2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

AVALIAÇÃO DA ESTABILIZAÇÃO DE MACROMOLÉCULAS ASFALTÊNICAS POR COMPOSTOS ALQUILBENZÊNICOS

Oliveira, G. E.[1], Mansur, C. R. E.[1], González, G.[2], Lucas, E. F.[1]

[1] Instituto de Macromoléculas/Universidade Federal do Rio de Janeiro, CT, Bl.J, Ilha do Fundão. C.P.68525, 21945-970, Rio de Janeiro, RJ. elucas@ima.ufrj.br e geiza@ima.ufrj.br
[2] CENPES/PETROBRAS- Cidade Universitária, Q.7, Ilha do Fundão. 21949-900, Rio de Janeiro, RJ. gaspar@cenpes.petrobras.com.br

Resumo – A deposição de asfaltenos é um problema que atinge a produção, o transporte e o armazenamento de petróleo. Algumas pesquisas sobre estabilização de asfaltenos têm sido realizadas, com o objetivo de evitar sua floculação de conseqüente deposição. Este trabalho avaliou a capacidade de quatro compostos alquilbenzênicos, em duas concentrações diferentes, de estabilizar asfaltenos. Os compostos estudados foram o cardanol, o policardanol, o poliestireno e o poliestireno sulfonado. As concentrações estudadas foram de 5000 e 10000mg/L de estabilizante. O estudo foi realizado através do teste de precipitação de asfalteno em uma mistura de solventes (tolueno e heptano), tendo em vista a diferença de solubilidade dos asfaltenos nos solventes empregados. Os melhores resultados foram encontrados para o cardanol, principalmente na concentração de 5000mg/L.

Palavras-chave: asfalteno; compostos alquilbenzênicos; estabilização.

Abstract – The asphaltene deposition is a problem that affects oil production, transportation and storage. Some researches about asphaltene stabilization have been made in order to avoid its flocculation and deposition. In this work, the performance of four alkylbenzene compounds as asphaltene stabilizer was evaluated. The additive were tested in two different concentrations: 5000 and 10000mg/L. Cardanol, policardanol, polystyrene and polystyrene sulfonade were used as additive. The study was carried out by asphaltene precipitation in a solvent mixture (toluene and heptane), since that the asphaltene solubility in these solvents are different. The best results were obtained by using cardanol, at 5000mg/L.

Keywords: asphaltene, alkylbenzene compounds, stabilization.

1. Introdução

O petróleo consiste de uma distribuição de moléculas com diferentes estruturas químicas e pesos moleculares. Dentre as várias frações do petróleo, os asfaltenos constituem uma das frações mais polares e pesadas, de natureza predominantemente aromática, os quais encontram-se estabilizados por resinas, num estado de perfeito equilíbrio na rocha reservatório. Quando este equilíbrio é perturbado, o asfalteno pode se depositar, gerando uma série de problemas que podem afetar não só a produção, mas também as etapas de transporte, armazenamento e processamento do óleo cru. Neste sentido, alguns trabalhos vêm sendo desenvolvidos visando estabilizar os asfaltenos utilizando derivados de alquilbenzeno. Os alquilfenóis são compostos que exibem um dos melhores desempenhos na estabilização dos asfaltenos (Moreira, 1997).

Estudos revelam que a estabilização de asfaltenos é controlada principalmente pela polaridade do grupo cabeça do composto anfifílico e pelo comprimento da cauda hidrocarbônica ligada ao anel aromático. Além disso, um grupo lateral polar adicional pode aumentar a capacidade do composto anfifílico em estabilizar asfaltenos. A capacidade de estabilização do asfalteno será aumentada quanto melhores forem as interações ácido-base entre as duas espécies (Chang e Fogler, 1994).

O líquido da casca da castanha de caju , conhecido como LCC, é um líquido viscoso, vesicante, castanho escuro, constituído quase que completamente de compostos fenólicos: um derivado do ácido salicílico (o ácido anacárdico), dois derivados do resorsinol (o cardol e o 2-metil-cardol) e um monofenol (o cardanol). As estruturas químicas destes compostos possuem uma cadeia lateral de quinze carbonos com grau de insaturação variando de completamente saturado a três insaturações (Moreira, 1997).

Neste trabalho, foi avaliada a capacidade de estabilização de asfaltenos por quatro compostos alquilbenzênicos: o cardanol, o policardanol, o poliestireno e o poliestireno sulfonado. Foram escolhidos dois compostos fenólicos e outros dois compostos alquilbenzênicos não – fenólicos a fim de comparar seus desempenhos em função do tipo de grupamento anfifílico e do peso molecular. Esta avaliação foi realizada através de teste de dissolução em tolueno e posterior precipitação em heptano.

2. Metodologia

O cardanol foi obtido através da destilação fracionada do LCC, sob vácuo., tendo sido, em seguida, resfriado a cerca de 0ºC e armazenado sob atmosfera inerte de N_2. Uma parte do cardanol obtido foi polimerizada, gerando o policardanol. A reação de polimerização do cardanol foi conduzida via mecanismo catiônico, usando como iniciador o trifluoro-boreto de dietil-éter ($BF_3O(CH_2CH_3)_2$), a 140ºC, sob atmosfera de N_2, na ausência de O_2 e umidade.

O poliestireno foi cedido pela Dow Chemical, referência Styron 688G, com peso molecular de 110.000 g/mol . O poliestireno sulfonado foi obtido através da reação de sulfonação do poliestireno. A reação foi realizada utilizando clorofórmio como solvente, em presença de quantidade equimolar de H_2SO_4, na temperatura ambiente, a cerca de 30ºC, durante 10 minutos.

O asfalteno utilizado foi cedido pelo CENPES e provêm do campo de Marlim.

Para as análises de caracterização foi utilizado um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, FTIR, Perkin Elmer, modelo 1720X, controlado por computador digital DEC Station 320 sx IR data manager. Para as amostras líquidas foi utilizada a técnica de vazamento sobre célula de KBr e posterior recobrimento do filme com outra célula de KBr (técnica de filme capilar). As amostras sólidas foram solubilizadas em clorofórmio e vazadas sobre célula de KBr, levando o solvente à evaporação e fazendo-se a análise sobre o filme de polímero formado (técnica de filme vazado). Todas as análises foram realizadas usando resolução de $2cm^{-1}$, dez varreduras e na faixa de número de onda de 4000 – 400 cm^{-1}.

Os testes de desempenho dos aditivos como agente estabilizante foram realizados por meio do monitoramento da intensidade de absorção das amostras de asfalteno/tolueno/heptano. Para a determinação da intensidade de absorção em função da concentração de asfalteno construiu-se uma curva de calibração, obtida de sucessivas diluições de uma solução mãe contendo 605mg de asfalteno em 100 mL de tolueno. Esta curva de calibração de absorvância em função da concentração de asfalteno, foi obtida a 780 nm em um espectrofotômetro de luz monocromática marca Celm, modelo E-225D.

Para a realização do teste de precipitação de asfalteno foram utilizadas duas concentrações de estabilizante: 5000 e 10000mg/L (0,5 e 1,0%). De cada solução, foram retiradas oito alíquotas de 1 mL, em diferentes tubos de ensaio. A cada tubo foi adicionada uma mistura de tolueno e heptano, nas seguintes proporções de heptano: 0%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% e 90% em relação ao volume total. Um teste em branco, sem estabilizante, também foi realizado. As soluções foram deixadas em repouso por 48h. Os valores de absorvância do sobrenadante foram lidos e convertidos em concentração de asfalteno , usando a curva de calibração.

3. Resultados e Discussões

O espectro no infravermelho do cardanol possui bandas em 3350, 1351, 1265, 1487 e 1457 cm^{-1}, indicando tratar-se de um composto fenólico. Além disso, observa-se também bandas em 2926 e 2854 cm^{-1}, relativas à cadeia hidrocarbônica que encontra-se meta substituída no anel aromático (região de 1650 e 2000cm^{-1}) com ligações olefínicas (3007, 1612, 1589, 988, 945 e 912 cm^{-1}) (Varma e Dhara, 1987; Pillai, et al, 1990).

No espectro no infravermelho do policardanol observa-se o desaparecimento dos picos em 988, 945 e 912 cm^{-1} e a diminuição dos picos de absorção a 3007 e 1589 cm^{-1}, todos referentes à insaturação da cadeia hidrocarbônica, confirmando que a polimerização ocorreu nas duplas ligações do cardanol (Antony, et al 1990; Manjula et al, 1992), isto é, ocorreu via mecanismo em cadeia. Observa-se também que a banda de deformação axial O-H manteve-se inalterada, mostrando que a polimerização não ocorreu através dos grupos hidroxilas do cardanol.

O espectro infravermelho do poliestireno apresenta bandas em 698, 757 e 906 cm^{-1}, relativas ao anel aromático. Há também bandas em 2924 cm^{-1} referentes à cadeia hidrocarbônica. Já o espectro do poliestireno sulfonado apresenta apenas uma pequena banda em 1123 cm^{-1}, indicando a existência do grupamento sulfônico (Silverstein e Webster, 1998).

A Figura 1 apresenta a curva de calibração de absorvância em função da concentração de asfalteno, utilizada para a posterior conversão dos dados obtidos nos testes de estabilização de asfaltenos. Pode-se observar que a gráfico obtido das leituras da absorvância em função da concentração de asfalteno é uma reta, obedecendo a Lei de L'Ambert-Beer. A Equação 1 descreve o comportamento desta reta.

$$Abs = 2{,}474163 \times Conc.(mg/mL) \qquad (1)$$

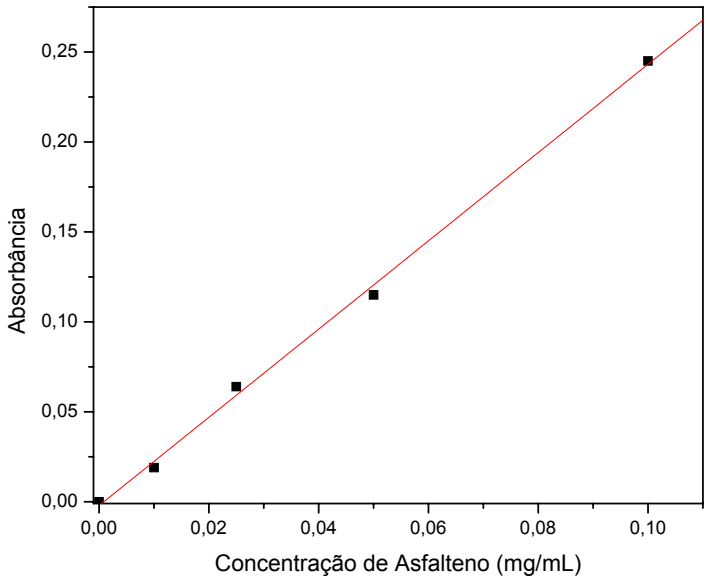

Figura 1 – Curva de calibração de absorvância em função da concentração de asfalteno estabilizado.

Os resultados de estabilização de asfaltenos em função do tipo e concentração do aditivo utilizado encontram-se descritos na Tabela 1. Estes resultados foram obtidos a partir de valores de absorvância convertidos em concentração utilizando a curva de calibração (Figura 1). Pode ser observado que estruturas diferentes apresentam capacidades distintas em estabilizar as moléculas de asfaltenos presentes na solução. Os melhores resultados foram obtidos para o cardanol, na concentração de 5000 mg/L. O aumento da concentração de 5000 para 10000 mg/L parece não levou a uma melhora de eficiência de estabilização de asfaltenos em nenhum dos casos estudados. Com relação ao teor de heptano (agente de precipitação) adicionado ao meio, observa-se uma oscilação dos valores de asfaltenos estabilizados. Essa oscilação pode ser melhor visualizada em gráficos de concentração de asfaltenos (mg/mL) em função do teor de heptano (%), apresentados nas Figuras 2 e 3

Tabela 1- Concentração de asfalteno estabilizado

Concentração de asfalteno estabilizado (mg/mL)									
Heptano (%)	**Branco**	**Cardanol (mg/L)**		**Policardanol (mg/L)**		**Poliestireno (mg/L)**		**PS sulf.onado (mg/L)**	
		5×10^4	1×10^5	5×10^4	1×10^5	5×10^4	1×10^5	5×10^4	1×10^5
0	0,049	0,045	0,060	0,088	0,121	0,068	0,054	0,085	0,080
30	0,052	0,053	0,065	0,098	0,092	0,064	0,042	0,082	0,075
40	0,052	0,077	0,065	0,082	0,093	0,067	0,044	0,083	0,076
50	0,060	0,132	0,067	0,098	0,084	0,067	0,054	0,081	0,074
60	0,058	0,129	0,064	0,139	0,060	0,063	0,052	0,084	0,071
70	0,068	0,136	0,062	0,035	0,050	0,059	0,064	0,083	0,069
80	0,056	0,130	0,063	0,023	0,032	0,055	0,054	0,093	0,067
90	0,052	0,172	0,061	0,018	0,022	0,034	0,041	0,076	0,042

A Figura 2 apresenta os resultados obtidos para as duas concentrações de cardanol e policardanol. A Figura 3 apresenta os resultados das duas concentrações de poliestireno e poliestireno sulfonado. Em ambas as figuras são mostrados também os resultados obtidos para o teste em branco (sem estabilizante).

Na Figura 2, observa-se que para o cardanol 1 (5000mg/L) houve um aumento da concentração de asfalteno estabilizado com o aumento do teor de heptano. Entretanto, o mesmo comportamento não foi observado quando aumentou-se a concentração do cardanol (cardanol 2 - 10000mg/L). Neste caso, observa-se que a concentração de asfalteno estabilizado manteve-se praticamente constante. Já para o policardanol, observa-se que uma menor quantidade deste aditivo (policardanol 1 - 5000mg/L) é capaz de estabilizar o asfalteno até cerca de 60% de heptano, a partir deste valor há a separação de fases e a concentração de asfalteno estabilizado cai bruscamente. No caso do uso de uma quantidade maior de policardanol (policardanol 2 - 10000mg/L), nota-se uma queda gradativa da concentração de asfalteno estabilizado com o aumento teor de heptano, havendo separação de fases a partir de 60%, indicando que nessas condições o policardanol não é capaz de estabilizar o asfalteno. Os resultados sugerem que o aumento da concentração de policardanol faz com que haja uma inversão no mecanismo de atuação do aditivo: o agente dispersante passa a atuar como agente floculante, pelo mecanismo de floculação nos pontos, devido ao elevado número de grupos polares presentes na mesma molécula de aditivo.

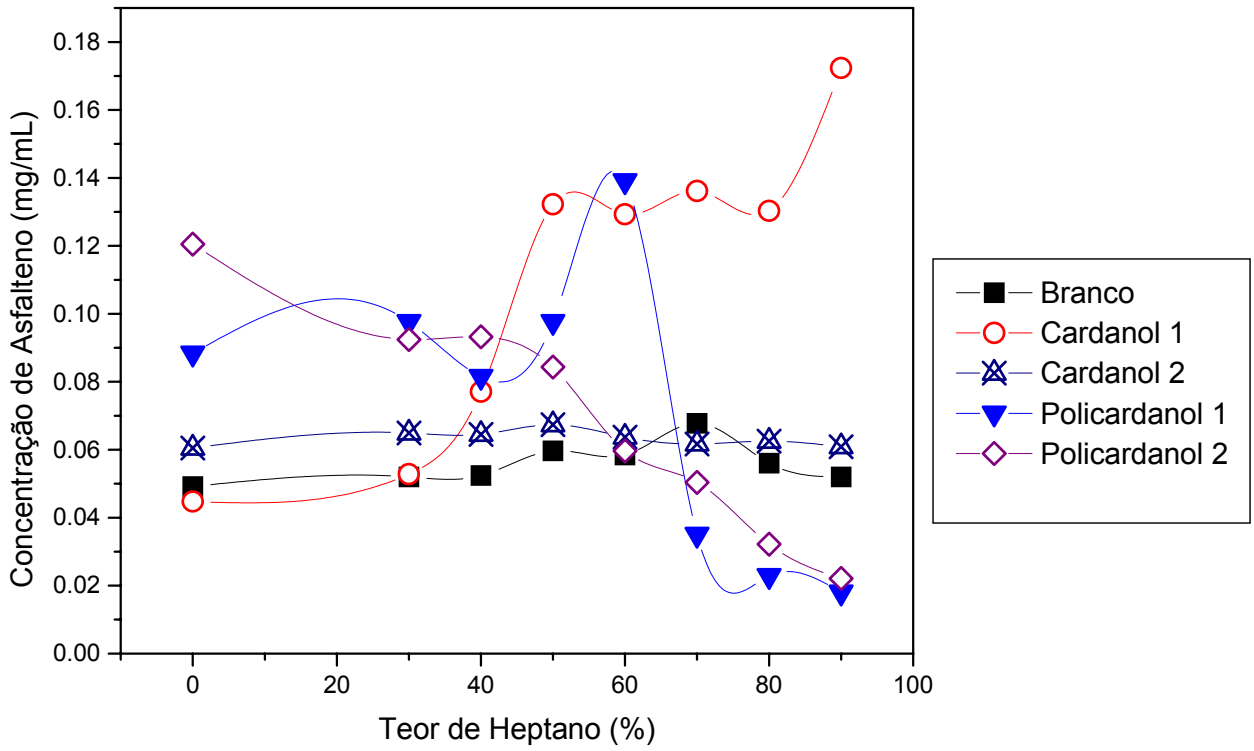

Figura 2 – Concentração de asfalteno estabilizado em função do teor de heptano, utilizando como aditivos o cardanol e o policardanol.

Na Figura 3, observa-se que para o poliestireno 1 (5000mg/L), a princípio, a concentração de asfalteno estabilizado mantém-se praticamente constante até cerca de 40% de heptano. Com a adição de maior quantidade de heptano há uma queda gradual da concentração de asfalteno estabilizado até a adição de 80% de heptano. Após a adição de 90% de heptano, observou-se a separação de fases o que acarretou em uma pequena concentração de asfalteno estabilizado no sobrenadante. Já uma maior concentração de poliestireno (poliestireno 2 - 10000mg/L) foi capaz de estabilizar uma quantidade bem menor de asfalteno para a mesma proporção de heptano. Observa-se também que a concentração de asfalteno estabilizado cresce até 70% de heptano e, em seguida, ocorre separação de fases com adição de 90% de heptano. Para o poliestireno sulfonado 1 (5000mg/L) nota-se que a concentração de asfalteno estabilizado permaneceu praticamente constante até 70% de heptano. Com a adição de 80% de heptano há uma aumento na concentração de asfalteno estabilizado seguida de uma queda em 90% de heptano. Entretanto, neste caso, não houve separação de fases. O poliestireno sulfonado 2 (10000mg/L) apresenta uma queda gradual da concentração de asfalteno com o aumento do teor de heptano até 80%. Com a adição de 90% de heptano observou-se a separação de fases e uma diminuição considerável na concentração de asfalteno estabilizado no sobrenadante. De um modo geral, o poliestireno sulfonado apresentou melhor eficiência em estabilizar macromoléculas asfaltênicas do que o poliestireno não-modificado. Entretanto, também no caso do poliestireno (modificado e não-modificado) .o aumento da concentração provoca a inversão no mecanismo de estabilização, devido ,como no caso do policaradanol, ao aumento do número de grupamentos polares existentes na mesma molécula do poliestireno.

Observando-se os gráficos das Figuras 2 e 3 pode-se notar que os maiores valores e concentração de asfalteno estabilizado no sobrenadante foram obtidos para a utilização do cardanol na concentração de 5000mg/L. O uso do policardanol como estabilizante nesta mesma concentração também alcançou valores mais elevados de asfalteno estabilizado, entretanto somente até a adição de 60% de heptano.

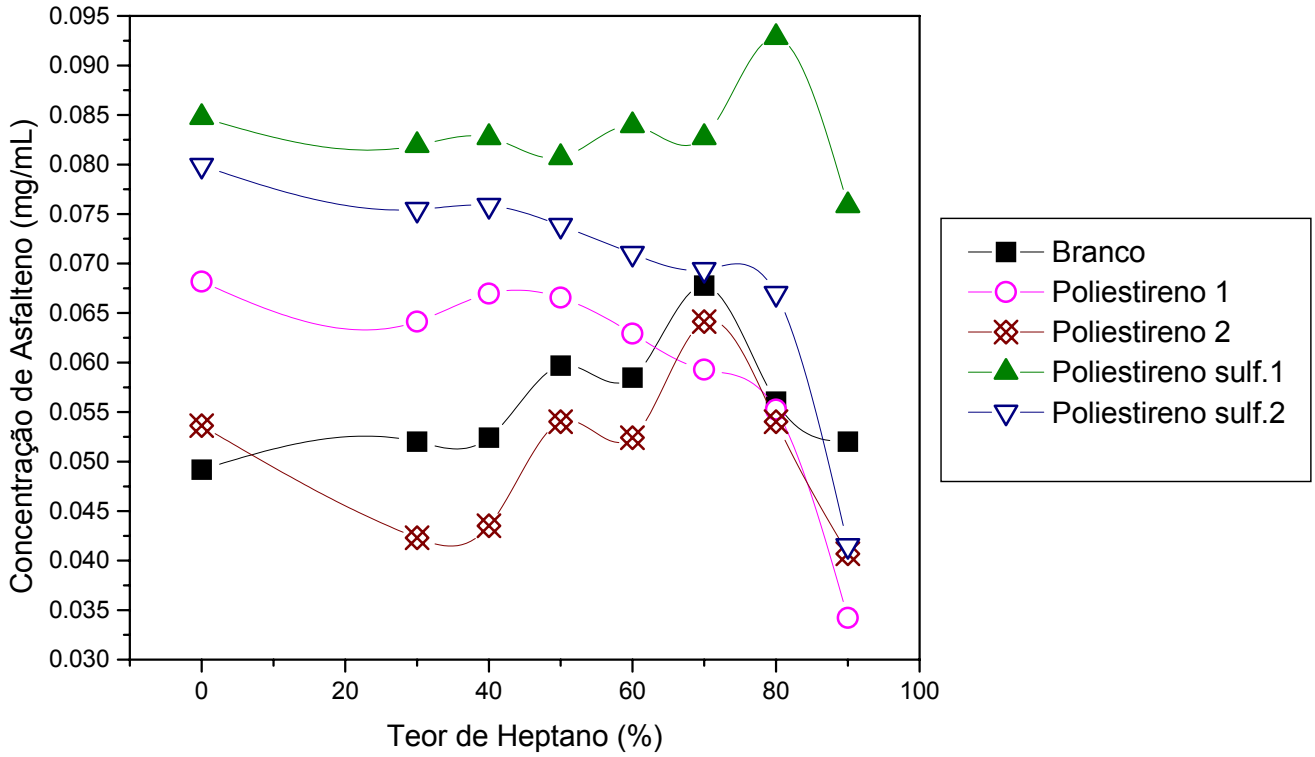

Figura 3 – Concentração de asfalteno estabilizado em função do teor de heptano, utilizando como aditivos o poliestireno e o poliestireno sulfonado.

4. Conclusões

O cardanol, quando usado na concentração de 5000mg/L, apresentou a melhor capacidade estabilizante de macromoléculas asfaltênicas, dentre os compostos alquilbenzênicos estudados. Concentrações de cardanol mais elevadas (10000 mg/L) mantiveram constante a concentração de asfalteno estabilizado, em valores mais baixos que aqueles obtidos a 5000 mg/L.

O policardanol, na concentração de 5000mg/L, também foi capaz de estabilizar o asfalteno, desde que o teor de heptano não exceda 60%.

Os demais compostos não apresentaram capacidade estabilizante significativa.

5. Agradecimentos

À CAPES, à ANP/FINEP/CTPETRO e ao CENPES/PETROBRAS.

6. Referências

ANTONY, R., PILLAI, C. K. S., SCARIAH, K. S. GPC studies on the cationic polymerization of cardanol initiated by borontrifluoridediethyletherate. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 41, p. 1765-1775, 1990.

ANTONY, R., PILLAI, C. K. S. Synthesis and thermal characterization of chemically modified cardanol polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 49, p. 2129-2135, 1992.

CHANG, C., FOGLER, H. S. Stabilization of asphaltenes in aliphatic solvents using alkylbenzene-derived amphiphiles. *Langmuir*, v.10, p. 1749-1757, 1994.

MANJULA, S., KUMAR, V. G., PILLAI, C. K. S. Kinetics and mechanism of oligomerization of cardanol using acid catalysts. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 45, p. 309-315, 1992.

MOREIRA, L. F. B. Estabilização de macromoléculas asfaltênicas por compostos fenólicos derivados do líquido da castanha de caju. *Dissertação de Mestrado – IMA –UFRJ*, 1997.

PILLAI, C. S. K., PRASAD, V. S., SUDHA, J. D., BERA, S. C., MENON, A. R. R. Polymeric resinsfrom renewable resources. Synthesis and characterization of flame-retardant prepolymers from cardanol. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 41, p. 2487-2501, 1990.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 6ª edição, LTC, 1998.