

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE ASFALTENOS POR INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR) E MODELAGEM MOLECULAR

AUTORES:

Fernanda Barbosa da Silva¹, Julio Cesar Guedes Correia¹, Alexandre N.M. Carauta², Maria José de O.C Guimarães³, Peter Rudolf Seidl³

INSTITUIÇÃO:

¹Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTI), Laboratório de Modelagem Molecular,
²Departamento de Físico-Química, Fundação Souza Marques, ³Departamento de Processos Orgânicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 8º PDPETRO.

AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE ASFALTENOS POR INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR) E MODELAGEM MOLECULAR

Abstract

Asphaltenes represent a major technical problems and challenges of the petroleum industry, since they are responsible for causing major losses in all stages of oil production. Such problems are related to the strong tendency of asphaltenes to associate, especially under conditions of high pressure and low temperatures. They may leave solution and form complexes or aggregates of high molecular weight that can interrupt the flow of oil or precipitate in process equipment. One of the most effective methods of preventing and remedying the precipitation of these compounds is the use of asphaltene inhibitors. They are able to prevent the aggregation of asphaltene molecules, stabilizing and dissolving them to avoid their precipitation, and are not harmful to the environment. The aim of this study was to extract asphaltenes from Brazilian vacuum residues by IP-143 standard method and to evaluate the performance of an inhibitor of asphaltene deposition (I-CN), synthesized from a renewable source by Near-Infrared Spectroscopy. The efficiency of asphaltene-inhibitor interaction was analyzed Molecular Modeling. The results showed that the inhibitor synthesized exhibited a potential for stabilizing asphaltene molecule.

Introdução

Um dos maiores problemas enfrentados pela indústria de petróleo é o surgimento de depósitos formados por compostos de alta massa molar presentes no óleo cru que vão gradativamente reduzindo a eficiência global do processo e a vida útil no interior dos equipamentos. A exploração das reservas de petróleos pesados vem estimulando o interesse e o estudo das frações pesadas, dentre as quais se destacam os asfaltenos (CALEMMA *et al*, 1995; YARRANTON *et al*, 2002).

Os asfaltenos, mesmo em pequenas quantidades no petróleo apresentam grande tendência à associação, formando agregados. A deposição destes componentes reduz a permeabilidade do reservatório e promove a variação da molhabilidade da rocha porosa, e dessa forma, compromete a produtividade do poço, podendo causar um bloqueio total ou parcial dos oleodutos e reservatórios (THOMAS, 2004). Fatores como variação de pressão, temperatura e composição dos óleos gerados durante a extração do petróleo, os quais dependem da velocidade de escoamento dos fluidos no reservatório, da viscosidade do óleo, do tamanho de poros e composição da rocha, podem desestabilizar as moléculas do asfaltenos, ocasionando sua precipitação (MOREIRA, 1998). A precipitação de asfaltenos também representa um problema em diferentes etapas e operações da indústria de petróleo, como na obstrução de tubulações ou deposição sobre o catalisador no processo de hidrocrackeamento de resíduos pesados do petróleo (CARVALHO *et al*, 2003).

Diante dessas situações, a prevenção dos problemas causados pela deposição de asfaltenos mostra-se necessária no ramo petrolífero. A dificuldade inerente tanto no estudo da agregação de asfaltenos no petróleo quanto no desenvolvimento de aditivos se dá devido à natureza complexa dessas moléculas (RAMOS, 2001).

Com a finalidade de melhorar a estabilidade do óleo, vem sendo utilizados inibidores que previnem a precipitação dos asfaltenos. A eficiência desses inibidores depende basicamente da sua capacidade de manter os asfaltenos estabilizados no óleo (FEUSTEL & PADILLA, 1997). A complexidade do óleo cru dificulta a solubilidade de algumas substâncias, e isto se torna uma barreira na formulação e síntese de novos inibidores.

Pesquisas focadas no desenvolvimento de inibidores de deposição asfáltica oriundos de fonte renovável apresentam grande vantagem econômica uma vez que seu custo de produção é baixo, comparado à maioria dos produtos comerciais mais elaborados usados como dispersantes (SILVA, 2013). Outras vantagens estão relacionadas com a facilidade de manuseio e operação, não causando prejuízos ao meio ambiente. Possuem características anfifílicas, semelhantes à molécula de asfaltenos, que são quimicamente compatíveis com o óleo, e assim, não interferindo na qualidade do óleo original.

Os inibidores atuam modificando a pressão *onset* dos asfaltenos, que corresponde à pressão na qual começa a precipitação, e assim retardam este processo de forma que ocorra em um ponto do sistema no qual o tratamento do depósito seja mais fácil. Contudo, a adição do inibidor só começa a ser eficiente na prevenção dos precipitados quando uma concentração crítica de inibidor é alcançada. Isso significa que abaixo dessa concentração o inibidor não apresenta nenhum efeito de inibição sobre os asfaltenos precipitados. Já concentrações acima da crítica provocam uma drástica redução na floculação dos asfaltenos (KELLAND, 2009).

Modelagem Molecular

A Modelagem Molecular que é uma técnica computacional que permite a construção e visualização da estrutura de determinadas substâncias, analisando a posição dos átomos que as compõem, permitindo a simulação das melhores condições de reações e os melhores reagentes a serem utilizados (RACHELE *et al*, 2008).

Uma das vantagens do cálculo computacional refere-se ao fato de ser uma técnica que pode indicar o potencial das moléculas empregadas em estabilizar os asfaltenos. Esses cálculos também podem fornecer informações sobre estado de transição e espécies instáveis, às vezes experimentalmente inacessíveis (QUINTERO, 2009).

Estudos de modelagem desempenham um papel importante na investigação de processos de agregação e na identificação das interações envolvidas (CARAUTA *et al*, 2005 a). Uma das principais limitações da análise teórica dos asfaltenos é a diversidade de estruturas que são propostas para os mesmos, uma vez que a exata estrutura destes modelos não é bem conhecida.

A escolha do método de modelagem molecular, no entanto, irá variar de acordo com o objetivo, precisão, características desejadas e especificidades do sistema a ser investigado, como também do tipo de *hardware* disponível para efetuar os cálculos (CARVALHO, 2012).

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo a extrair asfaltenos oriundo de Resíduo de Vácuo Nacional, utilizando o método padrão IP-143, e avaliar a estabilidade de dispersões de asfaltenos na presença de um inibidor oriundo de fonte renovável utilizando a técnica de Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR). A eficiência da interação inibidor-asfaleno é analisada Modelagem Molecular.

Metodologia

➤ Extração de asfaltenos

A amostra de asfaleno utilizada neste trabalho foi extraída de um Resíduo de Vácuo Nacional (RV-B) empregando a metodologia padrão IP-143 (Figura 1) e caracterizada por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H).

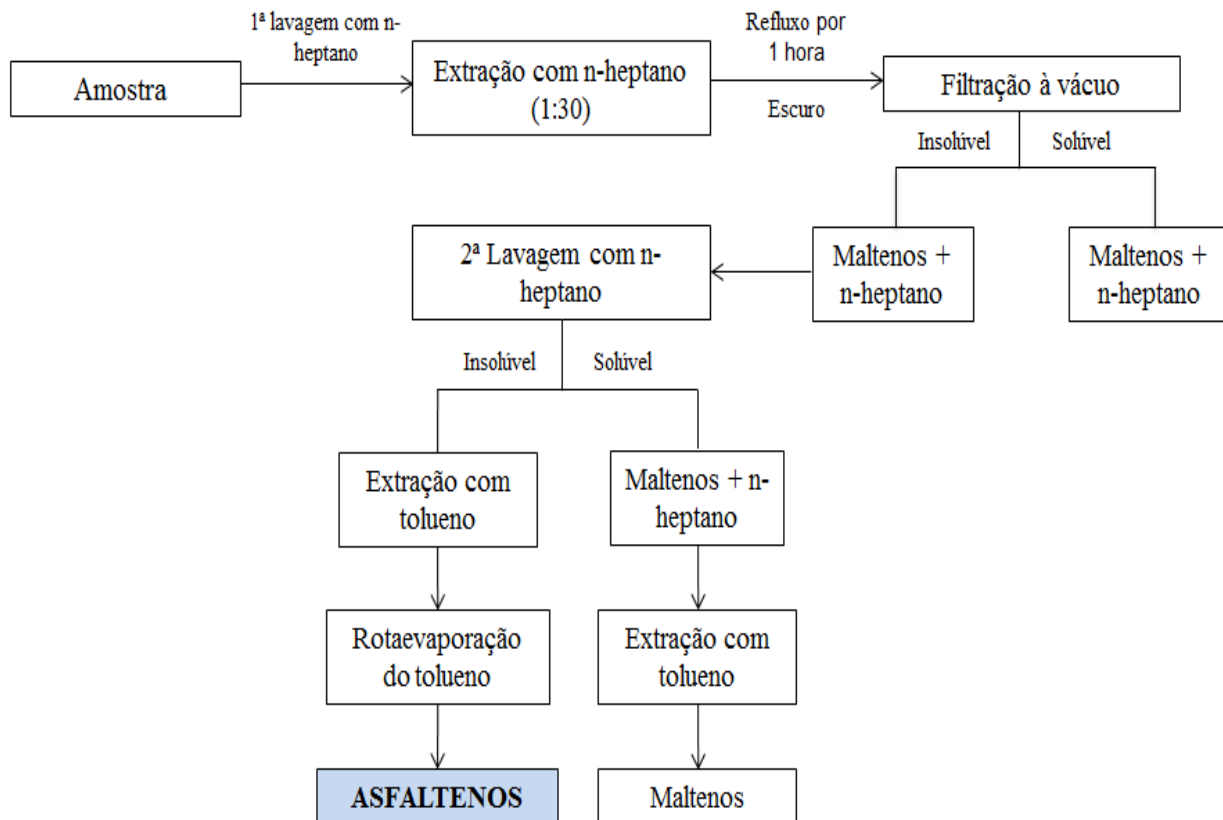


Figura 1. Metodologia para extração de asfaltenos pela metodologia IP-143.

➤ Ensaio de estabilidade dos asfaltenos

O inibidor (I-CN) avaliado neste trabalho foi obtido a partir de uma fonte renovável rica em compostos fenólicos. O processo de policondensação foi realizado a temperatura de 80°C utilizando catálise básica (TYMAN et al, 1981).

O início da precipitação dos asfaltenos foi determinado por um espectrofotômetro de Infravermelho Próximo (NIR) da marca Bruker, modelo MATRIX-F, acoplado à sonda externa com caminho óptico de 2 e 5 mm e a uma bomba que titula o agente precipitante (n-heptano) numa vazão de 2mL/min. Para a análise foi preparada uma solução-modelo de asfaltenos na concentração de 0,04%p/v com 2000 ppm de inibidor.

A intensidade de absorção foi monitorada em função do volume de precipitante, no comprimento de onda de 1600 nm. O início de precipitação é medido no ponto igual ao mínimo de intensidade de absorção na curva.

➤ Avaliação da interação asfaleno-inibidor por Modelagem Molecular

A construção das estruturas do asfaleno e do princípio ativo do inibidor I-CN foi realizada no software *Materials Studio*.

A Figura 2 representa a metodologia empregada para definição da estrutura mais estável de cada molécula. As que apresentaram menor valor energético foram selecionadas para avaliação da interação do sistema asfaleno-inibidor.

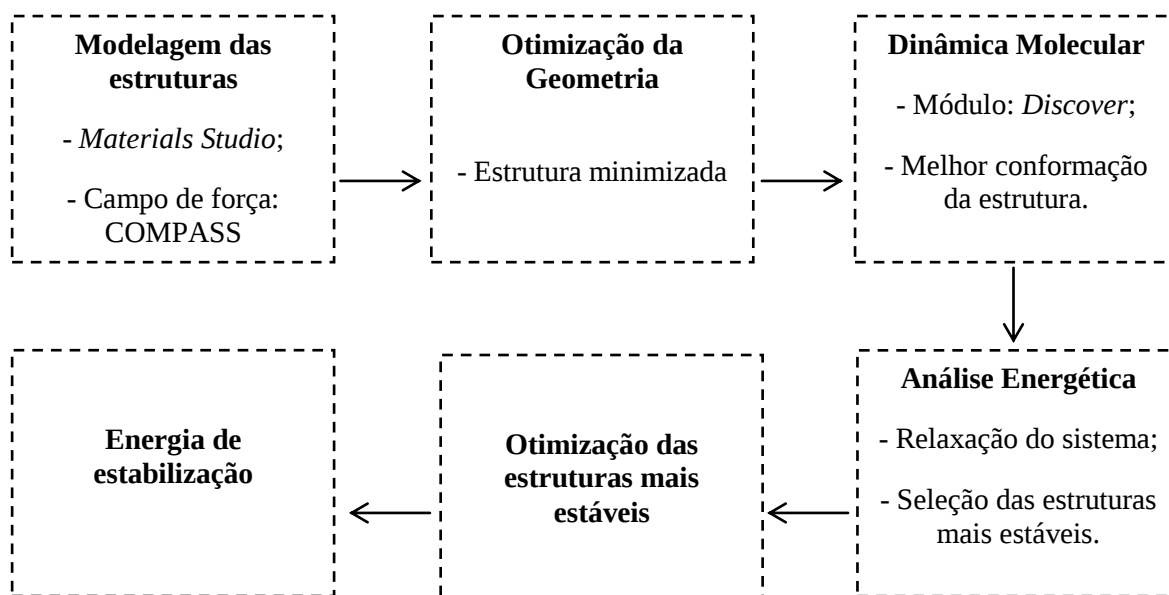


Figura 2. Metodologia empregada para análise da Modelagem Molecular.

Resultados e Discussão

➤ Análise Composicional

O percentual de asfaltenos obtido pelo método IP-143 foi de 9,3% ($\pm 0,5$). O resultado da análise de RMN de ^1H para esta amostra é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1. Resultado da análise de RMN de ^1H dos asfaltenos obtidos por IP-143

Tipo de Hidrogênio	Porcentagem* (%)
H aromáticos	24,6
H α	22,7
H β	34,2
H γ	18,6
Total Saturado	75,4

*Equivalente a normalização da área do pico

A Tabela 1 mostra que as amostras obtidas pelo método IP-143 apresentaram um maior percentual de hidrogênios saturados e diferenças significativas nos hidrogênios β , que correspondem a hidrogênios ligados a carbonos saturados metilênicos e naftênicos, podendo indicar uma maior quantidade de cadeias laterais ou cadeias de maior comprimento.

O percentual de H α , indicativo de substituintes no anel aromático, foi de 22,7% e o percentual de H γ (18,6%), hidrogênios de metilas terminais ou ramificados foi o menor observado.

➤ Avaliação de estabilidade dos asfaltenos por NIR

Para avaliar a eficiência do inibidor de deposição de asfaltenos (I-CN) fez-se necessário verificar o ponto de *onset* no qual ocorre o início da precipitação na ausência dos inibidores. A Figura 3 apresenta o resultado obtido para determinação do início da precipitação da amostra de asfaltenos.

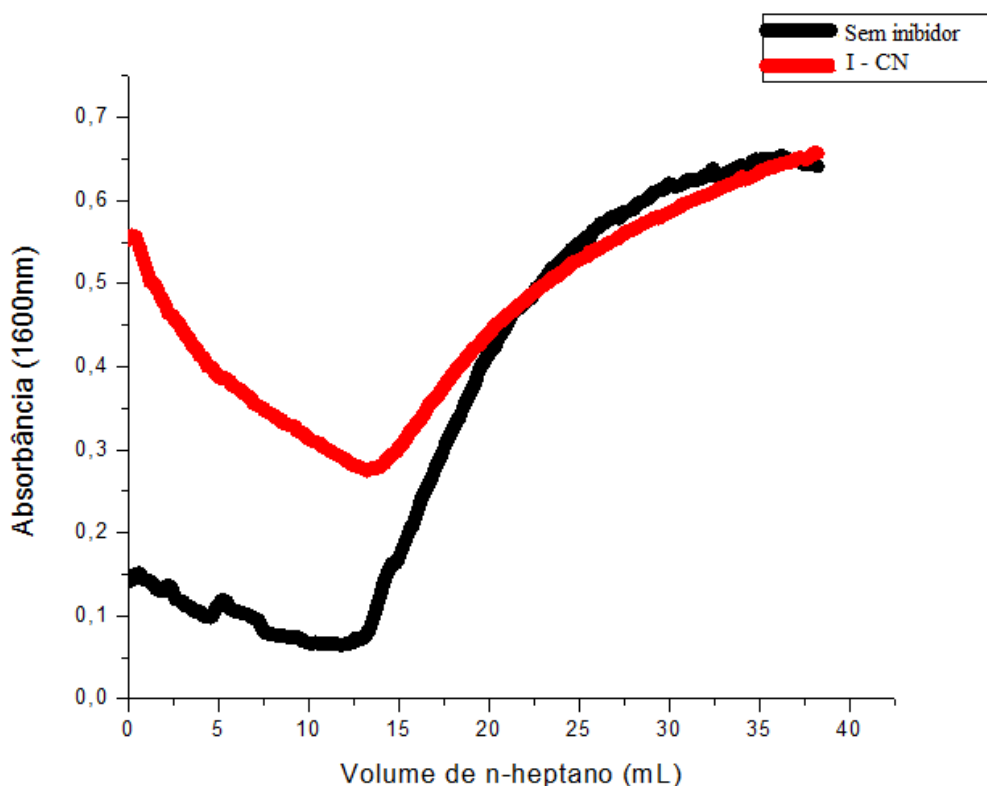


Figura 3. Avaliação da precipitação dos asfaltenos por NIR

Analisando a Figura 3 nota-se que o ponto de *onset* para dispersões de asfaltenos contendo o inibidor I-CN foi obtido em 14,0 mL de n-heptano, enquanto que na amostra sem inibidor foi de 11,2 mL. Assim, tem-se que a estabilidade dos asfaltenos apresentou melhoria na presença de I- CN.

➤ Modelagem Molecular

Após a obtenção das energias das estruturas mais estáveis do inibidor e do asfalteno foi calculada a energia de estabilização do sistema inibidor-asfalteno, de acordo com a Equação 1.

$$\Delta E = E_{\text{sist inibidor-asfalteno}} - [(E_{\text{inibidor}}) + (E_{\text{asfalteno}})] \quad \text{Equação 1}$$

O resultado encontrado para a variação de energia de estabilização do sistema foi -110,5 kcal/mol, sendo uma energia favorável ($\Delta E < 0$) para que ocorra a interação.

Carauta *et al* (2005) analisou a energia de interação de um agregado de asfalteno e constatou que para separar dois monômeros de asfaltenos é necessária uma energia na ordem de -80 kcal/mol. Assim, a interação inibidor-asfalteno estudada apresentou potencial para estabilizar um agregado asfáltico, eficiência observada pelo método experimental.

Conclusões

Os asfaltenos extraídos pela metodologia IP-143 para as amostras RV-B apresentaram maior teor de H β indicando uma maior quantidade de cadeias laterais ou cadeias de maior comprimento e menor teor de H γ , que correspondem aos hidrogênios de metilas terminais. O desempenho do inibidor I-CN foi eficiente para as dispersões de asfaltenos oriundas de RV-B, com percentual de inibição de 20%.

A análise de Modelagem Molecular mostrou que a energia de estabilização encontrada para a interação asfaleno-inibidor é favorável.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPq, ao CETEM, a Dr^a Elaine Maia (UnB) e a Dr^a Kátia Zaccur (UFF) pela colaboração.

Referências Bibliográficas

CALEMMA, V.; IWANSKI, P.; NALI, M.; SCOTTI, R.; MONTANARI, L. Structural Characterization of Asphaltenes of Different Origins. **Energy & Fuels**, V.(9), pp. 225-230, 1995.

CARAUTA, A.N.M.; CORREIA, J.C.G.; SEIDL, P.R.; SILVA, D.M. Conformational search and dimerization study of average structures of asphaltenes. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**. V. 755, p. 1-8, 2005.

CARVALHO, M. C. N. **Estudo da interação asfaleno-inibidor de agregação por métodos de dinâmica molecular e funcional de densidade**. Dissertação de Mestrado da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

CARVALHO, C.C.V.; MOREIRA, L.C.; PEREIRA, A.; CHRISMAN, E.C.A.N.; SEIDL, P.R. **Influência de métodos de extração na estrutura de asfaltenos**. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, 2003.

FEUSTEL, M.; J. PADILLA; RICHARDS, G.: Asphaltene Dispersants for the Improvements on Combustion. **2nd International Symposium on Colloidal Chemistry in Oil Production IS COP97**, Rio de Janeiro, 1997.

KELLAND, M. A. Production Chemicals for the Oil and Gas Industry. 1. ed. CRC Press: s.n., v. 72, Chapter 4. **Asphaltene Control**, 2009.

MOREIRA, L. F. B.; GONZÁLEZ, G.; e LUCAS, E. F. **Estudo da Interatividade entre Macromoléculas Asfálticas e Compostos Estabilizantes: LCC e Cardanol**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 1998.

QUINTERO, L.C.N. **Fracionamento e análise de asfaltenos extraídos de petróleos brasileiros**. Tese de Doutorado da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

RACHELE, K.G.; RIBEIRO, R. C. C.; CORREIA, J.C.G.; COELHO, R.R. **Modelagem Molecular como Ferramenta de Avaliação do Pavimento Asfáltico**. CETEM, 2008.

RAMOS, A. C.S.; HARAGUCHI, L.; NOTRISPE, F.R.; LOH, W.; MOHAMED, R. S. Interfacial and colloidal behavior of asphaltenes obtained from Brazilian crude oils. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 32, pp. 201– 216, 2001.

SILVA, F. B. **Extração, caracterização e estabilização de asfaltenos oriundos de petróleos médio, pesado e extrapesado.** Tese de doutorado da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2013.

THOMAS, J.E. **Fundamentos da engenharia de petróleo**, 2nd Ed. Interciência, Rio de Janeiro, 2004.

TYMAN, J. H. P.; KIONG, L. S. Long-chain phenols. Part 18. Conversion of anacardic acid into urushiol. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transaction 1**, 1942-1952, 1981.

YARRANTON, H. W. et al. Sensitivity of asphaltene properties to separation techniques. **Energy & Fuels**, 16, p. 462-469. 2002.