

Estudo da Cinética de Supressão da Fluorescência de Petróleo e suas frações através de Stern-Volmer

Raquel Simas Pereira (IC), Rodrigo José Correa (PQ) *, David Ernest Nicodem (PQ).

Laboratório de Fotoquímica - Dept. Química Orgânica - Instituto de Química - UFRJ

Av. Brigadeiro Trompowsky s/n.º - Prédio do Centro de Tecnologia, Bloco A, sala 602 - Cidade Universitária
Rio de Janeiro, RJ, Brasil - CEP 21941-590 Telefone /Fax: (55)(21) 2562-7120 e-mail: rcorrea@iq.ufrj.br

Palavras Chave: Petróleo, Supressão, Fluorescência

Introdução

Em vista de ser uma matriz muito complexa e de difícil tratamento, foram desenvolvidas muitas maneiras de se analisar o petróleo. Uma delas baseia-se no seu fracionamento de forma a obter informação sobre seus constituintes. O fracionamento primário pode ser feito com a adição de pentano, resultando na precipitação do que denominamos de asfaltenos, sendo a fração solúvel conhecida por maltenos. A técnica de fluorescência sincronizada vem sendo utilizada pelo nosso grupo na análise de degradação de petróleo. Sabe-se que a fluorescência de petróleo é suprimida por peróxido de benzoíla.¹ Este projeto visa estudar a cinética de supressão de fluorescência Stern-Volmer de petróleo e suas frações comparando os resultados de uma amostra de petróleo bruto quando este é submetido a tratamento com aquecimento, tanto na presença quanto na ausência de iniciador de radicais livres.

Resultados e Discussão

Foram registrados espectros de fluorescência de petróleo, asfalto e malteno de quatro diferentes amostras (branco, aquecido, aquecido com peróxido e apenas com peróxido) em diferentes concentrações ($3,2 \times 10^{-4} \text{ M}$ – $2,5 \times 10^{-4} \text{ M}$). Observou-se que a adição do peróxido levou a uma supressão da fluorescência e esta supressão aumenta com o aumento da concentração do peróxido. Foi analisada a redução da intensidade da fluorescência nos seguintes comprimentos de onda: 321 e 523 nm. Através destes valores, fez-se um tratamento matemático, Stern-Volmer, onde obteve-se um gráfico, com equação:

$$I/I_0 = (k_q/t) [\text{ROOR}] + b$$

Onde: I é a intensidade de fluorescência em uma dada concentração;

I_0 é a intensidade inicial de fluorescência sem o peróxido de benzoíla;

k_q é constante de velocidade de supressão

T é o tempo de meia vida;

[ROOR] é a concentração de peróxido de benzoíla;

A partir deste gráfico obteve-se uma tabela da qual podemos retirar a constante de velocidade de supressão da fluorescência:

Amostras	Petróleo (Kq/t)	Malteno (Kq/t)	Asfalto (Kq/t)
Branco			
321 nm	156	107	94
523 nm	460	481	464
Aquecido			
321 nm	370	118	72
523 nm	121	305	460
Aquecido com ROOR			
321 nm	40	121	113
523 nm	175	128	244
ROOR			
321 nm	71	74	199
523 nm	152	227	166

Nos brancos das amostras, ao aumentar o comprimento de onda, há um aumento na velocidade de supressão. Pode ser devido ao fato de que em regiões de maiores comprimentos de onda, há compostos que são mais facilmente oxidados, que irão ser suprimidos pelo peróxido. Para o asfalto aquecido com peróxido de benzoíla, em comprimentos de onda menores, a velocidade de supressão é maior em relação às outras amostras deste; isto pode ser explicado, pois o peróxido pode estar gerando mais asfalto, sendo que este pode ser diferente da fração original.

Conclusões

De uma maneira geral, os resultados mostram que quanto maior o comprimento de onda de emissão, observa-se um aumento na velocidade de supressão da fluorescência. O aquecimento e o peróxido de benzoíla reduzem a velocidade de supressão do petróleo e suas frações, devido ao consumo dos compostos mais facilmente oxidados.

Agradecimentos

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

Cenpes, CNPq

¹ Souza, R.S.; Estudo do papel de radicais livres no intemperismo fotoquímico do petróleo, Tese Msc IQ UFRJ, 2004.