

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, 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, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

ESTUDO DA AGREGAÇÃO DE ASFALTENOS POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA

Flávio C. Albuquerque¹, David E. Nicodem², Krishnaswamy Rajagopal³

¹ PETROBRAS/CENPES, Gerência de Química, Av. Um, s/n – Quadra 7
CEP.: 21949-900 – Cidade Universitária, Rio de Janeiro – RJ
albqq@petrobras.com.br

² Instituto de Química/UFRJ, nicodem@iq.ufrj.br

³ Escola de Química/UFRJ, raja@eq.ufrj.br

Resumo – O fenômeno da auto-associação dos asfaltenos foi investigada por meio da fluorescência em face frontal de soluções de asfaltenos de um petróleo. Comprimentos de onda de excitação variando de 300 nm a 500 nm foram empregados, objetivando excitar grupos cromóforos aromáticos com diferentes graus de policondensação. Espectros de emissão no ultravioleta de soluções com diferentes concentrações de asfaltenos em tolueno foram obtidos. A partir da integração destes espectros e de dados de absorção de ultravioleta das soluções foi possível determinar rendimentos quânticos relativos. A análise do comportamento do inverso do rendimento quântico em função da concentração destes asfaltenos, em diagramas de Stern-Volmer, revelou linearidade para soluções em concentração de no máximo 0,4 g L⁻¹. Acima desta concentração percebeu-se que o rendimento quântico diminui menos do que se esperaria com base em modelos clássicos de supressão de fluorescência estática ou dinâmica. Este comportamento singular é explicado considerando a influência da agregação dos asfaltenos sobre a fluorescência e sua supressão.

Palavras-Chave: asfaltenos; fluorescência; associação

Abstract – The self-association of petroleum asphaltene was investigated by front-face fluorescence spectroscopy. Excitation wavelengths from 300 nm up to 500 nm were used, in order to excite aromatic chromophores with different sizes. A broad range of asphaltene concentrations in toluene were studied. The integration of the ultraviolet emission spectra gave information about the amount of photons emitted by each solution. These data, along with ultraviolet absorption data of the same solutions, were used to determine the respective relative quantum yields. Stern-Volmer analysis of these data showed that the quantum yield diminishes less than expected considering traditional static or dynamic quenching mechanisms. This unusual behavior can be explained if one considers the effect of asphaltene self-association on the fluorescence.

Keywords: asphaltene, fluorescence spectroscopy, self-association

1. Introdução

Os asfaltenos são substâncias presentes no petróleo tidas como causadoras de problemas em quase toda a cadeia de produção, transporte, armazenamento e refino do petróleo. Na produção do petróleo, depósitos de asfaltenos são responsáveis por muitos episódios de obstrução de linhas de escoamento. Tais depósitos podem aparecer ainda dentro dos poros da rocha-reservatório, podendo levar até mesmo à inviabilização da exploração comercial do poço. A formação de depósitos pode ocorrer também dentro de tanques de armazenamento, ao misturar petróleos que apresentem incompatibilidade. São substâncias relativamente polares e têm caráter tensoativo, estando entre os principais agentes estabilizadores de emulsões de água e petróleo, dificultando seu tratamento primário e dessalgação. Além disso, são as substâncias mais refratária ao refino, já que desativam reversível ou irreversivelmente catalisadores de hidrogenação e de craqueamento.

Muitos dos problemas citados acima estão relacionados ao caráter associativo dos asfaltenos, seja no petróleo ou em solventes. Esta característica foi percebida há quase cem anos por Nollenstein (1924), e vem sendo confirmada desde então por inúmeros pesquisadores, principalmente a partir de estudos envolvendo a determinação do peso molecular médio dos asfaltenos. Destacam-se neste tocante os trabalhos de Yen et al. (1961) e Moschopedis et al. (1976). Em síntese, estas investigações demonstraram que o peso molecular médio dos asfaltenos depende da técnica de medição empregada, do solvente escolhido, da concentração e da temperatura da medida, entre outros fatores. Até mesmo da forma com a qual os asfaltenos são isolados influencia no peso molecular obtido (Andersen, 1994). Recentemente, novas informações a cerca do caráter associativo dos asfaltenos em solução foram obtidas utilizando a espectroscopia de fluorescência (Groezin e Mullins, 1999-2000, Pietraru e Cramb, 2003, Albuquerque et al., 2003). Groezin e Mullins determinaram a concentração de $0,06 \text{ g L}^{-1}$ como sendo aquela em que a associação dos asfaltenos se iniciaria, estando completamente dissociado em condições mais diluídas, enquanto Albuquerque et al. determinaram que a fluorescência é suprimida unicamente através de um mecanismo que se dá no estado fundamental (supressão estática).

Existem dois modelos diferentes para a macroestrutura dos asfaltenos em solução. O modelo de Pfeiffer e Saal (1940) propõe que os asfaltenos são discos poliaromáticos contendo heteroátomos, intrinsecamente insolúveis no petróleo e em hidrocarbonetos, porém mantidos em suspensão graças a solvatação de moléculas cada vez menos aromáticas e polares, num gradiente até moléculas com características próximas as do meio solvente. O outro modelo, proposto por Dickie e Yen (1967), é bem mais complexo e envolve a participação de outras entidades moleculares, dentre as quais destacam-se as resinas. As resinas seriam substâncias não tão pesadas ou polares quanto os asfaltenos, nem teriam propensão a agregação, mas proporcionariam uma espécie de peptização dos asfaltenos, mantendo-os suspensos. Estes complexos asfaltenos-resinas teriam por sua vez uma concentração crítica, acima da qual formariam agregados ainda maiores.

O estabelecimento do modelo para a solução (ou suspensão) dos asfaltenos que mais se aproxima da realidade é necessário para a escolha da modelagem termodinâmica mais adequada para descrever seu equilíbrio sólido-líquido. Além disso, a compreensão de como se dá o processo associativo dos asfaltenos é fundamental, por exemplo, para o desenvolvimento de aditivos inibidores de agregação e de deposição. O presente trabalho pretende ser mais um passo nesta direção, sendo novamente empregada a espectroscopia de fluorescência em face frontal.

2. Experimental

A fração asfáltica foi extraída a partir de um petróleo pesado brasileiro, fornecido pela Petrobras, por precipitação com n-heptano (Vetec, grau ACS) na proporção volumétrica de 1:40. Os asfaltenos precipitados foram lavados a quente com n-heptano até que o solvente não apresentasse vestígios de cor, e depois redissolvidos em tolueno (Vetec, grau ACS). Este solvente foi então evaporado com um jato brando de nitrogênio até peso constante. Os asfaltenos assim isolados foram então dissolvidos em tolueno grau HPLC (Malinckrodt) na concentração desejada. Foram estudadas soluções de asfaltenos em concentrações entre $0,016 \text{ g L}^{-1}$ a 10 g L^{-1} .

Espectros de fluorescência foram obtidos no espectrômetro de luminescência Spex modelo FX3300, analisando a emissão em face frontal (na verdade, 22° em relação ao feixe de radiação incidente) em cubetas de quartzo de $10 \times 10 \text{ mm}$. Os espectros foram adquiridos em passos de 5 nm , com a radiação em cada comprimento de onda computada por 5 s . Desta forma conseguia-se maior precisão sem prejuízo do perfil espectral. Outros parâmetros mantidos constantes ao longo de todos os experimentos foram:

- abertura de fendas: $0,3 \text{ mm}$ (todas)
- filtro de aquisição: S/R (sinal / referência)
- voltagem da lâmpada: 950 V
- voltagem da referência: 220 V

Foram obtidos espectros de emissão com excitação de 300 a 500 nm, com varredura de emissão de 310 a 850 nm, conforme a Tabela I. Espectros de absorção de asfaltenos foram obtidos num espectrofotômetro Hach DR/4000, em cubeta de quartzo de 1 mm de caminho ótico. Todas as medidas foram conduzidas à temperatura ambiente. Nestas condições a incerteza na medição da intensidade de fluorescência é, tipicamente, de 5%.

Tabela 1. Comprimentos de onda de excitação e respectivos intervalos de comprimento de onda de emissão

Experimento	λ_{Ex} / nm	λ_{Em} inicial / nm	λ_{Em} final / nm
1	300	310	710
2	350	360	700
3	400	410	710
4	450	460	760
5	500	510	810

3. Resultados e Discussão

Espectros de emissão referentes das várias soluções de asfaltenos foram obtidos segundo os experimentos da Tabela 1. Estes foram agrupados por experimento, produzindo espectros superpostos como os da Figura 1, mostrados como exemplo.

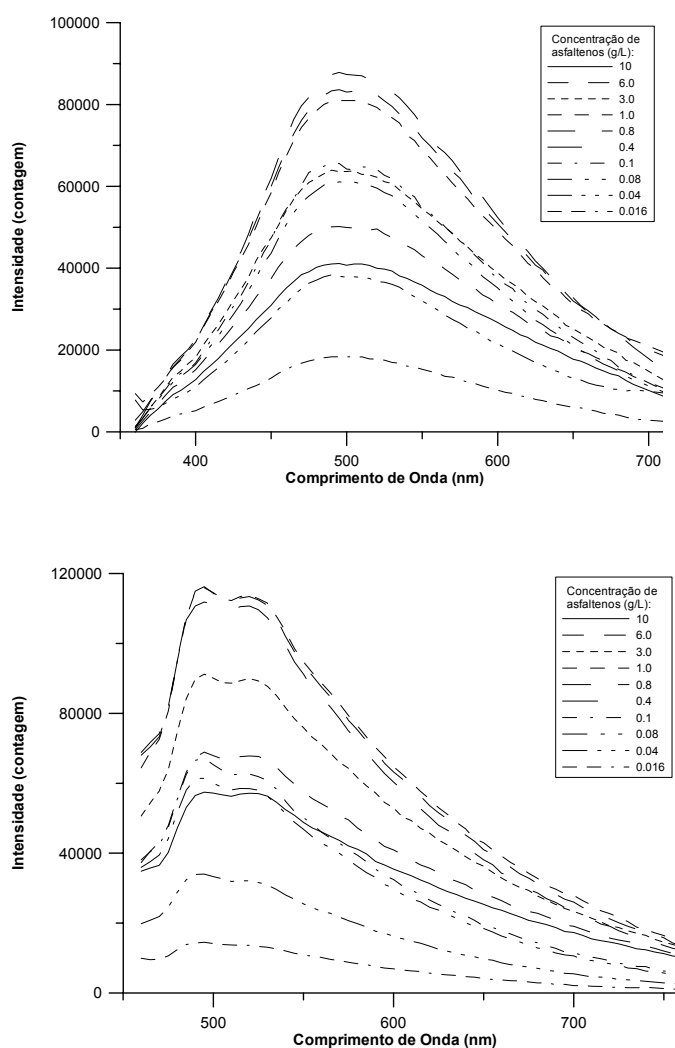


Figura 1. Espectros de emissão com excitação a 350 nm (acima) e a 450 nm (abaixo) de asfaltenos em várias concentrações em tolueno

As concentrações foram escolhidas de forma a cobrir desde a dimerização, estimada por Groenzin e Mullins (1999) em $0,06 \text{ g L}^{-1}$ de asfaltenos em tolueno, até as concentrações de agregação crítica observadas por vários autores (Siuniyev, 1992, Andersen e Birdi, 1991, Shew et al., 1992). Os espectros têm em comum a total ausência de resolução espectral, resultado da sobreposição da fluorescência dos inúmeros grupos cromóforos presentes nestas moléculas. Entretanto, percebe-se que, num dado comprimento de onda de excitação, para concentrações em torno de $0,4 \text{ g L}^{-1}$ a intensidade do espectro é máxima. Tal fato foi observado em todos os cinco experimentos. Como na técnica de face frontal se evita o efeito filtro interno, a existência de um máximo em função da concentração é indicativa da supressão de fluorescência por fenômenos de transferência de energia entre as moléculas presentes. A auto-supressão de fluorescência ou a formação de excímeros de menor rendimento quântico que as moléculas dissociadas são eventos que tendem a se acelerar com o crescimento da concentração, oferecendo caminhos alternativos à fluorescência para o decaimento do estado excitado. A partir de $0,4 \text{ g L}^{-1}$ o retorno ao estado fundamental das moléculas de asfaltenos excitadas passa a ocorrer preferencialmente por transferência de energia, em detrimento da emissão de radiação.

A supressão de fluorescência pode seguir por dois mecanismos clássicos: estático ou dinâmico. A supressão estática é caracterizada pela formação de complexos não-fluorescentes no estado fundamental, enquanto a supressão dinâmica, em geral, requer a formação de complexos não-fluorescentes no estado excitado (excímeros). A auto-supressão de fluorescência dos asfaltenos pode ser convenientemente analisada por meios de diagramas de Stern-Volmer, que são gráficos do inverso do rendimento quântico de fluorescência contra a concentração. Se a supressão for exclusivamente estática, ou exclusivamente dinâmica, é esperado um comportamento linear; caso os dois mecanismos ocorram simultaneamente, deve-se obter uma parábola de concavidade voltada para cima. Na Figura 2 são mostrados gráficos de Stern-Volmer para cada um dos experimentos, onde se percebe o comportamento linear só ocorre até a concentração de $0,4 \text{ g L}^{-1}$ de asfaltenos. Já foi demonstrado que a supressão nas soluções mais diluídas é predominantemente estática, o que é consistente com o conceito da dimerização dos asfaltenos que ocorre no estado fundamental (Albuquerque et al., 2003).

A concavidade para baixo constitui um comportamento singular, que pode ser explicado pela intensificação do fenômeno da agregação para concentrações maiores que $0,4 \text{ g L}^{-1}$. A equação de Stern-Volmer pode ser expressa segundo a Equação 1:

$$\frac{1}{\phi_r} = \frac{1}{\phi_{r0}} + \frac{K_{SV}}{\phi_{r0}M} C \quad (1)$$

onde ϕ_r e ϕ_{r0} são, respectivamente, os rendimentos quânticos relativos numa dada concentração e em diluição infinita, K_{SV} é a constante de Stern-Volmer, C é a concentração mássica de asfaltenos e M barra é o peso molecular médio dos asfaltenos. A concavidade para baixo indica que a concentração molar de supressores, que inclui moléculas de asfaltenos não associadas e agregados de asfaltenos, é menor que a que deveria ser se não houvesse agregação. Em outros termos, o peso molecular médio dos asfaltenos cresce a partir da concentração crítica, como resultado do processo de associação.

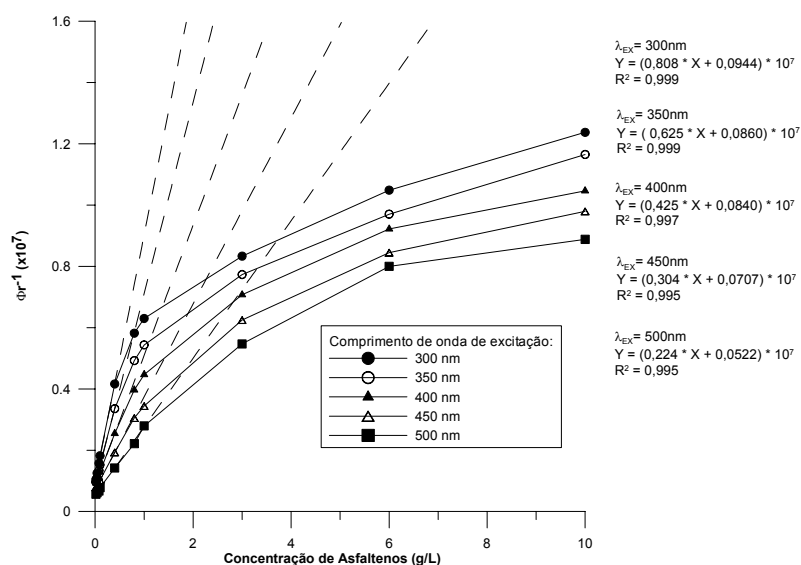


Figura 2. Rendimento quântico relativo de asfaltenos em função da concentração em tolueno

A intensidade do processo associativo em função da concentração pode ser medida pela razão entre os rendimentos quânticos relativos medido e estimado, n . Isto é mostrado em forma gráfica para cada um dos experimentos na Figura 3. O parâmetro n pode ser entendido como o número de vezes com a qual o peso molecular médio das moléculas cujos grupos cromóforos são excitados por determinada radiação cresce. É interessante notar que, para os asfaltenos excitados em, por exemplo, 300 nm, o peso molecular médio na concentração de 10 g L⁻¹ aumenta em mais de seis vezes em relação ao monomérico. Como n reflete a agregação por meio da supressão estática, seu valor numa determinada concentração diminui com o aumento do comprimento de onda de excitação. Isto significa que as moléculas capazes de suprimir fluorescência de um asfaleno excitado a 500 nm, por exemplo, formam agregados equivalentes ao dobro do seu peso molecular original. A tendência de queda se justifica porque é menos provável que moléculas de asfaltenos de peso molecular já originalmente muito alto forem algo muito mais que dímeros ou trímeros.

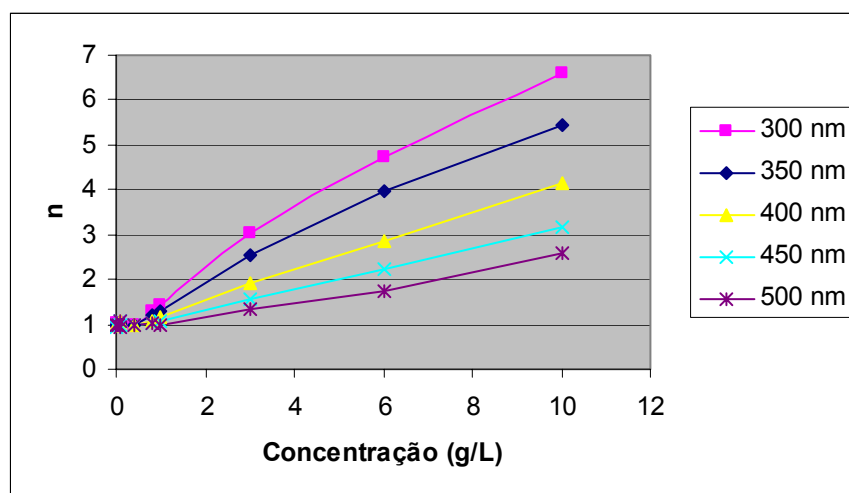


Figura 3. Variação do parâmetro de agregação de asfaltenos n com a concentração

4. Conclusões

A espectroscopia de fluorescência e a análise de dados de supressão de fluorescência por meio de diagramas de Stern-Volmer são ferramentas úteis na compreensão do fenômeno de auto-associação dos asfaltenos. Os resultados mostraram que agregação dos asfaltenos interfere na supressão observada, provavelmente em função da diminuição da concentração molar efetiva de espécies supressoras.

Foi determinada uma concentração de agregação crítica, a partir da qual o processo de agregação se intensifica. A concentração encontrada, de 0,4 g L⁻¹ de asfaltenos em tolueno, é coerente com os valores encontrados por outros autores. Além disso, a forma com que ela se manifesta – não como uma concentração micelar crítica, como chegou a ser citada por muitos autores, mas como uma concentração acima da qual a associação torna-se mais intensa – é também mais consistente com um sistema complexo como este.

5. Agradecimentos

Os autores são gratos à PETROBRAS por permitir a divulgação deste trabalho.

8. Referências

- ALBUQUERQUE, F. C., NICODEM, D. E., RAJAGOPAL, K. Investigation of asphaltene association by front-face fluorescence spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, v.57, n. 7, p. 805-810, 2003.
- ANDERSEN, S. I. Dissolution of solid Boscan asphaltenes in mixed solvents. *Fuel Sci. Tech. Intl.*, v. 12, n. 11-12, p. 51-74, 1994.
- ANDERSEN, S. I., BIRDI, K. S. Aggregation of asphaltenes as determined by calorimetry. *J. Coll. Int. Sci.*, v. 142, n. 2, p. 497-502, 1991.
- DICKIE, J. P., YEN, T. F. Macrostructures of asphaltic fractions by various instrumental methods. *Anal. Chem.*, v. 39, n. 14, p. 1847-1852, 1961.

- GROEZIN, H., MULLINS, O. C. Asphaltene molecular size and structure. *J. Phys. Chem. A*, v. 103, n. 50, p. 11237-11245, 1999.
- GROEZIN, H., MULLINS, O. C. Molecular size and structure of asphaltenes from various sources. *Energy Fuels*, v. 14, n. 3, p. 677-684, 2000.
- MOSCHOPEDIS, S. E., FRYER, J. F., SPEIGHT, J. G. Investigation of asphaltene molecular weights., *Fuel*, v. 55, p. 227-232, 1976.
- NOLLENSTEIN, F. J. *J. Inst. Pet. Technol.*, v. 10, p. 311, 1924.
- PFEIFFER, J. P., SAAL, N. R. J. *J. Phys. Chem.*, v. 44, p. 139-149, 1940.
- PIETRARU, G.-M., CRAMB, D. T., Changes in asphaltene microenvironments evidenced by fluorescence solvatochromism. *Langmuir*, v. 19, n. 4, p. 1026-1035, 2003.
- SHEW, E. Y., DE TAR, M. M., STORM, D. A., DECANNIO, S. J. Aggregation and kinetics of asphaltenes in organic solvents. *Fuel*, v. 71, p. 299-302, 1992.
- SIUNIAYEV, R. Sizes of the structural units in oil colloids determined by luminescence method. In : TOULHOAT, H., LECOURTIER, J. (Ed.). *Physical chemistry of colloids and interfaces in oil production*. Paris: Editions Technip, p. 271-272, 1992.
- YEN, T. F., ERDMAN, J. G., POLLACK, S. S. Investigation of the structure of petroleum by X-ray diffraction. *Anal Chem.*, v. 33, n. 11, p. 1587-1594, 1967.