

ESTUDO DA AGREGAÇÃO E INIBIÇÃO DE ASFALTENOS POR MODELAGEM MOLECULAR

Luiz Henrique Roale Baptista Pereira

Aluno de Graduação da Engenharia Química - 3º período, UFRJ
Período PIBIC/CETEM: Abril de 2016 a julho de 2016.

lhenrique@cetem.gov.br

Fernanda Barbosa da Silva

Orientadora, Química Industrial, D.Sc.

fbarbosa@cetem.gov.br

Julio Cesar Guedes Correia

Co-orientador, Químico Industrial, D.Sc.

jguedes@cetem.gov.br

Resumo

Os asfaltenos são a porção mais pesada e mais polar do petróleo, que causa sérios problemas desde a produção até o refino do petróleo gerando grande impacto econômico. Para minimizar estes problemas, é necessário o conhecimento da estrutura molecular, mecanismos de agregação e estabilidade dos asfaltenos para o desenvolvimento de metodologias que impeçam sua precipitação indesejada. Os compostos anfífilicos representam os princípios ativos de uma diversidade de produtos comerciais que apresentam eficiência na estabilização de asfaltenos. Os métodos computacionais podem ser usados como ferramentas no estudo de agregados asfálticos. A técnica de Modelagem Molecular foi utilizada para simular a interação de um agregado de moléculas de asfaltenos e de um sistema composto deste agregado com o p-nonilfenol, utilizado como inibidor. Os resultados preliminares mostraram que a energia obtida para o sistema estudado não seria suficiente para impedir a agregação dos asfaltenos, porém novos cálculos estão sendo avaliados para melhorar esses dados.

Palavras chave: asfaltenos, agregação, inibidor.

STUDY OF THE AGGREGATION AND INHIBITION OF ASPHALTENES BY MOLECULAR MODELING

Abstract

Asphaltenes are the heavier and more polar portion of the oil that causes serious problems from production to refining oil, generating great economic impact. To minimize these problems, it is necessary to know the molecular structure, aggregation mechanisms and stability of asphaltenes for the development of methodologies to prevent their unwanted precipitation. Amphiphilic compounds represent the active ingredients from a variety of commercial products which have efficiency in stabilization of asphaltenes. Computational methods can be used as tools in the study of asphaltenic aggregates. Molecular modeling technique was used to simulate the interaction of an aggregation of asphaltene molecules and a compound of this system added with p-nonylphenol, used as an inhibitor. Preliminary results showed that the energy obtained for the studied system would not be enough to prevent the aggregation of asphaltenes, but new calculations are being evaluated to improve the data.

Keywords: asphaltenes, aggregation, inhibitor

1. INTRODUÇÃO

Os asfaltenos são misturas complexas de moléculas compostas de anéis poliaromáticos condensados, cadeias alifáticas, anéis naftênicos, heteroátomos, como nitrogênio, oxigênio, enxofre e metais como ferro e vanádio (MURGICH, 2002). Os asfaltenos representam um grande desafio para a indústria do petróleo. Na etapa de produção, as moléculas provocam obstrução de linhas e tubulações de escoamento e até mesmo no interior das rochas reservatórias podendo tornar inviável a exploração daquele poço (SPIECKER et al, 2003). Durante o refino, podem provocar o envenenamento de catalisadores de hidrocraqueamento e de craqueamento. Portanto, é fundamental compreender os seus mecanismos de agregação. A Figura 1 mostra a deposição de asfaltenos em linhas de produção.



Figura 1: Deposição de asfaltenos em tubulação (GOUAL, 2012).

A agregação se processa pela associação das partículas de asfaltenos e, devido ao conseqüente crescimento dos agregados, leva à precipitação. Segundo Mullins (2010), a estrutura molecular dos asfaltenos contém um hidrocarboneto policíclico aromático (HPA) rodeado por alcanos em sua periferia. Estas moléculas se juntam para formar os nanoagregados de asfaltenos, como pode ser visto na Figura 2.



Figura 2: Modelo de YEN modificado (MULLINS, 2010)

Os problemas causados por depósitos de asfaltenos podem ser tratados mediante técnicas corretivas ou preventivas. As técnicas preventivas se baseiam na utilização de aditivos químicos, que interferem na precipitação dos asfaltenos, aumentando a sua estabilidade. Com a finalidade de melhorar a estabilidade do óleo, vem sendo utilizados inibidores que previnem a precipitação dos asfaltenos.

A estabilização de asfaltenos é controlada pela polaridade do grupo cabeça do composto anfifílico e pelo comprimento da cauda hidrocarbônica ligada ao anel aromático (MOREIRA et al, 1998). González & Middea (1991) investigaram diversos compostos anfifílicos solúveis em óleo como agentes peptizantes e, destes resultados, foi observado que o p-nonilfenol foi o que apresentou melhor resultado em dispersar o asfaltenos.

O uso de métodos teóricos para o cálculo de estruturas e propriedades moleculares tem sido utilizado na busca de compreender os meios pelos quais ocorre a agregação para, então, obter-se um inibidor que melhor interaja com essas partículas. Assim, o uso da modelagem molecular é importante no estudo dessas moléculas em função da complexidade que apresentam.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo utilizar a técnica de Modelagem Molecular para analisar o processo de agregação de asfaltenos e sua interação com o p-nonilfenol.

3. METODOLOGIA

A construção das estruturas assim como os cálculos necessários para a análise conformacional do p-nonilfenol e do asfalto foram realizados no software *Materials Studio* (v.4.3). A metodologia adotada pode ser vista na Figura 3. O modelo de asfaltenos utilizado foi o proposto por Carauta et al. (2005 b).

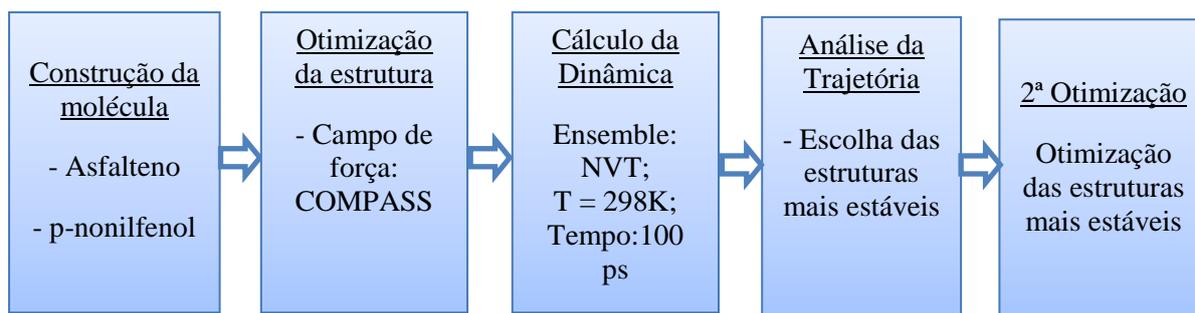


Figura 3: A metodologia adotada para obtenção das estruturas mais estáveis.

Inicialmente, foi utilizado o modelo do dímero obtido no trabalho de Carauta et al. (2005 b), e para uma primeira abordagem dessa interação, o estudo foi realizado entre esse dímero e o p-nonilfenol. Um docking manual foi realizado a fim de obter a melhor estrutura de partida para a análise conformacional do sistema dímero-p-nonilfenol. Após a obtenção dessa estrutura de partida, o sistema foi submetido a um cálculo de dinâmica molecular nas mesmas condições citadas na Figura 3, com exceção do tempo de dinâmica que foi de 1 nanossegundo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 4 e 5 apresentam as estruturas do asfalto e do dímero utilizadas. A partir desses dados, iniciou-se o estudo de inibição com o p-nonilfenol. Simulou-se a interação da molécula do inibidor, previamente otimizado, com o agregado asfáltico (Figura 6). A energia de estabilização foi calculada pela Equação 1 e os valores das energias obtidas para os sistemas estudados encontram-se na Tabela 1.

$$\Delta E = E_{\text{ligado}} - E_{\text{n\~{a}o-ligado}} \quad (1)$$

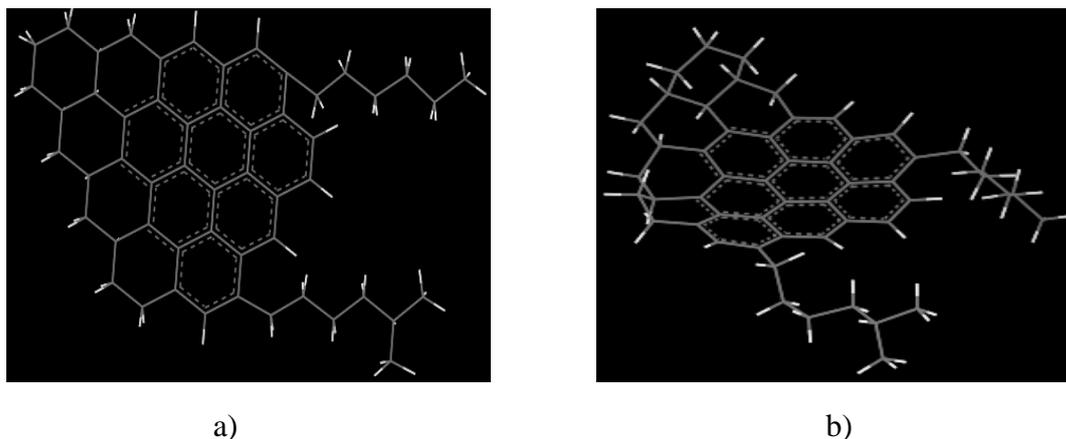


Figura 4: Estruturas de asfaltenos: a) Modelo inicial; b) Estrutura mais estável após otimização da geometria.

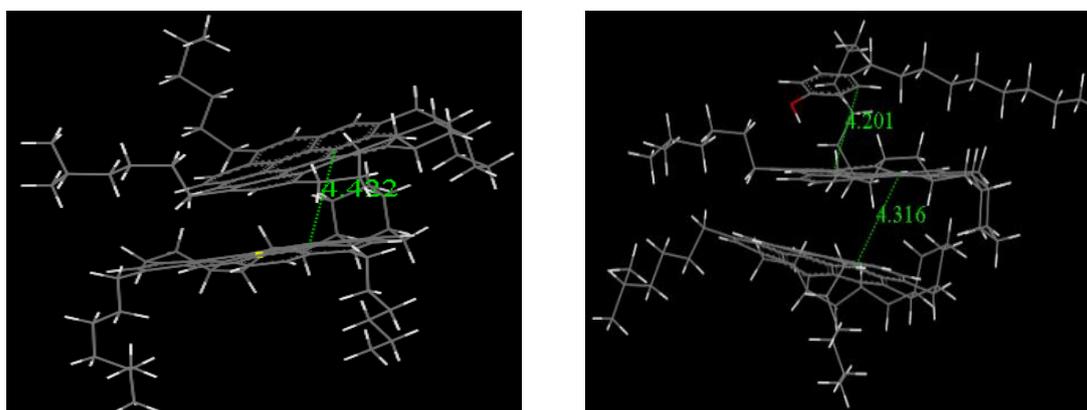


Figura 5: Agregado de asfaltenos

Figura 6: Agregado-inibidor após otimização.

Na Tabela 1, observa-se que as energias de estabilização obtidas são favoráveis, pois o ΔE dos sistemas é negativo.

Tabela 1: Variação de energia obtida para interação dos sistemas estudados

Interação	Energia de estabilização (Kcal/mol)
Agregado de asfaltenos	-80*
Agregado de asfalteno-inibidor	-55,9

*Dado obtido do trabalho de Carauta *et. al.* (2005 b)

De acordo com os resultados preliminares encontrados, nota-se que a energia necessária para separar o dímero ser superior a -80 kcal/mol. Assim, a energia de estabilização obtida na interação dímero-inibidor não foi suficiente para separar o agregado. No

entanto, existem discussões na literatura de qual seria a estrutura mínima de asfalto que efetivamente pode ser separada por métodos experimentais, tais como a extração com solventes, e devido ao peso molecular encontrado, muitos autores acreditam que essa estrutura mínima que é extraída é o dímero. Dessa forma, estudos envolvendo a agregação entre dois dímeros estão em curso, onde um docking manual de dois desses dímeros será feito com o objetivo de aumentar a complexidade do agregado e a interação desse tetrâmero com moléculas de p-nonilfenol serão estudadas.

5. CONCLUSÕES

A avaliação da agregação dos asfaltenos e da inibição utilizando o p-nonilfenol mostrou-se energeticamente favoráveis. Os resultados obtidos para a interação agregado-inibidor não apresentaram energia suficiente para separar um dímero asfáltico. Pretende-se simular a interação de agregados de maior complexidade com o inibidor e verificar se os resultados serão mais satisfatórios.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CETEM pela infraestrutura oferecida, a CATE, especialmente aos integrantes do laboratório de modelagem molecular (LABMOL), e ao CNPq pela bolsa de iniciação científica concedida.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CARUTA, A. SEIDL, P. R.; CHRISMAN, E.; CORREIA, J.; MENECHINI, P.; SILVA, D.; LEAL, K.; MENEZES, S.; DE SOUZA, W.; TEIXEIRA, M. Modeling solvent effects on asphaltene dimers. **Energy Fuels**, v. 19, n. 4, 1245-1251 p., 2005b.

GONZÁLEZ, G. & MIDDEA, A. Peptization of asphaltene by various oil soluble amphiphiles. **Colloids and Surfaces**. 52, 207-217 p., 1991.

GOUAL L. **Petroleum Asphaltenes**, InTech - Crude Oil Emulsions - Composition Stability and Characterization, Cap 2, 27-42 pp., 2012.

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.

MULLINS, O. C. The Modified Yen Model. **Energy & Fuels**. V. 24, p. 2179-2207, 2010.

MURGICH, J. Intermolecular Forces in Aggregates of Asphaltenes and Resins. **Petroleum Science and Technology**, v.20, 1029-1043, 2002.

SPIECKER, P.M.; Gawrys, K.L.; Kilpatrick, P. Aggregation and Solubility Behavior of Asphaltenes and their Subfractions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.267, 178-193, 2003.