



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

Estudo Sobre a Oxidação do Petróleo Causada Por Oxigênio Na Presença de Peróxido de Benzoíla

Rodrigo da Silva Souza¹, David Ernest Nicodem²

^{1,2} Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Cidade Universitária – Ilha do Fundão, ¹ rwrnsk@bol.com.br, ² nicodem@iq.ufrj.br

Resumo – Em estudos realizados no Laboratório de Fotoquímica do IQ-UFRJ, usando um bem caracterizado Petróleo Brasileiro, foi possível identificar alterações nas propriedades físicas e químicas do petróleo como resultado da irradiação solar. Foi visto que a irradiação diminui a fluorescência e a tensão interfacial deste petróleo, e aumenta a quantidade de asfaltenos e de componentes solúveis em água. Há especulação de que dois mecanismos diferentes são responsáveis pelas transformações observadas. No primeiro, oxigênio singlete é formado e reage com componentes aromáticos e polares. No segundo, absorção de luz ultravioleta rompe ligações químicas e gera radicais livres. Neste trabalho estudou-se a oxidação do petróleo provocado por oxigênio na presença de geradores de radicais livres, como peróxidos (peróxido de benzoíla). No caso da formação de radicais livres, na ausência de luz, não há formação de oxigênio singlete e espera-se observar somente reações provenientes de um mecanismo radicalar.

Palavras-Chave: petróleo; radicais livres; peróxido de benzoíla

Abstract – In studies accomplished in the Photochemistry laboratory of IQ-UFRJ, using a good characterized as Brazilian Petroleum, it was possible to identify chemical and physical properties alternations in the petroleum as solar irradiation result. It was seen that the irradiation decreases the fluorescence and the interfacial tension of this petroleum, and increases the quantity of asphaltenes and the compounds soluble in water. There is speculation that two different mechanisms are responsible for the changes seen. In the first, singlet oxygen is formed and reacts with polar and aromatic compounds. In the second, ultraviolet light absorption ruptures chemical ligaments and generates free radicals. In this work was studied the petroleum oxidation caused by oxygen in the presence of free radicals generators, such as peroxide (benzoil peroxide). In the case of free radicals formation, in light absence, there is no singlet oxygen formation and it is expected to only observe reactions deriving from a radicalar mechanism.

Keywords: petroleum, free radicals, benzoil peroxide

1. Introdução

Em estudos realizados no Laboratório de Fotoquímica do IQ-UFRJ, usando um bem caracterizado Petróleo Brasileiro, foi possível identificar alterações nas propriedades físicas e químicas do petróleo como resultado da irradiação solar. Foi visto que a irradiação diminui a fluorescência e a tensão interfacial deste petróleo, e aumenta a quantidade de asfaltenos e de componentes solúveis em água.

Há especulação de que dois mecanismos diferentes são responsáveis pelas transformações observadas. No primeiro, oxigênio singlete é formado e reage com componentes aromáticos e polares. No segundo, absorção de luz ultravioleta rompe ligações químicas e gera radicais livres.

2. Objetivo

O objetivo deste trabalho é estudar a oxidação do petróleo provocado por oxigênio na presença de geradores de radicais livres como peróxidos. No caso da formação de radicais livres, na ausência de luz, não há formação de oxigênio singlete e espera-se observar somente reações provenientes de um mecanismo radicalar.

3. Metodologia

Desenvolveu-se uma metodologia de trabalho, onde estabeleceu-se parâmetros como tempo e temperatura de reação. A partir destes parâmetros, promoveu-se um método no qual foi possível observar e monitorar a degradação de peróxidos (peróxido de benzoíla). Para realização deste método, utilizou-se uma solução de peróxido de benzoíla em clorobenzeno como padrão, desta forma promoveu-se a reação térmica à temperatura de 90°C por um período de 3 horas, onde periodicamente retirava-se alíquotas para monitoramento da concentração de peróxido em espectrofotômetro (470nm). Promoveu-se a reação de degradação de peróxido em petróleo e tolueno, as alterações de ambos foram comparados com o padrão por espectrofotometria de absorção.

Na continuação do projeto foram realizadas análises por Fluorescência Síncrono, com parâmetro de diluição de 1:100 em diclorometano.

4. Resultados e Discussões

Observou-se (Figura 1) que as amostras tratadas com peróxido de benzoíla demonstraram uma mudança significativa em relação a intensidade de fluorescência, ao passo que as amostras isentas em peróxido de benzoíla não apresentaram variação na intensidade de fluorescência. Conclui-se de certa forma, que o efeito térmico não provoca alteração na intensidade de fluorescência, e que todas as variações observadas, no que diz respeito à fluorescência, são decorrentes do peróxido de benzoíla

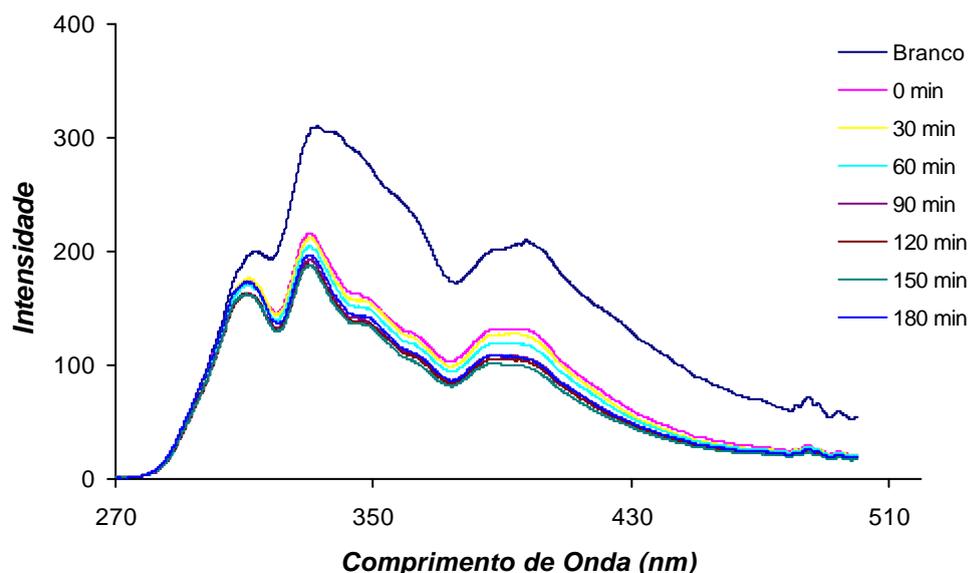


Figura 1 – Espectro de Fluorescência Síncrono referente à amostra de Petróleo Brasileiro (Bacia de Campos), após tratamento térmico com Peróxido de Benzoíla à uma temperatura de 90°C em diferentes tempos de reação, contra amostra branco (isenta de peróxido) tratada termicamente.

Também foi observado (Figura 2) um comportamento semelhante tanto nas primeiras 3 horas de reação, quanto nas 3 horas seguintes, o perfil de degradação é muito parecido. Porém ele não é igual, uma vez, que a constante de velocidade não é igual nas duas etapas da reação.

Tabela 1 – Constantes de velocidade de uma amostra de petróleo contendo peróxido de benzoíla em duas etapas da reação.

Étapas da Reação	Constante de velocidade (s^{-1})
1º etapa de 0 – 3 Horas	- 18 E ⁵
2º etapa de 3 – 6 Horas	- 9 E ⁵

Este comportamento na velocidade pode ser devido, à uma diminuição de compostos reativos na 2º etapa, em função de uma parte destes compostos, terem reagido na 1º etapa.

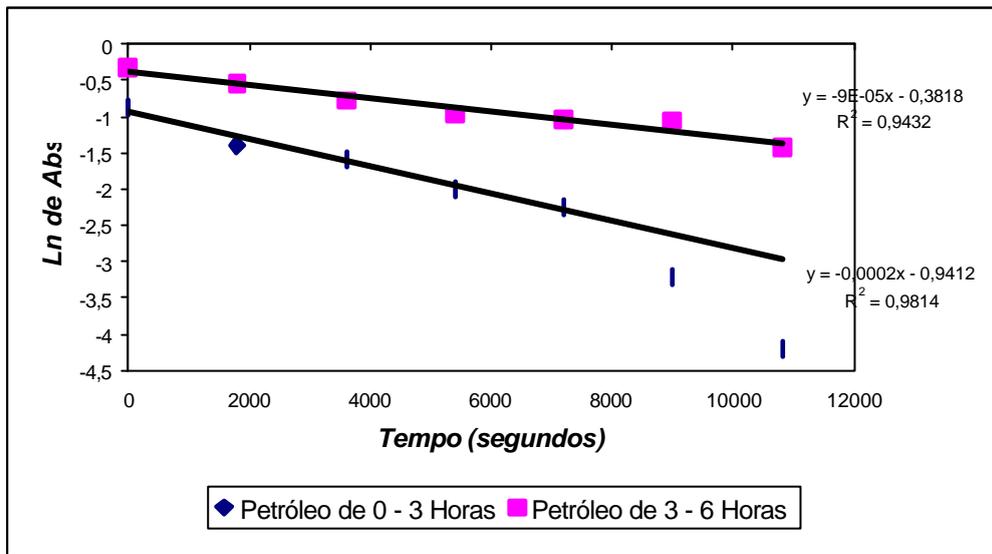


Figura 2 – Linearização da degradação do peróxido em uma amostra de petróleo, tratada termicamente à 90°C por um período de 6 horas, onde após as 3 primeiras horas houve readição de peróxido na amostra (Análise através da absorção de I_3^- , em função do peróxido).

Observou-se (Figura 3) que nos primeiros 30 minutos de reação, o consumo de peróxido é um pouco retardado, e nos 60 minutos seguintes, o consumo parece ser muito mais rápido. Porém em tempos acima de 90 minutos, ocorre uma pausa no consumo, e este fato é observado nos comprimentos de ondas menores, onde percebe-se um comportamento quase que linear. Em comprimentos de onda maiores esta linearidade não é tão observada, uma vez que a curva começa a apresentar um certo consumo no mesmo intervalo de tempo citado. Uma razão para a diminuição do consumo em comprimentos de onda menores, pode ser a presença de compostos menos sensíveis à reação com estruturas que são capazes de acabar com a aromaticidade, pois em comprimentos de onda menores iremos encontrar compostos aromáticos menos conjugados que de certa forma reagirão mais dificilmente com os radicais livres. Ao passo que em comprimentos de onda maiores o consumo aumenta, em virtude de se tratar de compostos muito sensíveis à reação com estruturas que são capazes de acabar com a aromaticidade, ou seja, compostos policondensados extremamente conjugados, que irão reagir de forma muito mais expressiva.

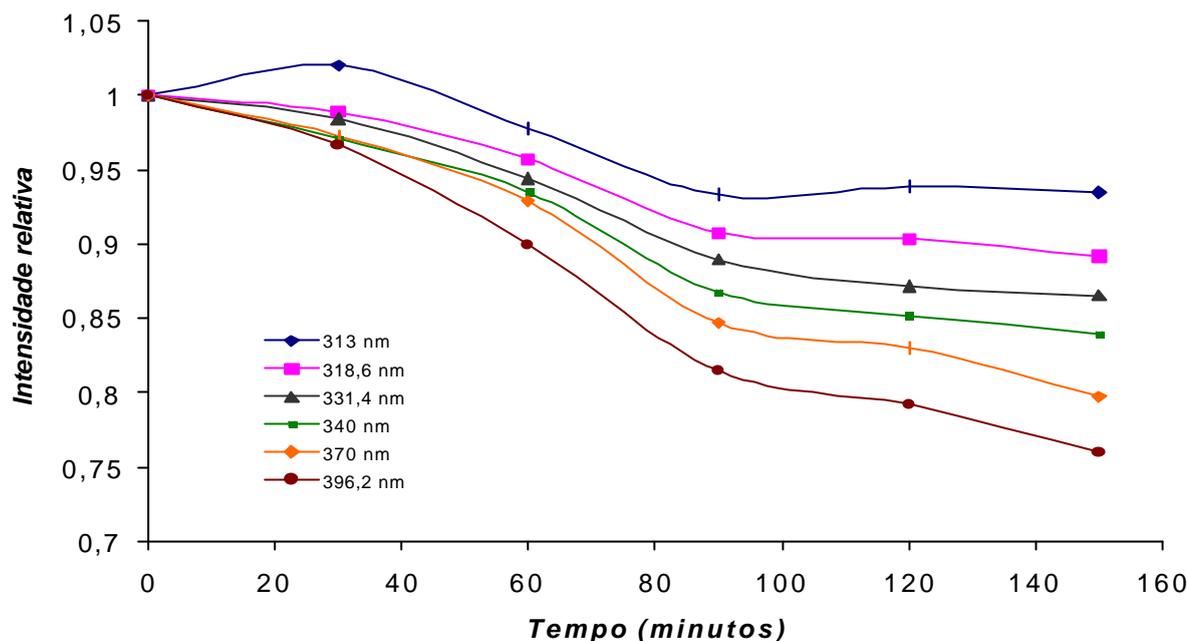


Figura 3 – Intensidade Relativa das amostras de petróleo tratadas com peróxido de benzofila, em função do tempo de reação.

5. Conclusões

De certa forma ficou evidenciado que a metodologia de trabalho criada é útil e funciona. Conclui-se que de alguma forma ocorre uma semelhança entre o mecanismo térmico radicalar, com relação ao mecanismo fotoquímico. Após tratamento matemático de alguns dados foi possível observar, que na região onde estão os componentes aromáticos maiores do petróleo e mais condensados, as alterações no que diz respeito à fluorescência são mais pronunciadas. Com relação à cinética de reação, observou-se um comportamento diferente na velocidade de degradação do peróxido, quando é feita a análise de degradação em substratos diferentes. Constatou-se que a velocidade de consumo de peróxido em petróleo é muito maior do que em clorobenzeno, e esta diferença é definida por um fator de 4. Quando é feita análise da cinética de reação em um tempo de 6 horas, observou-se que o consumo nas 3 primeiras horas possui uma constante de velocidade maior por um fator de 2, com relação à constante de velocidade do consumo nas 3 horas finais.

6. Agradecimentos

PRH-ANP
CENPES-PETROBRÁS

7. Referências

- LARSON , R.A. , and HUNT , L.L. , Photooxidation of a Refined Petroleum Oil : Inhibition by Carotene and Role of Singlet Oxygen . Photochem. & Photobiol. 1978 , 28 , 553-555 .
- LARSON , R.A. , and ROUNDS , S.A. , Photochemistry in Aqueous Surface Layers ; 1-Naphtol in Zica RG & Cooper WJ (Ed) Photochemistry of Environmental Aquatic Systems ACS Symposium Series 1987 , 327 , Am. Chem. Soc. pp 207-214 .
- LICHTENTHALER , R.G. , HAAG , W.R. , and MILL , T. , Photooxidation of Probe Compounds Sensitized by Crude Oil in Toluene and as na Oil Film on Water . Environ. Sci. Technol. 1989 , 23(1) , 39-45 .
- SEVERINO , D. , “Rendimento Quântico de Formação de Oxigênio Singlete Por Diferentes Tipos de Petróleo e Óleo Diesel” , Tese de Mestrado , Instituto de Química , Universidade Federal do Rio de Janeiro , 1997 .