

DEPOSIÇÃO DE ASFALTENOS EM TUBULAÇÕES DE CAMPOS PRODUTORES DE ÓLEOS PESADOS: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) E INFRAVERMELHO (IVTF)

Tatiany de Almeida Fortini Brito

Doutora em Engenharia de Reservatório e Exploração (Universidade Estadual do Norte Fluminense)

E-mail: tatifortini@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0002-0377-6969>

Eliane Soares de Souza (LENEP/UENF)

Doutora em Engenharia de Reservatório e Exploração (Universidade Estadual do Norte Fluminense)

E-mail: lilisouza88@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0002-9374-3641>



Artigo publicado em acesso aberto (*Open Access*) sob a licença Creative Commons Attribution, que permite uso, distribuição e reprodução em qualquer meio, sem restrições desde que o trabalho original seja corretamente citado

Resumo: Os asfaltenos geralmente encontram-se estáveis no petróleo. No entanto, devido a sua atividade superficial e comportamento coloidal, podem causar sérios problemas durante a produção de petróleo, com a formação de depósitos orgânicos nos reservatórios e linhas de escoamento, alterando decisivamente a molhabilidade da rocha reservatório e o processo de estabilização das emulsões (CALEMMA et al., 1998). A necessidade do conhecimento da estrutura molecular dos asfaltenos é fundamental para o entendimento dos mecanismos que ocasionam sua precipitação, seja no reservatório e/ou nas tubulações de produção (WEISSENBURGER & BORBAS, 2004). Neste trabalho, seis amostras de asfaltenos, isoladas a partir de afloramentos de arenitos asfálticos da Formação Piramboia, Bacia do Paraná, foram caracterizadas quimicamente por meio de técnicas analíticas de infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) e difração de raios-X (DRX). Os resultados mostraram que uma análise muito criteriosa deve ser feita ao se utilizar os dados de DRX para a interpretação das estruturas dos asfaltenos, pois dependendo do grau de biodegradação que estas macromoléculas tenham sido submetidas, mudanças estruturais significativas podem acontecer afetando decisivamente o arranjo espacial, principalmente no que se refere ao empilhamento dos centros aromáticos, o que poderia explicar a precipitação destas macromoléculas nas tubulações e linhas de produção.

Palavras-chave: Asfaltenos, Deposição, Caracterização química

Abstract: In general, asphaltenes are found to be stable in oil. However, their surface activity and colloidal behavior may cause serious problems during the production of oil, with the formation of organic deposits in the reservoirs and flow lines, altering the emulsion stabilization solution (CALEMMA et al., 1998). A need for knowledge of the molecular structure of asphalts is fundamental for the understanding of the mechanisms and their needs, either in the reservoir or in the production pipes (WEISSENBURGER; BORBAS, 2004). In this work fifteen samples of asphaltenes isolated from samples of outcrops of asphalt sandstones of the Piramboia Formation, Paraná Basin, were characterized chemically by Fourier transform infrared (IFTR) and X-ray diffraction (XRD). The results showed that it is a very precise analysis to be used in the XRD data for an interpretation of the asphaltenes structures, because depending on the degree of biodegradation to which these macromolecules have been submitted, significant structural changes can occur affecting decisively the spatial arrangement, mainly with regard to the stacking of the aromatic centers, which may explain the macromolecule in the pipes and production lines.

Keywords: Asphaltenes, Deposition, Chemical characterization.

INTRODUÇÃO

Devido à diminuição das reservas de óleos leves ao longo das últimas décadas e ao atual crescimento da exploração e produção de petróleos mais pesados, como é o caso dos óleos produzidos a partir

dos *tar sands*, muitos pesquisadores têm concentrado seus esforços na tentativa de compreender melhor a constituição química da fração mais pesada do petróleo, remanescente na grande maioria dos óleos biodegradados, cuja macromolécula de asfalteno é a representante, indiscutivelmente, mais complexa e também a menos compreendida (PHILP et al., 2004; GAUTHIER et al., 2008; SCHABRON et al., 2008; OUDOT; CHAILLAN, 2010).

A necessidade do conhecimento da estrutura molecular dos asfaltenos é fundamental para o entendimento dos mecanismos que ocasionam sua precipitação, seja no reservatório e/ou nas tubulações de produção (WEISSENBURGER; BORBAS, 2004). A precipitação dos asfaltenos pode ser provocada por uma série de fatores físicos e químicos. Dentre os fatores físicos, as variações de temperatura e pressão são as mais preocupantes, visto que, durante toda a cadeia produtiva do petróleo, esses compostos ficam sujeitos a inúmeras mudanças de pressão e temperatura, desde o momento que saem do reservatório até chegar à superfície e, posteriormente, na etapa de refino, onde os asfaltenos agem como precursores de coque e conduzem a desativação dos catalisadores. A dispersão dos asfaltenos no óleo é atribuída, principalmente, às resinas que são compostos aromáticos altamente polares. Com base nesse conceito, a estabilidade do petróleo pode ser representada por três sistemas de fase: os asfaltenos, os aromáticos, que incluem as resinas e os saturados, que são delicadamente balanceados (CALEMMA et al., 1998). A presença de resinas no petróleo impede a precipitação dos asfaltenos por manter as partículas dos mesmos em suspensão coloidal. Quando um solvente é adicionado ao petróleo, as resinas são dissolvidas neste líquido, deixando áreas ativas nas partículas dos asfaltenos, o que permitiria a agregação dos mesmos e consequente precipitação (SHEU, 2002).

Segundo Merdrignac e Espinat (2007), a caracterização estrutural detalhada de frações pesadas do petróleo é, geralmente, difícil de alcançar, principalmente devido à grande complexidade das frações e às limitações de técnicas analíticas. Assim há um enorme esforço dos químicos para caracterizar os asfaltenos em termos das estruturas químicas presentes nessa mistura complexa a fim de facilitar o entendimento de suas propriedades e auxiliar no desenvolvimento de metodologias que impeçam sua precipitação indesejada. Para isso,

técnicas analíticas como infravermelho (IVTF), ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C , difração de raios-X, espectrometria de massa (EM), entre outras, têm sido utilizadas. Mesmo assim, sua caracterização não é uma tarefa fácil devido à alta complexidade de sua constituição molecular (SCHABRON et al., 2008).

A molécula de asfalto

De todos os compostos presentes na constituição química do petróleo, o asfalto é, indiscutivelmente, a molécula mais complexa. Em variações de pressão, de temperatura ou de composição do petróleo, as macromoléculas de asfaltos tendem a associar-se e precipitar, causando vários problemas operacionais desde o transporte até o refino (GONCALVES et al., 2007; GAUTHIER et al., 2008).

O asfalto pode ser definido como uma mistura heterogênea complexa de inúmeras moléculas polidispersas, compostas por anéis poliaromáticos condensados, cadeias alifáticas, heteroátomos como nitrogênio, enxofre e oxigênio na forma de ácidos carboxílicos, aminas, amidas e álcoois e também metais como ferro, níquel e vanádio (ANCHEYTA et al., 2004; GAUTHIER et al., 2008). Sua concentração nos óleos pode variar de 1% em peso em óleos leves a até 17% em óleos pesados ou que sofreram alterações estruturais devido aos processos de biodegradação. Não é por acaso que sua estrutura (Figura 1) se aproxima da estrutura querogênica precursora do petróleo, sendo considerado, por inúmeros autores, como “pré-óleo”, sendo possível, por meio de sua pirólise, a reconstituição composicional do óleo original, antes de ser submetido ao processo de biodegradação (PHILP et al., 2004; SCHABRON et al., 2008).

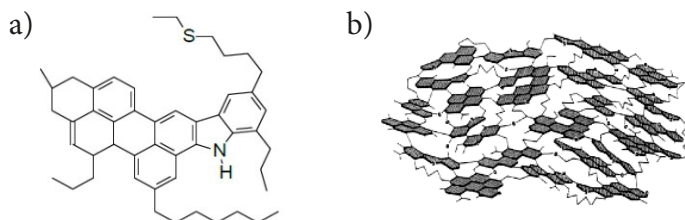


Figura 1 - Estrutura hipotética de um (a) asfalto e de um (b) querogênio (modificado de Mullins et al., 2007).

No entanto, não apenas esta macromolécula faz parte da constituição química do petróleo. As resinas também desempenham um papel importante neste contexto, sendo consideradas compostos de estrutura química semelhante as dos asfaltenos, porém, menos polares e com massas moleculares inferiores aos dos asfaltenos. Muitos pesquisadores acreditam que para um petróleo ser considerado estável, ou seja, não apresentar problemas de deposição de asfaltenos ainda no reservatório, ele deve conter uma concentração mínima de resina, acima da qual as partículas asfálticas não precipitariam da solução (SHEU, 2002; PHILP et al., 2004; WILHELMS; LARTER, 2004; SCHABRON et al., 2008).

Ao longo dos últimos anos, houve um aumento significativo de estudos dos asfaltenos devido à crescente produção de petróleos mais pesados e à diminuição das reservas de petróleos mais leves. No entanto, entre todas as frações de petróleo, a estrutura molecular dos asfaltenos é ainda a menos compreendida (OUDOT & CHAILLAN, 2010). Sendo assim muitos pesquisadores (PHILP et al., 2004; WILHELMS; LARTER, 2004; WEISSENBURGER; BORBAS, 2004; GONCALVES et al., 2007; GAUTHIER et al., 2008; SCHABRON et al., 2008; OUDOT; CHAILLAN, 2010) têm concentrado seus esforços na tentativa de melhorar as informações a respeito dessa mistura, aprofundando seus conhecimentos sobre as estruturas químicas envolvidas, caracterizando as funções existentes, estabelecendo seus comportamentos frente a diferentes tipos de solventes e, sobretudo, procurando explicar a forma com que essas moléculas se encontram estabilizadas e dispersas no óleo.

Caracterização das estruturas asfálticas por IVTF e DRX

Apesar de existirem inúmeras técnicas analíticas para caracterização das macromoléculas de asfaltenos, como já mencionado anteriormente, neste trabalho, foram utilizadas a DRX e a IVTF, por se tratarem de técnicas instrumentais simples e eficientes para caracterização química de moléculas com alto grau de complexidade estrutural, como é o caso da macromolécula em estudo.

A espectroscopia na região do infravermelho é um método instrumental para investigação de grupos funcionais. Uma técnica

instrumental simples e rápida que pode evidenciar a presença de vários grupos funcionais (SOLOMONS; FRYHLE, 2000). O espectro infravermelho de um composto químico é considerado uma de suas propriedades físico-químicas mais características e, por conta disto, a espectroscopia na região do infravermelho tem extensa aplicação na identificação dos compostos em estado gasoso, líquido ou sólido (SILVERSTEIN et al., 2006).

Até recentemente, a espectroscopia na região de infravermelho era pouco utilizada em análises quantitativas em decorrência de algumas limitações inerentes à técnica. Porém, com a utilização da transformada de Fourier, permitiu-se a análise de moléculas complexas, como os asfaltenos. No entanto, quanto mais complexa é a amostra, como é o caso da macromolécula de asfalto, mais difícil se torna a construção de uma calibração confiável (MERDRIGNAC; ESPINAT, 2007).

Um exemplo de espectro de absorção na região do infravermelho de uma amostra de asfalto pode ser visualizado na Figura 2.

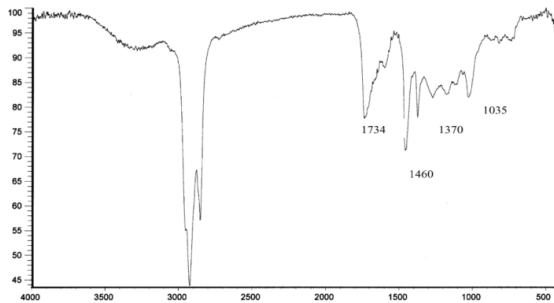


Figura 2 - Exemplo de um espectro de infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) para uma amostra de asfalto de Maya, México (DOUDA et al., 2004)

Outra técnica também muito aplicada para caracterização da molécula de asfalto é a difração de raios-X (DRX), que vem sendo cada vez mais útil para a determinação de estruturas cristalinas dos mais variados materiais.

Numa definição simples e concisa, essas estruturas cristalinas podem ser definidas como arranjos atômicos ou moleculares cuja estrutura se repete numa forma periódica tridimensional. Um exemplo simples é o do cloreto de sódio, cuja estrutura consiste em átomos de Na e Cl dispostos em uma estrutura cúbica por meio de ligações iôni-

cas. Estruturas muito mais complexas que a do NaCl também podem ser analisadas por DRX, como é o caso das estruturas asfálticas.

Segundo Quintero (2009), que aplicou a técnica de difração de raios-X (DRX) para análise de amostras de asfaltenos e suas diferentes subfrações, obtidas com a solubilização de resíduos de vácuo em tolueno e precipitação com diferentes volumes de n-pentano (10 e 20% (v/v)) e com o objetivo de melhor entender as diferenças estruturais destes agregados, os padrões de difração de raios-X de asfaltenos apresentam primariamente três bandas: a Banda gamma (γ), atribuída à material parafínico ou alifático; a Banda 002, atribuída à material aro-mático e a Banda 10 que está relacionada ao diâmetro da área basal da molécula ou diâmetro do núcleo aromático. Na Figura 3 pode-se observar a presença destas bandas características para os espectros de DRX obtido por Quintero (2009) em seu trabalho para a amostra de asfalto A e suas duas subfrações.

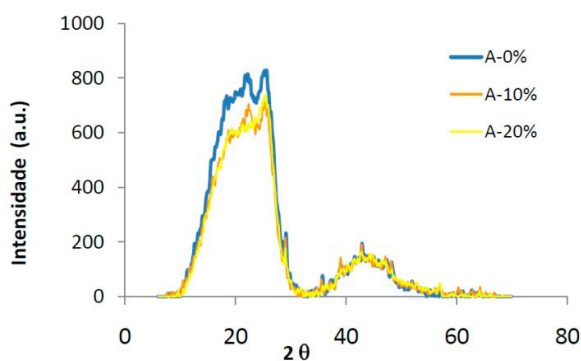


Figura 3 – Padrões de DRX para a amostra de asfalto A e suas duas subfrações precipitadas com 10 e 20% (v/v) de n-pentano (Modificado de Quintero, 2009)

Baseando-se na metodologia proposta por Yen et al. (1961), Quintero (2009) integrou os difratogramas e os resultados obtidos indicaram diferenças pouco significativas entre o asfalto e suas subfrações. No entanto, mesmo mostrando grande dispersão, foi possível o cálculo dos parâmetros estruturais, segundo a Lei de Bragg. Para compreender melhor os dados estruturais que serão apresentados nos resultados e discussões, um exemplo de um cluster de asfaltenos pode ser visto na Figura 4.

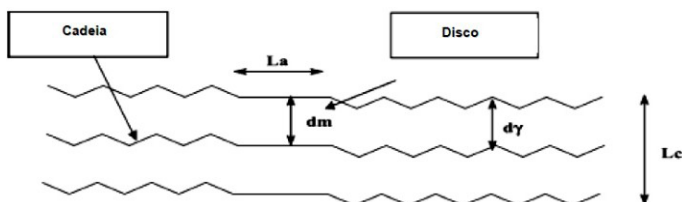


Figura 4 – Representação esquemática da vista lateral de um *cluster* de asfalto (JAYARAJ et al., 1996)

Na Figura 4 pode-se visualizar a distância média intercadeias (dy), a distância interlamelar (d_{002} ou dm), o diâmetro dos *clusters* perpendiculares ao plano das camadas aromáticas (La) e o diâmetro dos grupamentos aromáticos (Lc). O fator de aromaticidade pode ser obtido pela relação entre as áreas das bandas γ e 002 da seguinte fórmula ($fa = A_{002}/(A_{002} + A_{\gamma})$). A distância interlamelar e intercadeia foram calculadas levando em conta o ângulo de espalhamento e o comprimento de onda dos raios-X, segundo a equação: $dm = \lambda / 2 \text{ sen}\theta$. Estes parâmetros estruturais abordados por Quintero (2009) serão utilizados para caracterizar as estruturas asfálticas das seis amostras analisadas neste trabalho.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para obtenção dos asfaltos utilizados neste trabalho foram selecionadas seis amostras de afloramentos de arenitos asfálticos da Formação Piramboia, Bacia do Paraná, anteriormente coletadas para o trabalho de Garcia (2010) nas seguintes localidades: Bofete, Fazenda Betumita e Nhaiva (Figura 5).

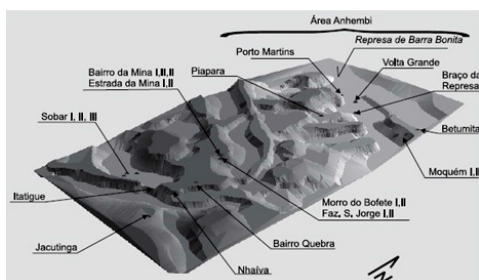


Figura 5 – Modelo de interpretação morfoestrutural em perspectiva, com a localização das áreas de coleta das amostras para o trabalho de Garcia, 2010 (modificado de ARAÚJO et al., 2003).

A identificação da localização dessas amostras e as porcentagens das frações de NSO (componentes presentes na fração mais pesada do óleo), que determinam o grau de biodegradação, obtidas por Garcia (2010) podem ser vistas na Tabela 1.

Tabela 1 – Amostras de arenitos asfálticos selecionadas para obtenção dos asfaltenos com as respectivas porcentagens da fração de compostos NSO obtidas por Garcia (2010)

LOCALIDADE	CÓDIGO AMOSTRA	FRAÇÃO NSO (%)
Morro de Bofete	AM04	59.0
Morro de Bofete	AM03	68.0
Betumita	AM75	80.0
Betumita	AM23	81.0
Nhaíva	AM05	85.0
Nhaíva	AM08	88.0

Para a obtenção dos asfaltenos, no Laboratório de Geoquímica do LENEP/UENF, inicialmente, toda matéria orgânica solúvel (MOS) foi adsorvida em alumina (Al_2O_3) e transferida para um cartucho de celulose. O cartucho foi acondicionado na câmara de extração e submetido a duas sequências de extrações Soxhlet. A primeira extração foi realizada com 350 ml de hexano, sob refluxo, por cerca de 12 horas, para retirada dos maltenos livres, constituída de resinas, hidrocarbonetos saturados e aromáticos. Já para a segunda extração utilizaram-se 350 ml de clorofórmio/metanol na proporção de 95:5 para a obtenção dos asfaltenos (ASF). Os asfaltenos obtidos foram purificados dez vezes com 50 ml de hexano e posteriormente pesados, após a evaporação do solvente.

Após a pesagem, as amostras de asfaltenos foram então caracterizadas quimicamente por meio das técnicas de difração de raios-X (DRX), realizada no Laboratório de Petrofísica do LENEP/ UENF, e espectrofotometria do Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF), realizadas no Laboratório de Química, do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ).

As análises de difração de raios-X (DRX) foram realizadas em um difratômetro modelo BrukerPhaser D2 com a seguinte programação: varredura de 5 a 90°; radiação de 30 kV, 10 mA; fenda de scan

em 0,02° de 2q e tempo de 0,6 segundos/passos. Os espectros foram integrados utilizando o software que acompanha o equipamento e as porcentagens em área foram obtidas para cada banda. Mediante os dados obtidos a partir dos difratogramas foram calculados os parâmetros estruturais de acordo com a metodologia proposta por Yen et al. (1961), sendo possível, assim, analisar as diferenças estruturais entre as seis amostras de asfaltenos.

As análises por absorção na região do infravermelho dos asfaltenos foram realizadas em espectrofotômetro com Transformada de Fourier (IVTF), Perkin Elmer, modelo Paragon. Os espectros de absorção foram obtidos utilizando filmes de asfaltenos sobre pastilhas de KBr. Para a caracterização dos grupos funcionais das moléculas de asfaltenos através do espectro de IV, foi realizada uma varredura na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹ e medidas de transmitância (%T) foram registradas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados referentes às porcentagens em peso dos asfaltenos obtidos a partir das seis amostras de óleo selecionadas podem ser vistos na Tabela 2.

Tabela 2 – Porcentagens em peso de asfaltenos obtidos a partir dos óleos extraídos das seis amostras de arenitos asfáltico

GRUPO	AMOSTRA	%ASF
A	AM75	42,5
	AM03	43,4
B	AM23	67,0
	AM08	70,0
C	AM05	83,9
	AM04	84,8

Baseado na porcentagem de asfaltenos, um novo critério foi utilizado para dividir as seis amostras em três grupos que são diferenciados na Tabela 2, em menor, intermediária e maiores porcentagens de asfaltenos e identificados, respectivamente, como grupo A, B e C. Para as amostras do grupo A pode-se notar que apresentam as menores porcentagens de asfaltenos. Para o grupo B, a média da

porcentagem de asfaltenos das amostras atinge cerca de 70% e para o grupo C fica um pouco acima dos 80%.

Segundo Liao et al. (2009), existem evidências claras do aumento da porcentagem de asfaltenos em óleos biodegradados, não apenas associado à degradação preferencial dos compostos mais leves, mas também devido à formação de asfaltenos durante a atuação dos processos de biodegradação.

Assim, considerando a hipótese abordada no parágrafo anterior, as amostras estudadas neste trabalho foram classificadas a princípio de acordo com o aumento da porcentagem de asfaltenos em menos biodegradadas (grupo A), biodegradação intermediária (grupo B) e mais biodegradadas (grupo C).

- Difração de raios-X

Todas as amostras foram analisadas por DRX com o objetivo de se verificar a existência de possíveis diferenças estruturais entre os asfaltenos. Na Figura 6 são apresentados os espectros de difração obtidos para as seis amostras, de acordo com os dados apresentadas na Tabela 2.

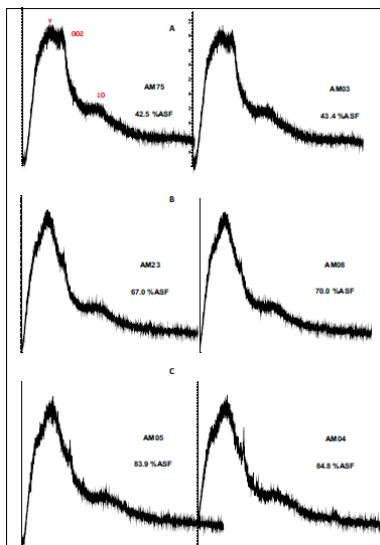


Figura 6 – Padrões de DRX para seis amostras

A análise dos difratogramas apresentados na Figura 6 revelou dois padrões de difração distintos. Para as amostras do grupo A foi possível identificar a banda γ , atribuída ao material parafínico, a banda 002, atribuída a material aromático e a banda 10 relacionada ao diâmetro da área basal da molécula de asfaltenos, conforme definido por Navarro et al. (2004). Já para as amostras do grupo B e C, apesar de poderem ser identificadas as bandas γ e 10, não foi possível a identificação precisa da posição da banda 002, o que indica, de acordo com Andersen et al. (2005), que apenas uma parte dos carbonos aromáticos presentes nas estruturas dos asfaltenos foi identificada pela técnica de DRX, uma vez que os centros aromáticos podem ter sofrido empilhamentos diferenciados, causados pela atuação do processo de biodegradação que dificultaria a detecção das principais ligações moleculares existentes nas estruturas dos asfaltenos e mascarando, assim, os resultados.

Os seis difratogramas foram analisados através do software que acompanha o equipamento, sendo os picos integrados através do ajuste das curvas de Gauss. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Áreas integradas para os difratogramas apresentados na Figura 6

GRUPO	AM	BANDA γ			BANDA 002			BANDA 10		
		2 θ	FWHM	AREA	2 θ	FWHM	AREA	2 θ	FWHM	AREA
A	75	19.58	9.82	9200	24.98	1.31	1929	41.94	3.10	3359
	03	19.05	9.29	8733	24.76	1.37	1620	42.15	3.26	3659
B	23	17.85	11.83	8542	-	-	-	42.17	3.65	3351
C	08	17.93	11.95	8535	-	-	-	42.32	3.61	3417
	05	17.64	10.27	8043	-	-	-	42.91	3.72	3182
	04	16.91	10.16	7962	-	-	-	43.25	3.09	4067

- não calculado; FWHM: largura total meia máxima da banda; 2 θ : posição da banda.

Pela análise dos dados apresentados na Tabela 3 pode-se notar que a posição da banda γ para as amostras AM03 e AM75, representada pelos valores encontrados para 2 θ , manteve-se praticamente constante. O mesmo comportamento se repete para a posição das bandas 002 e 10. Vale ressaltar que os valores calculados para 2 θ das três bandas estão de acordo com os resultados apresentados

na literatura que atribuem os valores de 20°, 25° e 44° para o posicionamento das bandas γ , 002 e 10, respectivamente, para a maioria dos asfaltenos (NAVARRO et al., 2004; ANDERSEN et al., 2005; QUINTERO, 2009). Para as amostras de asfaltenos dos grupos A, B e C definidos na Tabela 2.

AM04, AM05, AM08 e AM23 a posição da banda γ sofreu um pequeno deslocamento em relação à posição calculada para as amostras AM03 e AM75, enquanto a posição da banda 10 se manteve constante. Já para a banda 002, que se refere aos compostos aromáticos presentes na estrutura do asfaleno, os parâmetros não puderam ser calculados, pois a banda não pode ser detectada segundo o padrão de difratograma proposto por Navarro et al. (2004) para as macromoléculas de asfaltenos.

Utilizando os dados apresentados na Tabela 3 e seguindo a mesma metodologia utilizada por Quintero (2009) foram calculados os parâmetros estruturais para as seis amostras de asfaltenos que podem ser vistos na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros estruturais calculados a partir dos dados de DRX para as amostras de asfaleno AM03, AM04, AM05, AM08, AM23 e AM75

	Parâmetros estruturais		A		B		C	
	AM75		AM23	AM08	AM05	AM04		
	AM03							
Carbono saturado	Cs	A_γ	9200	8733	8542	8535	8043	7962
Carbono aromático	Ca	A002	1929	1620	-	-	-	-
Fator aromaticidade	fa	$A002/(A002+A_\gamma)$	0.17	0.16	-	-	-	-
Distância Interlaminar	$d_{002}(\text{Å})$	$d=\frac{\lambda}{2\text{sen}\theta}$	3.2	3.2	-	-	-	-
Distância Intercadeia	$d_\gamma(\text{Å})$	$d=\frac{\lambda}{2\text{sen}\theta}$	4.0	4.0	4.2	4.2	4.5	4.7

-não calculado; θ é o ângulo de difração; λ o comprimento de onda dos raios-X

Os valores encontrados para carbonos saturados apresentaram um decréscimo à medida que a porcentagem de asfaltenos aumenta. Para os valores de carbonos aromáticos, pode-se notar o mesmo comportamento para as duas amostras com menores porcentagens de asfaltenos. No entanto, não foi possível o cálculo das áreas dos carbonos aromáticos das quatro amostras com maiores porcentagens de asfaltenos, o que, segundo a literatura, pode estar associado ao processo de agregação das estruturas dos asfaltenos que, neste caso, pode ter sido

intensificada com o aumento do grau de biodegradação mascarando, assim, os resultados de DRX (ANDERSEN et al., 2005).

O fator de aromaticidade calculado para as amostras AM75 e AM03 está de acordo com os valores reportados na literatura, que é de cerca de 0,2, bem como os resultados encontrados para a distância interlaminar e intercadeia que ficaram na faixa de 3,5 e 4,0 Å, respectivamente (ANDERSEN et al. 2005). Para as amostras AM04, AM05, AM23 e AM08, considerando o maior empilhamento dos centros aromáticos, não foi possível o cálculo da distância interlaminar. No entanto, a distância intercadeia foi calculada para essas quatro amostras e um incremento nesse parâmetro foi observado com o aumento da porcentagem de asfaltenos.

Os dois padrões de difratogramas encontrados para as seis amostras de asfaltenos de petróleo indicaram que planos cristalinos estão presentes nas estruturas destas macromoléculas, associados principalmente ao grau de empilhamento dos centros aromáticos. Assim, como o maior empilhamento pode estar associado às amostras mais biodegradadas, a omissão da banda 002 causou uma drástica mudança no padrão de DRX para as amostras com maiores porcentagens de asfaltenos.

Considerando todos os resultados encontrados foi possível concluir que uma análise muito criteriosa deve ser feita ao se utilizar os dados de DRX para a interpretação das estruturas dos asfaltenos, pois dependendo do grau de biodegradação, mudanças estruturais significativas podem acontecer afetando decisivamente o arranjo espacial, principalmente no que se refere ao empilhamento dos centros aromáticos.

Espectrometria de infravermelho

Com o intuito de compreender melhor as interações existentes entre os principais grupamentos presentes nas macromoléculas de asfaltenos e verificar possíveis diferenças estruturais que possam justificar os dois padrões de DRX encontrados na seção anterior, as seis amostras de asfaltenos foram analisadas por espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (IVTF). Os espectros de

absorção na região do infravermelho para as amostras mais (grupo C) e menos biodegradadas (grupo A) podem ser vistos na Figura 7.

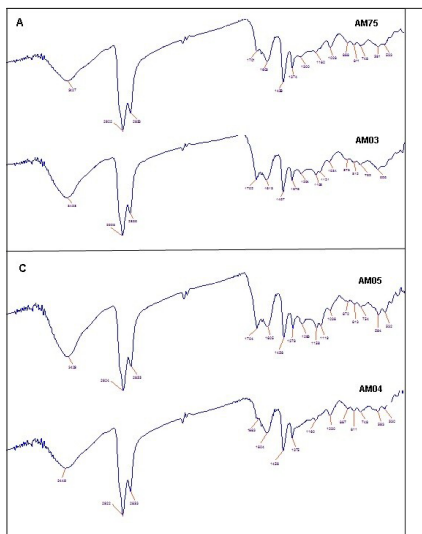


Figura 7 - Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras de asfaltenos mais (AM75 e AM03) e menos (AM05 e AM04) biodegradadas

Analisando os espectros de absorção para as quatro amostras de asfaltenos, mostradas na Figura 7 pode-se notar claramente a similaridade na posição das bandas. As bandas observadas acerca de 2930, 2860, 1460 e 1370 cm^{-1} sugerem a grande quantidade de grupamentos C-H alifáticos. Os hidrocarbonetos aromáticos produzem bandas específicas em 1600 cm^{-1} e na região entre 900 e 650 cm^{-1} . As bandas de absorção na região de 1280-1000 cm^{-1} indicam a presença de grupamentos característicos de ésteres, cetonas e amidas. Finalmente, a banda larga observada na faixa de 3100 a 3500 cm^{-1} que é característica dos estiramentos O-H e/ou N-H, presentes nas funções químicas orgânicas álcool e aminas.

Nenhuma diferença significativa pode ser observada entre os espectros obtidos para os asfaltenos mais e menos biodegradados, evidenciando a ineficiência da técnica de IVTF para caracterização de amostras com diferentes níveis de biodegradação. No entanto, pode-se concluir que todos os espectros encontrados são carac-

terísticos deste tipo de macromolécula, com a presença de vários grupos funcionais, conforme esperado e de acordo com a literatura (DOUDA et al., 2004).

CONCLUSÃO

Pelas análises de DRX foi possível concluir que uma análise muito criteriosa deve ser feita ao se utilizar esta técnica para a interpretação das estruturas dos asfaltenos, pois dependendo do grau de biodegradação a que estas macromoléculas tenham sido submetidas, mudanças estruturais significativas podem acontecer afetando decisivamente o arranjo espacial, principalmente no que se refere ao empilhamento dos centros aromáticos. Já pelas análises de infravermelho nenhuma diferença significativa pode ser observada entre os espectros obtidos para os asfaltenos mais e menos biodegradados, no entanto, pode-se perceber em todos os espectros obtidos a presença de vários grupos funcionais característicos deste tipo de macromolécula.

De qualquer maneira, os resultados encontrados a respeito das modificações provocadas nas estruturas dos asfaltenos pelos processos de biodegradação, esclarecem, em parte, o comportamento destas macromoléculas que podem, devido às mudanças em suas estruturas, desestabilizar o sistema coloidal asfalteno/resina, antes em equilíbrio, provocando a precipitação destes compostos nas tubulações e válvulas e, até mesmo, ainda nos reservatórios, quando da produção de petróleos mais pesados.

REFERÊNCIAS

ANCHEYTA, J.; CENTENO, G.; TREJO, F. Precipitation, fractionation and characterization of asphaltenes from heavy and light crude oils. **Fuel**, 83, 2169-2175, 2004;

ANDERSEN, S. I.; JENSEN, J.; SPEIGHT, J. G. X-ray diffraction of sub-fractions of petroleum asphaltenes. **Energy Fuels**, 19, 2371-2377, 2005;

ARAÚJO, C.C., YAMAMOTO, J.K., ROSTIROLLA, S.P. Arenitos asfálticos na Bacia do Paraná: estudo das ocorrências no Alto Estrutural de Anhembi. **Boletim Geociências da Petrobras**, Rio de Janeiro, 14 (1): 47-70, 2003;

- CALEMMA, V.; RAUSA, R.; D'ANTONA, P.; MONTANARI, L. Characterization of Asphaltene Molecular Structure. **Energy & Fuels**, 12(2), 422-428, 1998;
- DOUDA, J.; LLANOS, J.V.; ALVAREZ, R.; FRANCO, C.L.; DE LA FUENTE, J.A.M. Pyrolysis applied to the study of a Maya asphaltene. **Journal Analytical Applied Pyrolysis**, 71, 601-612, 2004;
- GAUTHIER T.; FORTAIN, D.P.; MERDRIGNAC, I.; GUIBARD, I.; QUOINEAUD, A.A. Studies on the evolution of asphaltene structure during hydroconversion of petroleum residues. **Catalysis Today** 130, 429-438, 2008;
- GONÇALVES, M.L.A.; RIBEIRO, D.A.; TEIXEIRA, A.M.R.F.; TEIXEIRA, M.G. Influence of asphaltene on coke formation during the thermal cracking of different Brazilian distillation residues. **Fuel**, 86, 619-623, 2007;
- JAYARAJ, C.; SARPAL, A.; KAPUR, G.; KRISHNA, A.; TYAGI, B.; JAIN, M.; JAIN, S.; BHATNAGAR, A. Chemical structure of bitumen-derived asphaltene by nuclear magnetic resonance spectroscopy and X-ray diffractometry. **Fuel**, 75, 999-1008, 1996;
- LIAO, Z. W.; ZHAO, J.; CREUX, P.; YANG, C. P. Discussion on the Structural Features of Asphaltene Molecules. **Energy & Fuels**, 23, 272-274, 2009;
- MERDRIGNAC, I.; ESPINAT, D. Physicochemical Characterization of Petroleum Fractions: the state of the art. **Oil & Gas Science and Technology**, 62, 1, 7-32, 2007;
- MULLINS, O.; SHEU, E.; HAMMAMI, A.; MARSHALL, A. In: **Asphaltene, heavy oils and petroleomics**. Springer Science and Business Media, LLC, New York, USA, 2007.
- NAVARRO, L. C.; URIBE, U.; VARGAS, J. L.;
 ÁLVAREZ, M. Separación y caracterización de resinas y asfaltos provenientes del crudo Castilla. **E-valoración de su Interacción Molecular**, 2, 5, 53-67, 2004;
- OUDOT, J.; CHAILLAN, F. Pyrolysis of asphaltene and biomarkers for the fingerprinting of the Amoco-Cadiz oil spill after 23 years. **Comptes Rendus Chimie**, 29, 1237-1245, 2010;
- PHILP, R.P., HSIEH, M., TAHIRA, T. An overview of developments related to the characterization and significance of high molecular weight paraffins/ hydrocarbons (> C₄₀) in crude oil. In: Un-

derstanding Petroleum Reservoirs: Towards an Integrated Reservoir Engineering and Geochemical Approach. **Geological Society of London, Special Publications**, 237,27-35, 2004;

QUINTERO, L. C. N. **Fracionamento e análise de asfaltenos extraídos de petróleos brasileiros**. 2009. 186p. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química, 2009;

SCHABRON J.F.; ROVANI J.F.J On-column precipitation and re-dissolution of asphaltenes in petroleum residual. **Fuel**, 87, 165-176, 2008;

SHEU, E.Y. Petroleum asphaltene properties, characterization and issues. *Energy and Fuels*, 16, 74-82, 2002;

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C., MORRILL T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed., LTC, Rio de Janeiro, 1994.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química orgânica**.LTC, volume 1, 8. ed., Rio de Janeiro, 2006.

WEISSENBURGER, K. S.; BORBAS, T. Fluid properties, phase and compartmentalization: Magnolia Field case study, Deepwater Gulf of Mexico, USA. In: *Understanding Petroleum Reservoirs: Towards an Integrated Reservoir Engineering and Geochemical Approach*. **Geological Society of London**, Special Publications, 237, 231-255, 2004.

WILHELMS, A.; LARTER, S. Shaken but not always stirred. Impact of petroleum charge mixing on reservoir geochemistry. In: *Understanding Petroleum Reservoirs: Towards an Integrated Reservoir Engineering and Geochemical Approach*. **Geological Society of London**, Special Publications, 237, 49-72, 2004.