

Utilização do método de viscosimetria para determinação da massa molecular de asfaltenos

Luciano Dyballa

Estagiário, Engenharia Química, UFRJ

Ian Hovell

Orientador, Engenheiro Químico, Ph. D.

Roberto Rodrigues Coelho

Co-orientador, Engenheiro Químico, D. Sc.

Resumo

Os asfaltenos são compostos macromoleculares que constituem a fração pesada do petróleo cru e representam uma das principais fontes de problemas na indústria, entre eles entupimentos e obstruções causados por sua deposição. Apesar de muito estudados, estes compostos apresentam características próprias, relativas a cada poço. Assim, a massa molecular é específica para cada asfaleno, sendo de grande valia para a compreensão de sua estrutura. Este trabalho propõe, para a determinação do peso molecular do asfaleno, o método da viscosimetria, que fornece resultados satisfatórios que não exigem técnicas demasiado sofisticadas para serem obtidos.

1. Introdução

1.1. O asfaleno

O petróleo é uma mistura complexa que consiste, principalmente, em parafinas leves e pesadas, compostos aromáticos, resinas e asfaltenos. O asfaleno é reconhecido como a fração pesada de fluidos petrolíferos que é insolúvel em espécies como parafinas, mas solúvel em espécies polares e aromáticas como tolueno e xileno.

Os asfaltenos são, a rigor, definidos como a fração do óleo cru que precipita em solventes leves como n-pentano e n-heptano. Os asfaltenos apresentam a maior porcentagem de heteroátomos (enxofre, oxigênio e nitrogênio) e metais como Ni, V e Fe no petróleo cru, e sua estrutura consiste de aglomerados aromáticos polinucleares com ramificações alquila variadas.

Os asfaltenos não cristalizam e não podem ser separados como substâncias puras. Por isso a menor estrutura em massa obtida é denominada molécula média.

1.2. Agregação molecular e problemas na indústria

No óleo cru, os asfaltenos tendem a atrair uns aos outros, formando aglomerados. As pesquisas realizadas nas últimas décadas mostraram que os asfaltenos possuem uma grande variedade de polaridades e pesos

moleculares, indicando que eles podem existir no petróleo tanto parcialmente dissolvidos como parcialmente na forma coloidal.

A teoria sobre a estabilidade do asfalto no petróleo sugere que as resinas formam uma camada ao redor das moléculas. Se a concentração de resinas é insuficiente para cobrir a superfície do asfalto – em função de uma queda na temperatura, pressão ou pH – então ele precipitará (floculação). Mudanças na composição do óleo, como adição de solvente, podem dissolver as resinas que cobrem a superfície e perturbar o sistema asfalto-resina, levando à floculação. Em casos mais drásticos, esta precipitação pode levar ao entupimento ou obstrução em qualquer ponto, desde o estoque de óleo até o local de processamento.

De acordo com observações experimentais, a estabilidade do asfalto depende de alguns fatores, entre eles a composição do fluido em que ele se encontra, pressão e temperatura. Acredita-se que os efeitos da composição e da pressão sobre a precipitação do asfalto são mais importantes que o efeito da temperatura. A adição de compostos parafínicos altera a solubilidade dos asfaltos porque sua ação como solvente interfere na interação entre os asfaltos e as resinas, fazendo com que estas tenham sua capacidade de estabilizar as moléculas de asfalto diminuída. Já a redução da pressão é possivelmente a maior razão para a deposição de asfaltos nas tubulações: a densidade do óleo cru diminui, comprometendo o efeito de proteção oferecido pelos demais componentes do petróleo às interações entre as moléculas de asfalto e fazendo com que estas se tornem mais fortes, o que leva à precipitação.

A deposição de asfaltos durante a produção, transporte e refino de fluidos de petróleo pode resultar em perdas de produção e grande aumento dos custos de manutenção (Lichaa, 1977). Com a demanda crescente de uma recuperação de óleo mais eficiente, torna-se relevante o estudo do comportamento de asfaltos em óleos crus e o melhor entendimento de suas propriedades físico-químicas passam a ser de fundamental importância para a formulação de novos programas de produção e o desenvolvimento de inibidores e dispersantes para evitar e/ou minimizar as perdas de produção causadas pela deposição de asfalto.

Em função disso, inúmeras tentativas de caracterização da estrutura química destes compostos vêm sendo empreendidas, e para isso são utilizados métodos químicos e físicos. No entanto, a impossibilidade do conhecimento de suas estruturas exatas não é importante para que se possam tomar medidas adequadas para a prevenção de deposição das frações pesadas do petróleo no equipamento de transporte ou processamento. O que é essencial é o estudo sobre os diversos comportamentos de deposição destas frações, que podem ser observados macroscopicamente, e para isto uma das propriedades fundamentais é seu peso molecular.

O peso molecular da molécula média de asfalto é bastante alto, variando aproximadamente de 800 até 2000000, e apresenta dificuldades em ser medido justamente devido à tendência desse composto a se

agregar, formando micelas reversas e precipitando. O peso molecular encontrado pode variar consideravelmente dependendo do método utilizado e das condições de medida. Uma grande preocupação ao se determinar pesos moleculares é a associação ou agregação dos asfaltenos, o que pode ocorrer nas condições do procedimento do método de medida. O método mais utilizado vem sendo o de osmometria de pressão de vapor. No entanto, este método exige uma grande cautela ao ser empregado, já que o valor do peso molecular é uma função da temperatura e das propriedades moleculares do solvente.

Pesos moleculares também são comumente obtidos através de experimentos com ultracentrífugas e microscópios eletrônicos; no entanto, poucos estudos foram feitos até agora com os métodos de crioscopia e de viscometria de soluções de asfaltenos.

2. Objetivo

O objetivo deste trabalho é determinar a massa molecular de moléculas médias de asfalto a partir do método de viscometria e obter, com isto, informações importantes para um melhor entendimento do composto e de suas propriedades físico-químicas.

3. Metodologia

3.1. Viscometria

A eficácia da viscosidade de uma solução como medida do peso molecular de polímeros vem sendo reconhecida desde o trabalho de Staudinger (1930). A viscosidade de uma solução é basicamente uma medida do tamanho ou extensão espacial das moléculas de um polímero; a simplicidade de medição e a eficácia da correlação entre viscosidade e peso molecular são tão evidentes que a medida da viscosidade constitui uma ferramenta extremamente valiosa na caracterização de polímeros (Billmeyer, 1962).

Para a determinação da viscosidade, a amostra do polímero – no caso, o asfalto – é dissolvida em um solvente adequado numa concentração conhecida e numa temperatura controlada. Utilizando-se um viscosímetro capilar de diluição efetuam-se as medidas dos tempos de escoamento do solvente puro e de algumas soluções de concentrações diferentes de polímero.

Partindo dos tempos de escoamento obtidos é possível obter várias grandezas relacionadas à viscosidade, conforme é mostrado na Tabela 1, onde C é a concentração, η a viscosidade da solução e η_0 a viscosidade do solvente puro.

Tabela 1. Grandezas relacionadas à viscosidade e suas definições.

Grandeza	Definição
Viscosidade relativa	$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \cong \frac{t}{t_0}$
Viscosidade específica	$\eta_{esp} = \eta_r - 1 = \frac{(t - t_0)}{t_0}$
Viscosidade reduzida	$\eta_{red} = \frac{\eta_{esp}}{C}$
Viscosidade inerente	$\eta_{iner} = \frac{\ln \eta_r}{C}$
Viscosidade intrínseca	$[\eta] = \left(\eta_{esp} / C \right)_{c=0} = \left[(\ln \eta_r) / C \right]_{c=0}$

Einstein (1906) mostrou que a taxa de dissipação de energia em uma solução de macromoléculas diluídas é definida por:

$$dE/dt = dE/dt (1 + v\phi) \quad (1)$$

Onde ϕ é a fração do volume da solução ocupado pelas macromoléculas e v é o fator Simha, relacionado à forma geométrica da macromolécula ($v = 2,5$ para uma esfera). Dado o fato de dE/dt ser proporcional à viscosidade, podemos escrever:

$$\eta_r = \eta/\eta_0 = 1 + v\phi \quad (2)$$

Onde η_r é a viscosidade relativa e η_0 é referente ao solvente puro. Com isso, a viscosidade específica pode ser definida como:

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = v\phi \quad (3)$$

e a viscosidade intrínseca como:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp} / C = \lim_{c \rightarrow 0} v\phi / C \quad (4)$$

Podemos reescrever ϕ em termos do volume hidrodinâmico do soluto, V_h , e da constante de Avogadro, N_A , lembrando que ϕ é a fração do volume ocupado pelas moléculas do soluto:

$$\phi = \frac{V_h N_A C}{M} \quad (5)$$

Portanto:

$$\eta_{sp} = \frac{v (V_h N_A C)}{M} \quad (6)$$

e

$$[\eta] = \frac{v (V_h N_A)}{M} \quad (7)$$

3.2. Procedimento experimental

Para o desenvolvimento das experiências, foi utilizado petróleo Marlin, da Bacia de Campos. Após o emprego da técnica de extração por solvente utilizando n-heptano, o asfalteno precipitado, purificado e seco foi então diluído em nitrobenzeno, a diferentes concentrações.

Os experimentos foram realizados conforme o procedimento descrito por Mohammed et al (1998), em que a viscosidade é medida em temperatura ambiente (24-27° C), utilizando-se um viscosímetro capilar de vidro do tipo Cannon-Fenske Opaco de Fluxo Reverso nº 25 (Figura 1), produzido e calibrado pela Cannon Instrument Co. Esta empresa fornece um certificado de calibragem junto com cada instrumento, permitindo, assim, que as medidas de viscosidade cinemática possam ser feitas diretamente. Este tipo de viscosímetro torna possível a leitura mesmo para líquidos em que o menisco superficial não pode ser claramente observado, como é o caso das soluções escuras de asfalteno produzidas.



Figura 1. Viscosímetro capilar e banho termostatizado.

Os dados foram coletados da seguinte maneira: o viscosímetro foi imerso em um banho termostatizado (Figura 1) utilizando-se água mantida a 25° C constantes e, após 10 minutos de espera para estabilização da temperatura entre a solução e o banho, foi medido com um cronômetro o tempo que a solução levou para percorrer o interior do viscosímetro, saindo do ponto A até alcançar as marcas B e C. Cada teste foi realizado no mínimo três vezes.

4. Resultados e discussão

Multiplicando-se esses tempos (em segundos) pelas constantes fornecidas pela calibração do capilar (em cSt/s) obtiveram-se os valores da viscosidade cinemática em centistokes (cSt ou mm²/s). Com os cálculos apresentados na Tabela 1 encontrou-se a viscosidade reduzida, relacionada no Gráfico 1, em função da concentração das soluções de asfalto.

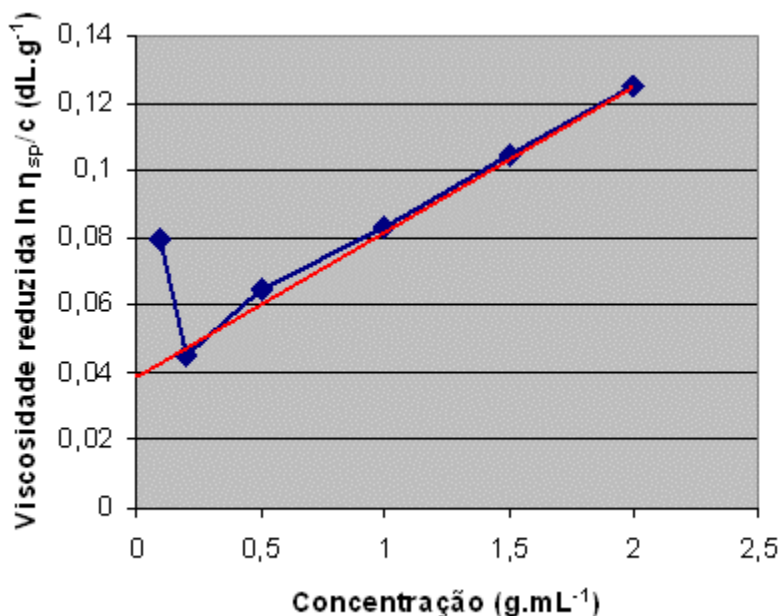


Gráfico 1. Viscosidade cinemática do asfalto dissolvido em nitrobenzeno a 25° C

Extrapolando-se a curva traçada até uma concentração igual a zero (a reta vermelha no Gráfico 1), encontrou-se 0,039 dL.g⁻¹ para o valor da viscosidade intrínseca (cf. Tabela 1).

O volume V_h foi obtido a partir da geometria da molécula média do asfalto Marlin, otimizada com convergência de <0.01 kcal/mol, utilizando-se o cálculo ab-initio, método HF 3-21G, através do programa HyperChem 7.0, da Hypercube Inc. Aplicando uma faixa de interação soluto-solvente "ideal-default" de 1,4 Å, o volume encontrado foi igual a 4797,65 Å³. Além disso, considerando-se a molécula média de asfalto como tendo geometria esférica, temos o fator numérico $v = 2,5$.

Podemos então utilizar a Equação 7, e com isso chegamos a uma massa molecular de 1851,40 u.

Segundo os dados fornecidos pelo aparelho CHN, a fórmula mínima para o asfalto Marlin é C₁₂₄H₁₃₂N₂O₂S, com massa molecular igual a 1714,42 u, mostrando que o valor encontrado através das medidas de viscosidade e aproximações utilizadas é válido, tendo apresentado um erro de aproximadamente 8%.

5. Conclusão

Após realizados os experimentos, comprovaram-se a praticidade e a eficácia do método de viscometria na determinação da massa molecular do asfalteno Marlin, tendo sido encontrado o valor de 1851,40 u, com erro de 8% em relação ao valor calculado a partir da formula mínima.

6. Agradecimentos

O autor agradece aos orientadores Ian Hovell e Roberto Rodrigues Coelho, pela presteza no auxílio sempre que necessário; Marisa Bezerra de Mello Monte, chefe do Laboratório de Química de Superfície, onde foram realizadas as experiências; Antonieta Middea, cuja ajuda foi fundamental para a realização dos experimentos; ao professor Abraham Zakon, pela indicação; e ao CETEM, pelo apoio e infra-estrutura.

7. Referências bibliográficas

- BILLMEYER, JR. Fred W., Textbook of Polymer Science, 2 ed., NY, USA: John Wiley & Sons. 1971, p. 84-90.
- DE SOUZA, W. F.; Kondo, T.; Sato, S.; Matsumura, A.; Saito, I.; MD-MM Investigation on the Affinity between Solvents and Asphaltenes; Third International Symposium on Colloid Chemistry in Oil Production Asphaltene & Wax Deposition, ISCOF' 99, Mexico, 1999.
- EINSTEIN, A., Arm. Physik, 19, 289, 1906.
- LICHAA, P.M., Asphaltene deposition problem in Venezuela crudes—usage of asphaltenes in emulsion stability. Can. Pet. Technol., **J. Oil Sands**, 609– 624, 1977.
- MOHAMMED R. S., Ramos C. S., and Loh W., Aggregation Behavior of Two Asphaltenic Fractions in Aromatic Solvents., **Energy & Fuels**, 13, 323-327, 1998.
- SHEU E. Y., Physics of asphaltene micelles and microemulsions – theory and experiment, **Journal of Physics: Condensed Matter**, 8, A125-A141, 1996.
- STAUDINGER, H. e W. Heuer, “Highly Polymerized Compounds. XXXIII. A Relation Between the Viscosity and the Molecular Weight of Polystyrenes”, Ber. 63B, 222-234, 1930.
- <http://www.chem.ubc.ca/courseware/305/C305_lect4.pdf> Acesso em: abril de 2006.
- <http://tigger.uic.edu/~mansoori/Asphaltene.Molecule_html> Acesso em: março de 2006.