, F_{Exp} e $F_{\text{Exp}}^{\text{Dec}}$, foi possível obter compatibilização das transições vibracionais S e A das ligações C-N dos compostos piridinas, quinolinas, isoquinolinas, pirróis, indol, carbazol e acridina. Com base nesta metodologia foi possível caracterizar a funcionalidade e a posição, estatisticamente, mais provável, do nitrogênio no asfaltenos Marlim, que correspondeu a 2-metil piridina para a posição A3 e Isoquinolina para a posição C2 (Figura 6).

5. Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq CT-PETRO, no Projeto N^o 502156/2003-1.

6. Referências

- BRANCO, V. A. M., MANSOORI, G. A., DE ALMEIDA XAVIER, L. C., PARK, S. J., MANAFI, H., Asphaltene Flocculation and Collapse from Petroleum Fluids, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 32, 217-230, 2001
- KARL, K.I., RUSSEL, D.J.III and RAGHU, N.K., Uncertainties in Scaling Factors for Ab Initio Vibrational Frequencies, *Journal of Physics Chemistry*, 109, 8430-8437, 2005.
- DE SOUZA, W. F., KONDO, T., SATO, S., MATSUMURA, A., SAITO, I. 1999. DFT and MM-MD Investigation on Solvency of Asphaltene, *Proceedings of 5th World Congress of Theoretically Oriented Chemists WATOC'99* (The Royal Chemical Society), 370-379.
- National Institute of Standards and Technology-NIST, acesso: maio, 2005.