

Estudo da Interatividade entre Macromoléculas Asfálticas e Compostos Estabilizantes: LCC e Cardanol.

Luiz Fernando B. Moreira, Gaspar González e Elizabete F. Lucas

Resumo: O asfaleno contido no petróleo pode se depositar gerando inúmeros problemas que podem afetar não só a produção, mas também todas as etapas que envolvem o transporte, armazenamento e processamento do óleo cru. Este trabalho apresenta uma adaptação matemática de modelos de interatividade para o sistema asfaleno/estabilizante capaz de prever o desempenho do estabilizante em evitar a precipitação de asfaleno. A capacidade do líquido da casca da castanha de caju (LCC) e de um dos seus derivados, o cardanol, foi estudada empregando-se o teste de peptização. Tanto o LCC quanto o cardanol apresentaram propriedades estabilizadoras de asfalenos e exibiram interatividade positiva em ambos os casos.

Palavras-chave: *LCC, cardanol, asfaleno, interatividade.*

Introdução

Extraído do subsolo da Terra, o petróleo (também chamado de óleo cru) é uma mistura constituída principalmente por hidrocarbonetos de cadeia linear, que possuem de 1 a 100 átomos de carbono, sendo hoje considerado a maior fonte de compostos orgânicos no mundo. O processamento do petróleo requer uma complexa série de operações que promovem o seu fracionamento (ou refino), tendo como operação principal a destilação. Dentre as frações normalmente destiladas durante o refino, o asfalto figura como a fração mais pesada e seus constituintes podem ser separados por cristalização, difusão térmica, e métodos baseados na diferença de massa molar ou de so-

lubilidade em relação a um solvente entre outros^[1].

Componente da fração asfáltica, o asfaleno é a porção mais pesada e mais polar do petróleo. É formado por compostos de massas molares elevadas de natureza predominantemente aromática, com núcleos policondensados ligados a cadeias cíclicas e alifáticas, geralmente apresentando grupos funcionais ácidos e básicos que contêm oxigênio, enxofre e nitrogênio, e ainda metais como vanádio e níquel em sua estrutura química. A presença de asfaleno no petróleo é reconhecidamente uma fonte de problemas que atingem tanto a produção dos reservatórios, quanto as operações de transporte e processamento. Estes problemas estão ligados à desestabilização de asfalenos, que pode causar danos como o entupimento dos poros da rocha

Luiz Fernando Bandeira Moreira e Elizabete Fernandes Lucas, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, bloco J - Caixa Postal 68525, CEP: 21945-970, Rio de Janeiro, RJ. **Gaspar González**, CENPES-Petrobrás, Cidade Universitária, quadra 7, CEP: 21949-900, Rio de Janeiro, RJ..

reservatório, a deposição nas tubulações durante a exploração, entupimentos das linhas de transporte e equipamentos de superfícies como bombas e separadores, perda de eficiência de catalisadores, perda da capacidade de estocagem, etc^[1-3].

Na rocha reservatório, as moléculas de asfalto encontram-se como agregados micelares estericamente estabilizados por resinas, que apresentam pesos moleculares inferiores e são estruturalmente similares ao asfalto. Uma vez removida a fração resina do óleo cru, o óleo remanescente não mais poderá manter o asfalto estabilizado. Fatores como variação de pressão, composição do óleo e efeitos eletrocinéticos gerados durante a movimentação do petróleo podem produzir mudanças de solubilidade ou um desbalançamento de cargas entre a resina e o asfalto, ocasionando sua precipitação. Estes fatores dependem da velocidade de escoamento dos fluidos no reservatório, da viscosidade do óleo, do tamanho de poros e da composição da rocha^[1,3,4].

Os asfaltenos são compostos macromoleculares definidos como uma fração do petróleo insolúvel em n-heptano, mas solúvel em benzeno e tolueno. Possuem massas molares que variam na ordem de 10^3 a 10^4 ^[4]. Já as resinas são definidas como uma fração do petróleo que é insolúvel em acetato de etila e solúvel em hidrocarbonetos como n-pentano, n-heptano, benzeno e tolueno. Na Figura 1 é apresentado um modelo de uma molécula de asfalto^[5].

Alguns estudos^[2,3] têm sido feitos com o objetivo de se compreender melhor o mecanismo através

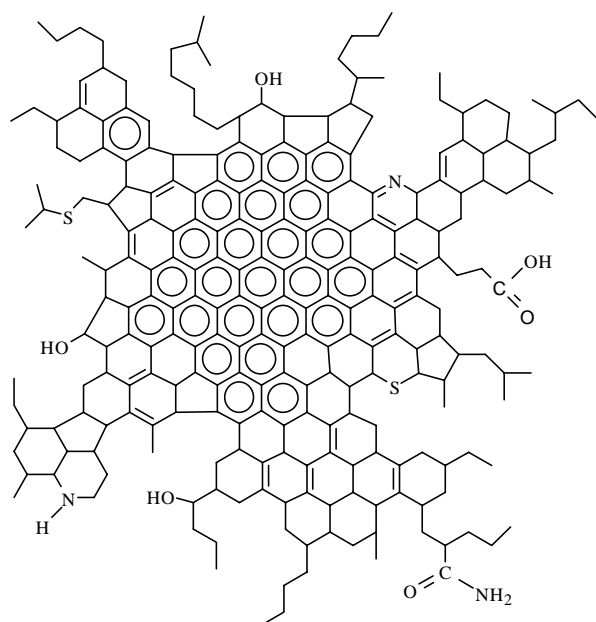


Figura 1. Modelo em duas dimensões de uma molécula de asfalto^[5].

do qual as partículas de asfalto são estabilizadas. Conhecer o mecanismo de interação implica no conhecimento exato da posição e da natureza dos sítios envolvidos na interação, das relações entre as moléculas envolvidas (inclusive as moléculas de solvente), da energia do sistema em cada estágio do processo e da velocidade de todas as mudanças que ocorrem no sistema. Evidentemente, é muito difícil esclarecer todos estes pontos, principalmente quando o sistema é complexo e envolve moléculas de diversas naturezas e dimensões, como o petróleo. No entanto, se não for possível conhecer todos os detalhes do mecanismo, o conhecimento mais aprofundado de uma parcela deles pode ajudar na escolha de estabilizantes mais eficientes e adequados. González & Middea^[2] investigaram vários compostos anfifílicos solúveis em óleo como agentes peptizantes. Quando diferentes quantidades destes compostos foram adicionados a misturas contendo asfalto e n-heptano, foi observado que alguns desses compostos eram capazes de dispersar o asfalto. Dentre eles, o p-n-nonilfenol foi o que apresentou melhor resultado.

Com o objetivo de estudar o mecanismo de interação entre o asfalto e a resina, Chang & Fogler^[3] executaram um estudo sistemático com uma série de moléculas de polaridade e estrutura química bem definidas. Para isso, utilizaram compostos anfifílicos derivados do alquil-benzeno para estudar a peptização de asfaltenos em solventes alifáticos. A fórmula geral dos compostos anfifílicos derivados do alquil-benzeno é mostrada na Figura 2.

A estabilização de asfaltenos é primariamente controlada pela polaridade do grupo cabeça do composto anfifílico e pelo comprimento da cauda hidrocarbônica ligada ao anel aromático. Um grupo lateral polar adicional pode aumentar a capacidade do composto anfifílico em estabilizar asfaltenos e, neste caso, os compostos fenólicos e os sulfonados apresentaram os melhores resultados^[3].

O LCC, é um líquido viscoso, vesicante, castanho escuro, constituído quase que completamente por

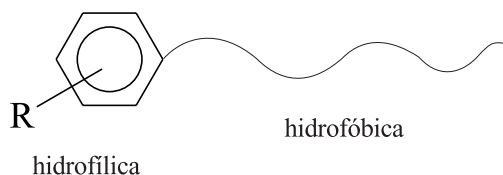


Figura 2. Fórmula geral dos compostos anfifílicos derivados do alquil-benzeno, onde o grupo lateral pode ser R = -OH; -OR₁; -COOR₂, entre outros^[3].

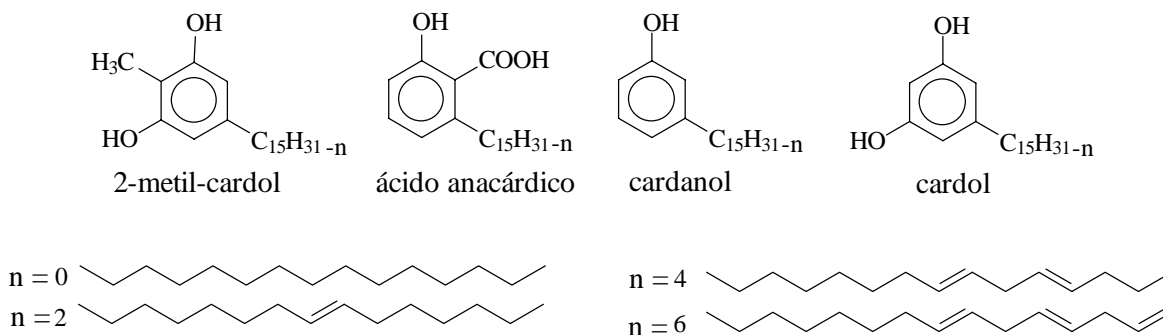


Figura 3. Estruturas químicas dos componentes do LCC^[7]

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 estão ilustradas na Figura 3, onde observa-se a notável semelhança que os constituintes do LCC têm em relação aos compostos anfílicos derivados do alquilbenzeno utilizados por Chang & Fogler^[3]. Todos possuem uma cadeia lateral de quinze carbonos meta-substituída no anel aromático, com grau de insaturação que pode variar de zero a três^[6-7].

Árvore nativa do Brasil, o cajueiro (existem duas espécies: *Anacardium occidentale* e *Anacardium anum*) desenvolve-se em regiões de clima tropical e existe em toda a faixa litorânea do Nordeste brasileiro. O principal produto do cajueiro é a castanha, com uma produção mundial em torno de 430 000t/ano (US\$ 4000,00/t). Hoje, o Brasil é o maior produtor (196 000t/ano) e a Índia, o segundo (150 000t/ano). O líquido da casca da castanha de caju (LCC) e o suco de caju figuram como subprodutos da castanha e os principais mercados importadores do LCC brasileiro são os Estados Unidos e Japão, a preços médios que giram em torno de US\$ 150,00/t (em 1996), preços estes que, além de baixos (em relação ao fenol petroquímico (US\$ 1100,00/t)), vêm declinando nos últimos anos^[8].

Como o LCC é um produto de fácil obtenção, foi objetivo deste trabalho avaliar sua capacidade de estabilizar macromoléculas asfálticas, bem como adaptar modelos matemáticos, a fim de caracterizar a interatividade asfalteno/estabilizante.

Experimental

Materiais

O LCC comercial foi fornecido pela Usibrás Ltda., Rio Grande do Norte, Brasil. O resíduo asfáltico foi fornecido pelo CENPES-Petrobrás, Rio de Janeiro, Brasil.

O tolueno e o n-heptano foram adquiridos da Vetec Química Ltda., Brasil. O p-n-nonilfenol foi cedido pela Henkel Indústrias Químicas S.A., Brasil. Todos estes materiais foram utilizados como recebidos.

Métodos

O cardanol foi obtido por destilação a vácuo do LCC comercial, que foi executada a pressões de 3-4 mmHg e temperaturas entre 228-235°C. O material destilado apresentou-se como um líquido amarelo pálido transparente, o qual foi mantido refrigerado a 0°C, sob atmosfera inerte de nitrogênio, imediatamente após a destilação. A fração de asfalteno foi obtida a partir do resíduo asfáltico por precipitação, filtração e extração em extrator do tipo soxhlet, por 24h, para remoção de todo o material insolúvel em n-heptano. Usando tolueno, o material sólido foi dissolvido, filtrado e novamente submetido a extração seguindo o mesmo procedimento de extração. Em seguida a solução de asfalteno em tolueno foi evaporada e seca a 60°C; o asfalteno seco foi moído até a obtenção de um pó muito fino, que foi armazenado em recipiente de vidro escuro e sob atmosfera de nitrogênio.

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos usando o espectrofotômetro Perkin-Elmer 1720-X. O espectro do cardanol foi obtido por meio de filme vazado diretamente sobre célula de NaCl. Sendo um material sólido, o espectro do asfalteno foi obtido a partir de uma solução de asfalteno dissolvido em CCl₄, vazada diretamente sobre de célula NaCl.

A cromatografia de permeação em gel (GPC) foi realizada em cromatógrafo Waters 600, colunas de ultrastyrigel com porosidade 10⁵, 10⁴, 10³ e 500Å calibradas com padrão de poliestireno monodisperso, solvente THF, fluxo a 1mL/min., com temperatura de análise de 30°C, detectores UV a 254nm (Waters 410 e 991).

A fim de se determinar o comprimento de onda para as medidas das absorvâncias das soluções de asfalto em concentração desconhecida, foi realizado um estudo preliminar fazendo-se uma varredura de absorção na região do ultravioleta-vísivel, utilizando o espectrofotômetro Camspec M330, para se verificar o comportamento das amostras ao longo desta faixa. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente do laboratório, para o asfalto, para o cardanol e para o LCC.

A construção da curva padrão de intensidade de absorção a 780 nm versus concentração de asfalto foi realizada com base em medidas de absorvância de solução de concentração conhecida. Em um balão volumétrico de 100 mL, uma solução mãe foi preparada dissolvendo-se 605mg de asfalto em tolueno e, a partir dela, diversas soluções foram obtidas por sucessivas diluições, os valores de absorvância foram medidos a 780 nm em espectrofotômetro de luz monocromática Celm E205E.

O teste de peptização de asfaltos baseia-se em medir a concentração de asfalto dissolvido em função da concentração do estabilizante adicionado em uma mistura contendo n-heptano e excesso de asfalto^[2]. Os estabilizantes utilizados neste teste foram: p-n-nonilfenol, LCC e cardanol. Em um balão volumétrico de 100 mL, adicionou-se 2,00 g de estabilizante e completou-se o volume com n-heptano, a fim de se obter uma solução mãe a 2,0%, que foi submetida a sucessivas diluições. Assim foram obtidas soluções a 1,8%, 1,6%, 1,0%, 0,8%, 0,4% e 0,2%. De cada uma dessas soluções retirou-se uma alíquota de 10mL, as quais foram transferidas para tubos de ensaio, cada um contendo 60 mg de asfalto. Os tubos foram vedados com septos de borracha e mantidos sob agitação por 24 horas, a uma temperatura de $24 \pm 1^\circ\text{C}$. Após esse tempo, os tubos foram centrifugados a 3000 rpm por 30 minutos. O sobrenadante de cada tubo foi recolhido para leitura da absorvância. Os valores das absorvâncias obtidos foram convertidos em concentração de asfalto estabilizado (C_{ast}) com o auxílio da curva padrão previamente construída.

Resultados e discussão

Inicialmente o LCC foi misturado a vários solventes a fim de se investigar o comportamento quanto à solubilidade. Foi feita uma relação entre a

polaridade do solvente e a constante dielétrica^[9]. Assim, pôde-se observar que o LCC é solúvel tanto em solventes de polaridade mediana quanto nos apolares. Isso sugere que os componentes do LCC possuem um certo caráter anfifílico, podendo ser utilizado em misturas com o petróleo.

Sendo um composto fenólico bem parecido com os compostos anfifílicos utilizados por González & Middea^[2] e Chang & Fogler^[3], o cardanol foi obtido por destilação do LCC com o objetivo de avaliar o seu desempenho como agente estabilizante de asfaltos.

O cardanol é o primeiro produto a ser destilado e o cardol, o último. Porém, o aumento da cauda lateral deve diminuir a diferença do ponto de ebulição, principalmente entre o 2-metilcardol e o cardol. Os 4 componentes do cardanol^[10] diferem entre si apenas pelo grau de insaturação da cadeia lateral (saturado; 8'-eno; 8',11'-dieno e 8',11',14'-trieno) e, por terem pesos moleculares muito próximos, não deve ser recomendada a separação destes componentes por destilação. No entanto, é importante lembrar que o aumento do número de duplas ligações dificulta a rotação da cadeia hidrocarbônica em torno do seu próprio eixo, conseqüentemente o empacotamento dessas moléculas fica prejudicado. Assim, as primeiras frações do destilado devem ser mais ricas em trieno.

Vários autores têm reportado as condições da destilação fracionada do LCC para a obtenção do cardanol^[10]. Tychopoulos & Tyman^[10] estudando a influência da temperatura na deterioração dos componentes insaturados do cardanol observaram que o cardanol se comporta tal como um verdadeiro "varredor" de radicais que, por ventura, estejam presentes no meio. Foi verificado que a deterioração depende do tempo de exposição à temperatura e das condições atmosféricas nas quais as amostras foram aquecidas. Os autores atribuem esta deterioração ao caráter antioxidante que a maioria dos compostos fenólicos apresentam.

Na Figura 4 é apresentado o cromatograma da amostra de asfalto fornecido por cromatografia de permeação em gel (GPC), onde pode-se observar que o perfil da curva mostra que a fração de resinas foi eliminada satisfatoriamente pelo método de purificação utilizado. Convém lembrar que tal método tem uma seletividade limitada e depende do tipo de solvente utilizado. Considerando-se que a purificação foi executada em tempo suficiente para que a fração solúvel em n-heptano fosse eliminada, a fração

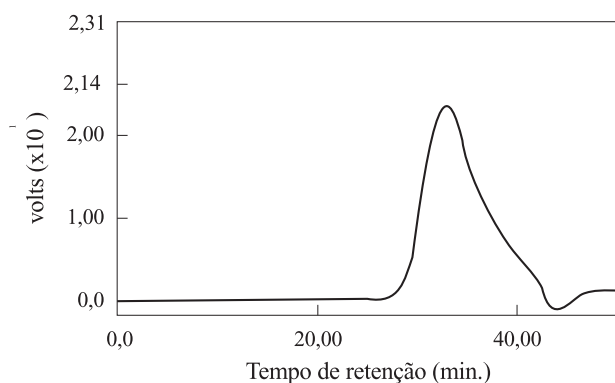


Figura 4. Cromatograma da amostra de asfalto obtido por GPC

remanescente é composta de material insolúvel. Além da alta polidispersão (~5,6), natural de uma amostra de asfalto, o peso molecular numérico médio 2000 e o ponderal médio 11 300 obtidos são comparáveis com os apresentados por outros autores^[3,4].

O espectro de absorção na região do infravermelho da amostra de asfalto é mostrado na Figura 5. Os picos observados a 2853 e 2924 cm^{-1} sugerem que esta amostra possui grande quantidade de grupos C-H alifáticos e a banda de deformação axial das ligações C=C de anel aromático é observada em 1612 cm^{-1} , além das bandas em 1520 e 1440 cm^{-1} também características de anel aromático. Pode-se observar a deformação axial de N-H a 3583 cm^{-1} e um pico referente a deformação axial de C=O a 1733 cm^{-1} . A 3369 cm^{-1} , observa-se uma larga banda

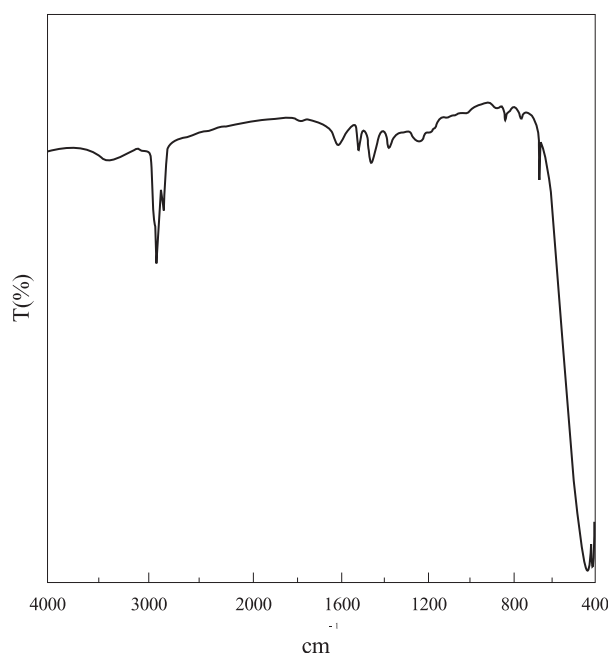


Figura 5: Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra de asfalto

de deformação axial de O-H e o grande número de bandas contidas entre 1700 a 1000 cm^{-1} sugere que esta amostra possui vários grupos funcionais, como esperado^[3,11].

Embora o mecanismo de interação entre os agentes estabilizantes já estudados^[2,3] e a molécula de asfalto ainda não seja bem conhecido, sabe-se que a estabilização de asfalto é regida principalmente pela polaridade da molécula estabilizadora, que deve ser suficiente para permitir que esta se adsorva à partícula de asfalto, e pela capacidade que esta molécula tem em manter o asfalto peptizado no meio não-solvente, que deve ocorrer quando for possível produzir uma estabilização por fatores entrópicos em torno da partícula na qual o estabilizante foi adsorvido.

O cardanol e o LCC foram avaliados como estabilizantes de asfaltos através do teste de peptização. O mesmo teste foi executado utilizando-se o p-n-nonilfenol como parâmetro de comparação, uma vez que este apresenta ação reconhecida. Os componentes destas substâncias, além de um grupo cabeça polar capaz de interagir com as partículas de asfalto, possuem ainda uma longa cauda hidrocarbônica capaz de produzir a estabilização por fatores entrópicos desejada em torno desta partícula. Os resultados de estabilização encontram-se na Tabela 1 e mostram que o cardanol e o LCC apresentam capacidades estabilizadoras similares a do p-n-nonilfenol:

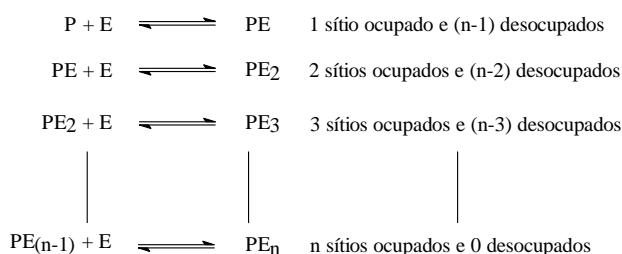
Esta constatação é coerente visto que estas substâncias possuem estruturas químicas bastante pareci-

Tabela 1. Concentração de asfalto peptizado em função da quantidade de estabilizante

Concentração de estabilizante (%P/V)	Concentração de asfalto peptizado (mg/L)		
	p-n-nonilfenol	cardanol	LCC
0,0	7,9	18,7	20,0
0,2	35,9	19,7	42,8
0,4	74,8	32,0	57,0
0,8	175,8	95,0	111,3
1,0	251,1	171,3	158,5
1,2	—	—	315,5
1,6	367,8	424,4	375,5
1,8	548,5	505,7	—
2,0	639,9	619,9	580,0

das. Uma vez que, a obtenção de fenóis de origem petroquímica e mineral envolve processos onerosos e poluentes, e o custo de produção é cerca de sete vezes maior em relação ao do LCC, que é um produto de fonte vegetal renovável, o LCC pode vir a ser usado com grande vantagem econômica sobre o p-n-nonilfenol, caso este tipo de produto viesse a ter sua utilização viabilizada.

Através da relação entre a concentração de estabilizante e a de asfalto estabilizada, pode-se estudar o tipo de interatividade que ocorre no sistema. A literatura^[12] cita um desenvolvimento matemático de interatividade para um sistema constituído de uma molécula grande P a qual contém, em sua estrutura, vários sítios de interação capazes de interagir com moléculas menores E, contendo apenas um sítio. Se os sítios da molécula grande fossem iguais e independentes, a energia de ligação deveria ser a mesma para cada sítio. Neste caso, K_d é considerada uma constante de dissociação média. Considerando-se as n equações que compõem este equilíbrio, a equação da razão r (razão entre o número de moles de E ligados a P e o número de moles de todas as formas de P) assume a forma da Equação 1.



$$r = nC_E / (K_d + C_E) \quad (1)$$

que rearranjada pode ser reescrita sob a forma

$$(1/r) = (1/n) + (K_d/nC_E) \quad (2)$$

Ao se plotar o gráfico $(1/r)$ vs $(1/C_E)$ os coeficientes angular e linear serão, respectivamente, iguais a K_d/n e $1/n$. Frequentemente os gráficos $(1/r)$ vs $(1/C_E)$ para análise de dados de interação de uma molécula grande que contém vários sítios capazes de interagir com o sítio de cada molécula pequena não fornecem uma relação linear. Isto reflete o fato de que os sítios de interação envolvidos não são equivalentes. As curvas típicas α , β e γ foram desenhadas na Figura 6 para ilustrar os diversos comportamentos que uma mistura contendo os compostos P e E pode assumir. Se no gráfico $(1/r)$ vs $(1/C_E)$ uma mistura apresentar uma reta α , significa que os sítios de

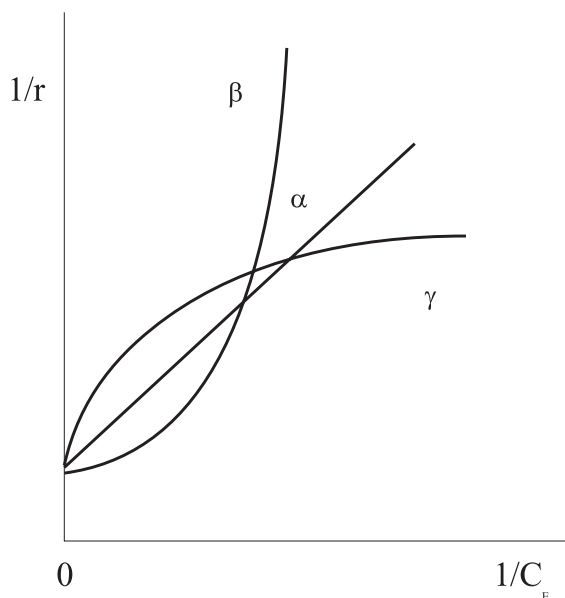
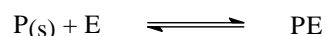


Figura 6. Gráfico $(1/r)$ vs $(1/C_E)$ exibindo as diversas curvas que uma mistura contendo uma substância de molécula P grande e uma de molécula E pequena pode apresentar^[12]. Seja: α , quando os sítios de interação de P são equivalentes e independentes; β , quando há cooperatividade positiva; γ , quando há cooperatividade negativa.

interação são equivalentes e independentes. Já as curvas β e γ sugerem que os sítios não são equivalentes. A curva β ocorre quando houver cooperatividade positiva, isto é, quando uma molécula de E se ligar a um sítio de P, haverá um aumento da força de interação dos sítios subsequentes. Já a curva γ ocorre quando houver cooperatividade negativa, ou seja, quando uma molécula de E se ligar a um sítio de P, haverá uma redução da força de interação dos sítios subsequentes.

Por analogia, tal raciocínio pode ser estendido para a mistura asfalto-estabilizante-n-heptano para se verificar o tipo de interação apresentado. Admitindo-se o equilíbrio não balanceado



onde $P(s)$ é o asfalto não peptizado, E é o estabilizante (cardanol, LCC ou p-n-nonilfenol) livre na solução, e PE é o asfalto peptizado, a constante média para a dissociação do equilíbrio acima é dada na Equação 3.

$$K_d = C_E / C_{PE} \quad (3)$$

De onde,

$$C_E = K_d C_{asf} \quad \text{ou} \quad K_d / C_E = 1 / C_{asf} \quad (4)$$

A mesma definição de r dada para a Equação 1 foi escrita para este sistema em termos de número de

moles n . Sendo n_{est} , o número de moles de estabilizante adicionado; n_E , o número de moles de estabilizante livre na solução; n_p , o número de moles de asfalto não peptizado; n_{PE} , o número de moles de asfalto peptizado; e n_A , o número de moles de asfalto adicionado.

$$r = (n_{est} - n_E) / (n_p + n_{PE}) = (n_{est} - n_E) / n_A$$

Como o asfalto (molécula grande) foi adicionado em excesso, admitiu-se que a quantidade de estabilizante (molécula pequena) livre (n_E) na solução seja muito pequena em relação a quantidade de estabilizante adicionada (n_{est}), isto é, a grande maioria se complexou com o asfalto. Assim, o número de moles de estabilizante ligado ao asfalto é praticamente igual ao número de moles de estabilizante adicionado. Assim, sendo $n_E \ll n_{est}$, tem-se que

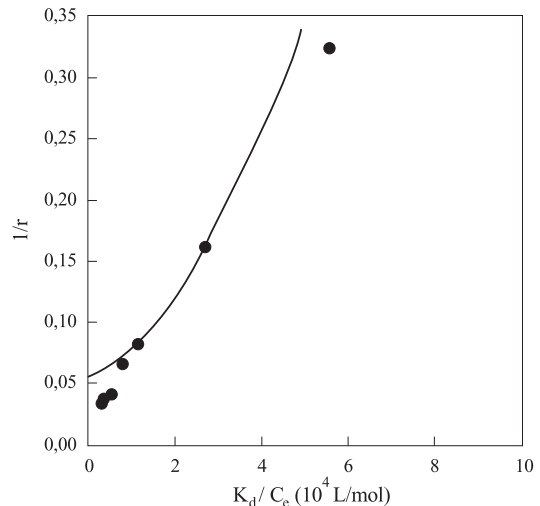
$$r = n_{est} / n_A$$

Como as quantidades de asfalto e de estabilizante são relativas a um mesmo volume V , pode-se dizer que

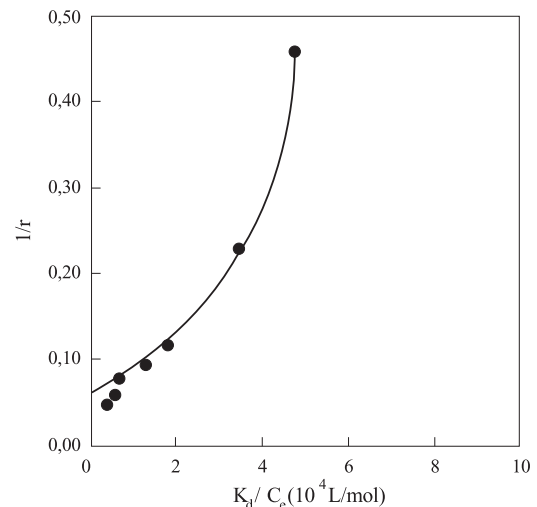
$$r = C_{est} / (n_A / V) \quad \text{ou} \quad 1/r = (n_A / V) / C_{est} \quad (5)$$

Considerando-se a massa molar média do cardanol 301g/mol, do LCC 305,5g/mol, do p-n-nonilfenol 216g/mol e a massa molar numérica média do asfalto 2000g/mol, o número de moles de asfalto adicionado (n_A) em um volume V de 1L igual a 0,003 (6g/L ou 60mg/10mL), construiu-se o gráfico ($1/r$) vs (K_d/C_E) das Figuras 7, 8 e 9. Pode-se concluir que em todos os casos ocorre cooperatividade positiva quando moléculas de p-n-nonilfenol, LCC ou cardanol interagem com o asfalto, para valores de K_d/C_E aproximadamente superiores à $0,8 \cdot 10^4$ L/mol (ou $C_{asf} < 275$ mg/L), para o p-n-nonilfenol; $0,6 \cdot 10^4$ L/mol (ou $C_{asf} < 315$ mg/L), para o LCC; e $1,2 \cdot 10^4$ L/mol (ou $C_{asf} < 170$ mg/L), para o cardanol.

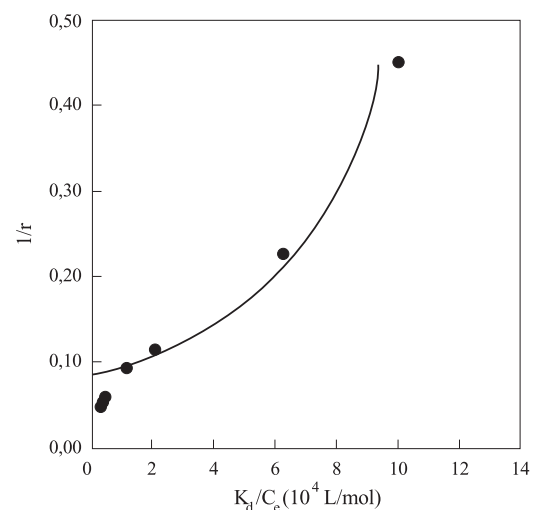
No entanto o mesmo não foi observado para valores de K_d/C_E aproximadamente inferiores. Levando-se em conta os resultados de estabilização e que numa molécula de asfalto existem vários tipos de funções que compõem os seus diversos sítios de interação, é mais provável que o desvio apresentado em altas concentrações esteja ligado às aproximações feitas no desenvolvimento que levaram à Equação 5. Isto é, quando a quantidade de estabilizante adicionada é alta, a concentração deste livre na solução não deve ser tão pequena para ser desprezada. Assim, é provável que haja cooperatividade positiva para toda região estudada:



Figuras 7. Gráfico ($1/r$) vs (K_d/C_E) para uma mistura contendo asfalto, p-n-nonilfenol e n-heptano



Figuras 8. Gráfico ($1/r$) vs (K_d/C_E) para uma mistura contendo asfalto, LCC e n-heptano



Figuras 9. Gráfico ($1/r$) vs (K_d/C_E) para uma mistura contendo asfalto, cardanol e n-heptano

quando uma molécula de estabilizante se liga a um sítio da molécula de asfalto, ocorre um aumento da força de interação dos sítios subsequentes. O ponto de interseção entre a curva e a ordenada representa o ponto em que todos os sítios das moléculas de asfalto estariam ocupados. Teoricamente, conhecendo-se este ponto, a verdadeira equação de $1/r$ e o valor de K_d , seria possível se determinar o número médio de sítios de uma molécula de asfalto.

Duas teorias têm sido propostas para explicar a curva exibida quando há cooperatividade positiva. Ambas enfatizam a mudança de conformação da macromolécula, e esta mudança está associada com a interação desta com a molécula pequena. A teoria do “ajuste” baseia-se na idéia de que, quando uma molécula pequena interage com um sítio ativo de uma sub-unidade da macromolécula, todas as outras sub-unidades modificam sua conformação para se ajustarem ao novo estado imposto por tal interação, antes inexistente. A outra, a teoria “seqüencial” é baseada na idéia de que, quando uma molécula pequena interage com o sítio de uma sub-unidade da macromolécula, apenas esta sub-unidade modifica sua conformação e, naturalmente, isto irá alterar a interação desta sub-unidade com as sub-unidades vizinhas, fazendo com que os sítios de interação mais distantes se tornem mais fortes (ou mais fracos)^[12].

Em n-heptano, as partículas de asfalto, com seus sítios ativos não equivalentes e de natureza polar, encontram-se agregadas no meio apolar, preferindo interagir com os sítios da própria partícula a que pertencem ou com os de outra. Imaginando que uma única molécula de estabilizante possa ser adicionada ao sistema asfalto-n-heptano, ela vai interagir com o sítio ativo mais disponível do agregado de partículas de asfalto, quando isto ocorrer, o sítio vizinho, ou aquele que antes interagira com o sítio agora “capturado”, está mais livre para se distorcer aumentando sua disponibilidade e interagir.

Conclusões

O LCC possui um certo caráter anfifílico, pois apresenta-se solúvel em diversos solventes, tanto naqueles de polaridade mediana quanto nos reconhecidamente apolares. O LCC e o cardanol, testados pela primeira vez como estabilizantes de asfaltos, apresentaram desempenho comparáveis ao do p-n-nonilfenol, composto com ação estabilizante reconhecida. O LCC pode

ser usado como agente estabilizante de asfalto com grande vantagem econômica sobre o p-n-nonilfenol, visto que é um produto de fonte vegetal renovável, com custo de produção cerca de sete vezes menor em relação ao fenol de origem petroquímica. O uso do LCC como agente estabilizante de asfaltos apresentaria vantagens econômicas sobre o cardanol, levando-se em conta que a obtenção do cardanol a partir do LCC exige uma etapa a mais na produção, elevando o seu custo.

Quando interagem, asfalto com cardanol, com moléculas de LCC ou com p-n-nonilfenol exibem cooperatividade positiva, o que confirma a não equivalência dos sítios de interação da partícula de asfalto. A adaptação do modelo matemático desenvolvida para estabelecer uma relação mensurável entre $(1/r)$ e (K_d/C_E) leva a valores que desviam-se do real, quando a quantidade de estabilizante adicionada é muito alta. Entretanto, esta relação pode ser utilizada para avaliar a interatividade de asfalto com qualquer outro composto estabilizante, que contenha apenas 1 sítio de interação.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro recebido, à Usibrás-RN pelo fornecimento das amostras de LCC e ao CENPES-Petrobrás pelo fornecimento do resíduo asfáltico.

Referências Bibliográficas

1. Yen, T.F. - “*Asphaltic Material*”, in: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, index, H. M. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, & G. Menges, John-Wiley, New York (1990).
2. González, G. & Middea, A. - *Colloids and Surfaces*, 52, p.207 (1991).
3. Chang, C. & Fogler, H. S. - *Langmuir*, 10, p.1749 (1994).
4. Travalloni, A. M. & Freire, N. O. - “*Asphaltenes analysis using size exclusion chromatography*”, in: Proceedings of the 1st International Symposium on Colloid Chemistry in Oil Production: Asphaltenes and Wax Deposition, p.252, Rio de Janeiro-RJ (1995).
5. Murgich, J.; Rodriguez, J. & Aray, Y. - “*Molecular recognition in model asphaltenes and resin*”

- micelles*”, in: Proceedings of the 1st International Symposium on Colloid Chemistry in Oil Production: Asphaltenes and Wax Deposition, p.95, Rio de Janeiro-RJ (1995).
6. Symes, W. F. & Dawson, C. R. J. Am. Chem. Soc., 75, p.4952 (1953).
 7. Mothé, S. G. & Milfont, W. N. - Revista de Química Industrial, 695, p.15 (1994).
 8. Mothé, S. G.; Castro, S. M.; Ganem, M. & Silva, T. C. - Revista de Química Industrial, 708/709, p.19 (1996).
 9. Lide, D. R. - “*Handbook of Chemistry and Physics*”, John-Wiley, 76th edition, New York (1996).
 10. Tychopoulos, V. T. & Tyman, J. H. P. - J. Sci. Food Agric., 52, p.71 (1990).
 11. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C. & Morrill, T.C. - “*Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*”; traduzido por R. B. de Alencastro & R. B. Faria; Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro (1979).
 12. Price, N. C. & Dwek, R. A. - “*Principles and Problems in Physical Chemistry for Biochemists*”, Oxford Science Publications, 2nd edition, Oxford (1989).

Recebido: 23/09/97

Aprovado: 31/07/98