

Metodologia para a Determinação da Correlação entre Tensão Superficial e Viscosidade Cinemática de Soluções Asfálticas em Solventes Polares

Roberto Rodrigues Coelho

Bolsa PCI

Antonio Rodrigues Campos

Orientador - DSc

Resumo

Os asfaltenos precipitam devido às mudanças físico-químicas do óleo cru, com repercussões negativas para a indústria petrolífera. Este comportamento vem sendo investigado, visando desenvolver técnicas que venham a minorar seu impacto negativo e aumentem a eficiência dos processos de refino do petróleo. Este trabalho estudou a tensão superficial (TS) e a viscosidade cinemática (VC) do asfalto Marlim em três solventes distintos: nitrobenzeno, piridina e tetrahidrofurano (THF). Procedeu-se uma análise da correlação dos dados experimentais de TS e VC, resultando numa metodologia que permite obter, considerando um único solvente para ambos os casos, reciprocamente a TS ou VC, relacionadas ao asfalto em estudo.

1. Introdução

Os asfaltenos constituem a parte pesada e polar do petróleo, definidos como a fração solúvel em solventes aromáticos e insolúvel em parafinas leves (Neurock, 2000). Suas características químicas são de uma molécula média de alto peso molecular cuja estrutura varia de acordo com a procedência do óleo cru. Possuem anéis naftênicos e aromáticos condensados, cadeias alifáticas e grupos funcionais de heteroátomos. Em alguns casos, ocorrem em suas estruturas, metais como níquel e vanádio. Os asfaltenos têm a característica de agregarem-se entre si ou com outros constituintes do petróleo como as resinas, com as quais, possuem semelhanças estruturais, exceto pelo maior número de cadeias alifáticas laterais, responsáveis pela solubilidade das resinas em óleo cru.

Assim, os agregados asfálticos encontram-se, em parte, dispersos no óleo cru na forma de partículas coloidais. Carnahan (2000) propôs um modelo onde as resinas formam um filme em torno das moléculas de asfalto, de modo que, a ocorrência natural das resinas, bem como de outros constituintes similares, estabiliza os asfaltenos na forma de um complexo micelar anfílico (micelas reversas).

O mecanismo de auto-agregação baseia-se na interação entre nuvens eletrônicas da parcela poliaromática de unímeros asfálticos. As porções aromáticas se atraem e formam complexos π - π . Estas partículas formam agregados ainda maiores reconhecidos como micelas (Albuquerque, 2006), através de interações dipolo-dipolo, Van der Waals e pontes de hidrogênio.

As medidas de TS e VC são importantes desde que Sheu et al. (1992) e Bardon et al. (1996) utilizaram estas técnicas, satisfatoriamente, na caracterização físico-química e de propriedades estruturais de asfaltenos em

solução (Bouhadda et al, 2000). Conseqüentemente, ambas as técnicas vêm sendo utilizadas como ferramentas importantes no estudo do comportamento destas moléculas.

A TS é definida como a força que deve ser aplicada ao fluido para formar uma superfície de área unitária (Butt, 2000) e em soluções asfálticas, nos informa a concentração de asfalto na interface ar-líquido, e está intimamente ligada à orientação das moléculas nesta região (Rogel et al., 2000). Existem várias técnicas para determinação da TS de líquidos, o método de elevação do prato de Wilhelmy e o tensiômetro de Du-Nouy, são os mais comumente utilizados.

A VC é uma propriedade utilizada como requisito de qualidade aplicável a quase todos os derivados do petróleo. Representa a resistência ao escoamento de uma substância, sendo ainda utilizada para traduzir características de lubrificação. Sua determinação é feita em aparelhos denominados viscosímetros.

A.J. Queimada et al. (2004) propuseram, para n-alcenos puros e misturados, uma correlação generalizada entre TS e VC, a partir de uma relação linear entre o logaritmo da TS e o inverso da VC. Posteriormente, A.J. Queimada et al. (2005) determinaram as variáveis físico-químicas consideradas anteriormente, para um conjunto de substâncias, a partir de dados de suas respectivas densidades.

Um dos maiores problemas que ocorrem durante as etapas de tancagem, transporte e refino de petróleo é a precipitação de asfaltenos com as conseqüentes perdas econômicas. Portanto, estudos que contemplem mecanismos de agregação, incluindo o efeito do solvente, são extremamente relevantes para atenuar ou prevenir a referida precipitação.

2. Objetivo

Estruturar uma metodologia, que permita obter reciprocamente, considerando um mesmo solvente e temperatura, tensão superficial e viscosidade cinemática de um determinado asfalto.

3. Materiais e Métodos

O asfalto Marlim, foi o material utilizado neste trabalho. Os dados experimentais da TS foram obtidos da literatura (Middea, 2006), determinados através do método do anel de Du Nouy, a temperatura constante de 25°C. As medidas de VC foram também obtidas da literatura (Middea, 2006) determinadas através de viscosímetros capilares de vidro, em mesmas condições experimentais. Ambos os ensaios foram realizados em função da concentração de asfalto em solução dos seguintes solventes: nitrobenzeno, piridina e THF.

O volume hidrodinâmico (V_h) da molécula média do asfalto Marlim, foi obtido por meio de modelagem molecular, através de cálculo HF, método ab-initio 3-21g do programa HyperChem 7.0 da Hypercube Inc. Assim, para uma faixa de interação soluto-solvente de 1,4 Å, o volume encontrado foi de 4797,65 Å³.

3. Resultados e Discussão

Os dados experimentais de TS e VC foram plotados em gráficos versus o logaritmo da concentração de asfalto em solução. Considerou-se o solvente nitrobenzeno como exemplo (Figura 1):

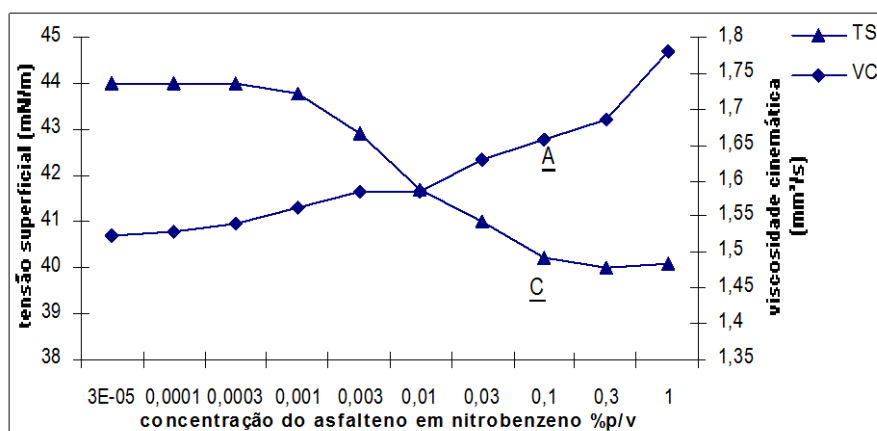


Figura 1. Gráfico de TS e VC versus o logaritmo da concentração. Destaque da linearidade das curvas antes do ponto de inflexão para VC e para TS (CMC).

A curva da TS, na Figura 1, apresenta um ponto de inflexão associado à concentração micelar crítica (CMC) e atribuído à formação de agregados asfálticos (Sheu, 1996). Em extensão, revela o comportamento linear da TS, para um intervalo de concentrações menores que a CMC. Em concentrações maiores que a CMC, a TS não varia substancialmente, já que as moléculas adicionadas são incorporadas pelos agregados, o que mantém constante a atividade superficial (Butt, 2000).

A curva da VC, na Figura 1, mostra que a VC aumenta linearmente até o ponto de inflexão, que ocorre próximo ao valor calculado para CMC (0,09% p/nitrobenzeno –Vide Figura 1). Acima do ponto de inflexão, a VC aumenta em função tanto do aumento da concentração do asfalto, quanto do aumento do tamanho do agregado, tendo como resultado um aumento mais acentuado. Comportamento semelhante ao estudado na Figura 1, também é observado para o asfalto solubilizado em piridina e THF.

Nota-se na Figura 1, que os pontos de inflexão (C e A) das curvas não se encontram superpostos. Através de ajustes nos eixos das ordenadas, buscou-se a superposição destes pontos conforme consta na Figura 2.

Da Figura 2, podemos inferir a partir das respectivas retas, antes do ponto de inflexão, que os valores obtidos de TS e VC podem ser relacionados de modo a obter-se correspondência entre eles. Observa-se que no eixo das abcissas, referente à concentração de asfalto, há dupla correspondência, onde do lado esquerdo encontra-se o eixo das ordenadas da TS e do lado direito o eixo das ordenadas da VC, que por sua vez, variam linearmente em função do logaritmo da concentração em um intervalo de concentração anterior à CMC e ao ponto de inflexão respectivamente.

Através das equações das retas p e q , destacadas na Figura 2, buscou-se a dedução de uma expressão que correlacionasse, através do cálculo dos coeficientes das retas citadas, as variáveis presentes nas ordenadas, constantes deste trabalho.

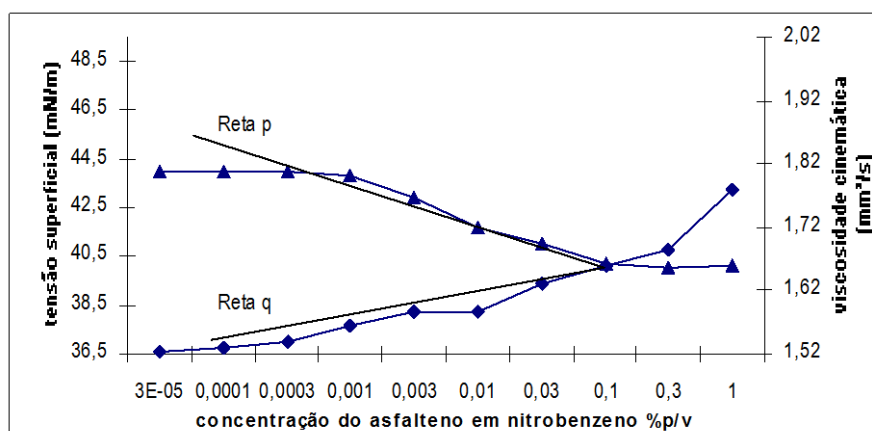


Figura 2. Ajuste nos eixos das ordenadas (superposição dos pontos de inflexão), a partir da Figura 1.

A presente consideração matemática é geral e aplicável a quaisquer funções lineares, de duas variáveis físico-químicas, que tenham um ponto P comum no plano cartesiano. Deduziu-se, então, uma fórmula que correlaciona dois eixos de ordenadas diferentes a uma mesma abscissa. A Figura 3, ilustra uma representação esquemática de duas retas de ordenadas distintas, contendo um ponto comum, vinculadas a uma mesma abscissa. Cada ponto da reta p pode ser relacionado a um ponto correspondente da reta q . Assim, os pontos $(x';p')$ e $(x';q')$ podem ser relacionados na medida em que possuem o mesmo valor para abscissa x' , ou seja, para um determinado valor x' encontram-se valores correspondentes nos eixos das ordenadas p e q , respectivamente p' e q' . O mesmo pode ser feito para os demais pontos de ambas as retas.

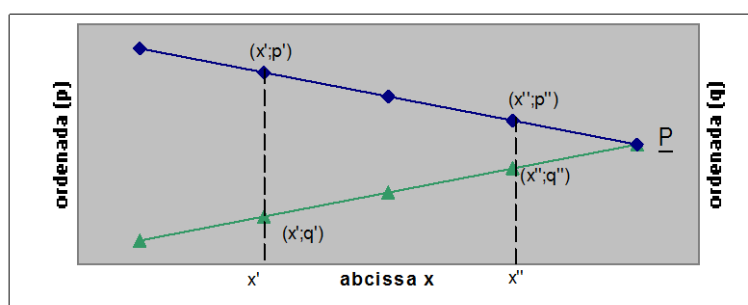


Figura 3: Representação esquemática da correlação entre os pontos das retas p e q .

Para que a correspondência matemática seja satisfeita, utiliza-se a equação geral da reta:

Reta p : $p = Ax + B$	(1)	Reta q : $q = Dx + E$	(2)
-------------------------	-----	-------------------------	-----

Sabe-se que, os pontos relacionáveis $(x''; p'')$ e $(x''; q'')$, por exemplo, possuem o mesmo valor para x . Então, partindo de uma das equações (1), é possível isolar o valor de x (3) e substituí-lo em (2) gerando (4):

$x = \frac{p - B}{A}$	(3)	$q = D \left(\frac{p - B}{A} \right) + E$	(4)
-----------------------	-----	--	-----

No caso particular deste estudo, para um mesmo solvente, a TS pode ser traduzida pela reta p, como a parte linear que antecede a CMC (Vide Figura 1). A VC, nas mesmas condições experimentais, apresenta a mesma característica linear da curva da TS, neste caso, antes do ponto de inflexão (Vide Figura 1) e por consequência podem ser interpretadas pela reta q. A linearidade de parte das curvas de TS e VC, utilizadas para obtenção da correlação matemática, foi confirmada estatisticamente através dos índices de correlação (R^2) das retas obtidas para cada solvente, cujos valores variaram de 0,92 a 0,99. Em extensão, os gráficos de TS e VC citados, estão em função do logaritmo da concentração de asfalto em solução. Assim, temos:

Reta p: $\gamma = A \ln C + B$	(5)	Reta q: $\eta = D \ln C + E$	(6)
--------------------------------	-----	------------------------------	-----

Isolando a concentração em uma das equações (5) e substituindo em (6), obtemos:

$\eta = D \left(\frac{\gamma - B}{A} \right) + E$	(7)
--	-----

Deste modo, a Equação (7) correlaciona a VC à TS através dos parâmetros das retas consideradas (p e q) na Figura 2. É evidente que, por mera transposição, a TS, também, pode ser obtida, em função da VC.

Desta maneira, tornou-se necessário deduzir equações capazes de exprimir as grandezas estudadas, como função da concentração. Posto isto, partiu-se de equações gerais, encontradas na literatura, cujos termos foram dispostos adequadamente (Tabela 1) a fim de facilitar a obtenção das equações desejadas.

Tabela 1. Equações teóricas e parâmetros utilizados.

Equação de Gibbs	Equação de Einstein	Volume do soluto	Viscosidade relativa
$\frac{d\gamma}{d \ln C} = -\Gamma RT$ (8)	$\eta_R = 1 + \nu\phi$ (9)	$\phi = \frac{V_h N_A C}{M}$ (10)	$\eta_R = \frac{\eta_{CIN}}{\eta_{CIN0}}$ (11)

A equação geral que relaciona a TS com o logaritmo da concentração é traduzida pela isoterma de adsorção de Gibbs (Equação 8), onde Γ , é a concentração superficial das espécies adsorvidas. Na literatura não foi encontrada uma equação que expressasse a VC em função do logaritmo da concentração, como sugere a reta q. Em contrapartida, o enunciado de Einstein nos informa que a taxa de dissipação de energia em uma solução de macromoléculas diluídas é proporcional à viscosidade. Deste modo, é possível expressar a viscosidade relativa, como função da fração volumétrica do soluto que, por sua vez, pode ser expressa em função da concentração (Equações 9 e 10). O termo ν é o fator Simha, relacionado à forma geométrica da macromolécula e ϕ é a fração do volume do soluto. Os parâmetros V_h , M e N_A são respectivamente volume hidrodinâmico, massa molecular do soluto e número de Avogrado. A viscosidade relativa também pode ser expressa como a razão entre a viscosidade da solução e do solvente puro (Equação 11).

Com a substituição direta das Equações (10) e (11) em (9), temos que, para um intervalo de concentração anterior a CMC (verificado pelos dados experimentais), a VC varia linearmente com a concentração e o coeficiente angular desta reta é dado pela expressão:

$$\frac{d\eta_{CIN}}{dC} = \frac{\eta_{CINO} \nu V_h N_A}{M} \quad (12)$$

As equações procuradas surgem das expressões (8) e (12). Ambos os casos são considerados como sendo o coeficiente angular de uma reta, cujas equações ficam:

$$\gamma = -\Gamma RT \ln C + B \quad (13)$$

$$\eta_{CIN} = \frac{\eta_{CINO} \nu V_h N_A}{M} C + K \quad (14)$$

Para determinação dos termos independentes (B e K), substituíem-se nas Equações (13) e (14) os valores da ordenada e abcissa do ponto de inflexão dos gráficos das Figuras 1 e 2, ou seja, TS e VC relativos à CMC. Em seguida, acrescentam-se os valores dos parâmetros presentes nas equações e encontrados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros utilizados para determinação dos coeficientes B e K das Equações (13) e (14).

Solvente	Γ (mol/m ²)	γ_{CMC} (mN/m)	η_{CMC} (Cst)	η_{CINO} (Cst)	CMC (%)	M (g/mol)
Nitrobenzeno	$3,189 \times 10^{-7}$	40,2	1,6586	1,5246	0,09	308,16
Piridina	$1,284 \times 10^{-7}$	36,5	0,9870	0,9300	0,20	766,83
Tetrahidrofurano	$4,792 \times 10^{-8}$	27,3	0,5607	0,5330	0,35	2053,63

A molécula média do asfalteno, em estudo, possui a forma de um elipsóide prolato. Esta característica indica o valor do fator Simha ($\nu=6,697$), cujo cálculo (Simha, 1940) considera a forma geométrica da molécula. Utilizando este valor, foram estimados os resultados mais próximos aos experimentais, juntamente com o valor do volume hidrodinâmico (V_h) obtido por meio de modelagem molecular.

A metodologia utilizada para correlação entre TS e VC propõe calcular os valores de TS de uma determinada solução asfáltica a partir de dados de VC gerados experimentalmente, ou vice-versa. Com estes dados, determinam-se as equações das retas (Figuras 1 e 2). A equação da variável que não foi mensurada através de ensaios, pode ser estimada a partir do procedimento sugerido anteriormente (Tabela 3). Com as equações da TS e da VC em função da concentração, é possível definir as respectivas correlações (Tabela 4).

Tabela 3. Equações experimentais e equações estimadas para a correlação proposta.

Equações	Nitrobenzeno	Piridina	Tetrahidrofurano
Experimental	$\gamma = -0,7905 \ln C + 38,263$	$\gamma = -0,2868 \ln C + 35,930$	$\gamma = -0,1040 \ln C + 27,217$
	$\eta_{CIN} = 0,0205 \ln C + 1,6989$	$\eta_{CIN} = 0,0095 \ln C + 0,9962$	$\eta_{CIN} = 0,0031 \ln C + 0,5620$
Estimada	$\gamma = -0,7905 \ln C + 38,297$	$\gamma = -0,3182 \ln C + 35,838$	$\gamma = -0,1188 \ln C + 27,175$
	$\eta_{CIN} = 0,9573C + 1,5724$	$\eta_{CIN} = 0,2347C + 0,9400$	$\eta_{CIN} = 0,0502C + 0,5431$

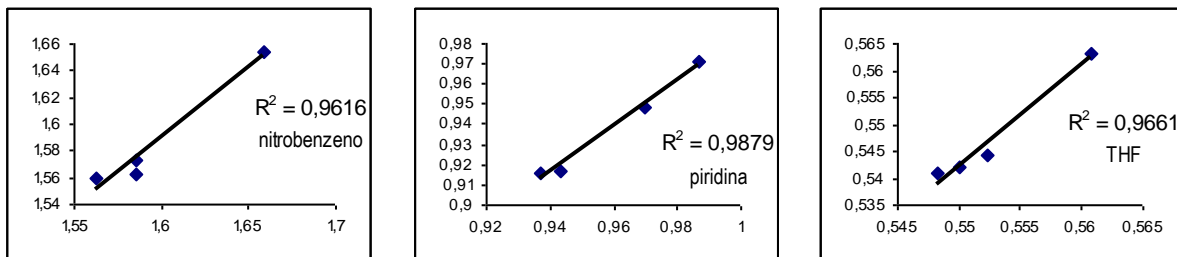
Tabela 4. Fórmulas deduzidas para correlação entre as variáveis físico-químicas estudadas.

Solvente	Correlação generalizada: viscosidade cinemática função	Correlação proposta: tensão superficial função
Nitrobenzeno	$\eta_{CIN} = 0,9573e^{-\left(\frac{\gamma-38,263}{0,7905}\right)} + 1,5724$	$\gamma = -38,560\eta + 103,808$
Piridina	$\eta_{CIN} = 0,2347e^{-\left(\frac{\gamma-35,930}{0,2868}\right)} + 0,9400$	$\gamma = -33,495\eta + 69,205$
Tetrahidrofurano	$\eta_{CIN} = 0,0502e^{-\left(\frac{\gamma-27,217}{0,1040}\right)} + 0,5431$	$\gamma = -38,323\eta + 48,712$

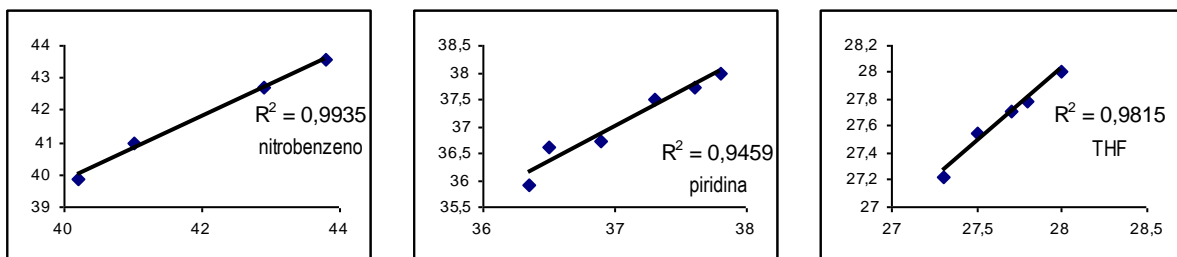
Os valores de TS e VC, obtidos através desta metodologia, foram plotados em gráficos versus os respectivos valores experimentais. O índice de correlação (R^2) aponta bons resultados, conforme mostra a Tabela 5.

Tabela 5. Valores experimentais versus valores estimados pela metodologia proposta.

Gráficos dos valores experimentais da viscosidade cinemática versus os valores estimados pelo método.



Gráficos dos valores experimentais da tensão superficial versus os valores estimados pelo método.



5. Conclusão

Os resultados apresentados indicam a validade da metodologia utilizada para correlação entre TS e VC, baseada na obtenção das equações que descrevem o comportamento de TS e VC quanto à concentração de asfalto em solução. Os valores de R^2 apresentados na Tabela 5, ratificam este fato variando de 0,95 a 0,99 respectivamente.

6. Referências Bibliográficas

- ALBUQUERQUE, F. C. Caracterização da agregação de asfaltos por meio de fluorescência molecular. 2006. Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

- BOUHADDA, Y.; BENDEDOUCH, D.; SHEU, E.; KRALLAFA, A. Some preliminary results on a physico-chemical characterization of a Hassi Messaoud petroleum asphaltene. *Energy & Fuels*, v.14, p.845-853, 2000.
- MIDDEA, A. Estudo da influência do meio solvente sobre o fenômeno da agregação de macromoléculas asfálticas e determinação de sua massa molar. 2006. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Macromoléculas Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- QUEIMADA, A. J.; MARRUCHO, I. M.; STENBY, E. H.; COUTINHO, J. A. P. Generalized relation between surface tension and viscosity: a study on pure and mixed n-alkanes. *Fluid Phase Equilibria*, 222-223, 161-168, 2004.
- QUEIMADA, A. J.; ROLO, L. I.; CAÇO, A. I.; MARRUCHO, I. M.; STENBY, E. H.; COUTINHO, J. A. P. Prediction of viscosities and surface tensions of fuels using a new corresponding states model. *Fuel*, v.85, p.874-877, 2006.
- ROGEL, E.; LEÓN, O.; TORRES, G.; ESPIDEL, J. Aggregation of asphaltene in organic solvents using surface tension measurements. *Fuel*, v.79, p.1389-1394, 2000.
- SHEU, E. Physics of asphaltene micelles and microemulsions - theory and experiment. *J. Phys.: Condes. Matter* 8 p.A125-A141, 1996.
- SIMHA, R. The influence of Brownian movement on the viscosity of solutions. *Phys. Chem.*, v.44, p.25-34, 1940.
- YEN, T. F.; CHILINGARIAN, G. V. *Developments in Petroleum Science 40B Asphaltenes and Asphalts*, 2, 1 ed. Elsevier Science B. V., Amsterdam, The Netherlands, 2000.