

Caracterização Funcional de Nitrogênio em Asfaltenos

Thiago de Mello Vargas Mury

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UFRJ

Roberto Rodrigues Coelho

Orientador, Engenheiro Químico, D. Sc.

Resumo

Propõe-se a caracterização funcional e posicional do nitrogênio (N) em asfaltenos, através da espectroscopia na região do Infra-Vermelho (IR) e modelagem molecular espectral quanto-mecânico, utilizando funções de base HF 3-21G e HF 6-31G(d). Para isto, foram selecionados espectros IR de compostos com funcionalidades do N como piridinas, quinolinas, isoquinolinas, pirróis, indol, carbazol e acridina, comumente encontrados em asfaltenos. Estes compostos, tiveram modelados os seus espectros IR, e aos espectros experimentais aplicou-se técnicas de deconvolução, visando melhor caracterizar as transições vibracionais C-N, em contraposição ao mesmo tipo de vibração dos espectros IR teóricos. Finalmente, a partir do espectro IR teórico e DRIFTS (Diffuse Reflectance Infra-Red Fourier Transform) do asfaltano extraído do resíduo a vácuo (RV), foi possível a especiação do N.

1. Introdução

Asfaltano integra o petróleo, em cada poço possui formação ímpar devido à diferentes condições de exposição. Definido pela fração insolúvel do petróleo em n-heptano, estudado como molécula média dada à dificuldade de elucidar sua fórmula. Perpassa, desde o poço, processos de obtenção, fracionamento, refino, até o RV. Tem estrutura complexa, constituída de núcleos aromáticos, anéis cíclicos saturados e cadeias alifáticas, geralmente contêm heteroátomos S, N e O. Podem agregar-se, flocular e precipitar de acordo com as condições do meio. (Sudipa et al, 1993) estudaram a estrutura química do N em asfaltenos e carvão mineral por espectroscopia de absorção de Raio-X, (Stephen et al, 1989) quantificaram o grupo funcional do N em carvão mineral e derivados, (Wilhelms et al, 1992) estudaram a distribuição da funcionalidade do N em asfaltenos isolados de várias fontes. O controle para evitar deposição e efeitos como obstrução de oleodutos, corrosão, destruição de catalisadores e impacto ambiental, torna-o responsável por altos custos de pesquisas e processos (Mansoori, 2005). Estruturar a molécula e conhecer suas propriedades é também custoso, pois cada análise: ^1H , ^{13}C NMR, XANES, MS, GC, HPLC, Raio-X e FTIR, é insuficiente, isoladamente, obrigando a repetição e combinação onerando o processo. Dos dados obtidos monta-se a estrutura média que é checada com as propriedades físico-químicas do asfaltano.

2. Objetivo

A partir da espectroscopia FTIR e modelagem molecular, estudar a funcionalidade da ligação C-N nos compostos orgânicos do nitrogênio como piridina, quinolina, pirrol, Indol, Carbazol; comumente encontrados em asfaltenos (Speight, 2002), para em seguida utilizar os espectros IR teóricos e experimentais, tomado-os como base, para caracterizar, estas funcionalidades e o posicionamento, do N em moléculas médias de asfaltenos.

3. Materiais

O espectro DRIFTS, do asfalto, foi obtido por reflectância difusa usando espectrofotômetro BOMEM (modelo MB102), detector de DTGS e definição de 4 cm^{-1} . Utilizou-se para deconvolução dos espectros experimentais o software Grams 386 da Thermo Galactic. Os espectros IR, na fase gás, dos compostos: piridinas, quinolinas, isoquinolinas, pirróis, indol, carbazol e acridina foram extraídos de base de dados (NIST) e, após suas deconvoluções, obtiveram-se transições vibracionais da ligação C-N, na região de 1380 cm^{-1} a 1640 cm^{-1} . Os mesmos compostos, supracitados, incluindo a molécula média do asfalto, tiveram os seus espectros IR calculados teoricamente pelos métodos quanto-mecânicos Ab initio HF 6-31 G(d) e HF 3-21 G respectivamente, com os softwares: Hyperchem 7.0, da Hypercube Inc. e GAUSSIAN 03 W Revision C.02 da Gaussian Inc.

4. Procedimento

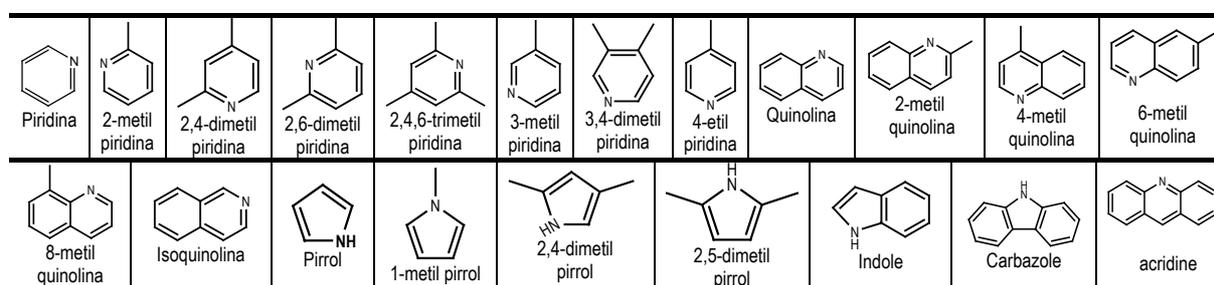


Figura 1: Conjunto de moléculas abordadas no estudo.

a) Moléculas Estudadas

Os espectros IR teóricos ($F_{Teó}$) e frequências dos estiramentos simétricos (S) e assimétricos (A), do grupo C-N, na região de 1380 cm^{-1} a 1640 cm^{-1} , foram calculados pelo método HF 6-31G(d) com fator de correção 0.8982 ± 0.0230 (Karl et al, 2005). A partir dos espectros IR experimentais (F_{Exp}), obtidos da National Institute of Standards and Technology (NIST), considerando: a ligação C-N, mesma região das moléculas e utilizando o espectro com deconvolução (F_{Exp}^{Dec}), pôde-se relacionar os $F_{Teó}$ e F_{Exp} , tomando o $F_{Teó}$ como referência para correspondência com F_{Exp} . Critérios considerados: proximidade dos valores das frequências teóricas, correspondência entre os estiramentos S e A, ordem idêntica dos picos e similaridade entre ambos os espectros. A identificação da transição vibracional, ligação C-N, foi feita a partir do $F_{Teó}$ onde, sinalizando determinado pico, se obtém de imediato a natureza da vibração na estrutura molecular correspondente modelada teoricamente.

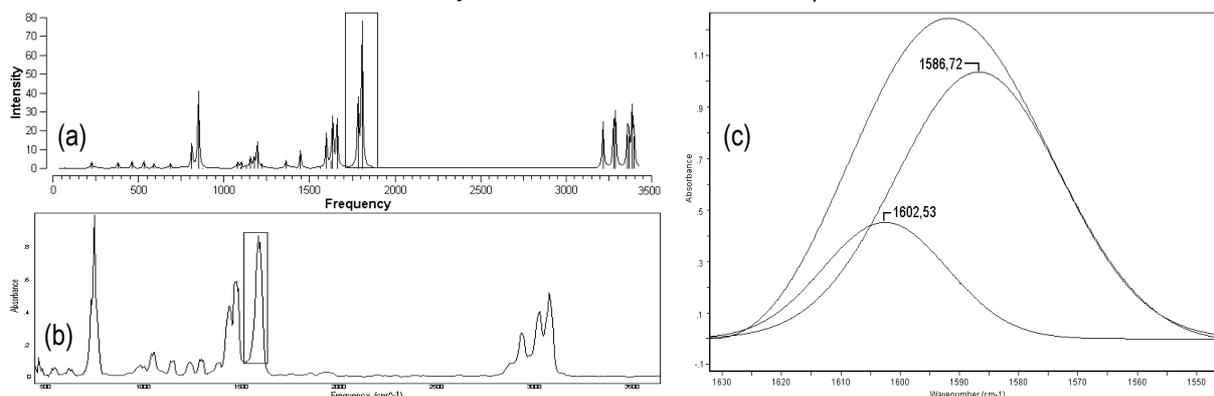


Figura 2: (a) $F_{Teó}$, (b) F_{Exp} , (c) F_{Exp}^{Dec} , do 2-metil piridina. Erro do F_{Exp}^{Dec} , estiramento A = - 0,97% A e S = - 1,30%.

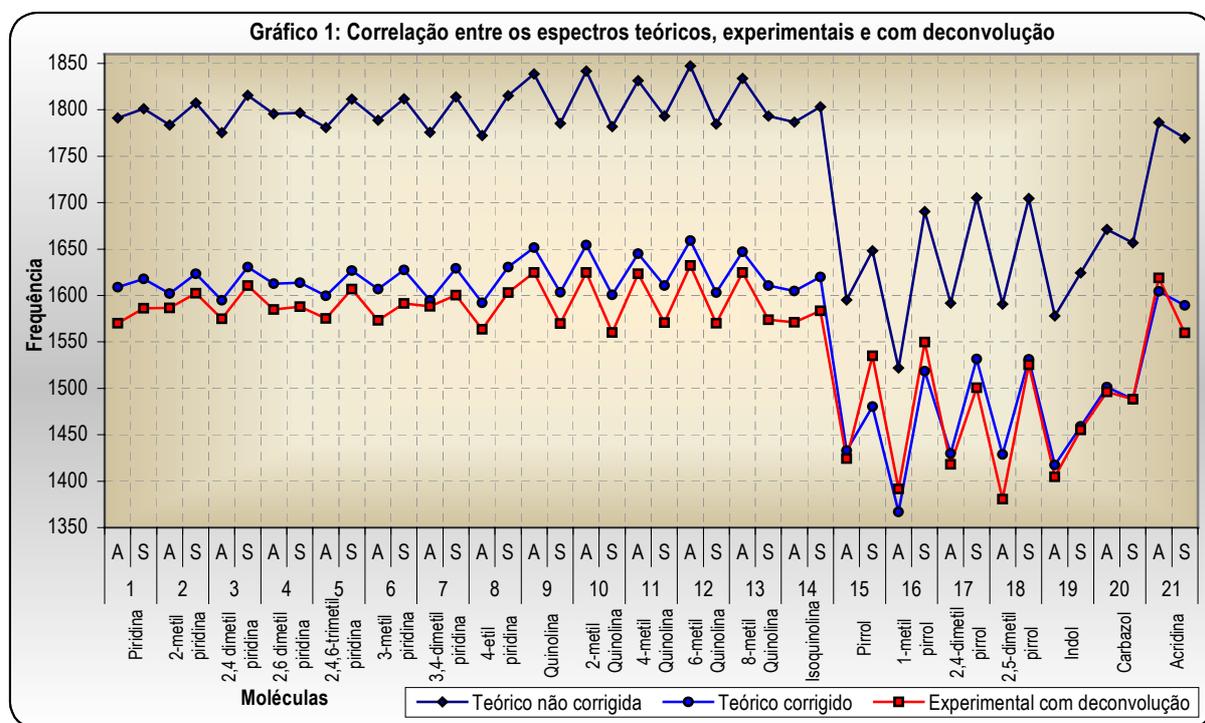
b) Asfalteno

Utilizou-se o método HF 3-21G com fator de correção $0,9043 \pm 0,0407$, espectro DRIFTS (F_{DRIFTS}), a deconvolução feita no Grams AI e a molécula média proposta na literatura por (De Souza, 1999), com fórmula $C_{124}H_{132}N_2O_2S$, para caracterizar a funcionalidade do N. Conhecendo a região piridínica fez-se o procedimento inverso ao das moléculas estudadas, partindo do F_{Exp} chegou-se aos valores de estiramentos teóricos.

5. Resultados e Discussão

5.1 – Validação do modelo proposto

A otimização e modelamento dos $F_{Teó}$ foram feitos utilizando o método Hartree-Fock (HF), usando conjuntamente a função de base 6-31G(d), adequado para o cálculo de espectros IR. A partir destes espectros obtiveram-se as frequências correspondentes aos estiramentos S e A das ligações C-N, que após aplicação do fator de correção, foram comparados com os mesmos tipos de frequências dos F_{Exp}^{Dec} , mostrado no gráfico 1.



Pela análise do Gráfico 1 verifica-se visualmente que houve correspondência entre os $F_{Teó}$ e F_{Exp} das moléculas estudadas, demonstrando que o modelamento teórico foi feito de maneira satisfatória, permitindo assim, a expansão do raciocínio para determinação da funcionalidade e posição ocupada pelo N no asfalteno.

5.2 – Determinação da Funcionalidade do N no Asfalteno Marlim

Uma vez testada a correlação entre $F_{Teó}$ e F_{Exp} , buscou-se determinar a funcionalidade do N presente na molécula média do asfalteno ($M^{méd}_{asf}$). Comparou-se com o F_{DRIFTS} do asfalteno com deconvolução, os F_{Exp}^{Dec} das estruturas analisadas no Gráfico 1, que permitiram determinar no F_{DRIFTS} do asfalteno (Figura 4), as regiões de interesse, correspondentes ao grupo funcional (piridínico, pirrólico), o que resultou na Tabela 2.

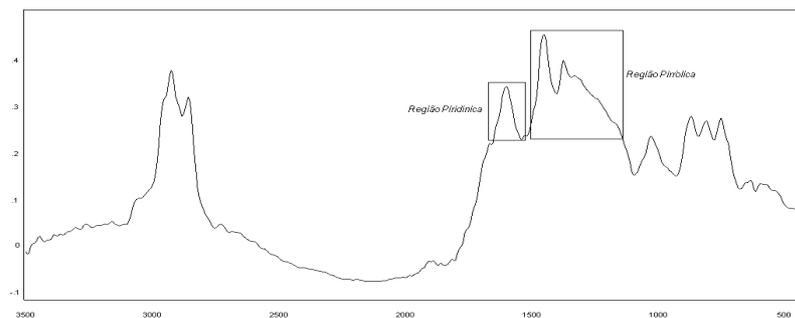


Figura 4: F_{DRIFTS} do asfalto e as regiões de absorção da ligação C-N dos compostos piridínicos e pirrólicos.

Tabela 2: Comparação entre $F_{\text{Exp}}^{\text{Dec}}$ dos compostos funcionais e F_{DRIFTS} para determinar a funcionalidade do N.

Substância	Estiramento	Frequência obtida pela deconvolução		100 x [(B-A/B) (%)	Substância	Estiramento	Frequência obtida pela deconvolução		100 x [(B-A/B) (%)
		Substância (B)	Asfalto (A)				Substância (B)	Asfalto (A)	
Piridina	A	1569,99	1598,31	-1,80	3,4-dimetil piridina	A	1588,15	1598,31	-0,64
	S	1586,16	1624,81	-2,44		S	1600,45	1624,81	-1,52
2-metil piridina	A	1586,73	1598,31	-0,73	4-etil piridina	A	1563,67	1598,31	-2,22
	S	1602,53	1624,81	-1,39		S	1603,24	1624,81	-1,35
2,4-dimetil piridina	A	1574,81	1598,31	-1,49	Pirrol	A	1424,39	1329,37	6,67
	S	1610,75	1624,81	-0,87		S	1535,15	1449,50	5,58
2,6 dimetil piridina	A	1585,02	1598,31	-0,84	1-metil pirrol	A	1391,55	1329,37	4,47
	S	1587,87	1624,81	-2,33		S	1549,96	1449,50	6,48
2,4,6-trimetil piridina	A	1575,18	1598,31	-1,47	2,4-dimetil pirrol	A	1418,09	1329,37	6,26
	S	1606,85	1624,81	-1,12		S	1500,78	1449,50	3,42
3-metil piridina	A	1573,06	1598,31	-1,61	2,5-dimetil pirrol	A	1380,77	1329,37	3,72
	S	1591,43	1624,81	-2,10		S	1525,37	1449,50	4,97

Na tabela 2, observa-se que entre os grupos de compostos piridínicos e pirrólicos, os primeiros, no conjunto, apresentaram um erro percentual menor, destes o composto que apresentou melhor correlação, considerando os estiramentos A e S, foi 2-metil-piridina. Assim, a partir dos F_{Exp} , estabeleceu-se que a funcionalidade do N, correspondente a transição vibracional da ligação C-N do asfalto, assemelha-se ao caráter piridínico. Determinando-se como piridínico a função do N contido na $M^{\text{méd}}_{\text{asf}}$.

5.3 – Determinação da posição ocupada pelo nitrogênio na molécula média de asfalto

Para modelar o F_{Te0} da $M^{\text{méd}}_{\text{asf}}$ é necessário tempo extensivo de cálculo computacional, se tratada por inteiro. Por outro lado, o fato da inclusão do N ser no anel aromático permite contornar esse problema, sem afetar os resultados de natureza vibracional, dividindo-se a $M^{\text{méd}}_{\text{asf}}$ em três clusters.

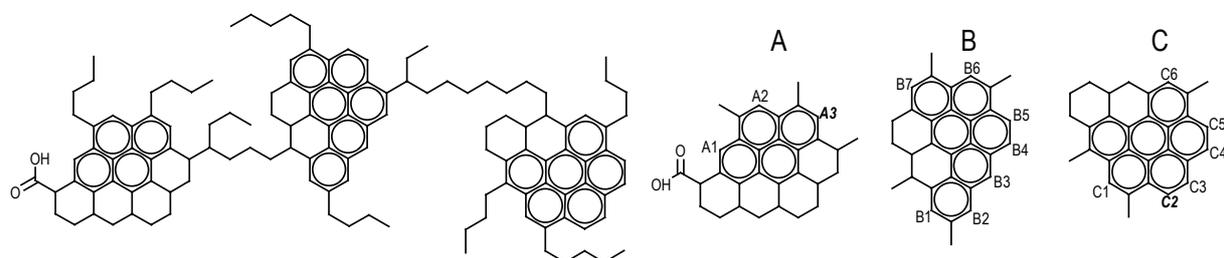


Figura 5: $M^{\text{méd}}_{\text{asf}}$ Marlim e os clusters que a compõe, com as alternativas de posicionamento do átomo de Nitrogênio. Cluster A: A1 a A3. Cluster B: B1 a B7. Cluster C: C1 a C6.

Para caracterizar a posição ocupada pelo N, no núcleo aromático, inclui-se o N nas distintas alternativas disponíveis em cada local em destaque, mostrado na Figura 5. Após a realização dos cálculos com a inclusão do N, variando nas posições indicadas, foram feitas as seguintes comparações:

5.3.1-Comparação entre o $F_{Teó}$ e F_{Exp} do asfalto

Inicialmente foi feita a deconvolução do F_{DRIFTS} na faixa de frequência entre 1550 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} , respectivo aos N piridínicos. Esse procedimento forneceu o valor dos estiramentos S e A experimentais e estes foram comparados aos obtidos pelo modelamento teórico para verificar a relação existente entre os $F_{Teó}$ e F_{Exp} .

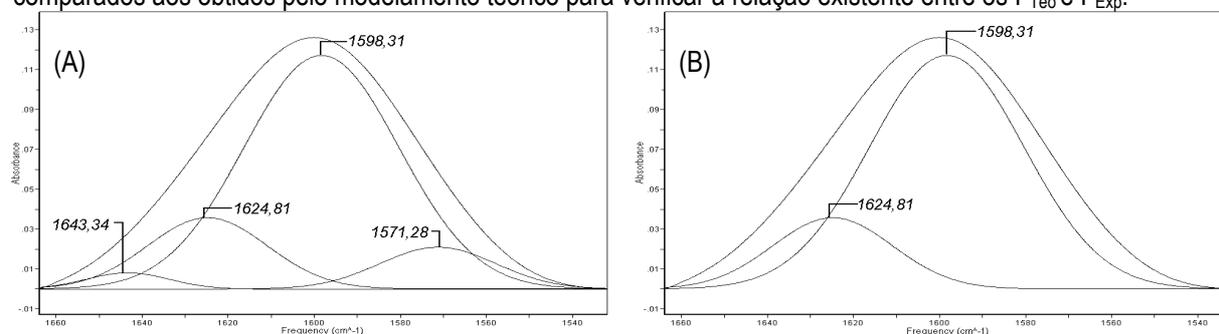
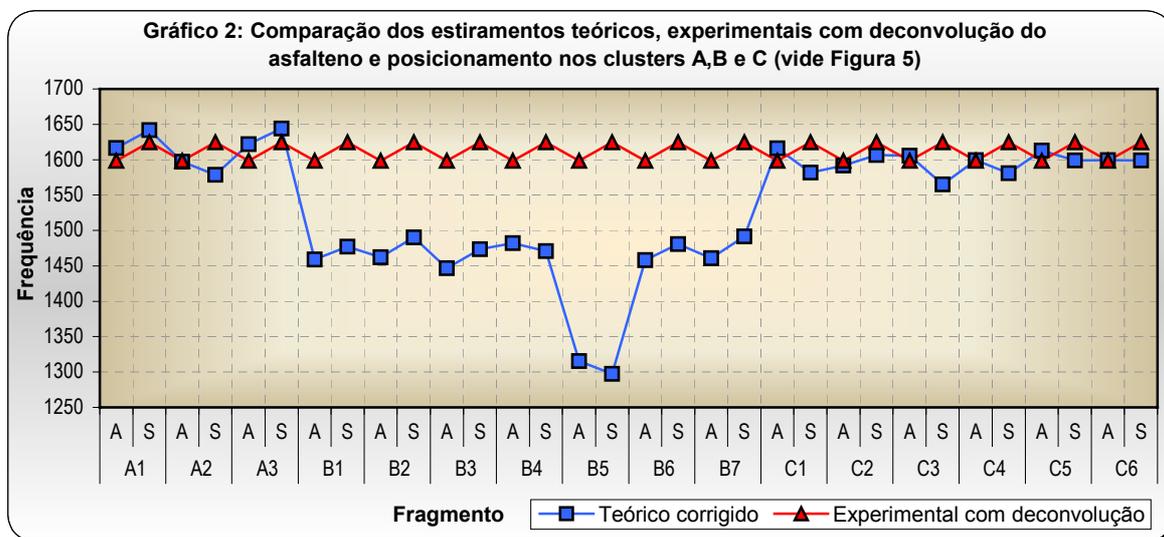


Figura 6: (A) deconvoluções obtidas baseando-se no $F_{Teó}$, (B) gaussianas escolhidas por comparação aos estiramentos encontrados ao estudar as moléculas, com estiramento S=1624,81 e A= 1598,31(Tabela 2).

Depois de delimitada a região no F_{Exp} que correspondia ao grupo piridínico (Figura 4), este foi dividido pelo fator de correção do método HF 3-21G, tanto no limite superior quanto no inferior, com intuito de encontrar no $F_{Teó}$ o número de gaussianas existentes, e assim, determinar a mesma quantidade no F_{Exp} . Dessa forma foi estabelecido que no F_{Exp} deveria haver quatro gaussianas e dessas, apenas duas correspondiam ao estiramento do grupamento C-N em questão, vide Figura 6 (B). Em seguida, analisou-se a compatibilidade entre as vibrações teóricas e experimentais para os clusters (Figura 5), de acordo com gráfico 2.



Dos dados obtidos, é possível inferir que no fragmento B não há presença do grupamento C-N, visto que, os resultados comparativos foram muito discrepantes já nos fragmentos A e B apresentaram bons resultados, com destaque para as posições A3 e C2. Assim, estas posições foram consideradas adequadas para este trabalho.

5.3.2 – Comparação entre o F_{Exp} das estruturas isoladas e do F_{DRIFTS} da $M^{méd}_{asf}$

A partir da identificação dos estiramentos A e S nos F_{Exp}^{Dec} , buscou-se a relação, das frequências, entre as moléculas estudadas e a $M^{méd}_{asf}$, a fim de identificar, quais, se encaixavam nas vibrações C-N observadas para o asfalto e dessa forma determinar as possíveis estruturas presentes nesta molécula.

Tabela 3: Comparação entre os F_{Exp} das moléculas estudadas e o F_{DRIFTS} do asfalto.

Estrutura	Estiramento	Espectro experimental		100 x [(B-A/B)] (%)	Estrutura	Estiramento	Espectro experimental		100 x [(B-A/B)] (%)
		Estrutura Isolada	Fragmento Marlim				Estrutura Isolada	Fragmento Marlim	
Piridina	A	1569,99	1598,31	-1,80	Quinolina	A	1624,92	1598,31	1,64
	S	1586,16	1624,81	-2,44		S	1569,78	1624,81	-3,51
2-metil piridina	A	1586,73	1598,31	-0,73	2-metil Quinolina	A	1624,79	1598,31	1,63
	S	1602,53	1624,81	-1,39		S	1560,02	1624,81	-4,15
2,4-dimetil piridina	A	1574,81	1598,31	-1,49	4-metil Quinolina	A	1623,44	1598,31	1,55
	S	1610,75	1624,81	-0,87		S	1570,70	1624,81	-3,44
2,6 dimetil piridina	A	1585,02	1598,31	-0,84	6-metil Quinolina	A	1632,20	1598,31	2,08
	S	1587,87	1624,81	-2,33		S	1570,11	1624,81	-3,48
2,4,6-trimetil piridina	A	1575,18	1598,31	-1,47	8-metil Quinolina	A	1624,66	1598,31	1,62
	S	1606,85	1624,81	-1,12		S	1573,75	1624,81	-3,24
3-metil piridina	A	1573,06	1598,31	-1,61	Isoquinolina	A	1571,02	1598,31	-1,74
	S	1591,43	1624,81	-2,10		S	1583,51	1624,81	-2,61
3,4-dimetil piridina	A	1588,15	1598,31	-0,64	Indol	A	1404,84	1598,31	-13,77
	S	1600,45	1624,81	-1,52		S	1455,18	1624,81	-11,66
4-etil piridina	A	1563,67	1598,31	-2,22	Carbazol	A	1496,06	1598,31	-6,83
	S	1603,24	1624,81	-1,35		S	1488,17	1624,81	-9,18
					Acridina	A	1618,97	1598,31	1,28
						S	1559,87	1624,81	-4,16

Analisando a tabela 3, percebe-se que os valores das moléculas 2-metil piridina e 2,4,6 – trimetil piridina são os mais adequados. Para o grupo quinolínico a estrutura que apresenta o melhor resultado é a isoquinolina, o indole apresenta valores altos. Assim, a análise feita mostrou coerência nos dados e no método empregado.

5.3.3 – Comparação entre o $F_{Teó}$ do asfalto Marlim e das estruturas isoladas

A partir do $F_{Teó}$, os estiramentos A e S das estruturas estudadas, do asfalto e as possíveis posições (Figura 5) que seriam ocupadas pelo N, fez-se uma comparação que originou a tabela 4, onde é disponibilizado os valores mais compatíveis e os espaços em branco indicam a posição onde a estrutura é improvável.

Tabela 4: Resultado percentual da comparação entre os $F_{Teó}$, os estiramentos A e S e a posição do N na M^{med}_{asf} .

Substância	Estiramento	Asfalto Marlim - Clusters A,B e C															
		A1	A2	A3	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Piridina	A	-0,48	0,74	-0,83	9,32	9,11	10,08	7,89	18,25	9,36	9,20	-0,44	1,06	0,21	0,58	-0,26	0,60
	S	-1,50	2,42	-1,62	8,71	7,90	8,94	9,10	19,79	8,47	7,80	2,24	0,68	3,26	2,28	1,16	1,16
2-metil piridina	A		0,32	-1,25	8,94	8,73		7,50	17,90	8,98	8,81	-0,87	0,64	-0,21	0,16	-0,69	0,18
	S		2,75	-1,28	9,02	8,21		9,41	20,06	8,78	8,11	2,57	1,02	3,59	2,61	1,49	1,49
3-metil piridina	A				9,20	9,00											
	S				9,25	8,45											
Quinolina	A	2,12	3,31			11,46	12,40	10,27	20,36	11,70		2,15	3,62	2,79	3,15	2,33	
	S	-2,40	1,55			7,08	8,13	8,29	19,08	7,66		1,37	-0,20	2,40	1,41	0,28	
Isoquinolina	A		0,49	-1,08	9,09			7,66	18,04	9,13	8,96	-0,70	0,81	-0,05	0,33	-0,52	0,35
	S		2,54	-1,49	8,83			9,21	19,89	8,58	7,92	2,36	0,81	3,38	2,40	1,28	1,28
2-metil Quinolina	A	2,29	3,47			11,61	12,55	10,43	20,50	11,85		2,32	3,78	2,95	3,31	2,49	
	S	-2,58	1,38			6,91	7,96	8,12	18,93	7,49		1,19	-0,38	2,22	1,23	0,10	
4-metil Quinolina	A						12,06										
	S						8,53										
8-metil Quinolina	A		3,06			11,23			20,16	11,48		1,90	3,37	2,54	2,90	2,07	
	S		1,99			7,50			19,44	8,07		1,81	0,25	2,84	1,85	0,73	
Acridina	A						9,83										
	S						7,31										

Sabe-se, por análise CHN, que a M^{med}_{asf} possui fórmula bruta $C_{124}H_{132}N_2O_2S$ e assim, existem apenas 2 átomos de N disponíveis para posicionar e pela tabela acima verifica-se que nos clusters, as posições possíveis, são A3 e C2. As posições A3 e C2, são corroborados no gráfico 1, confirmando os resultados de comparação de estiramentos teóricos e experimentais.

6. Conclusão

Utilizando espectroscopia na região do IR de $F_{Teó}$, F_{Exp} e F_{Exp}^{Dec} , foi possível obter compatibilização das transições vibracionais S e A das ligações C-N dos compostos piridinas, quinolinas, isoquinolinas, pirróis, indol, carbazol e acridina. Com base nesta metodologia foi possível caracterizar a funcionalidade e a posição, estatisticamente, mais provável, do nitrogênio no asfaltenos Marlim, que correspondeu a 2-metil piridina para a posição A3 e Isoquinolina para a posição C2 (Figura 6).

7. Agradecimentos

Ao CETEM pela infra-estrutura oferecida, ao CNPq pelo aporte financeiro, ao orientador D.Sc Roberto Rodrigues Coelho e Ph.D Ian Hovell, pela solicitude e conhecimento adquirido e, em especial, ao D.Sc Abraham Zakon que foi o intermediador dessa oportunidade.

8. Referência Bibliográfica

SUDIPA, M.K. et al. Nitrogen chemical structure in petroleum asphaltenes and coal by X-ray absorption spectroscopy, FUEL, 1993, vol 72, letter 8631.

STEPHEN, W.; KEITH, D. B.; DAVID, L. P. Quantification of nitrogen functional groups in coal and coal derived products, v. 68, p. 1450-1455, 1989.

WILHELMS, A.; PATIENCE, R.L.; LARTER, S.R. Nitrogen functionality distributions in asphaltenes isolated from several oils from different source rock types, v. 56, p.3745-3750, 1992.

Disponível em: < <http://tigger.uic.edu/~mansoori/Asphaltene.Deposition.and.Its.Control.html> > Acesso em: 25 maio 2005.

SPEIGHT, J.G. Handbook of Petroleum Analysis. 3 ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral, 2002, p.53-109.

KARL, K.I.; RUSSEL, D.J.III.; RAGHU, N.K. Uncertainties in Scaling Factors for Ab Initio Vibrational Frequencies, v.109, p. 8430-8437, 2005.

Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/chemistry/>> Acesso em: 10 maio 2005.

Grams AI 7.01, Thermo Galactic Inc, 1991-2002.

Hyperchem 7.0, Hypercube Inc., Gainesville, FL, (1996).

Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, et al, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

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, IS COP' 99, November, Mexico, (1999)