



Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Ivana Mikulandra

**Praćenje utjecaja koncentracije i magnetnog  
polja na agregaciju asfaltena pomoću  
spektroskopije NMR**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre kemije

Zagreb, 2018. godina.



Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za analitičku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Predraga Novaka i dr. sc. Jelene Parlov-Vuković te neposrednim voditeljstvom doc. dr. sc. Tomislava Jednačka.



## Zahvale

*Zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Predragu Novaku na odabiru teme, korisnim savjetima i podršci tijekom izrade diplomskog rada.*

*Hvala mentorici dr. sc. Jeleni Parlov-Vuković na ljubaznosti, savjetima i ustupljenim materijalima.*

*Također zahvaljujem neposrednom voditelju doc. dr. sc. Tomislavu Jednačku na pruženoj pomoći tijekom eksperimentalnog dijela rada, susretljivosti i strpljenju.*

*Velika hvala mojim prijateljima i kolegama koji su me podržavali i bodrili tijekom studija.*

*Naposlijetku, najveća hvala mojim roditeljima i sestri na neizmjernoj potpori, ohrabrivanju i razumijevanju u svakom trenutku.*



# Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XI</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED.....</b>	<b>2</b>
<b>2.1. Nafta .....</b>	<b>2</b>
<b>2.2. Asfaltene .....</b>	<b>3</b>
2.2.1. Svojstva asfaltene.....	3
2.2.2. Modeli strukture asfaltene .....	4
<b>2.3. Karakterizacija asfaltene .....</b>	<b>8</b>
2.3.1. Spektroskopija NMR .....	10
2.3.2. Tehnika DOSY NMR .....	12
2.3.3. Tehnika za određivanje longitudinalnog vremena relaksacije .....	16
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>20</b>
<b>3.1. Priprema uzoraka .....</b>	<b>21</b>
<b>3.2. Uvjeti snimanja spektara NMR .....</b>	<b>23</b>
3.2.1. $^1\text{H}$ NMR.....	23
3.2.2. DOSY NMR.....	23
3.2.3. Tehnika inverznog oporavka.....	23
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>24</b>
<b>4.1. Analiza spektara NMR .....</b>	<b>24</b>
<b>4.2. Određivanje kritične koncentracije agregacije asfaltene.....</b>	<b>27</b>
<b>4.3. Utjecaj porfirina i magnetnog polja na agregaciju asfaltene.....</b>	<b>30</b>
<b>4.4. Izračun hidrodinamičkih radijusa i molekulske mase asfaltene .....</b>	<b>39</b>
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>41</b>
<b>§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....</b>	<b>42</b>
<b>§ 7. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>44</b>
<b>§ 8. DODATAK.....</b>	<b>XV</b>
<b>§ 9. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>XXV</b>







Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Diplomski rad

## SAŽETAK

Praćenje utjecaja koncentracije i magnetnog polja na agregaciju asfaltena pomoću spektroskopije NMR

Ivana Mikulandra

Asfalteni predstavljaju najteže, najmanje reaktivne i najpolarnije frakcije sirove nafte. Sastoje se od aromatskih molekula supstituiranih alifatskim lancima, heteroatomima N, S i O te metala u tragovima, poput V, Ni i Fe. Ove kompleksne makromolekule sklone su stvaranju agregata, što uzrokuje poteškoće prilikom proizvodnje i transporta nafte.

Agregacija asfaltena iz vakuurnog ostatka sirove nafte je u ovome radu proučavana spektroskopijom NMR korištenjem tehnika inverznog oporavka i DOSY NMR. Određeno je koncentracijsko područje u kojem nastaju agregati u toluenu te je istražen utjecaj porfirina vanadija(IV), nikla(II) i željeza(III) na vrijednosti difuzijskih koeficijenata, relaksaciju i agregaciju asfaltena. Nakon dodatka porfirina nije zapažen utjecaj na difuzijske koeficijente i agregaciju, dok je izmjereno značajno smanjenje longitudinalnog vremena relaksacije jezgre  $^1\text{H}$  zbog paramagnetnog doprinosa metala. Na temelju izmjerenih difuzijskih koeficijenata izračunati su hidrodinamički radijusi i molekulske mase monomera i agregata asfaltena. Očekuje se da će dobiveni rezultati pridonijeti boljem razumijevanju procesa agregacije ovih spojeva.

(46 stranica, 35 slika, 19 tablica, 52 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: agregati, asfalteni, difuzijski koeficijent, DOSY NMR, longitudinalno vrijeme relaksacije, porfirini

Mentori: prof. dr. sc. Predrag Novak i dr. sc. Jelena Parlov-Vuković

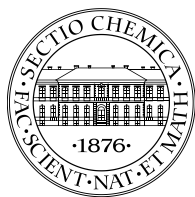
Neposredni voditelj: doc. dr. sc. Tomislav Jednačak

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Predrag Novak
  2. prof. dr. sc. Davor Kovačević
  3. izv. prof. dr. sc. Vesna Petrović Peroković
- Zamjena: doc. dr. sc. Tomislav Jednačak

Datum diplomskog ispita: 7. prosinca 2018.





University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Diploma Thesis

## ABSTRACT

Monitoring concentration and magnetic field influence on asphaltene aggregation by NMR spectroscopy

Ivana Mikulandra

Asphaltenes represent the heaviest, least reactive and most polar fraction of crude oil. They consist of aromatic molecules substituted by aliphatic chains, heteroatoms N, S and O and trace amounts of metals, such as Ni, V and Fe. These complex macromolecules tend to form aggregates causing many problems in crude oil production and transportation.

In this research, aggregation behavior of asphaltenes obtained from vacuum residue of crude oil distillation was investigated by applying inversion recovery and DOSY NMR techniques. The lowest aggregation concentration in toluene was determined and the influence of V(IV), Ni(II) and Fe(III) porphyrins on diffusion coefficient, relaxation and aggregation process was studied. The addition of metalloporphyrins significantly decreased longitudinal relaxation time due to the paramagnetic contribution, but no effect on diffusion coefficient was observed in used concentration range. Hydrodynamic radii and molecular weights of the studied compounds were calculated from their diffusion coefficients. It is expected that the presented results will contribute to better understanding the asphaltene aggregation process.

(46 pages, 35 figures, 19 tables, 52 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: aggregates, asphaltenes, crude oil, diffusion coefficient, DOSY NMR, longitudinal relaxation time, porphyrins

Supervisors: Dr. Predrag Novak, Full Professor, Dr. Jelena Parlov-Vuković, Research Associate, Dr. Tomislav Jednačak, Assistant Professor

Reviewers:

1. Dr. Predrag Novak, Professor
  2. Dr. Davor Kovačević, Professor
  3. Dr. Vesna Petrović Peroković, Professor
- Substitute: Dr. Tomislav Jednačak, Assistant Professor

Date of exam: 7<sup>th</sup> December 2018

Ivana Mikulandra

*Diplomski rad*



## § 1. UVOD

Naftna industrija je veći broj godina suočena s problemima koje uzrokuju asfalteni tijekom proizvodnje, transporta, skladištenja i prerade nafte. Asfalteni su najkompleksnije i najmanje reaktivne molekule prisutne u sirovoj nafti. Ove makromolekule sklone su agregiranju, povećavaju viskoznost nafte, uzrokuju začepjenja cijevi, smanjenje protoka nafte te deaktivaciju katalizatora, što rezultira gubitkom produktivnosti i velikim troškovima u naftnoj industriji. Stabilnost agregata asfaltena ovisi o procesnim uvjetima kao što su tlak i temperatura te o kemijskom sastavu i koncentraciji. Sastoje se od ugljika, vodika, heteroatoma dušika, kisika i sumpora, te tragova metala nikla, vanadija i željeza koji su kompleksirani porfirinima.

Istraživanje asfaltena je kompleksno zbog same prirode uzoraka. Poznato je da asfalteni sadrže molekule različite veličine čiji sastav ovisi o podrijetlu nafte. Za karakterizaciju asfaltena koriste se mnoge analitičke tehnike među kojima značajno mjesto zauzima spektroskopija DOSY NMR. Ova tehnika omogućava identifikaciju pojedinih komponenata smjese na temelju različitih vrijednosti izmjerenih difuzijskih koeficijenata. Difuzijski koeficijent je mjera translacijske difuzije monomera ili agregata, a ovisi o temperaturi, veličini i obliku čestica te jakosti intermolekulskih interakcija.

Cilj ovog rada je podrobnije istražiti agregaciju asfaltena izoliranih iz vakuumske ostatka teške nafte. U tu svrhu izmjerit će se difuzijski koeficijenti pri različitim koncentracijama asfaltena spektroskopijom DOSY NMR kako bi se odredila najniža koncentracija pri kojoj dolazi do agregacije. Pomoću vrijednosti difuzijskih koeficijenata procijenit će se molekulske mase i hidrodinamički radijusi monomera i agregata asfaltena. Snimit će se spektri  $^1\text{H}$  i DOSY NMR prije i nakon dodatka porfirina vanadija, nikla i željeza, te promatrati utjecaj porfirina na proces agregacije. Nadalje, istraživat će se utjecaj porfirina na relaksaciju agregata. Za mjerenje longitudinalnog vremena relaksacije jezgre  $^1\text{H}$  pri različitim magnetnim poljima koristit će se pulsni slijed temeljen na inverznom oporavku (engl. *inversion recovery*).

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Nafta

O postanku nafte postoji više teorija. Prema organskoj teoriji nafta je nastala od ostataka živih organizama, biljaka i životinja koji su obitavali u morima i jezerima. Taloženjem mulja i pijeska na uginule organizme rastao je tlak, te se pod utjecajem anaerobnih bakterija organski materijal razgrađivao u tvari iz kojih kemijskim reakcijama nastaju nafta i plin. Dokaz da je nafta organskog podrijetla je njena optička aktivnost koja se definira kao zakretanje ravnine polarizacije linearno polariziranog svjetla. Preostale teorije o postanku nafte danas imaju samo povijesno značenje.

Sirova nafta je smjesa zasićenih i nezasićenih ugljikovodika, molekula koje sadrže heteroatome (N, S, O) i metala (Ni, V, Fe, Al). Svojstva nafte ovise o sastavu i podrijetlu, a njezin prosječni elementni sastav je:  $w(\text{C}) = 83\text{--}87\%$ ,  $w(\text{H}) = 11\text{--}14\%$ ,  $w(\text{S}) = 0,5\text{--}6\%$ ,  $w(\text{N}) = 0,1\text{--}2\%$ ,  $w(\text{O}) = 0,05\text{--}1,5\%$ , te metali u tragovima ( $w = 0,01\text{--}0,03\%$ ). Prisutni su: alkani, cikloalkani, aromati, sumporovi spojevi (tioli, sulfidi, disulfidi, tiofeni), dušikovi spojevi (piridin i njegovi derivati, porfirini) i kisikovi spojevi (karboksilne kiseline, esteri, ketoni). Ugljikovodici se nalaze u plinovitom, tekućem i čvrstom stanju ovisno o kompleksnosti njihovih molekula. Krutine su poznate kao bitumen ili asfalt, plinovi kao prirodni plin ili zemni plin, a tekućine kao nafta. Većina nafte su tekuće smjese, smeđe-zelene do smeđe-crne boje, koje sadržavaju i plinove i krutine. Ležišta nafte najčešće su sedimentne stijene.

Prilikom prerade nafte koriste se fizikalno-separacijski i kemijsko-konverzijski procesi. Kod fizikalnih procesa ugljikovodici se razdvajaju na osnovi fizikalnih svojstava, dok se kod kemijskih procesa najkompleksniji ugljikovodici cijepaju na jednostavnije i preoblikuju u različite spojeve.

Glavne tehnike separacije su: destilacija, apsorpcija, adsorpcija, kristalizacija i ekstrakcija. Ugljikovodici se razdvajaju prvenstveno prema vrelištu. U svakoj rafineriji, primarno je postrojenje destilacije pri atmosferskom tlaku koje frakcionira naftu na destilate pri temperaturi  $\approx 355\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ovisno o vrsti nafte. Proizvodi atmosferske destilacije su plinske frakcije, benzin, petrolej, plinsko ulje i atmosferski ostatak. Zagrijavanjem nafte iznad  $\approx 380$

°C dolazi do neželjenog krekiranja, odnosno do cijepanja dugolančanih molekula nafte, što negativno utječe na kvalitetu proizvoda. Kako bi se to izbjeglo, atmosferski ostatak se podvrgava vakuumskoj destilaciji. Vakuumskom destilacijom dobivaju se vakuum plinska ulja i vakuumski ostatak.

Nadalje, proizvodi dobiveni separacijskim procesom destilacije podliježu konverzijskim procesima, a to su: krekiranje, izomerizacija, ciklizacija, aromatizacija, polimerizacija i alkilacija.

Kvaliteta nafte ovisi o sadržaju sumpora i teških frakcija (atmosferski i vakuumski ostatak). Veću vrijednost imaju nafte s manjim sadržajem sumpora te većom gustoćom izraženom u °API (engl. *American Petroleum Institute*), odnosno manjom gustoćom izraženom u  $\text{kg m}^{-3}$ . S obzirom na gustoću pri standardnim uvjetima, razlikuju se: laka nafta ( $\rho < 854,1 \text{ kg m}^{-3}$ ), srednje teška nafta ( $\rho = 854,1\text{--}933,1 \text{ kg m}^{-3}$ ) i teška nafta ( $\rho > 933,1 \text{ kg m}^{-3}$ ).<sup>1</sup>

## 2.2. Asfalteni

### 2.2.1. Svojstva asfaltena

Asfalteni su amorfne, crne krutine koje polimeriziraju pri visokim temperaturama i tvore umjetno kruto gorivo odnosno koks. Tijekom prerade sirove nafte dolazi do agregacije asfaltena zbog promjene tlaka, temperature i kemijskog sastava nafte, što negativno utječe na sve aspekte proizvodnje. Zbog kompleksnog sastava ne predstavljaju specifičnu skupinu spojeva, mogu imati različita fizikalna i kemijska svojstva ovisno o podrijetlu nafte.<sup>2,3</sup>

Kako su sastojci sirove nafte, između ostalog, klasificirani i prema topljivosti, asfalteni su definirani kao frakcije nafte netopljive u parafinskim otapalima kao što su *n*-pentan, *n*-heksan i *n*-heptan, a topljive u aromatskim otapalima, primjerice toluenu i benzenu. Sastoje se od polikondenziranih aromatskih i naftenskih prstenova supstituiranih parafinskim lancima. Prema elementnoj analizi ustanovljen je množinski omjer najzastupljenijih elemenata  $\text{H/C} \approx 1$ .<sup>2</sup> Heteroatomi dušik, kisik i sumpor tvore različite funkcijske skupine, što asfaltene čini najpolarnijim frakcijama nafte.<sup>4</sup> Osim ugljika, vodika i heteroatoma, asfalteni sadrže i tragove metala nikla, vanadija i željeza koji mogu biti kompleksirani porfirinima.<sup>5</sup>

Asfalteni predstavljaju najtežu grupu spojeva nafte. Prema rezultatima dobivenim spektrometrijom masa i difuzijskim tehnikama ustanovljeno je kako se masa monomera kreće u rasponu od 500–2000 Da. Zbog sklonosti agregaciji pri niskim koncentracijama, točne vrijednosti molekulske mase monomera teško je odrediti.<sup>6,7</sup>

Proučavanjem strukture asfaltena utvrđena je prisutnost karboksilnih kiselina, karbonila, fenola, pirola i derivata piridina.

Rezultati mnogih istraživanja ukazuju na hijerarhijski model agregacije asfaltena koji razlikuje nanoagregate i klastere nanoagregata. Iako točan mehanizam stvaranja agregata nije poznat, smatra se kako nastaju ostvarivanjem  $\pi$ - $\pi$  interakcija između aromatskih prstenova, vodikovih veza između funkcijskih skupina (OH, NH, COOH) i van der Waalsovih interakcija. Za formiranje klastera potrebne su znatno veće koncentracije asfaltena jer su interakcije klastera slabije od interakcija nanoagregata.<sup>8,9</sup>

Tendencija stvaranju agregata asfaltena ovisi o koncentraciji, temperaturi, tlaku, kemijskom sastavu nafte i solvataciji. Prema posljednjim istraživanjima, magnetno polje i porfirini metala, prisutni u asfaltenima, mogu utjecati na agregaciju.<sup>10-12</sup> Kritična koncentracija pri kojoj dolazi do nastanka nanoagregata asfaltena u toluenu (engl. *critical nanoaggregation concentration*, CNAC) kreće se u rasponu od 0,08–0,20 g L<sup>-1</sup>. Stupanj agregacije ovisi o intermolekulskim interakcijama, odnosno kemijskom sastavu. Asocijacijom molekula asfaltena mogu nastati makroagregati i nanoagregati koji se razlikuju po veličini i mobilnosti.<sup>13</sup> Daljnjim povećanjem koncentracije (engl. *critical cluster concentration*, CCC) u rasponu od 2–5 g L<sup>-1</sup> mogu nastati klasteri.<sup>14</sup>

### 2.2.2. Modeli strukture asfaltena

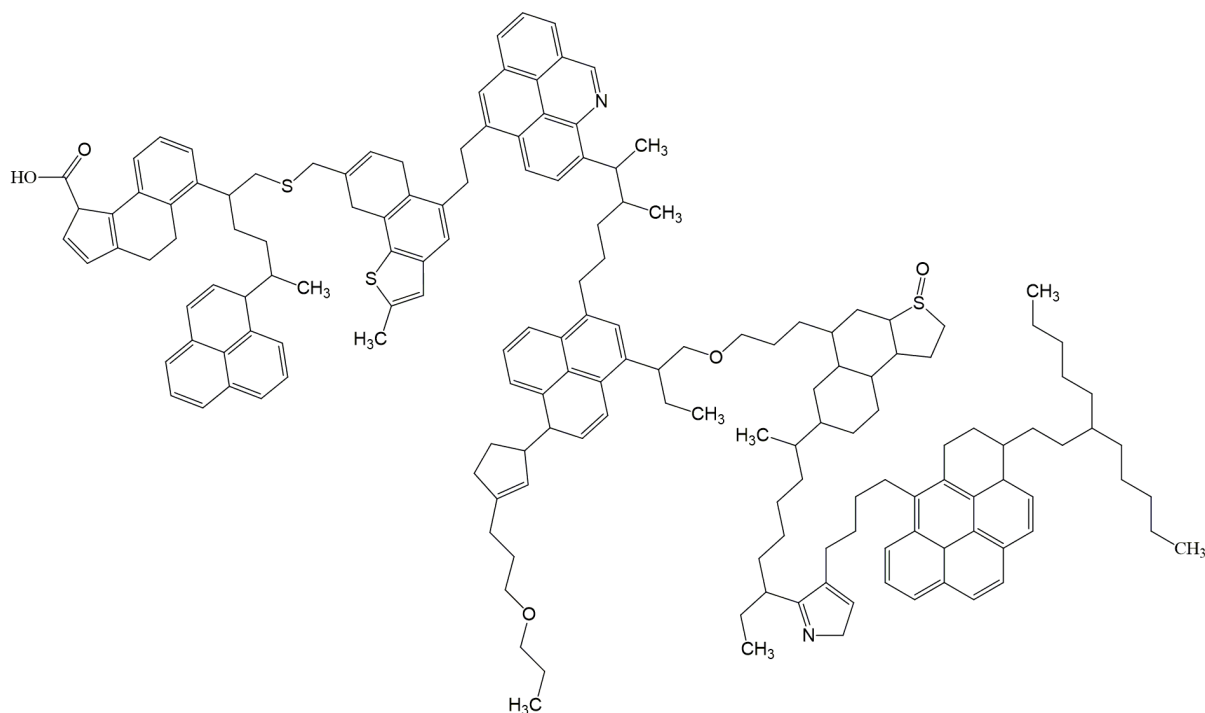
Asfalteni imaju različite strukturne karakteristike ovisno o podrijetlu sirove nafte. Naime, svojstva nafte ovise o izvornom tipu i zrelosti organskih tvari, te o uvjetima u sedimentacijskom okolišu.<sup>4</sup> Predloženo je više strukturnih modela, no samo neki od njih zauzimaju veću važnost u skladu s dobivenim rezultatima eksperimentalnih metoda.

Yen-Mullinsov „model kontinenta“, poznat i kao „model otoka“ (engl. „*island model*“) prikazuje monomere kao kondenzirane aromatske molekule koje se sastoje od jednog ili dva policiklička aromatska prstena (engl. *polycyclic aromatic hydrocarbon*, PAH) supstituirana alkilnim lancima molekulske mase  $\approx$  750 Da. Jedan policiklički prsten sastoji se od sedam kondenziranih prstenova, što je dokazano Ramanovom spektroskopijom te optičkom





S druge strane, „model otočja“ (engl. „*archipelago model*“) predstavlja molekulu asfaltena kao skup manjih kondenziranih prstenova premoštenih alkilnim lancima i tioeterskim mostovima (slika 2.2).



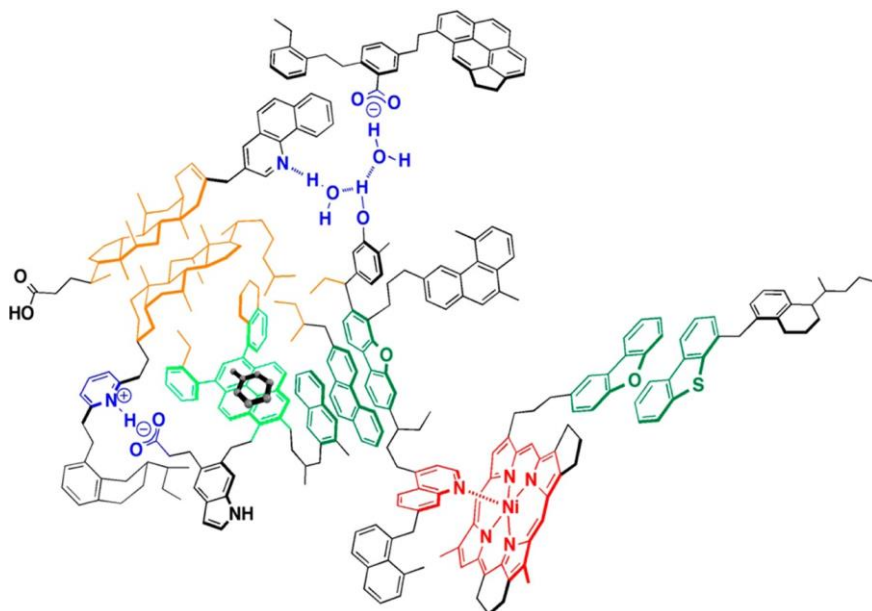
Slika 2.2. Pretpostavljena struktura asfaltena opisana modelom otočja.<sup>13</sup>

Monomer asfaltena sastoji se od više PAH-ova, pri čemu agregati nastaju premošćivanjem i stvaranjem vodikovih veza.<sup>13</sup>

„Model otočja“ potvrđen je tehnikama pirolize, oksidacije, termičke razgradnje i tehnikom SANS. Rezultati analize upućuju na strukturu koja sadrži 2–4 aromatska prstena međusobno povezana alifatskim lancima dugim do 24 ugljikova atoma, te tioeterskim i bifenilnim mostovima.<sup>18</sup> Spektroskopijom NMR pokazano je kako kreiranjem pri povišenoj temperaturi nastaju strukture asfaltena koje nalikuju ovom modelu.<sup>6,19</sup>

Evdokimov i suradnici<sup>20,21,22</sup> predložili su model prema kojem su molekule asfaltena znatno manje od prethodno opisanih, a sastoje se od 1–3 aromatska prstena. Povećanjem koncentracije stvaraju se agregati uspostavljanjem nekovalentnih interakcija između 10–12 monomera. Modelom su opisane supramolekulske strukture nastale kooperativnim vezanjem agregata vodikovim i koordinacijskim vezama, kiselobaznim i  $\pi$ - $\pi$  interakcijama te stvaranjem hidrofobnih džepova interakcijom cikloalkilnih i alkilnih skupina. Porozna

struktura agregata koja podsjeća na klatrate prikazana je na slici 2.3. Opis strukture podudara se s modelom kojeg su predložili Gray i suradnici.<sup>23</sup>



Slika 2.3. Pretpostavljena supramolekulska struktura agregata asfaltena.<sup>21</sup>

Na slici 2.3. shematski je prikazana supramolekulska struktura koja se sastoji od molekula „domaćina“ i molekula „gosta“ (toluen i porfirin nikla). Interakcije između molekula su različito obojene: kiselo-bazne interakcije i vodikove veze prikazane su plavom,  $\pi$ - $\pi$  interakcije zelenom, hidrofozni džep narančastom, a koordinacijski kompleks crvenom bojom.

Struktura monomera asfaltena potvrđena je spektroskopijom u ultraljubičastom i vidljivom dijelu spektra (engl. *ultraviolet-visible spectroscopy*, UV-Vis) te fluorescencijskom spektroskopijom (engl. *steady-state fluorescence emission*, SSFE).<sup>20,21,22</sup>

### 2.3. Karakterizacija asfaltena

Za karakterizaciju asfaltena koriste se mnoge analitičke tehnike. Infracrvena spektroskopija (engl. *infrared spectroscopy*, IR) koristi se za analizu kemijske strukture i funkcijskih skupina asfaltena. Interpretacijom spektra IR mogu se asignirati vrpce istezanja i svijanja alifatskih lanaca, veza S–O i C–S te identificirati di-, tri-, tetra- i penta-supstituirani aromatski prstenovi.

Termogravimetrijskom analizom može se utvrditi termička stabilnost asfaltena. Pri 470 °C u struji dušika dolazi do raspada asfaltena, dok se uvođenjem zraka pri 700 °C uočava ezgotermni gubitak mase (51 %), što je specifično za uzorke koji sadrže kondenzirane aromatske prstenove.<sup>3</sup>

Fluorescencijskom korelacijskom spektroskopijom (engl. *fluorescence correlation spectroscopy*, FCS) može se okarakterizirati translacijska difuzija asfaltena u toluenu te odrediti struktura monomera u skladu s modelom otoka. U prilog ovom modelu idu i rezultati analize dobiveni tehnikom TRFD. Na taj način određen je broj molekula PAH unutar monomera te vrijednost CNAC koja iznosi  $\gamma = 0,8 \text{ g L}^{-1}$ .<sup>24</sup> Ovisno o podrijetlu nafte, slične vrijednosti CNAC dobivene su ultrazvučnom spektroskopijom (engl. *high-q ultrasonic spectroscopy*), konduktometrijom, spektroskopijom DOSY NMR (engl. *diffusion-ordered spectroscopy*) i centrifugiranjem otopina asfaltena u toluenu.

Centrifugiranjem otopine asfaltena u toluenu pri povišenoj temperaturi i kritičnoj koncentraciji dobivaju se informacije o veličini nanoagregata i agregacijskom broju. Nanoagregati se sastoje od 3–8 monomera, a njihov radijus iznosi  $\approx 2,5 \text{ nm}$ .<sup>25</sup> Tehnikom AFM dobivena je veličina nanoagregata od  $\approx 2 \text{ nm}$ .<sup>14</sup>

Tehnikama SAXS i SANS analizirana je struktura monomera asfaltena, izmjeren je radijus giracije nanoagregata ( $R_g \approx 3,2 \text{ nm}$ ) i klastera ( $R_g \approx 7,0 \text{ nm}$ ), te molekulska masa monomera asfaltena ( $M \approx 750 \text{ g mol}^{-1}$ ) i nanoagregata ( $M \approx 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ ). Određeno je kako se klasteri sastoje od  $\approx 12$  nanoagregata. Nadalje, predložen je model nanoagregata koji se sastoji od guste aromatske jezgre i ovojnice od alifatskih lanaca.<sup>14</sup>

Evdokimov i suradnici<sup>20</sup> redefinirali su postojeći model prema kojem agregacija ovisi o koncentraciji. Snimanjem fluorescencijskih spektara otopina asfaltena u širokom koncentracijskom području utvrdili su prisutnost monomera u svim uzorcima. Identificirali su agregate već pri  $\gamma = 0,7\text{--}1,0 \text{ mg L}^{-1}$ , što je znatno niže koncentracijsko područje od dosad ustanovljenih CNAC. Autori smatraju kako eksperimentalni rezultati SSFS ne podupiru monoton rast agregata povećanjem koncentracije. Primjerice, pri nekim većim

koncentracijama intenzitet fluorescencije je niži nego pri manjim koncentracijama. Tu pojavu objašnjavaju mogućim stvaranjem manje nakupine agregata pri višim koncentracijama, odnosno veće nakupine agregata pri nižim koncentracijama. Ističu kako je stanje asfaltena postignuto mehanizmom otapanja, a ne agregiranja.

Pinkston i suradnici<sup>26</sup> odredili su molekulsku masu asfaltena u rasponu od 350–1050 Da spektrometrijom masa. Koristili su dvije tehnike ionizacije: laserski induciranu akustičnu desorpciju i ionizaciju elektronima s analizatorom mase ionsko-ciklotronske rezonancije uz Fourierovu transformaciju (engl. *laser induced acoustic desorption-electron ionization / Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry*, LIAD-EI/FT-ICR MS). Slična raspodjela mase dobivena je tehnikom L<sup>2</sup>-MS (engl. *two step laser mass spectrometry*) s IR i UV laserom. Uspoređivanjem spektara masa asfaltena s modeliranim spektrima dokazano je da model otoka najpogodnije opisuje strukturu proučavanih uzoraka. S druge strane, kontinentalni model bi uključivao značajniju fragmentaciju komponenata, koja nije uočena u spektrima masa.<sup>14</sup>

Osim što kemijski sastav asfaltena ovisi o podrijetlu nafte, Rodgers i suradnici<sup>7,27</sup> pokazali su kako sastav varira ovisno o načinu izolacije asfaltena iz nafte. U laboratoriju, asfalteni su definirani kao frakcije nafte topljive u aromatskim, a netopljive u parafinskim otapalima. Smatra se kako asfalteni u sirovoj nafti postoje kao koloidna suspenzija te se njihovo ravnotežno stanje poremeti tijekom proizvodnje nafte sniženjem tlaka, uvođenjem plinova ili tekućina, promjenom kemijskog sastava sirove nafte i drugim procesima. Analizom asfaltena pomoću ionizacije elektroraspršenjem (engl. *electrospray ionization*) i primjenom tehnike FT-ICR-MS utvrdili su kako asfalteni izolirani heptanom u laboratoriju imaju više prstenova i manje heteroatoma (N, S, O) od asfaltena izoliranih smanjenjem tlaka tijekom dopremanja nafte iz ležišta u spremnike. Nadalje, svojstva asfaltena ovise o parafinskom otapalu korištenom za izolaciju. Osim toga, predložili su model prema kojem se asfalteni sastoje od malih molekula koje čine kondenzirani aromatski prstenovi.<sup>28</sup>

Za analizu funkcijskih skupina na površini asfaltena korištena je rendgenska fotoelektronska spektroskopija (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS). Zbog prisutnosti polarnih funkcijskih skupina asfalteni se lako mogu adsorbirati na različite površine, primjerice čelika, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, kalcita ili kaolina.<sup>25</sup>

Snimanjem elektronskih apsorpcijskih spektara otopina asfaltena u toluenu dokazana je prisutnost i vezanje porfirina vanadija na agregate asfaltena. Za porfirine je karakteristična

intenzivna tzv. Soret vrpca, koja odgovara plavom području spektra ( $\approx 400$  nm). Vezanjem porfirina na agregate smanjuje se intenzitet te vrpce, odnosno dolazi do hipokromnog efekta.<sup>21</sup> Transmisijskom elektronskom mikroskopijom (engl. *transmission electron microscopy*, TEM) dokazana je adsorpcija porfirina vanadija i nikla na površinu asfaltena.<sup>29</sup>

Posljednjih godina, spektroskopija NMR intenzivno se koristi za analizu sastava i strukture naftnih frakcija. Na temelju položaja i intenziteta signala u spektrima NMR može utvrditi prisutnost nekih fragmenata i funkcijskih skupina. Razvojem novih tehnika NMR, poput tehnike DOSY, može se dobiti detaljniji uvid u prirodu i strukturu asfaltena.<sup>30</sup> Tehnika DOSY pruža informacije o translacijskim difuzijskim svojstvima pojedinih sastojaka smjese, bez potrebe za njihovim prethodnim razdvajanjem. Stoga je ovaj pristup prikladan za analizu polidisperznih uzoraka.<sup>10</sup>

### 2.3.1. Spektroskopija NMR

Spektroskopija NMR koristi se za strukturnu analizu organskih, anorganskih i bioloških molekula. Mogu se proučavati jezgre čiji je kvantni broj nuklearnog spina ( $I$ ) veći od nule, primjerice  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$ . Kvantni broj  $I$  ovisi o masenom i atomskom broju promatrane jezgre. U spektroskopiji NMR aktivne su samo jezgre s neparnim masenim i/ili atomskim brojem.

Osim kvantnog broja nuklearnog spina, svaka jezgra posjeduje i nuklearni magnetni spinski kvantni broj ( $m_I$ ) koji govori o orijentaciji nuklearnog spina u magnetnom polju. Do pobude spinova jezgri dolazi ako je energija fotona jednaka razlici energije između dvaju spinskih stanja, a može se izvoditi primjenom vanjskog magnetnog polja ili primjenom radiofrekvencijskih pulseva. Pritom je frekvencija fotona jednaka Larmorovoj frekvenciji, odnosno frekvenciji precesije spinova jezgri oko vektora vanjskog magnetnog polja.

Ovisno o vrijednosti spinskog kvantnog broja  $I$ , interakcije spinova jezgri mogu biti električne i magnetne. Električne interakcije uključuju kvadrupolno sprezanje spinova ( $I > 1/2$ ), dok magnetne interakcije uključuju kemijski pomak i sprezanje spin-spin, te su prisutne kod svih jezgri aktivnih u spektroskopiji NMR.

Kemijski pomak ( $\delta$ ) je položaj pojedine jezgre u spektru, a predstavlja pomak NMR signala jezgre od referentnog signala. Kao referentni signal koristi se tetrametilsilan (TMS) za  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR. Izražava se bezdimenzijskim jedinicama ppm (engl. *parts per million*) te se

definira kao razlika frekvencije proučavanog ( $\nu_i$ ) i referentnog signala ( $\nu_{ref}$ ) podijeljena frekvencijom vanjskog magnetnog polja (1):

$$\delta_i = \frac{\nu_i - \nu_{ref}}{\nu_o} \times 10^6 \quad (1)$$

Jezgra s većim kemijskim pomakom rezonira pri većoj frekvenciji i na nižem magnetnom polju od jezgre koja ima manji kemijski pomak. Raspon skale za kemijski pomak ovisi o prirodi promatrane jezgre, odnosno o s, p, d i f elektronima. Za jezgre  $^{13}\text{C}$  raspon je  $\approx 250$  ppm, dok je za proton  $\approx 15$  ppm. Jezgre koje posjeduju isti kemijski pomak su kemijski ekvivalentne, a magnetno ekvivalentne su one jezgre koje imaju isti kemijski pomak i isto sprezanje sa susjednim jezgrama.

Jednodimenzijски спекtri NMR prikazuju ovisnost intenziteta signala o kemijskom pomaku, dok se dvodimenzijски спекtri opisuju s dvije dimenzije ili domene: evolucijska dimenzija ( $F_1$ ) i detekcijska dimenzija ( $F_2$ ). Nastali спекtri u vremenskoj domeni pretvaraju se Fourierovom transformacijom u frekvencijsku domenu. Svakom signalu u dvodimenzijском спекtru NMR pripada određeni intenzitet te frekvencije u  $F_1$  i  $F_2$  dimenziji. Signali se mogu prikazati u trodimenzijском prostoru ili pomoću kontura čija gustoća odgovara intenzitetu pojedinog signala. Najčešće se primjenjuje konturni prikaz.<sup>31</sup>

Jednodimenzijске tehnike NMR daju prvi uvid u strukturu asfaltena. Na temelju kemijskih pomaka i konstanti sprezanja u spektru  $^1\text{H}$  NMR utvrđuje se raspodjela protona po skupinama. Spektroskopija  $^{13}\text{C}$  NMR koristi se za identifikaciju različitih vrsta ugljika prisutnih u uzorku. Integriranjem odgovarajućih signala u kvantitativnom spektru  $^{13}\text{C}$  NMR moguće je odrediti i količinu aromatskih odnosno alifatskih ugljika.<sup>5</sup> U asfaltenima je prisutno mnogo aromatskih, naftenskih i alifatskih skupina, stoga tehnikama  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR nije moguće precizno odrediti strukturu zbog preklapanja signala u spektru te su potrebne dodatne informacije za bolje razumijevanje strukture i agregacije asfaltena. Iz spektara  $^{13}\text{C}$  APT (engl. *attached proton test*) određuje se relativni postotak metilnih, metilenskih i metinskih skupina te postotak kvarternih atoma ugljika. Tehnike INEPT (engl. *insensitive nuclei enhanced by polarisation transfer*) i DEPT (engl. *distortionless enhancement by polarisation transfer*) doprinose boljoj separaciji i asignaciji signala uz pojačanje intenziteta signala jezgri  $^{13}\text{C}$ .

Osim jednodimenzijских, za karakterizaciju strukture asfaltena koriste se i dvodimenzijске tehnike, poput: COSY (engl. *correlation spectroscopy*), TOCSY (engl. *total correlation*

*spectroscopy*), HETCOR (engl. *heteronuclear correlation*), HMBC (engl. *heteronuclear multiple bond correlation*) i HSQC (engl. *heteronuclear single quantum coherence*), te tehnika  $^{13}\text{C}$  NMR u čvrstom stanju koja se temelji na križnoj polarizaciji uz vrtnju pri magičnom kutu (engl. *cross polarization magic angle spinning*, CP-MAS).<sup>25,32</sup>

U posljednje vrijeme, tehnika DOSY NMR je najčešće primjenjivana metoda za analizu fizikalno-kemijskih svojstava asfaltena.<sup>13,30</sup>

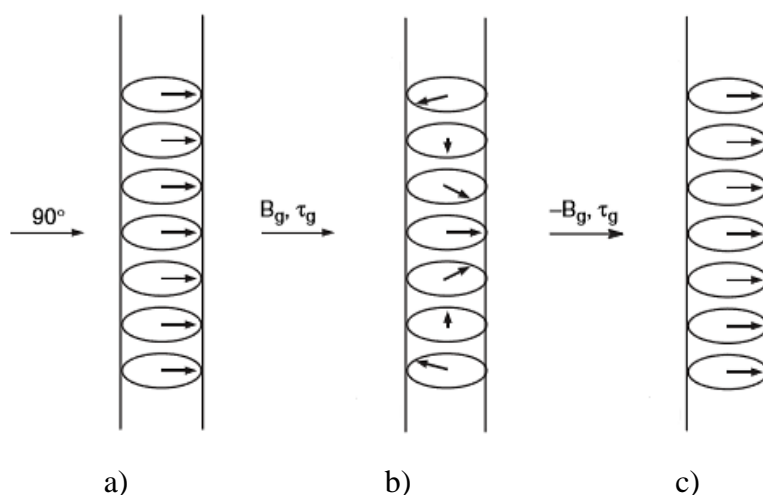
### 2.3.2. Tehnika DOSY NMR

Tehnika DOSY NMR koristi se za analizu kompleksnih i heterogenih smjesa kao što su biološki uzorci, nafta i polimeri, te za proučavanje interakcija protein-ligand. Analizom spektara DOSY NMR mogu se dobiti informacije o veličini, masi, agregacijskom stanju i sastavu smjese.<sup>10</sup>

DOSY je pseudo-dvodimenzijaska tehnika gdje kemijski pomak protona predstavlja jednu (F1), a translacijski difuzijski koeficijent drugu (F2) dimenziju. Signali pojedinih sastojaka razdvajaju se na temelju različitih difuzijskih koeficijenata komponenata smjese. Iz izmjerenih vrijednosti difuzijskih koeficijenata može se odrediti hidrodinamički radijus te molekulska masa monomera i agregata asfaltena.<sup>11</sup>

Mjerenja difuzijskih koeficijenata ( $D$ ) moguća su primjenom pulsnih sljedova koji upotrebljavaju gradijente magnetnog polja (engl. *pulse-field gradients*, PFG). Gradijenti magnetnog polja temelje se na primjeni dodatnog magnetnog polja  $B_g$  koje se linearno mijenja uzduž cjevčice NMR. Njihovom primjenom narušava se homogenost polja, odnosno dolazi do defokusiranja magnetizacije. Primjenom gradijenta suprotnog smjera, magnetizacija se može refokusirati (slika 2.4).





Slika 2.4. a) Precesija ekvivalentnih spinova u homogenom magnetnom polju; b) defokusiranje magnetizacije nakon primjene gradijenta jakosti  $B_g$  u trajanju  $\tau_g$ ; c) refokusiranje magnetizacije primjenom istog gradijenta suprotnog smjera.<sup>34</sup>

Snaga gradijenta varira linearno po duljini uzorka u cjevčici NMR, a definirana je produktom duljine trajanja gradijenta ( $\delta$ ), amplitude gradijenta ( $g$ ) i magnetožirnog omjera ( $\gamma$ ). Magnetožirni omjer za jezgru  $^1\text{H}$  iznosi  $2,675 \times 10^8 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Tijekom difuzijskog eksperimenta NMR, povećavanjem snage gradijenta, intenzitet signala ( $I$ ) eksponencijalno se smanjuje prema Stejskal-Tannerovoj jednadžbi (2):

$$I = I_0 e^{\left\{-D\delta^2\gamma^2 g^2 \left[\Delta + \frac{\delta(\alpha^2 - 2)}{6} + \frac{\tau(\alpha^2 - 1)}{2}\right]\right\}} \quad (2)$$

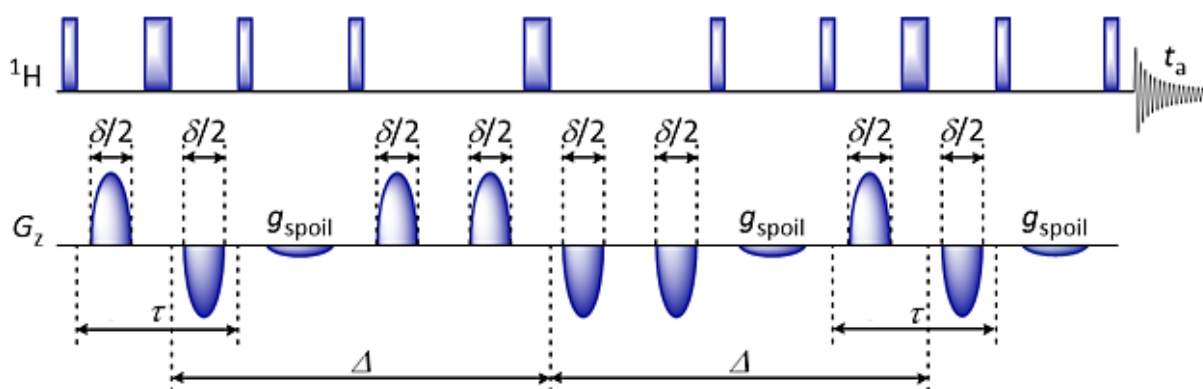
Osim snage gradijenta, u jednadžbi su opisani parametri: eksperimentalno vrijeme difuzije ( $\Delta$ ), faktor nestabilnosti ( $\alpha$ ), vrijeme odgode između dva pulsa od  $90^\circ$  ( $\tau$ ) i intenzitet signala kad nije primijenjen gradijent ( $I_0$ ). Difuzijski koeficijenti ( $D$ ) svih komponenata smjese mogu se izračunati iz nagiba pravca koji se dobije logaritmiranjem jednadžbe (2).<sup>31,33</sup>

Vrtložne i konvekcijske struje koje nastaju u cjevčici NMR zbog primjene pulsnih gradijenata mogu utjecati na pogreške prilikom mjerenja difuzijskih koeficijenata. Vrtložne struje nastaju u unutrašnjosti metalnih vodiča podvrgnutih djelovanju promjenjivog magnetnog polja. One stvaraju dodatno magnetno polje koje u spektru uzrokuje promjene u fazi.

Regulacijom temperature tijekom eksperimenta dolazi do nastanka temperaturnih gradijenata duž osi z u cjevčici NMR. Temperaturni gradijenti uzrokuju konveksijske struje koje su manje izražene kod malih molekula i otopina niže viskoznosti.<sup>35,36</sup>

Vrtložne i konveksijske struje uspješno se suzbijaju primjenom pulsnog slijeda PGDSTE-BPP (engl. *pulse gradient double stimulated echo with bipolar pulse pair*) uz 3 tzv. *spoil* gradijenta. Tehnika se temelji na primjeni radiofrekvencijskih pulseva od 90° i 180° te gradijentnih pulseva (slika 2.5).

Navedeni slijed sastoji se od dvostruko primijenjenog pulsnog modula PGSTE (engl. *pulse gradient stimulated echo*) uz upotrebu tzv. bipolnih gradijenata. U slijedu PGDSTE-BPP svaki je gradijent iz PGSTE zamijenjen s dva upola kraća gradijenta iste jakosti, ali suprotnih smjerova. Gradijenti su odvojeni radiofrekvencijskim pulsom od 180°. Za razliku od monopolnog gradijenta, bipolni gradijent ne narušava sustav „lock“, to jest rezonancijsku frekvenciju deuterija iz otapala.<sup>34,35</sup> Za mjerenje difuzijskih koeficijenata u ovome radu primijenjen je pulsni slijed prikazan na slici 2.5.



Slika 2.5. Shematski prikaz pulsnog slijeda PGDSTE-BPP.<sup>37</sup>

Na shemi su naznačeni: polovina vremena trajanja gradijenta ( $\delta/2$ ), vrijeme odgode između dva pulsa od 90° ( $\tau$ ), *spoil* gradijent ( $g_{\text{spoil}}$ ), eksperimentalno vrijeme difuzije ( $\Delta$ ) i vrijeme akvizicije ( $t_a$ ).

Difuzijski koeficijenti opisuju translacijsku difuziju molekula. Translacijska difuzija je miješanje molekula ili atoma zbog nasumičnog termičkog gibanja. Koeficijent difuzije se može izračunati prema Stokes-Einsteinovoj jednadžbi (3):

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad (3)$$

gdje je  $k_B$  Boltzmannova konstanta,  $T$  apsolutna temperatura,  $\eta$  viskoznost otapala i  $R_H$  hidrodinamički radijus solvatirane molekule. Iz jednadžbe (3) proizlazi da manja molekula ima veći koeficijent difuzije, dok veća molekula ima manji koeficijent difuzije.<sup>33</sup>

Jednadžba (3) vrijedi za sferne molekule koje su veće od molekula otapala ( $R_H > 5 R_{otapalo}$ ), što kod asfaltena nije slučaj. Zbog toga u obzir treba uzeti veličinu i oblik solvatirane molekule preko dodatne funkcije  $f_s$  koja ovisi o omjeru velike ( $a$ ) i male poluosi ( $b$ ) elipsoidne molekule. Vrijednost  $f_s$  varira ovisno o obliku molekule (spljošteni ili izduženi elipsoid). Stoga, modificirana Stokes- Einsteinova jednadžba poprima sljedeći oblik (4):

$$D = \frac{k_B T}{c(R_{otapalo} R_H) f_s(a,b) \pi \eta R_H} \quad (4)$$

S obzirom da se nafta sastoji od tisuća komponenata ugljikovodika različitih oblika, točna procjena  $f_s$  vrijednosti nije moguća. Iz tog razloga se molekula prikazuje kao sfera te vrijednost  $f_s$  iznosi 1. Nadalje, u Stokes-Einsteinovoj jednadžbi uvodi se korekcijski faktor  $c$ , koji ovisi o omjeru radijusa otapala ( $R_{otapalo}$ ) i otopljene tvari  $R_H$  (5):<sup>13,38</sup>

$$c = \frac{6}{1 + 0,695 \left( R_{otapalo} / R_H \right)^{2,234}} \quad (5)$$

Osim veličine molekule, iz difuzijskih mjerenja može se odrediti i molekulska masa prema jednadžbi (6):

$$D = K M^{-\alpha} \quad (6)$$

Konstanta  $K$  ovisi o veličini molekule, dok koeficijent  $\alpha$  ovisi o obliku molekule. Jednadžba vrijedi za molekule sfernog oblika i razrijeđene otopine.<sup>13</sup>

Zbog poteškoća prilikom određivanja konstanti  $K$  i  $\alpha$ , Evans i suradnici.<sup>39,40</sup> predložili su prikladniji model za određivanje molekulskih masa (7) i (8):

$$D = \frac{k_B T \left( \frac{3\alpha + 1}{2} \right)}{6\pi\eta \sqrt[3]{\frac{3M_w}{4\pi\rho_{eff} N_A}}}, \quad \alpha = \sqrt[3]{\frac{M_{ws}}{M_w}} \quad (7)$$

$$f_{GW} = \left( \frac{3\alpha}{2} + \frac{1}{1+\alpha} \right)^{-1} \quad (8)$$

Kombinirajući Stokes-Einsteinovu jednadžbu (3) i Gierer-Wirtzov korekcijski faktor (8) oni su razvili model primjenjiv na široki spektar malih i srednje velikih molekula ( $M < 1$  kDa) u različitim otapalima. Prema njihovom modelu, difuzijski koeficijent ovisi o: Boltzmannovoj konstanti ( $k_B$ ), termodinamičkoj temperaturi ( $T$ ), viskoznosti otapala ( $\eta$ ), molekulskim masama otapala ( $M_{ws}$ ) i asfaltena ( $M_w$ ), Avogadrovoj konstanti ( $N_A$ ) i o efektivnoj gustoći molekule asfaltena ( $\rho_{eff}$ ). Uvođenjem parametra  $\rho_{eff}$  zanemaruje se utjecaj oblika, fleksibilnosti i solvatacije molekule, te utjecaj sastava otopine. Pretpostavlja se kako sve promatrane molekule imaju istu efektivnu gustoću kao i molekule otapala. Mjerenjem vrijednosti difuzijskih koeficijenata kombinirajući otapanje 44 molekule u 5 otapala ( $CDCl_3$ ,  $D_2O$ ,  $DMSO-d_6$ , toluen- $d_8$ , metanol- $d_4$ .) pri 25 °C dobili su vrijednost efektivne gustoće  $\rho_{eff} = 619 \text{ kg m}^{-3}$ .

Kako bi se reducirao utjecaj viskoznosti otapala, temperature i elektronike spektrometra NMR na vrijednosti difuzijskih koeficijenta, uvodi se relativna difuzivnost.<sup>41</sup> Definira se kao omjer difuzijskih koeficijenta otapala i otopljene tvari:

$$d_{rel} = \frac{D_{otopljena\ tvar}}{D_{otapalo}} \quad (9)$$

Otapalo se koristi kao unutarnji standard čime se postižu preciznije vrijednosti difuzijskih koeficijenata.

### 2.3.3. Tehnika za određivanje longitudinalnog vremena relaksacije

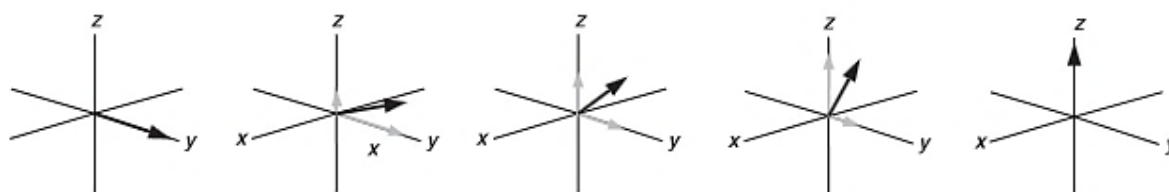
Vrijeme relaksacije ili opuštanja je vrijeme za koje spinovi prelaze iz pobuđenog u osnovno stanje. Postoje dva načina relaksacije spinova, longitudinalna ili relaksacija spin-rešetka ( $T_1$ ) te transversalna ili relaksacija spin-spin ( $T_2$ ). Brzina relaksacije  $T_1$  utječe na intenzitet, dok  $T_2$  utječe na širinu signala u spektru.

Prema vektorskom modelu, vektor ukupne magnetizacije ( $M$ ) u ravnotežnom stanju ima smjer osi z. Primjenom pulsa, ukupna se magnetizacija pomakne sa osi z, dolazi do pobude

spinova odnosno promjene napučenosti spinskih stanja. Longitudinalna ili relaksacija spin-rešetka obuhvaća prienos energije s pobuđenih jezgara na okolinu tijekom kojeg se ukupna magnetizacija vraća na os z (slika 2.6). Navedeni proces opisan je Blochovom jednadžbom (10):

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{(M_0 - M_z)}{T_1} \quad (10)$$

gdje je  $M_0$  ravnotežna magnetizacija, a  $M_z$  komponenta magnetizacije na osi z.<sup>31</sup>



Slika 2.6. Shematski prikaz vektora ukupne magnetizacije tijekom procesa longitudinalne relaksacije.<sup>34</sup>

Najčešće korištena tehnika za određivanje longitudinalnog vremena relaksacije jezgre  $^1\text{H}$  je tehnika inverznog oporavka (engl. *inversion recovery sequence*). Pulsni slijed ove tehnike započinje pulsom od  $180^\circ$  nakon čega magnetizacija prelazi na negativan dio osi z te dolazi do inverzije populacije i poremećaja ravnotežnog spinskog sustava. Tijekom relaksacije vektor magnetizacije postupno se vraća na početni položaj brzinom ovisnom o  $T_1$ . Da bi se signal NMR mogao detektirati, nakon određenog vremena  $\tau$  potreban je puls od  $90^\circ$  koji magnetizaciju prebacuje u ravninu xy gdje se nalazi zavojnica detektora. Proces inverznog oporavka prikazan je na slici 2.7.



Slika 2.7. Shematski prikaz primijenjenih pulseva i vektora ukupne magnetizacije tijekom procesa inverznog oporavka.<sup>34</sup>

Vrijeme opuštanja spinova  $T_1$  moguće je odrediti ponavljanjem eksperimenta tijekom kojeg se postupno povećava vrijeme odgode ( $\tau$ ) između dva pulsa (engl. *variable delay*). Za organske molekule srednje veličine, vrijednost  $T_1$  varira u rasponu od 0,5–5 s, stoga je potrebno podesiti vrijeme između ponavljanja eksperimenata, to jest vrijeme odgode relaksacije ( $D_1$ ) (engl. *relaxation delay*). Dakle, prije ponavljanja eksperimenta potrebno je dovoljno dugo vrijeme odgode ( $D_1 > 5T_1$ ), kako bi se spinovi nakon pulsa od  $90^\circ$  u potpunosti relaksirali, čime se postiže maksimalan pozitivan signal.  $T_1$  se računa prema jednadžbi (11):

$$M_t = M_0(1 - 2e^{-\tau/T_1}) \quad (11)$$

gdje je  $M_t$  intenzitet detektirane magnetizacije, a  $M_0$  intenzitet ravnotežne magnetizacije pri  $\tau_\infty$ .

Relaksacija spinova nije spontani proces i zahtijeva stimulaciju oscilirajućeg magnetnog polja pri frekvencijama bliskim ili jednakim Larmorovoj frekvenciji koje onda induciraju prijelaz spinova.

Lokalna magnetna polja mogu nastati od niza izvora, a njihova fluktuacija ovisi o gibanju molekula. Promjena orijentacije molekule okarakterizirana je rotacijskim korelacijskim vremenom ( $\tau_c$ ), koje se definira kao prosječno vrijeme potrebno da se molekula zarotira za kut od jednog radijana oko bilo koje osi. Korelacijsko vrijeme proporcionalno je veličini molekule. Što je molekula veća, vrti se sporije pa je korelacijsko vrijeme veće i obrnuto.

Frekvencijska raspodjela fluktuirajućeg polja koja nastaje zbog gibanja molekula zove se spektralna gustoća,  $J(\omega)$ . Prikazana je jednadžbom (12):

$$J(\omega) = 2 \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad (12)$$

Ona je proporcionalna vjerojatnosti nalaska komponente gibanja pri nekoj frekvenciji. Do longitudinalne relaksacije dolazi kada je ta frekvencija jednaka Larmorovoj frekvenciji nuklearnog spina. Budući da Larmorova frekvencija ovisi o jakosti magnetnog polja, može se zaključiti kako vrijednost  $T_1$  varira ovisno o jakosti  $B$ .

Postoje četiri mehanizma relaksacije  $T_1$ : dipol-dipol relaksacija, kvadrupolna relaksacija, relaksacija putem anizotropije kemijskog pomaka i spinske rotacije.

Dipol-dipol mehanizam je dominantan proces relaksacije. Dipolno sprezanje uključuje interakciju dvaju spinova direktno preko prostora. Dva spina mogu se zamisliti kao magneti koji međusobno mijenjaju orijentaciju tijekom vremena. Lokalna magnetna polja spinova fluktuiraju prilikom promjene orijentacije molekula te takvo gibanje pri odgovarajućoj brzini može inducirati relaksaciju. Osim interakcijom dvaju spinova, dipolna relaksacija može se ostvariti interakcijom spina i nesparenog elektrona. Magnetni moment elektrona je 600 puta veći, stoga pruža efikasan izvor relaksacije. Taj paramagnetni relaksacijski mehanizam inducira prisutnost kisika i paramagnetnih metala.

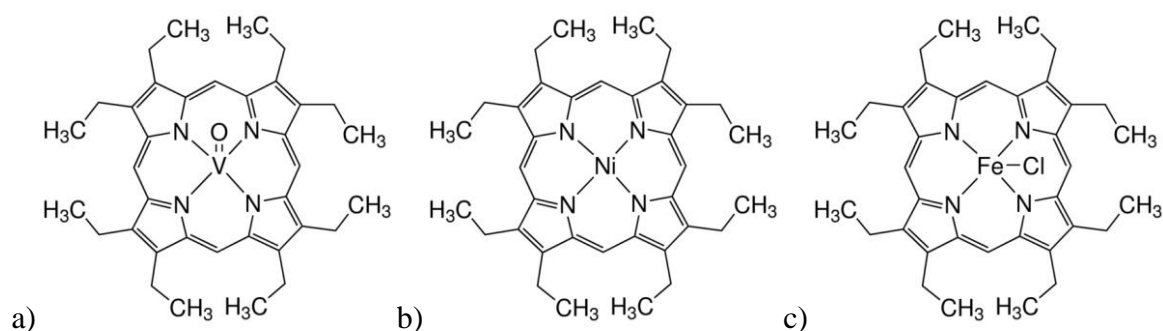
Mehanizam kvadrupolne relaksacije značajan je samo za jezgre čiji je kvantni broj nuklearnog spina veći od 1/2. Takva jezgra posjeduje dipolni i električni kvadrupolni moment. Posljedica toga je postojanje kvadrupolnog sprezanja koje karakterizira nesferna raspodjela električnog naboja. Nuklearni električni kvadrupolni moment u interakciji je s gradijentima električnog polja u molekuli koje generiraju okolni elektroni. Promjenom orijentacije molekula, mijenja se i gradijent. Ako dođe do fluktuacije magnetnog polja pri Larmorovoj frekvenciji, stimulira se relaksacija.

Zbog nesferne raspodjele elektrona u okolini jezgre, lokalno magnetno polje koje osjeća jezgra, a time i kemijski pomak, ovise o orijentaciji elektronskog oblaka u odnosu na vanjsko magnetno polje. Anizotropni doprinos kemijskog pomaka u otopini je uprosječen na nulu zbog brzih molekulskih gibanja te je prisutan samo izotropni doprinos. Ipak, fluktuirajuće polje može stimulirati relaksaciju u slučaju jezgri koje posjeduju široki raspon kemijskih pomaka, kao što su primjerice  $^{19}\text{F}$  i  $^{31}\text{P}$ .

Relaksacija putem spinske rotacije značajna je za male, simetrične molekule i slobodno rotirajuće metilne skupine. Molekule ili skupine posjeduju molekulski magnetni moment nastao zbog rotirajućih elektronskih i nuklearnih naboja, te tako uzrokuju nastajanje lokalnog magnetnog polja. Promjenom rotacijskog stanja dolazi do fluktuacije polja. Povećanjem brzine gibanja, povećava se i efikasnost relaksacije.<sup>31,34</sup>

### § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Različite mase vakuumskog ostatka dobivenog vakuumskom destilacijom sirove teške nafte izvagane su na analitičkoj vagi, *Mettler Toledo XS 105 DU/A*, osjetljivosti 0,1 mg. Također, izvagane su odgovarajuće mase 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktaetil-21H, 23H-porfirina vanadijeva(IV) oksida (*Sigma-Aldrich*, 95 %), 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktaetil-21H, 23H-porfirina nikla(II) (*Sigma-Aldrich*, 97 %) i 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktaetil-21H, 23H-porfirina željezova(III) klorida (*Sigma-Aldrich*, 96,5 %) čije su strukture prikazane na slici 3.1.



Slika 3.1. Strukture porfirina: a) vanadijeva(IV) oksida, b) nikla(II) i c) željezova(III) klorida.<sup>42</sup>

Uzorci su zatim otopljeni u deuteriranom otapalu toluen-d<sub>8</sub> (*Merck*), s minimalnim postotkom deuterija 99,5 %. Pripremljene otopine prenesene su u čiste i suhe cjevčice NMR promjera 5 mm. Kako bi se pospješilo otapanje uzoraka, cjevčice su uronjene u ultrazvučnu kupelj (*Bandelin*). Korišten je kalibrator za prilagođavanje dubine NMR cjevčice unutar „*spinnera*“. Snimljeni su <sup>1</sup>H i DOSY NMR spektri na NMR spektrometru *Bruker Avance III HD 9,4 T*, te su izmjerena vremena opuštanja <sup>1</sup>H pomoću tehnike inverznog oporavka (engl. *inversion recovery* <sup>1</sup>H NMR) na *Bruker Avance III HD 9,4* i *14,09 T* pri 25 °C.



### 3.1. Priprema uzoraka

Pripremljene su otopine VO4–VO10 u rasponu masenih koncentracija 0,22–41,50 g L<sup>-1</sup> otapanjem odgovarajućih masa u 500 μL toluena-d<sub>8</sub> odmjerenih ručnom pipetom (tablica 3.1).

Tablica 3.1. Izvagane mase (*m*) asfaltena i masene koncentracije (*γ*) otopina VO4–VO10.

Uzorak	<i>m</i> / mg	<i>γ</i> / g L <sup>-1</sup>
VO10	20,75	41,50
VO9	10,78	21,56
VO8	5,01	10,02
VO7	1,10	2,20
VO6	0,52	1,04
VO5	0,25	0,50
VO4	0,11	0,22

Nakon pripreme otopina VO4–VO10, snimljeni su spektri <sup>1</sup>H i DOSY NMR.

Nadalje, razrjeđenjem 250 μL otopine VO4 s 250 μL otapala toluena-d<sub>8</sub> dobivena je otopina VO3, zatim razrjeđenjem 250 μL otopine VO3 s 250 μL otapala dobivena je otopina VO2. Pripremljena je i otopina VO1, razrjeđenjem 250 μL VO2 s 250 μL otapala. Izračunate koncentracije pripremljenih uzoraka prikazane su u tablici 3.2.

Tablica 3.2. Masene koncentracije (*γ*) otopina VO1, VO2 i VO3.

Uzorak	<i>γ</i> / g L <sup>-1</sup>
VO3	0,1100
VO2	0,0550
VO1	0,0275

Na isti način snimljeni su spektri <sup>1</sup>H i DOSY NMR pripremljenih otopina VO1–VO3.

Za uzorak VO9 snimljeni su spektri <sup>1</sup>H i DOSY NMR te su pomoću tehnike inverznog oporavka izmjerena vremena opuštanja <sup>1</sup>H prije i nakon dodatka porfirina vanadija, nikla i željeza. Potom je svaki uzorak propuhan dušikom da bi se smanjio paramagnetni doprinos kisika relaksaciji te su ponovno izmjerena vremena opuštanja. Maseni udjeli metala V(IV),

Ni(II) i Fe(III) u vakuumskom ostatku sirove nafte određeni su uređajem za mjerenje energije emitiranog fluorescencijskog rendgenskog zračenja (engl. *energy dispersive X-ray fluorescence*, EDXRF), te redom iznose 0,0464 %, 0,0094 % i 0,0230 %. Dodane su zasebno određene količine porfirina vanadija i željeza tako da ukupan maseni udio svakog metala u uzorku VO9 bude 1 %, 1,5 %, 2 % i 2,5 % (tablica 3.3. i 3.4), te određena količina porfirina nikla tako da maseni udio metala u uzorku VO9 bude 1 %, 1,5 % i 2 % (tablica 3.5). Nije pripremljen uzorak VO9 s  $w(\text{Ni}) = 2,5 \%$  zbog nedovoljne topljivosti.

Tablica 3.3. Maseni udjeli vanadija i pripadne mase 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktaetil-21H, 23H-porfirina vanadijeva(IV) oksida.

$w(\text{V}) / \%$	$m(\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{OV}) / \text{mg}$
1	1,182
1,5	1,802
2	2,421
2,5	3,042

Tablica 3.4. Maseni udjeli nikla i pripadne mase 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktaetil-21H, 23H-porfirina nikla(II).

$w(\text{Ni}) / \%$	$m(\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Ni}) / \text{mg}$
1	1,029
1,5	1,549
2	2,068

Tablica 3.5. Maseni udjeli željeza i pripadne mase 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-oktaetil-21H, 23H-porfirina željezova(III) klorida.

$w(\text{Fe}) / \%$	$m(\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{ClFeN}_4) / \text{mg}$
1	1,131
1,5	1,710
2	2,289
2,5	2,868

## 3.2. Uvjeti snimanja spektara NMR

### 3.2.1. $^1\text{H}$ NMR

Spektri  $^1\text{H}$  NMR snimani su na *Bruker Avance III HD* 9,4 T spektrometru NMR s 5 mm BBO (engl. *broadband*) direktnom Prodigy krio-probom i  $z$ -gradijentnom zavojnicom pri 25 °C. Kao referentni signal korišten je tetrametilsilan (TMS), a kao otapalo toluen- $d_8$ . Primijenjen je pulsni slijed *zg30*. Spektri su dobiveni uz 16 snimaka, spektralna širina iznosila je 6009 Hz, a razlučivanje 0,18 Hz.

### 3.2.2. DOSY NMR

Spektri DOSY NMR snimani su na istom instrumentu kao i  $^1\text{H}$  NMR pri 25 °C, uz pulsni slijed PGDSTE-BPP uz 3 tzv. *spoil* gradijenta. Uvjeti mjerenja su bili: 16 snimaka, spektralna širina 5 kHz, razlučivanje 0,61 Hz, odgoda relaksacije  $D_1 = 1$  s, duljina trajanja gradijenta  $\delta = 2,8$  ms i eksperimentalno vrijeme trajanja difuzije  $\Delta = 70$  ms. Unutar 16 snimaka snaga gradijentnog pulsa bila je rasponu od 0–40 T  $\text{cm}^{-1}$ . Spektri su snimani tri puta za svaki uzorak te su analizirani i obrađeni programom *Dynamic center NMR ver. 2.2*.

### 3.2.3. Tehnika inverznog oporavka

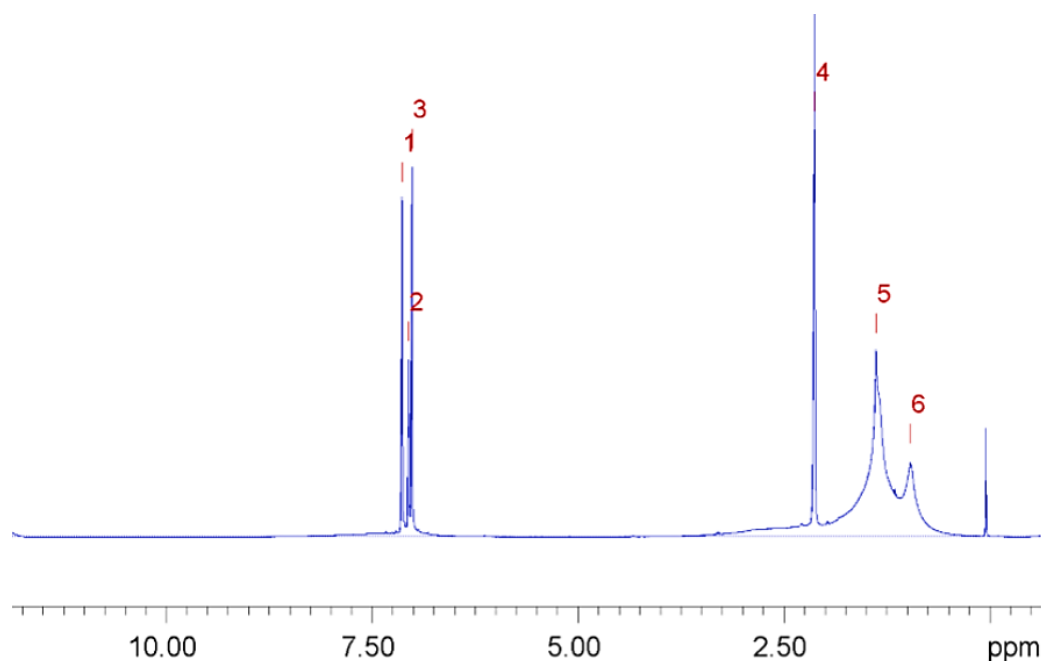
Longitudinalno vrijeme relaksacije određeno je pomoću *Bruker Avance III HD* 9,4 T i *Bruker Avance III HD* 14,09 T spektrometara NMR. Spektri su snimljeni primjenom pulsno slijeda *t1ir* uz 8 snimaka. Spektralna širina iznosila je 3024 Hz, a razlučivanje 0,37 Hz. Primijenjen je isti slijed deset puta za različito vrijeme odgode između dva pulsa (engl. *variable delay*,  $\tau$ ). Vremena  $\tau$  su redom iznosila: 0,01 s, 0,05 s, 0,1 s, 0,25 s, 0,5 s, 1 s, 2 s, 4 s, 8 s i 15 s, (engl. *VD list*). Vrijeme između ponavljanja eksperimenata, odnosno odgoda relaksacije (engl. *relaxation delay*) iznosila je  $D_1 = 15$  s. Svaki je spektar snimljen dva puta i obrađen u istom programu kao i DOSY NMR.

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

Za proučavanje utjecaja koncentracije, dodatka porfirina (V, Ni, Fe) i jakosti magnetnog polja na agregaciju asfaltena snimljeni su spektri  $^1\text{H}$  i DOSY NMR te je izmjereno longitudinalno vrijeme relaksacije uzoraka VO na instrumentima *Bruker Avance* 9,4 i 14,09 T pri 25 °C. Potom su spektri obrađeni programom *Dynamic center NMR ver. 2.2*. Određena je kritična koncentracija agregacije, molekulska masa monomera i agregata asfaltena te hidrodinamički radijusi.

### 4.1. Analiza spektara NMR

S ciljem postizanja bolje reproducibilnosti, spektri  $^1\text{H}$  i DOSY NMR otopina VO1–VO10 snimljeni su pojedinačno tri puta. Masene koncentracije otopina bile su u rasponu 0,0275–41,5 g L<sup>-1</sup>. Reprezentativni spektri  $^1\text{H}$  i DOSY NMR prikazani su na slikama 4.1 i 4.2. Preostali spektri nalaze se u dodatku (slike D1. –D18).



Slika 4.1. Reprezentativni spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka asfaltena VO10 ( $\gamma = 41,5 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 9,4 T i 25 °C.

Signali označeni brojevima od 1–3 pripadaju aromatskim protonima toluena, dok signal označen brojem 4 pripada protonima metilne skupine toluena. Signali protona alifatskih skupina asfaltena označeni su brojevima 5 i 6. U spektru dominiraju signali protona koji se nalaze u bočnim lancima, dok su aromatski protoni asfaltena jedva vidljivi te se preklapaju sa signalima otapala. U alifatskom području dolazi do preklapanja velikog broja signala koji pripadaju parafinskim i naftenskim protonima različito udaljenim od aromatskih prstenova. Ipak, najintenzivniji signali u tom području pripadaju CH<sub>3</sub> skupinama pri  $\approx 0,9$  ppm i CH<sub>2</sub> skupinama pri  $\approx 1,3$  ppm, što ukazuje na prisutnost alifatskih lanaca. Porastom koncentracije dolazi do širenja i povećanja intenziteta tih signala.

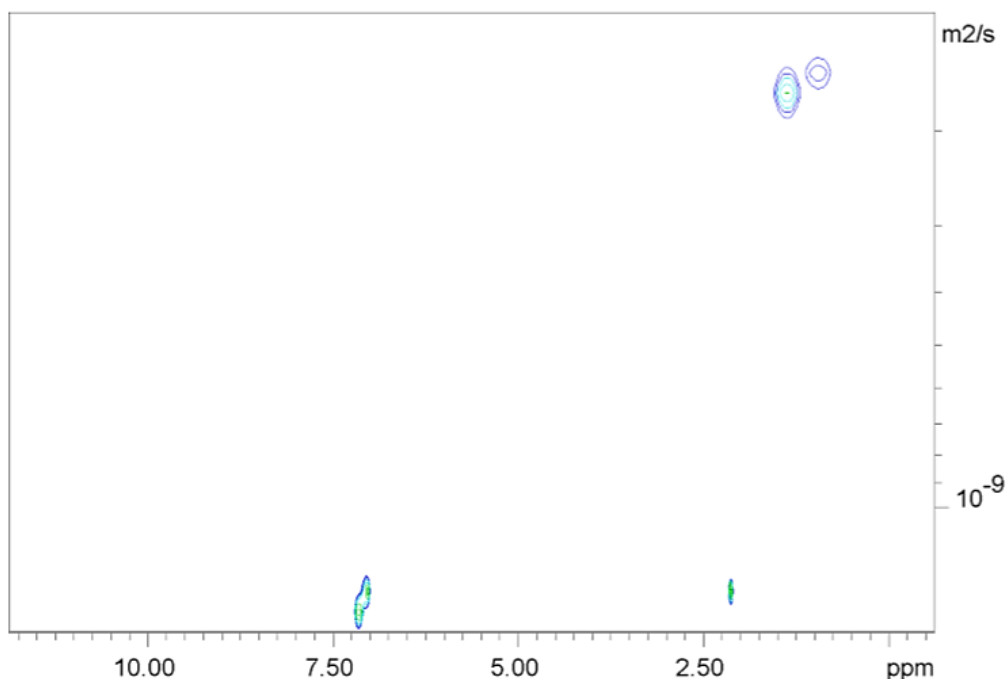
Signali pojedinih skupina protona asfaltena asignirani su usporedbom s literaturnim podacima<sup>3,5,6</sup> i prikazani su u tablici 4.1. Područje kemijskih pomaka u rasponu 6,0–9,0 ppm odgovara aromatskim protonima, a 0,0–4,5 ppm alifatskim protonima.

Tablica 4.1. Asignacija <sup>1</sup>H NMR kemijskih pomaka asfaltena.

$\delta$ / ppm	H-atom
7,2–9,0	Di- i poliaromatski prsten
6,0–7,2	Monoaromatski prsten
3,4–4,5	Premošćujuća skupina CH <sub>2</sub>
2,0–4,5	Parafinske i naftenske $\alpha$ -CH, $\alpha$ -CH <sub>2</sub> i $\alpha$ -CH <sub>3</sub>
1,5–2,0	Parafinska CH, naftenske $\beta$ -CH <sub>2</sub> i $\beta$ -CH
1,0–1,5	$\beta$ -CH <sub>3</sub> , parafinska CH <sub>2</sub> , $\beta$ -CH <sub>2</sub> i $\beta$ -CH
0,1–1,0	Izolirana ili terminalna skupina CH <sub>3</sub> ; $\gamma$ -CH <sub>3</sub>

Mjerenjem difuzijskih koeficijenata mjeri se mobilnost molekula u otapalu. Ona ovisi o veličini, masi i obliku molekule te stupnju agregacije. Dvodimenzijski spektar DOSY NMR (slika 4.2.) omogućuje jasno odvajanje signala otapala i asfaltena s obzirom na različite veličine odnosno različite vrijednosti difuzijskih koeficijenata. Naime, pokretljivost molekula asfaltena je manja pa će i njihove vrijednosti difuzijskih koeficijenata biti niže od toluena. Za razliku od aromatskih protona toluena, signali aromatskih protona asfaltena vrlo su slabi i teško ih je detektirati. Iz toga se može zaključiti kako asfalteni ne posjeduju mnogo aromatskih protona zbog visoke supstituiranosti aromatskih prstenova što je u skladu s pretpostavljenim modelom otoka.<sup>10</sup> Ipak, ne može se isključiti struktura koja pripada modelu

otočja zbog prisutnosti velikog broja alifatskih signala. Unatoč opsežnom istraživanju asfaltena, njihova molekulska struktura i dalje je predmet diskusije.<sup>43</sup>



Slika 4.2. Reprezentativni spektar DOSY NMR uzorka asfaltena VO10 ( $\gamma = 41,5 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $d_8$  pri 9,4 T i 25 °C.

Neka su istraživanja pokazala mogućnost prisutnosti više vrsta agregata u uzorku asfaltena, odnosno makroagregata i nanoagregata.<sup>13</sup> Za razliku od nanoagregata, makroagregate stvaraju molekule asfaltena koje imaju veću tendenciju asocijacije pa nastaju agregati veće molekulske mase i manje pokretljivosti.<sup>13,44</sup> Iz spektara DOSY NMR uzoraka asfaltena uočena je prisutnost samo jedne vrste agregata.

## 4.2. Određivanje kritične koncentracije agregacije asfaltena

Prema posljednjim istraživanjima, kritična koncentracija pri kojoj dolazi do nastanka agregata asfaltena u toluenu kreće se u rasponu 0,08–0,20 g L<sup>-1</sup>.<sup>11,13,24</sup> Proces agregacije ovisi o podrijetlu nafte, odnosno njezinom kemijskom sastavu i međumolekulskim interakcijama. S obzirom da se agregacijom molekula smanjuje njihova pokretljivost u otapalu, mjerenjem difuzijskih koeficijenata može se detektirati početak procesa asocijacije.

Za određivanje difuzijskih koeficijenata toluena poslužio je signal pri  $\approx 7,05$  ppm, dok su za asfaltene korišteni signali pri kemijskim pomacima  $\approx 0,9$  ppm i  $\approx 1,3$  ppm. Asfaltene različite strukture mogu agregirati na različite načine, što uzorkuje varijacije u vrijednostima difuzijskih koeficijenata. Mjerenja su osjetljiva i na najmanje temperaturne promjene i lokalne nehomogenosti magnetnog polja.<sup>11</sup> Srednje vrijednosti difuzijskih koeficijenata asfaltena opadaju porastom masene koncentracije, što se može uočiti u tablici 4.2. Ujedno su prikazana i standardna odstupanja ( $\sigma$ ) za sve kemijske pomake.

Također, zamjećuje se i pad vrijednosti  $D$  za toluen, ali je on znatno manji. Razlog tomu može biti povećanje viskoznosti zbog povećanja koncentracije otopina ili zbog porozne strukture agregata, pa dolazi do inkluzije molekula toluena, a time i do smanjenja difuzijskog koeficijenta.

Tablica 4.2. Izmjereni difuzijski koeficijenti ( $D$ )<sup>a,b</sup> za uzorke asfaltena VO1–VO10.

	$\delta$ / ppm	VO1	VO2	VO3	VO4	VO5	VO6	VO7	VO8	VO9	VO10
$D / 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	0,9	5,500	5,830	5,320	5,770	5,000	4,170	4,190	3,680	2,610	2,270
	1,3	5,040	4,930	4,360	5,050	3,480	3,320	3,280	3,250	2,610	2,450
	7,05	22,900	24,200	24,000	24,000	23,800	24,200	23,700	23,500	22,600	19,700

<sup>a</sup>izmjereno pri 9,4 T<sup>b</sup>za 0,9 ppm  $\sigma < 0,17 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 1,3 ppm  $\sigma < 0,13 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 7.05 ppm  $\sigma < 1,99 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

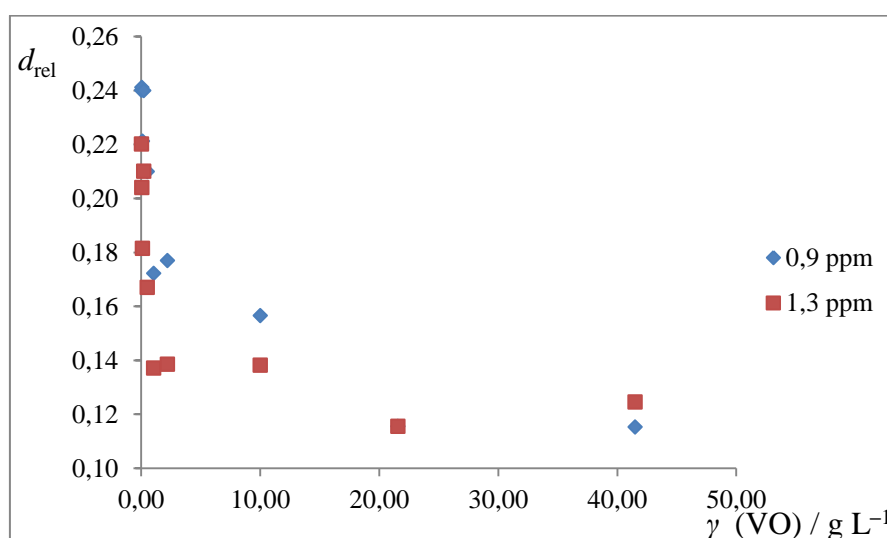


Pretpostavlja se kako su pri niskim koncentracijama prisutni monomeri asfaltena ( $D \approx 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ), dok se porastom koncentracije uspostavlja više intermolekulskih interakcija što dovodi do nastanka agregata i pada vrijednosti difuzijskih koeficijenata ( $D \approx 2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ).

Kako bi se što preciznije procijenila CNAC, srednje vrijednosti difuzijskih koeficijenata uzoraka VO prikazane su kao relativne difuzivnosti (jednadžba 9), pri čemu je difuzijski koeficijent otapala poslužio kao korekcijski faktor. Na slici 4.3. prikazana je ovisnost relativne difuzivnosti,  $d_{\text{rel}}$  o masenoj koncentraciji uzorka,  $\gamma$  (VO) prema tablici 4.3.

Tablica 4.3. Masene koncentracije uzoraka asfaltena VO ( $\gamma$ ) i pripadne vrijednosti relativne difuzivnosti ( $d_{\text{rel}}$ ) pri kemijskim pomacima 0,9 ppm i 1,3 ppm.

Uzorak	$\gamma / \text{g L}^{-1}$	0,9 ppm	1,3 ppm
		$d_{\text{rel}}$	
VO1	0,0275	0,2401	0,2201
VO2	0,0550	0,2411	0,2040
VO3	0,1100	0,2212	0,1815
VO4	0,2200	0,2399	0,2100
VO5	0,5000	0,2099	0,1670
VO6	1,0400	0,1722	0,1371
VO7	2,2000	0,1769	0,1385
VO8	10,0200	0,1565	0,1382
VO9	21,5600	0,1155	0,1155
VO10	41,5000	0,1152	0,1245



Slika 4.3. Ovisnost relativne difuzivnosti o masenoj koncentraciji za uzorke asfaltena VO1–VO10.

Slika 4.3. prikazuje kontinuirani pad vrijednosti difuzijskih koeficijenata povećanjem masene koncentracije asfaltena. U rasponu masenih koncentracija  $0,0275\text{--}0,22\text{ g L}^{-1}$  vrijednost relativne difuzivnosti se vrlo malo mijenja. Pretpostavlja se kako u tom području ne dolazi do značajnih interakcija između slobodnih molekula asfaltena. Nadalje, u rasponu  $0,22\text{--}0,5\text{ g L}^{-1}$  vrijednost  $d_{\text{rel}}$  značajnije opada, što ukazuje na asocijaciju slobodnih molekula asfaltena i nastanak agregata. Daljnjim porastom koncentracije  $1,04\text{--}10,02\text{ g L}^{-1}$  vrijednost  $d_{\text{rel}}$  ostaje približno konstantna te ponovno blaže opada u rasponu  $21,56\text{--}41,5\text{ g L}^{-1}$ , u kojem može doći do stvaranja većih nakupina agregata slabije pokretljivosti. Može se pretpostaviti kako u rasponu koncentracija  $0,22\text{--}0,5\text{ g L}^{-1}$  započinje asocijacija molekula što se očituje u zamjetnom padu vrijednosti  $d_{\text{rel}}$ . Dobivene vrijednosti CNAC za asfaltene izolirane iz vakuumske ostatka teške nafte u ovome radu nešto su više od onih iz literaturnih podataka<sup>11,13,24</sup>, što se može objasniti različitim podrijetlom, odnosno sastavom nafte.

### 4.3. Utjecaj porfirina i magnetnog polja na agregaciju asfaltena

Poznato je da proces agregacije asfaltena ovisi o kemijskom sastavu nafte, koncentraciji asfaltena, tlaku i temperaturi. Nedavna su istraživanja pokazala da i magnetno polje može utjecati na agregaciju.<sup>11</sup> Vrijednost difuzijskog koeficijenta povećava se pri jačim magnetnim poljima, što ukazuje na moguću reverzibilnost agregacije asfaltena, odnosno na disocijaciju i raspad agregata. Difuzijski koeficijent ( $D$ ) izmjeren pri  $14,09\text{ T}$  za uzorak koncentracije  $40\text{ g L}^{-1}$  sličan je vrijednosti  $D$  izmjerenoj pri  $9,4\text{ T}$  za uzorke čija je koncentracija u rasponu  $0,003\text{--}0,007\text{ g L}^{-1}$  gdje dominiraju monomeri. Budući da difuzijski koeficijent ovisi o veličini i translacijskim svojstvima molekule, pretpostavlja se kako povećanjem jakosti magnetnog polja dolazi do smanjenja veličine agregata i njegovog raspada.

Autori smatraju da uzrok tomu može biti prisutnost paramagnetnih tvari poput vanadija(IV), nikla(II) i željeza(III).<sup>11</sup> Navedeni metali su u nafti najčešće kompleksirani porfirinima te ih je teško ukloniti. Tehnikom TEM i elektronskom spektroskopijom dokazano je vezanje porfirina metala na agregate asfaltena.<sup>21,29</sup> Polarnost i topljivost asfaltena ovise o kemijskom sastavu, pa se prema nekim istraživanjima pretpostavlja kako i prisutnost metala može utjecati na agregaciju asfaltena.<sup>12</sup>

Proučavanjem učinka magnetizma na difuzijska svojstva, dokazan je utjecaj magnetnog polja na fazne transformacije legura željeza i nikla.<sup>45,46</sup> Porastom jakosti magnetnog polja opada difuzijski koeficijent i brzina fazne transformacije legura Fe i Fe-C.<sup>47</sup>

Analogno tim zapažanjima, pretpostavljeno je da jako magnetno polje može generirati perturbacije koje mijenjaju intermolekulske sile i interferirati s paramagnetnim metalima kao aktivnim centrima koji onda utječu na raspad agregata te pomiču ravnotežu prema monomerima.<sup>11</sup>

Kako bi se dodatno pojasnio utjecaj jakosti magnetnog polja na agregaciju asfaltena, izmjereni su difuzijski koeficijenti i longitudinalno vrijeme relaksacije asfaltena prije i nakon dodatka različite količine porfirina V(IV), Ni(II) i Fe(III).

U tablici 4.4. prikazane su srednje vrijednosti difuzijskih koeficijenata uzorka ( $D$ )<sup>a</sup> asfaltena VO9 ( $\gamma = 21,56 \text{ g L}^{-1}$ ) prije i nakon dodatka porfirina V(IV). Isto tako, u tablicama 4.5. i 4.6. prikazane su srednje vrijednosti difuzijskih koeficijenata za uzorak VO9 prije i nakon dodatka porfirina Ni(II) i Fe(III).

Tablica 4.4. Difuzijski koeficijenti ( $D$ )<sup>a,b</sup> uzorka asfaltena VO9 za različite masene udjele V(IV).

	$\delta$ / ppm	VO9	VO9 + 1 % V	VO9 + 1,5 % V	VO9 + 2 % V	VO9 + 2,5 % V
$D / 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	0,9	2,610	2,533	7,700	2,520	4,420
	1,3	2,610	2,606	2,590	2,520	2,710
	7,05	22,600	22,000	22,100	21,200	21,900

<sup>a</sup>izmjereno pri 9,4 T

<sup>b</sup>za 0,9 ppm  $\sigma < 0,75 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 1,3 ppm  $\sigma < 0,24 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 7.05 ppm  $\sigma < 0,46 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

Tablica 4.5. Difuzijski koeficijenti ( $D$ )<sup>a,b</sup> uzorka asfaltena VO9 za različite masene udjele Ni(II).

	$\delta$ / ppm	VO9	VO9 + 1 % Ni	VO9 + 1,5 % Ni	VO9 + 2 % Ni
$D / 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	0,9	2,610	2,580	2,560	2,410
	1,3	2,610	2,710	2,650	2,530
	7,05	22,600	19,000	14,900	19,700

<sup>a</sup>izmjereno pri 9,4 T

<sup>b</sup>za 0,9 ppm  $\sigma < 0,21 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 1,3 ppm  $\sigma < 0,19 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 7.05 ppm  $\sigma < 0,63 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

Tablica 4.6. Difuzijski koeficijenti ( $D$ )<sup>a,b</sup> uzorka asfaltena VO9 za različite masene udjele Fe(III).

	$\delta$ / ppm	VO9	VO9 + 1 % Fe	VO9 + 1,5 % Fe	VO9 + 2 % Fe	VO9 + 2,5 % Fe
$D / 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	0,9	2,610	2,390	2,330	2,380	2,340
	1,3	2,610	2,360	2,260	2,070	2,250
	7,05	22,600	21,500	20,300	21,100	19,900

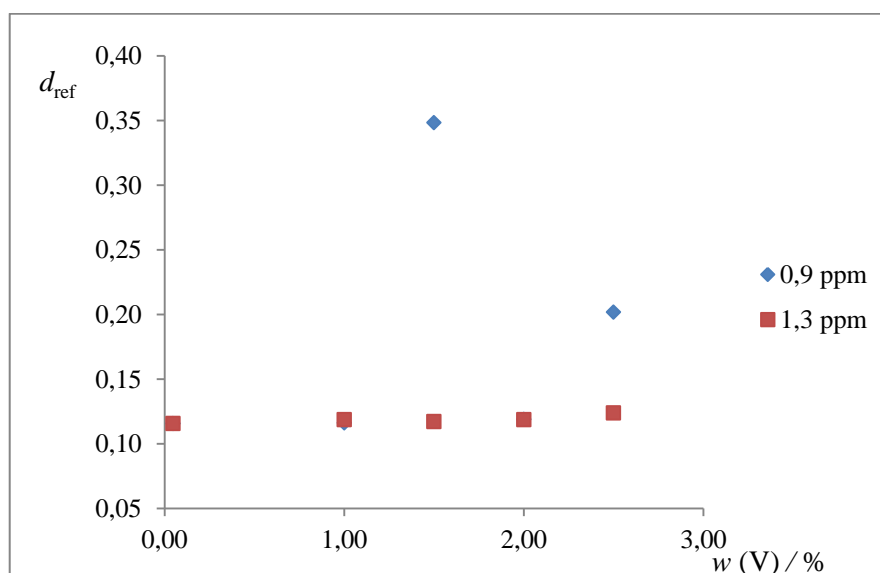
<sup>a</sup>izmjereno pri 9,4 T

<sup>b</sup>za 0,9 ppm  $\sigma < 0,11 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 1,3 ppm  $\sigma < 0,12 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ; za 7.05 ppm  $\sigma < 1,41 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

Na slici 4.4. grafički je prikazana ovisnost relativne difuzivnosti uzorka VO9 o masenom udjelu V(IV). Na isti način prikazane su i relativne difuzivnosti nakon dodatka porfirina Ni(II) (slika 4.5.), te nakon dodatka porfirina Fe(III) (slika 4.6).

Tablica 4.7. Relativne difuzivnosti ( $d_{rel}$ ) pri kemijskim pomacima 0,9 ppm i 1,3 ppm za uzorak asfaltena VO9 za različite masene udjele V(IV).

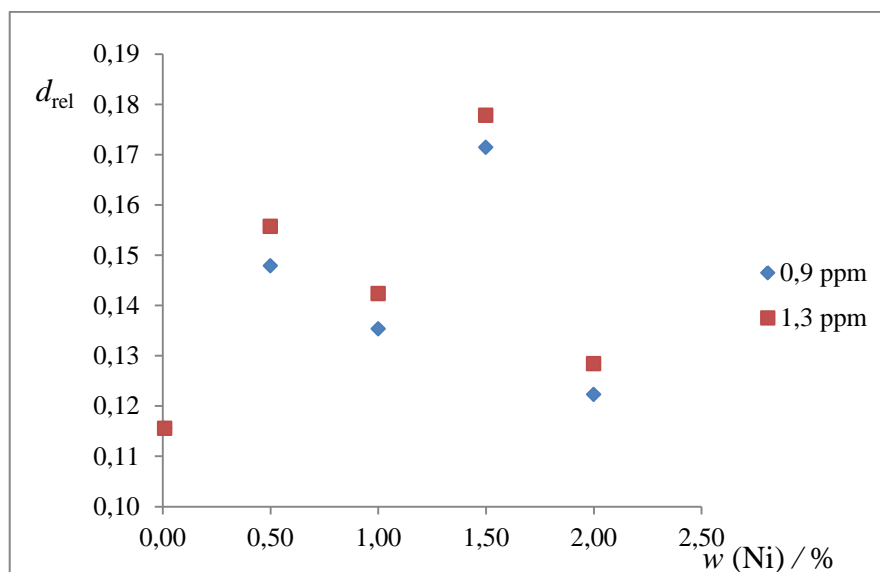
Uzorak	$w$ (V) / %	0,9 ppm	1,3 ppm
		$d_{ref}$	
VO9	0,05	0,1155	0,1155
VO9 + 1 % V	1,00	0,1161	0,1185
VO9 + 1,5 % V	1,50	0,3484	0,1170
VO9 + 2 % V	2,00	0,1188	0,1187
VO9 + 2,5 % V	2,50	0,2018	0,1237



Slika 4.4. Ovisnost relativne difuzivnosti uzorka asfaltena VO9 o masenom udjelu V(IV).

Tablica 4.8. Relativne difuzivnosti ( $d_{rel}$ ) pri kemijskim pomacima 0,9 ppm i 1,3 ppm za uzorak asfaltena VO9 za različite masene udjele Ni(II).

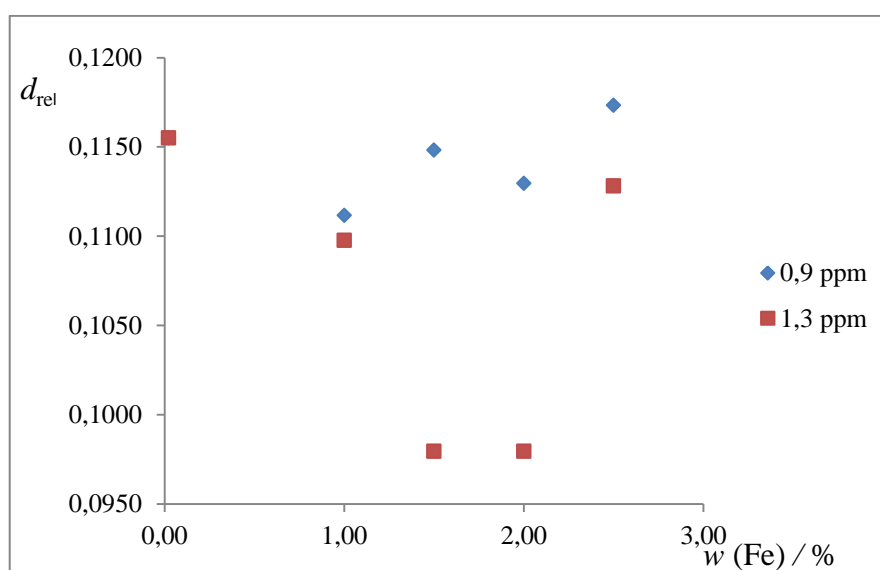
Uzorak	$w$ (Ni) / %	0,9 ppm	1,3 ppm
		$d_{ref}$	
VO9	0,01	0,1155	0,1155
VO9 + 1 % Ni	1,00	0,1354	0,1424
VO9 + 1,5 % Ni	1,50	0,1715	0,1779
VO9 + 2 % Ni	2,00	0,1223	0,1284



Slika 4.5. Ovisnost relativne difuzivnosti uzorka asfaltena VO9 o masenom udjelu Ni(II).

Tablica 4.9. Relativne difuzivnosti ( $d_{rel}$ ) pri kemijskim pomacima 0,9 ppm i 1,3 ppm za uzorak asfaltena VO9 za različite masene udjele Fe(III).

Uzorak	$w(\text{Fe}) / \%$	0,9 ppm	1,3 ppm
		$d_{rel}$	
VO9	0,02	0,1155	0,1155
VO9 + 1 % Fe	1,00	0,1112	0,1098
VO9 + 1,5 % Fe	1,50	0,1148	0,0979
VO9 + 2 % Fe	2,00	0,1130	0,0979
VO9 + 2,5 % Fe	2,50	0,1173	0,1128



Slika 4.6. Ovisnost relativne difuzivnosti uzorka asfaltena VO9 o masenom udjelu Fe(III).

Dodatkom porfirina metala V(IV), Ni(II) i Fe(III) vrijednosti difuzijskih koeficijenata ne mijenjaju se značajno, već ostaju unutar pogreške mjerenja. Iako u navedenom koncentracijskom području prema tablicama 4.7., 4.8. i 4.9. nije uočen utjecaj dodatka porfirina na vrijednosti difuzijskih koeficijenata, ne može se isključiti pretpostavka kako i mala količina porfirina, u ppm području, izvorno prisutna u asfaltenima može utjecati na reverzibilnost agregacije pri visokim poljima što će povećati vrijednost difuzijskog koeficijenta.

Da bi se ova pretpostavka mogla istražiti, porfirine metala bi trebalo potpuno izdvojiti iz uzoraka asfaltena. Yin i suradnici<sup>48</sup> izdvojili su porfirine vanadija i nikla iz uzoraka asfaltena kemijskom modifikacijom metalnog centra popraćenom afinitetnom kromatografijom. Međutim, naišli su na ograničenje tog pristupa zbog asocijacije porfirina metala s agregatima asfaltena. Porfirini mogu biti zarobljeni unutar porozne strukture agregata pa ih je nemoguće u potpunosti izdvojiti.

Za razdvajanje je predložen i postupak ekstrakcije porfirina metala polarnim otapalima.<sup>49</sup> Postupak započinje otapanjem asfaltena u maloj količini dobrog otapala, primjerice benzena, što omogućava djelomično uništavanje intermolekulskih interakcija unutar agregata i rezultira oslobađanjem porfirina metala. Zatim slijedi ekstrakcija porfirina polarnim nearomatskim otapalima, kao što su metanol i *N,N*-dimetilformamid (DMF). Na taj se način istalože asfalteni, dok porfirini zaostaju u otopini.

Iako je predloženo nekoliko složenih postupaka izolacije porfirina iz asfaltena, niti jedan od njih nije omogućio potpunu separaciju.<sup>49</sup>

Kako bi se isključio mogući utjecaj relaksacije na promjenu difuzijskog koeficijenta pri jačim magnetnim poljima, izmjerene su i vrijednosti  $T_1$  za uzorak VO9 pri 9,4 i 14,09 T, a prikazane su u tablici 4.10. Poznato je da longitudinalno vrijeme relaksacije proporcionalno ovisi o jakosti magnetnog polja.<sup>34</sup> Da bi se umanjio paramagnetni utjecaj kisika na relaksaciju, mjerenja su provedena i s degaziranim uzorcima.

Tablica 4.10. Longitudinalno vrijeme relaksacije za uzorak asfaltena VO9 sa i bez degaziranja mjereno pri 9,4 T i 14,09 T.

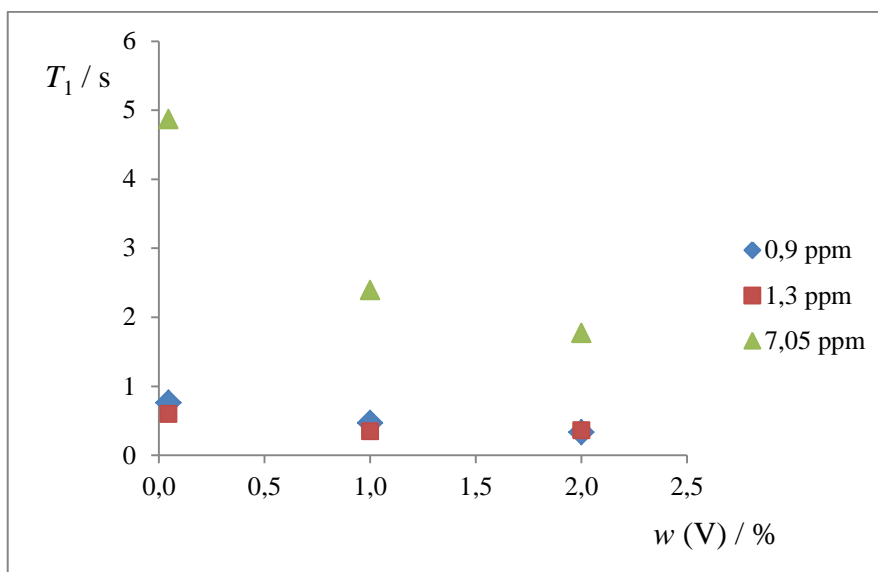
$B_0 / \text{T}$	$T_1 / \text{s}$			
	S degaziranjem		Bez degaziranja	
	0,9 ppm	1,3 ppm	0,9 ppm	1,3 ppm
9,4	0,822	0,692	0,761	0,596
14,09	1,036	0,770	0,850	0,682

U tablici 4.10 može se uočiti kako se povećanjem jakosti magnetnog polja vrijeme opuštanja spinova značajno ne mijenja, dok istodobno dolazi do velike promjene vrijednosti difuzijskog koeficijenta. Za uzorak asfaltena ( $\gamma = 10 \text{ g L}^{-1}$ ) izoliranog iz vakuumske ostatka sirove nafte, izmjerene su sljedeće vrijednosti difuzijskog koeficijenta:  $D = 2,4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  pri 9,4 T,  $D = 4,4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  pri 11,74 T,  $D = 6,49 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  pri 14,09 T.<sup>11</sup>

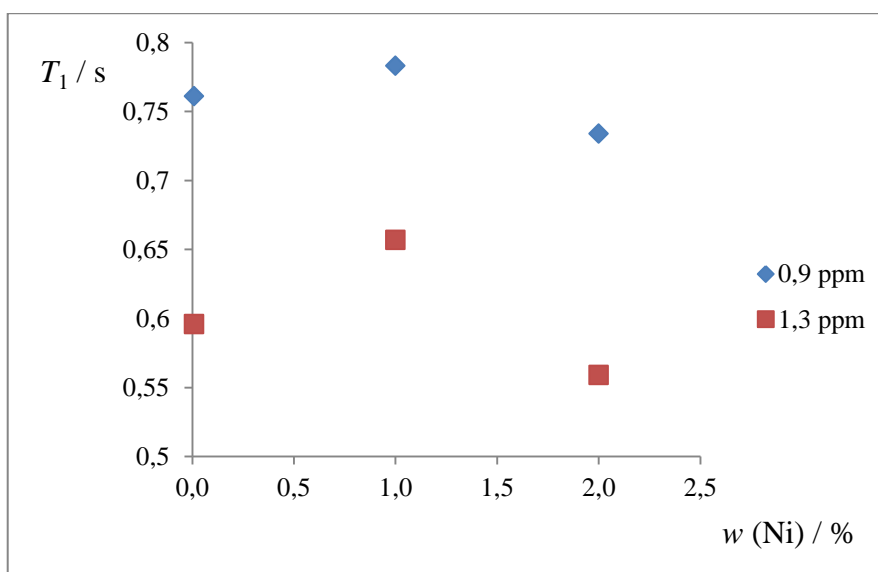
Nadalje, kako bi se u potpunosti isključio utjecaj relaksacije na difuzijska mjerenja, DOSY eksperimenti su izvedeni pri različitim vremenima odgode relaksacije ( $D_1 = 0,5\text{--}20 \text{ s}$ ) te je ustanovljeno kako se srednja vrijednost difuzijskog koeficijenta ne mijenja, što upućuje na zaključak da je ovisnost difuzijskog koeficijenta o polju intrinzično svojstvo agregata.

Za proučavanje utjecaja dodatka porfirina V(IV), Ni(II) i Fe(III) na vrijeme opuštanja jezgre  $^1\text{H}$ , snimljeni su spektri tehnikom inverznog oporavka za degazirani uzorak VO9 pri 9,4 T. Na slikama 4.7., 4.8. i 4.9. prikazane su ovisnosti longitudinalnog vremena relaksacije o masenim udjelima V(IV), Ni(II) i Fe(III). Pripadne tablice D1, D2 i D3 nalaze se u dodatku.

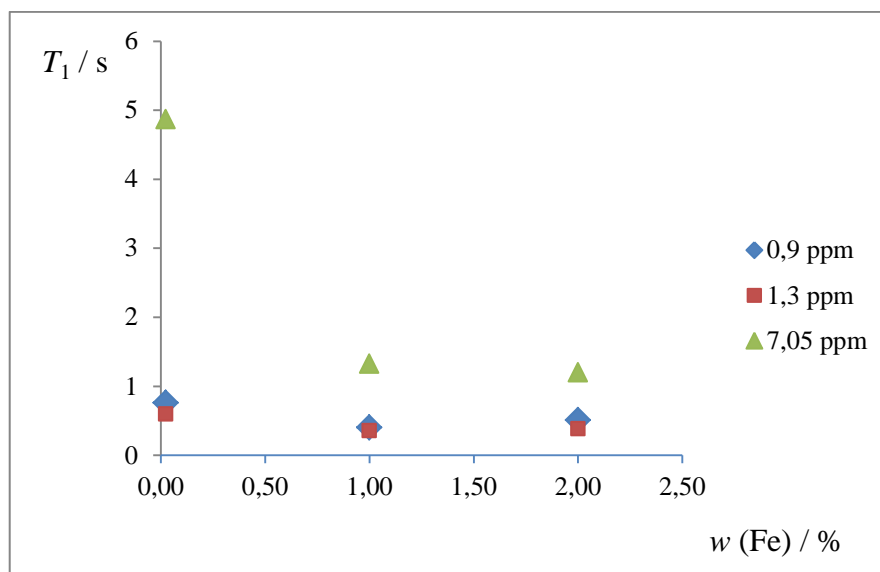




Slika 4.7. Ovisnost longitudinalnog vremena relaksacije uzorka asfaltena VO9 o masenom udjelu V(IV) pri 9,4 T.



Slika 4.8. Ovisnost longitudinalnog vremena relaksacije uzorka asfaltena VO9 o masenom udjelu Ni(II) pri 9,4 T.



Slika 4.9. Ovisnost longitudinalnog vremena relaksacije uzorka asfaltena VO9 o masenom udjelu Fe(III) pri 9,4 T.

Iz grafičkih prikaza može se uočiti da je vrijeme opuštanja  $^1\text{H}$  obrnuto proporcionalno masenom udjelu metala, što je u skladu s očekivanjima. Korišteni porfirini metala imaju paramagnetna svojstva pa doprinose bržoj relaksaciji spinova interakcijom nuklearnog spina s nesparenim elektronima. Slični rezultati dobiveni su za V(IV), Ni(II) i Fe(III).

#### 4.4. Izračun hidrodinamičkih radijusa i molekulske mase asfaltena

Iako se asfalteni istražuju više od 40 godina, i dalje postoje dvojbe o točnoj kemijskog strukturi, molekulskoj masi i veličini monomera asfaltena. Istraživanje je zahtjevno zbog složenosti i polidisperznosti uzorka. Ovisno o podrijetlu nafte, asfalteni se razlikuju po kemijskom sastavu, masi i veličini.

Kao i u nekim dosadašnjim istraživanjima<sup>10,13,52</sup>, za određivanje hidrodinamičkih radijusa ( $R_H$ ) monomera i agregata asfaltena korištena je Stokes-Einstenova jednadžba (3). Pod pretpostavkom da su makromolekule sfernog oblika, uvrštavanjem pripadnih vrijednosti difuzijskih koeficijenata izračunati su hidrodinamički radijusi prema jednadžbi (3) (tablica 4.11). U jednadžbu su uvrštene sljedeće vrijednosti: Boltzmannova konstanta  $k_B = 1,3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ , termodinamička temperatura  $T = 298,15 \text{ K}$  i viskoznost otapala  $\eta = 6,02 \times 10^{-4} \text{ Pa s}$ .

Za izračun molekulske mase monomera i agregata asfaltena (tablica 4.11.) primijenjen je model kojeg su predložili Evans i suradnici.<sup>39,40</sup> U jednadžbu (7) su uz navedene vrijednosti  $k_B$ ,  $T$  i  $\eta$  dodatno uvršteni: molekulska masa toluena  $M_w = 100,19 \text{ g mol}^{-1}$ , Avogadrova konstanta  $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  i efektivna gustoća  $\rho_{\text{eff}} = 619 \text{ kg m}^{-3}$ .

Prilikom računanja hidrodinamičkih radijusa i molekulskih masa korištene su izmjerene vrijednosti difuzijskih koeficijenata pri kemijskim pomacima 0,9 ppm i 1,3 ppm.

Tablica 4.11. Hidrodinamički radijusi i molekulske mase uzoraka asfaltena VO1–VO10 uz pripadne vrijednosti difuzijskih koeficijenata pri kemijskim pomacima 0,9 i 1,3 ppm.

Uzorak	0,9 ppm			1,3 ppm		
	$D / 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$R_H / 10^{-10} \text{ m}$	$M_w / \text{g mol}^{-1}$	$D / 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$R_H / 10^{-10} \text{ m}$	$M_w / \text{g mol}^{-1}$
VO1	5,50	7,22	1126,1	5,04	7,88	1372,4
VO2	5,83	6,81	988,6	4,93	8,06	1443,5
VO3	5,32	7,47	1213,8	4,36	9,11	1918,6
VO4	5,77	6,88	1011,6	5,05	7,87	1366,2
VO5	5,00	7,95	1397,6	3,48	11,42	3286,2
VO6	4,17	9,53	2130,4	3,32	11,97	3686,4
VO7	4,19	9,48	2160,5	3,28	12,11	3797,6
VO8	3,68	10,80	2870,3	3,25	12,22	3884,4
VO9	2,61	15,22	6732,2	2,61	15,22	6723,2
VO10	2,27	17,50	9621,2	2,45	16,21	7902,3

Budući da je standardno odstupanje manje pri kemijskom pomaku 1,3 ppm, za usporedbu dobivenih rezultata s prijašnjim istraživanjima, uzete su izračunate vrijednosti hidrodinamičkog radijusa i molekulske mase pri tom pomaku.

Prema rezultatima dobivenim drugim analitičkim tehnikama koje su korištene za karakterizaciju asfaltena, difuzijski koeficijenti nanoagregata kreću se u rasponu  $D = 1 \times 10^{-10} - 4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , a hidrodinamički radijus u rasponu  $R_H = 1,0 - 3,6 \text{ nm}$ .<sup>51</sup> Pri niskim koncentracijama ( $\gamma < 0,003 \text{ g L}^{-1}$ ) tehnikom TRFD ustanovljen je radijus monomera  $R_H = 1 \text{ nm}$ . Sličnu vrijednost ( $R_H = 1,2 \text{ nm}$ ) dobili su Lisitza i suradnici<sup>50</sup> pomoću spektroskopije DOSY NMR. Durand i suradnici<sup>10</sup> izračunali su vrijednost hidrodinamičkog radijusa agregata  $R_H = 3,3 \text{ nm}$  koja je kasnije potvrđena mjerenjima SAXS i SANS. Nadalje, tehnikama raspršenja rendgenskog i neutronskog zračenja pod malim kutom ustanovljena je veličina klastera  $\approx 5 - 10 \text{ nm}$ , dok je Yen-Mullinsov modelom pretpostavljen hidrodinamički radijus klastera  $\approx 5 \text{ nm}$ .<sup>15,49</sup> Prema rezultatima mjerenja tehnikom AFM i centrifugiranja, veličina nanoagregata iznosi  $\approx 2 - 2,5 \text{ nm}$ .<sup>3,25</sup>

Bitno je napomenuti kako se primjenom različitih tehnika dobiju različite vrijednosti. Primjerice, tehnikama SAXS i SANS izmjeren je radijus giracije, a konduktometrijom i difuzijskim mjerenjima hidrodinamički radijus.<sup>14</sup>

Vrijednosti hidrodinamičkog radijusa za uzorke VO1–VO10 nalaze se u tablici 4.11. Radijusi se kreću u rasponu od 0,788–1,620 nm. Dobivene vrijednosti su niže od literaturno zabilježanih što je vrlo vjerojatno posljedica prisutnosti različitih vrsta asfaltena. Prema dobivenoj vrijednosti radijusa  $R_H = 1,62 \text{ nm}$  za uzorak najveće koncentracije, pretpostavlja se kako nije došlo do nastanka klastera, već su prisutne samo veće nakupine agregata.

Kako velik broj istraživanja<sup>6</sup> podupire Yen-Mullinsov model, dobivene molekulske mase uspoređene su s predloženim masama tog modela. Prema navedenom modelu, monomeri asfaltena prikazani su kao jedan ili dva kondenzirana PAH-a molekulske mase 750 Da, odnosno molekulskih masa u rasponu od 500–1000 Da.<sup>51</sup> Molekulske mase monomera asfaltena određene različitim analitičkim tehnikama su se, ovisno o podrijetlu nafte, kretale između 500 i 2000 Da.<sup>28</sup> Unutar tog područja dobivene su i molekulske mase asfaltena analiziranih u ovome radu (tablica 4.11). Za monomere asfaltena izračunate su mase u rasponu 1366,2–1372,4 g mol<sup>-1</sup>, a za agregate 3286,2–7902,3 g mol<sup>-1</sup>.

## § 5. ZAKLJUČAK

Istraživanja u sklopu ovog diplomskog rada pokazala su da je spektroskopija DOSY NMR prikladna metoda za istraživanje agregacije asfaltena. Ona je omogućila mjerenje difuzijskih koeficijenata prema kojima se odredila kritična koncentracija nastanka agregata (CNAC) za asfaltene izolirane iz vakuumske ostatka teške sirove nafte.

Nadalje, na temelju difuzijskih koeficijenata procijenjeni su hidrodinamički radijusi i molekulske mase monomera i agregata asfaltena. Izračunate vrijednosti slične su onima dobivenim za asfaltene izolirane iz drugih sirovih nafti. Vrijednosti variraju zbog složene strukture asfaltena čiji sastav ovisi o porijeklu nafte.

Rezultati mjerenja longitudinalnog vremena relaksacije pri magnetnim poljima jakosti 9,4 T i 14,09 T pokazali su da magnetno polje ima utjecaj na relaksaciju, no ne u mjeri koja bi značajnije utjecala na translacijska svojstva i difuzijski koeficijent. Stoga se može zaključiti da je opažena ovisnost difuzijskog koeficijenta o jakosti magnetnog polja intrinzično svojstvo agregata asfaltena. Promjena masenog udjela metala V(IV), Ni(II) i Fe(III) nije utjecala na promjenu difuzijskog koeficijenta u mjerenom koncentracijskom području, što ne isključuje mogućnost da postoji utjecaj porfirina metala pri izvornim koncentracijama prisutnim u asfaltenima.

Potrebna su daljnja istraživanja koja bi objasnila ovu ovisnost i dokazala reverzibilnost agregacije asfaltena.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

AFM	– mikroskop atomskih sila, engl. <i>atomic force microscope</i>
APT	– engl. <i>attached proton test</i>
CCC	– kritična koncentracija nastanka klastera, engl. <i>critical cluster concentration</i>
CNAC	– kritična koncentracija nastanka nanoagregata, engl. <i>critical nanoaggregation concentration</i>
COSY	– engl. <i>correlation spectroscopy</i>
CP-MAS	– engl. <i>cross polarization magic angle spinning</i>
DEPT	– engl. <i>distortionless enhancement by polarisation transfer</i>
DOSY	– engl. <i>diffusion-ordered spectroscopy</i>
ED-XRF	– engl. <i>energy dispersive X-ray fluorescence</i>
EI	– ionizacija elektronima, engl. <i>electron ionization</i>
ESI	– ionizacija elektroraspršenjem, engl. <i>electrospray ionization</i>
FCS	– fluorescentna korelacijska spektroskopija, engl. <i>fluorescence correlation spectroscopy</i>
FT-ICR-MS	– analizator mase ionsko-ciklotronske rezonancije uz Fourierovu transformaciju, engl. <i>Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry</i>
HETCOR	– engl. <i>heteronuclear correlation</i>
HMBC	– engl. <i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HSQC	– engl. <i>heteronuclear single quantum coherence</i>
INEPT	– engl. <i>insensitive nuclei enhanced by polarisation transfer</i>
IR	– infracrvena spektroskopija engl. <i>infrared spectroscopy</i>
L <sup>2</sup> -MS	– engl. <i>two step laser mass spectrometry</i>
LIAD	– engl. <i>laser induced acoustic desorption</i>
NMR	– nuklearna magnetna rezonancija, engl. <i>nuclear magnetic resonance spectroscopy</i>
PAH	– policiklički aromatski prsten, engl. <i>polycyclic aromatic hydrocarbon</i>

---

PFG	– engl. <i>pulse-field gradients</i>
PGDSTE-BPP	– <i>pulse gradient double stimulated echo with bipolar pulse pair</i>
SAXS	– tehnika raspršenja rendgenskog zračenja pod malim kutom, engl. <i>small-angle X-ray scattering</i>
SANS	– tehnika raspršenja neutronske zračenja pod malim kutom, engl. <i>small-angle neutron scattering</i>
SSFE	– engl. <i>steady-state fluorescence emission</i>
STM	– pretražni mikroskop s tuneliranjem, engl. <i>scanning tunneling microscope</i>
TEM	– transmisijska elektronska mikroskopija, engl. <i>transmission electron microscopy</i>
TRFD	– vremenski razlučena fluorescencijska depolarizacija, engl. <i>time resolved fluorescence depolarization</i>
TOCSY	– engl. <i>total correlation spectroscopy</i>
UV-Vis	– spektroskopija u ultraljubičastom i vidljivom području, engl. <i>ultraviolet-visible spectroscopy</i>
XPS	– rendgenska fotoelektronska spektroskopija, engl. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>
$\sigma$	– standardno odstupanje

## § 7. LITERATURNI IZVORI

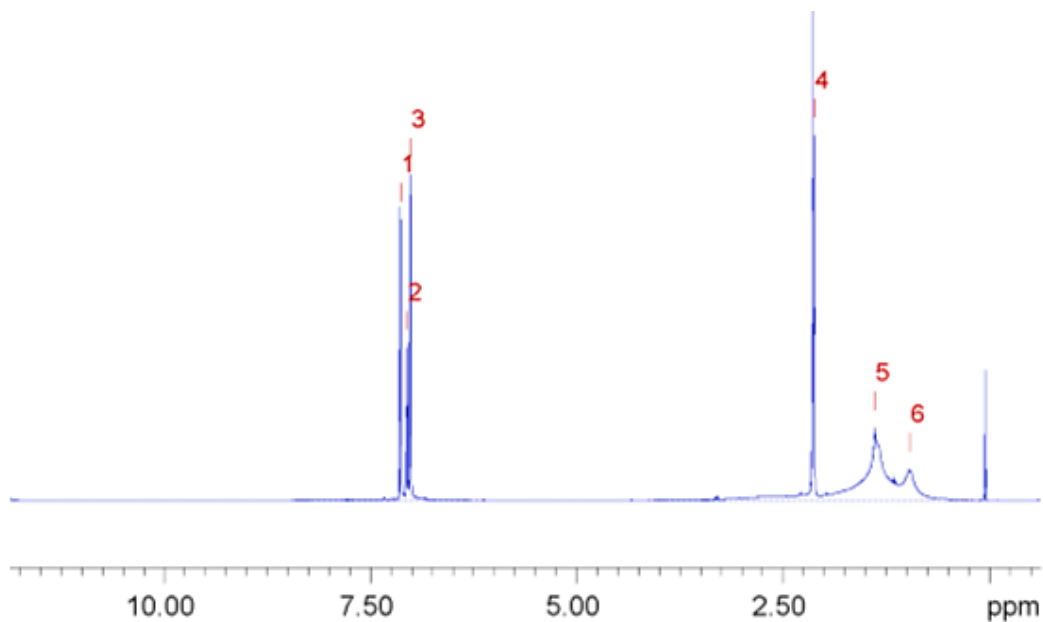
1. E. Cerić, *Nafta, procesi i proizvodi*, IBC d.o.o., Sarajevo, 2012, str. 1–90.
2. A. M. McKenna, L. J. Donald, J. E. Fitzsimmons, P. Juyal, V. Spicer, K. G. Standing, A. G. Marshall, R.P. Rodgers, *Energy Fuels* **27** (2013) 1246–1256.
3. L. S. Chinelatto Júnior, S. M. C. Menzes, H. Angeli Honorato, M. C. K. Oliveira, L. C. C. Marques, *Energy Fuels* **32** (2018) 2793–2800.
4. D. Molina, V. E. Ariza, J. C. Poveda, *Energy Fuels* **31** (2017) 133–139.
5. E. C. Silva Oliveira, Á. C. Neto, V. L. Júnior, E. V. R. Castro, S. M. C. Menezes, *Fuel* **117** (2014) 146–151.
6. R. D. Majumdar, M. Gerken, R. Mikula, P. Hazendonk, *Energy Fuels* **27**(11) (2013) 6528–6537.
7. G. C. Klein, S. Kim, R. P. Rodgers, A. G. Marshall, *Energy Fuels* **26** (2006) 1965–1972.
8. O. C. Mullins, D. J. Seifert, J. Y. Zuo, M. Zeybek, *Energy Fuels* **27** (2013) 1752–1761.
9. P. M. Spiecker, K. L. Gawrys, C. B. Trail, P. K. Kilpatrick, *Physicochem. Eng. Aspects* **220** (2003) 9–27.
10. E. Durand, M. Clemancey, A. Quoineaud, J. Verstraete, D. Espinat, J. Lancelin, *Energy Fuels* **22** (2008) 2604–2610.
11. J. P. Vuković, P. Novak, T. Jednačak, M. Kveštak, D. Kovačević, V. Smrečki, I. Mikulandra, M. D. Ibrahimpašić, S. Glanzer, K. Zangger, *Magnetic field influence on asphaltene aggregation monitored by diffusion NMR spectroscopy: Is aggregation reversible at high magnetic fields?* – poslano za publiciranje.
12. H. Liu, C. Lin, Z. Wang, A. Guo, K. Chen, *J. Disper. Sci. Technol.* **36** (8) (2015) 1140–1146.
13. E. Durand, M. Clemancey, J. Lancelin, J. Verstraete, D. Espinat, A. Quoineaud, *Energy Fuels* **24** (2010) 1051–1062.
14. O. C. Mullins, H. Sabbah, J. Eyssautier, A. E. Pomerantz, L. Barré, A. B. Andrews, Y. Ruiz-Morales, F. Mostowfi, R. McFarlane, L. Goual, R. Lepkowitz, T. Cooper, J. Orbulescu, R. M. Leblanc, J. Edwards, R. N. Zare, *Energy Fuels* **26** (2012) 3986–4003.
15. P. Qiao, D. Harbottle, P. Tchoukov, J. Masliyah, J. Sjoblom, Q. Liu, Z. Xu, *Energy Fuels* **31** (2017) 3330–3337.



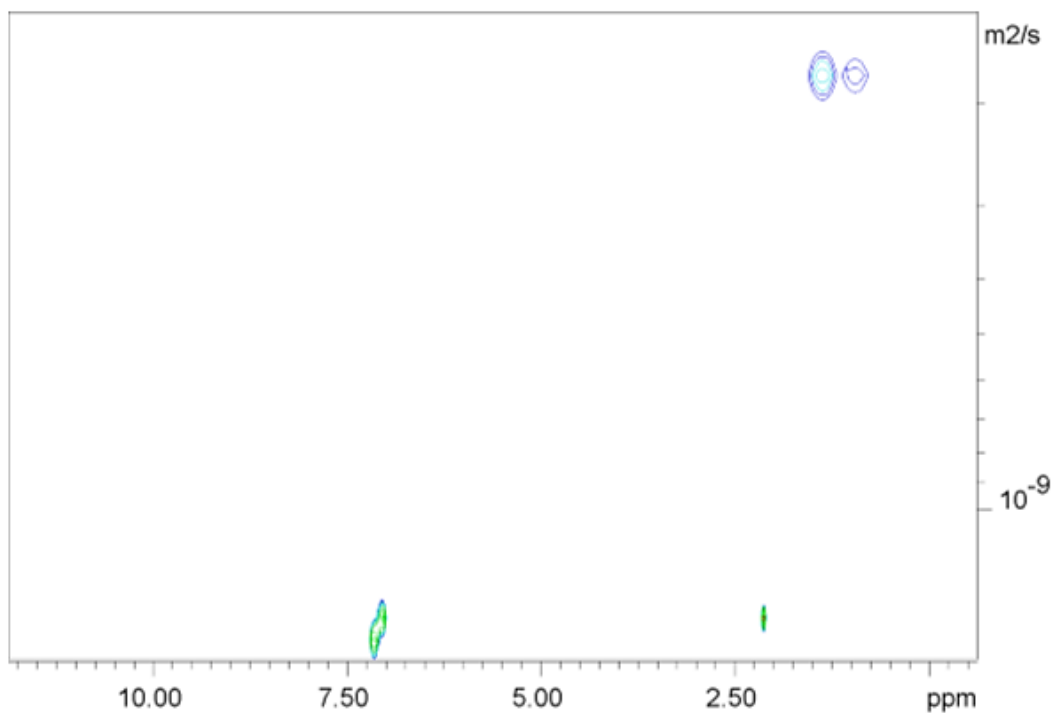
16. E. Rogel, *Langmuir* **20** (2004) 1003–1012.
17. B. Schuler, G. Meyer, D. Pena, O. C. Mullins, J. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 9870–9876.
18. J. M. Sheremata, M. R. Gray, H. D. Dettman, W. C. McCaffrey, *Energy Fuels* **18** (2004) 1377–1384.
19. A. S. Sarpal, G. S. Kapur, A. Chopra, S. K. Jain, S. P. Srivastava, A. K. Bhatnagar, *Fuel* **75** (1996) 483–490.
20. I. N. Evdokimov, A. A. Fesan, A. P. Losev, *Energy Fuels* **30** (2016) 8226–8335.
21. I. N. Evdokimov, A. A. Fesan, A. P. Losev, *Energy Fuels* **31** (2017) 1370–1375.
22. I. N. Evdokimov, A. A. Fesan, A. P. Losev, *Energy Fuels* **31** (2017) 3878–3884.
23. M. R. Gray, R. R. Tykwinski, J. M. Stryker, X. Tan, *Energy Fuels* **25** (2011) 3125–3134.
24. R. Souza, D. E. Nicodem, S. J. Garden, J. R. Correa, *Energy Fuels* **24** (2010) 1135–1138.
25. R. P. Rodgers, A. M. McKenna, *Anal. Chem.* **83** (2011) 4665–4687.
26. D. S. Pinkston, P. Duan, V. A. Gallardo, S. C. Habicht, X. Tan, K. Qian, M. R. Gray, K. Mullen, H. I. Kenttämä, *Energy Fuels* **23** (2009) 5564–5570.
27. G. C. Klein, S. Kim, R. P. Rodgers, A. G. Marshall, *Energy Fuels* **20** (2006) 1973–1979.
28. A. M. McKenna, A. G. Marshall, R. P. Rodgers, *Energy Fuels* **27** (2013) 1257–1267.
29. F. Chen, Q. Zhu, Z. Xu, X. Sun, S. Zhao, *Energy Fuels* **31** (2017) 3592–3601.
30. J. P. Vuković, T. Hrenar, P. Novak, M. Friedrich, J. Plavec, *Energy Fuels* **31** (8) 8095–8101.
31. P. Novak, T. Jednačak, *Strukturna analiza spojeva spektroskopskim metodama*, TIVA, Varaždin, 2013, str. 5–24.
32. S. L. Silva, A. M. S. Silva, J. C. Ribeiro, F. G. Martinis, F. A. Silva, C. M. Silva, *Anal. Chim. Acta* **707** (2011) 18–37.
33. P. Tepeš, P. Novak, *Kem. Ind.* **57** (2008) 165–173.
34. T. D. W. Claridge, *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, Elsevier, 2009, str. 20–32, 303–320.
35. C. S. Johnson, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **34** (1999) 203–256.
36. A. Jerschow, N. Müller, *J. Magn. Reson.* **125** (1997) 372–375.

37. I. Mikulandra, T. Jednačak, J. P. Vuković, M. D. Ibrahimpašić, K. Zangger, V. Smrečki, P. Novak, *Concentration dependence of asphaltene aggregation monitored by DOSY NMR*, Adriatic NMR, Mali Ston, 2018, Book of abstracts, str 57.
38. A. Macchioni, G. Ciancaleoni, C. Zuccacia, D. Zuccacia, *Chem. Soc. Rev.* **37** (2008) 479–489.
39. R. Evans, Z. Deng, A. K. Rogerson, A. S. McLachlan, J. J. Richards, M. Nilsson, G. A. Morris, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** (2013) 3199–3202.
40. R. Evans, G. D. Poggetto, M. Nilsson, G. A. Morris, *Anal. Chem.* **90** (2018) 3987–3994.
41. C. A. Crutchfield, D. J. Harris, *J. Magn. Reson.* **185** (2007) 179–182.
42. <https://www.sigmaaldrich.com> (datum pristupa 25. kolovoza 2018.)
43. M. L. C. Patiño, S. M. Rowland, R. P. Rodgers, *Energy Fuels* **31** (1) (2018) 314–328.
44. E. Durand, M. Clemancey, J.M. Lancelin, J. Verstraete, D. Espinat, A. A. Quoineaud, *J. Phys. Chem.* **113** (2009) 16266–16276.
45. X.J. Liu, Y. Yang, Y.M. Fang, C.P. Wang, *Calphad* **35** (2011) 66–71.
46. H. Ohtuska, Y. Xu, H. Wada, *Mater. Trans.* **41** (2000) 907–910.
47. A.V. Pokojev, V.M. Mironov, *Defect. Diffus. Forum* **66** (1989) 401–408.
48. C. X. Yin, J. M. Stryker, M. R. Gray, *Energy Fuels* **23** (2009) 2600–2605.
49. M. R. Yakubov, G. R. Abilova, K. O. Sinyashin, D. V. Milordov, E. G. Tazeeva, S. G. Yakubova, D. N. Borisov, P. I. Gryaznov, N. A. Mironov, Y. Y. Borisova (ur.), *Phthalocyanines and Some Current Applications*, IntechOpen, Lisabon, 2017, str. 153.
50. N. V. Lisitza, Denise E. Freed, P. N. Sen, Y. Song, *Energy Fuels* **23** (2009) 1189–1193.
51. P. Painter, B. Veytsman, J. Youtcheff, *Energy Fuels* **29** (2015) 2120–2133.
52. J. Eyssautier, P. Levitz, D. Espinat, J. Jestin, J. Gummel, I. Grillo, L. Barré, *J. Phys. Chem.* **115** (2011) 6827–6837.

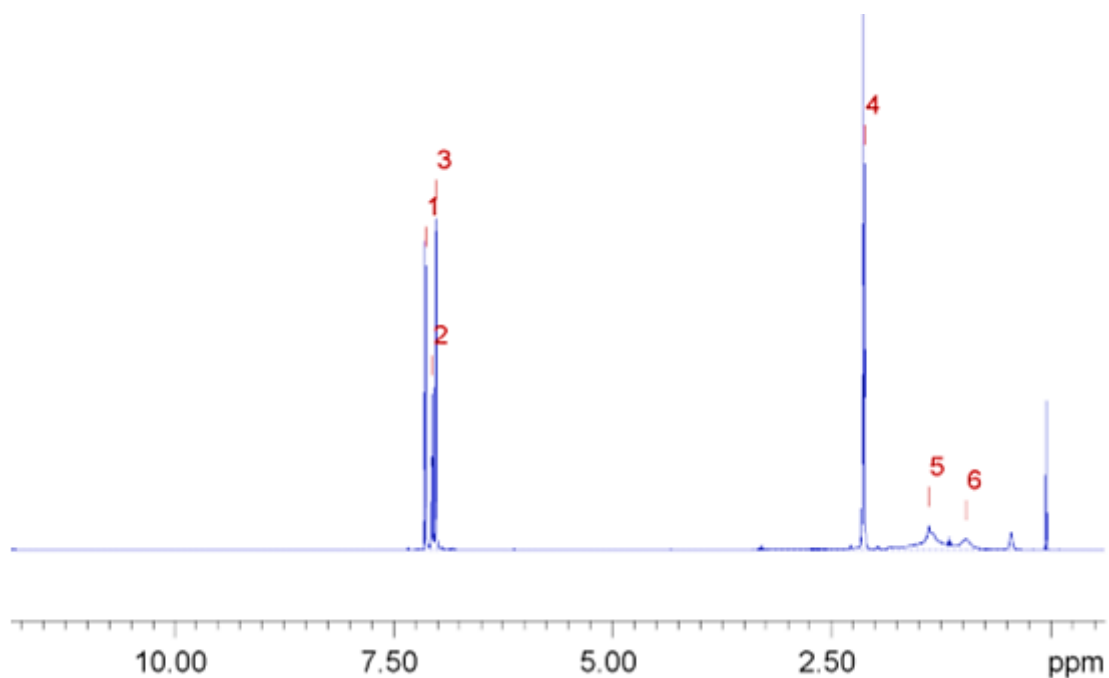
## § 8. DODATAK



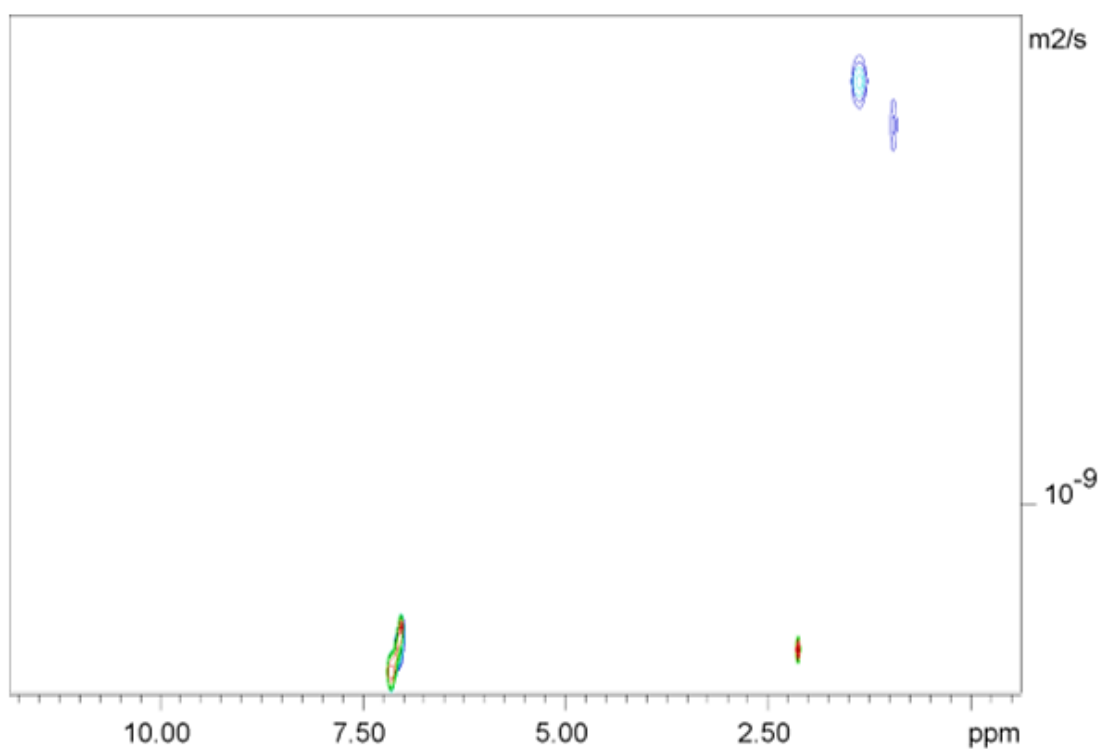
Slika D1. Spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka asfaltena VO9 ( $\gamma = 21,56 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 9,4 T i 25 °C.



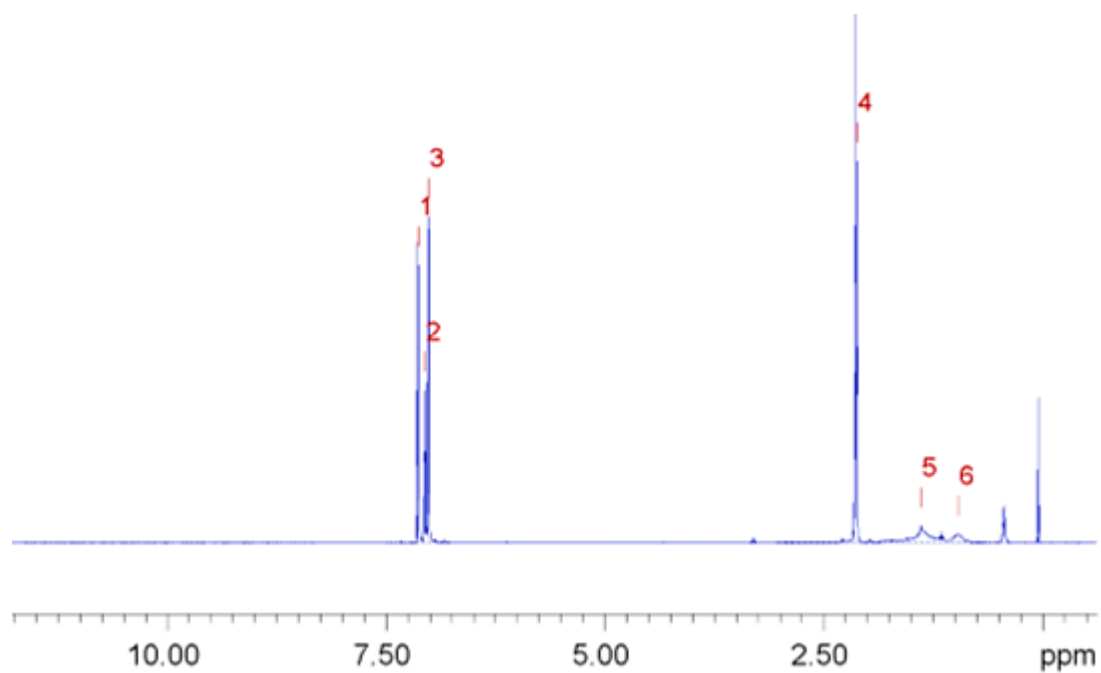
Slika D2. Spektar DOSY NMR uzorka asfaltena VO9 ( $\gamma = 21,56 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 9,4 T i 25 °C.



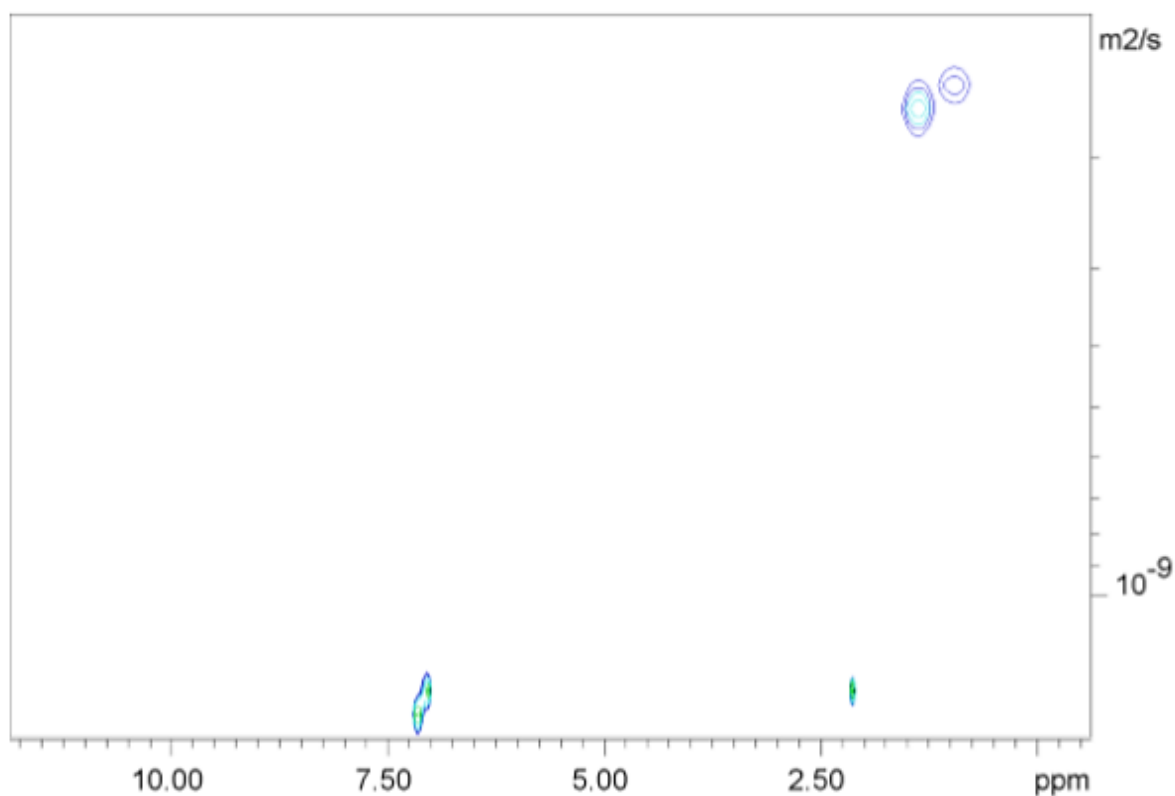
Slika D3. Spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka asfaltena VO8 ( $\gamma = 10,02 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 9,4 T i 25 °C.



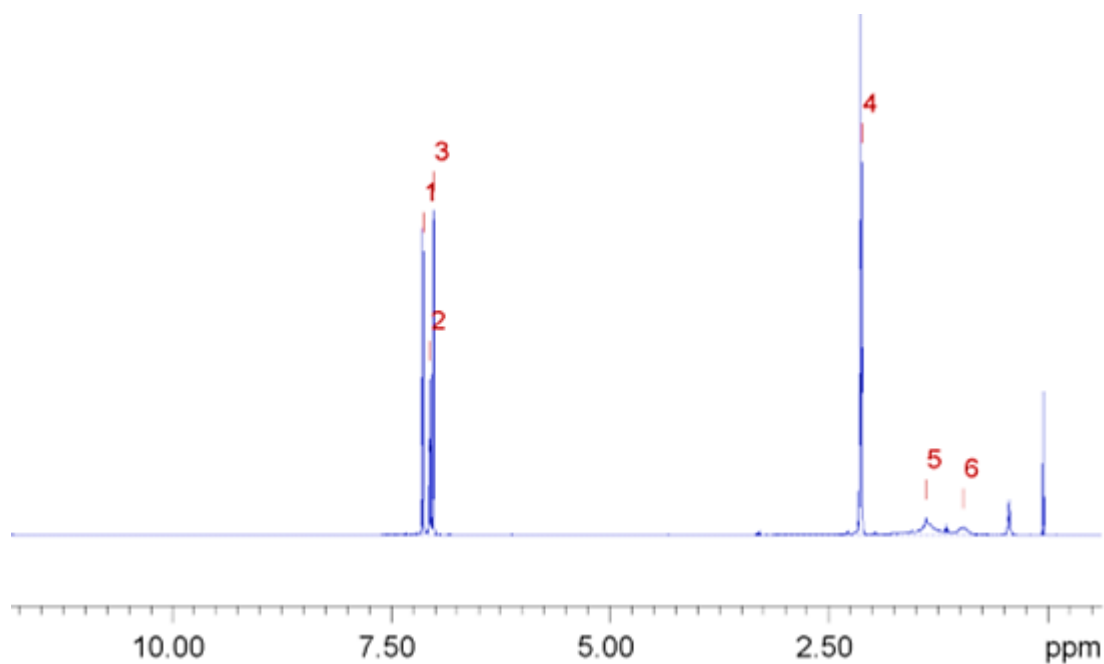
Slika D4. Spektar DOSY NMR uzorka asfaltena VO8 ( $\gamma = 10,02 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 9,4 T i 25 °C.



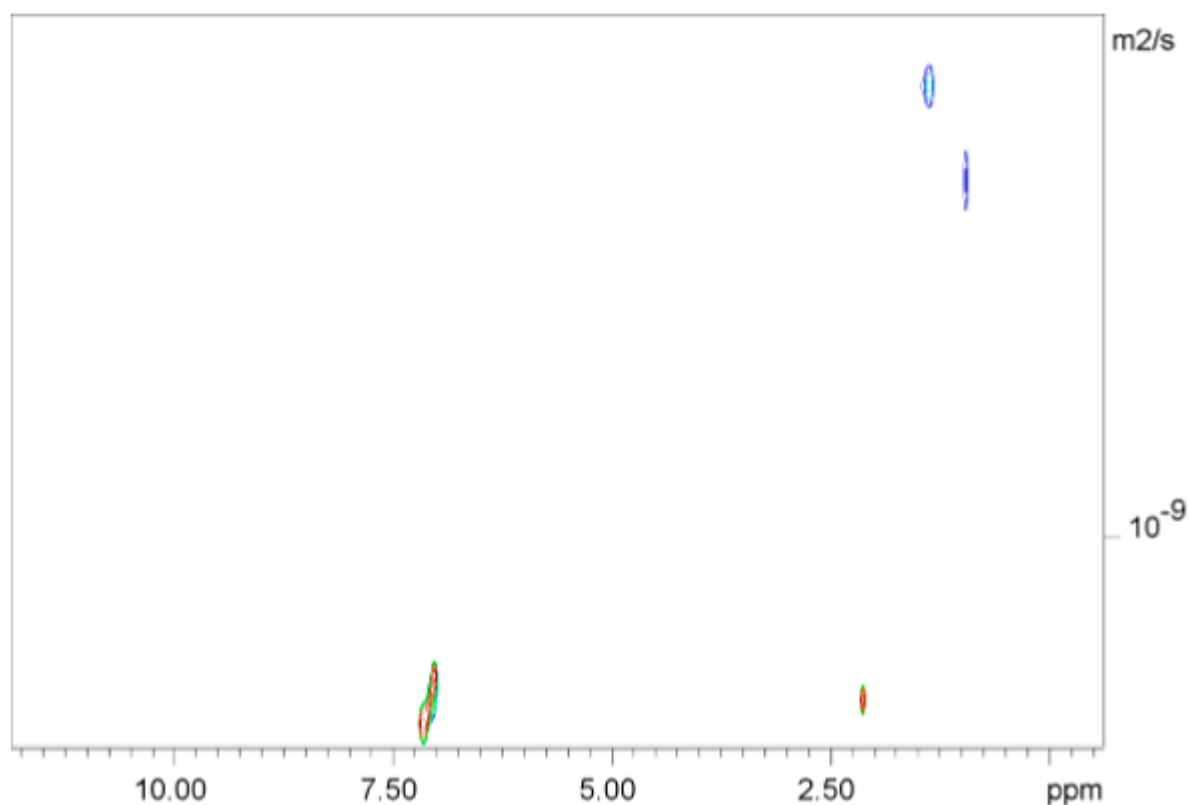
Slika D5. Spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka asfaltena VO7 ( $\gamma = 2,2 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 9,4 T i 25 °C.



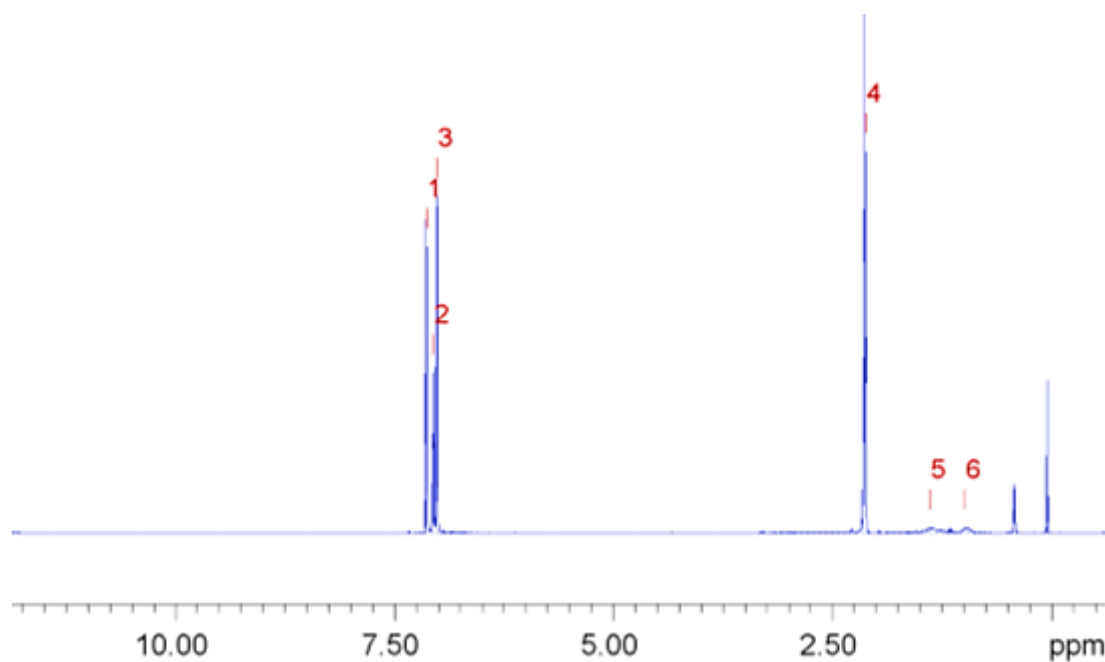
Slika D6. Spektar DOSY NMR uzorka asfaltena VO7 ( $\gamma = 2,2 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 9,4 T i 25 °C.



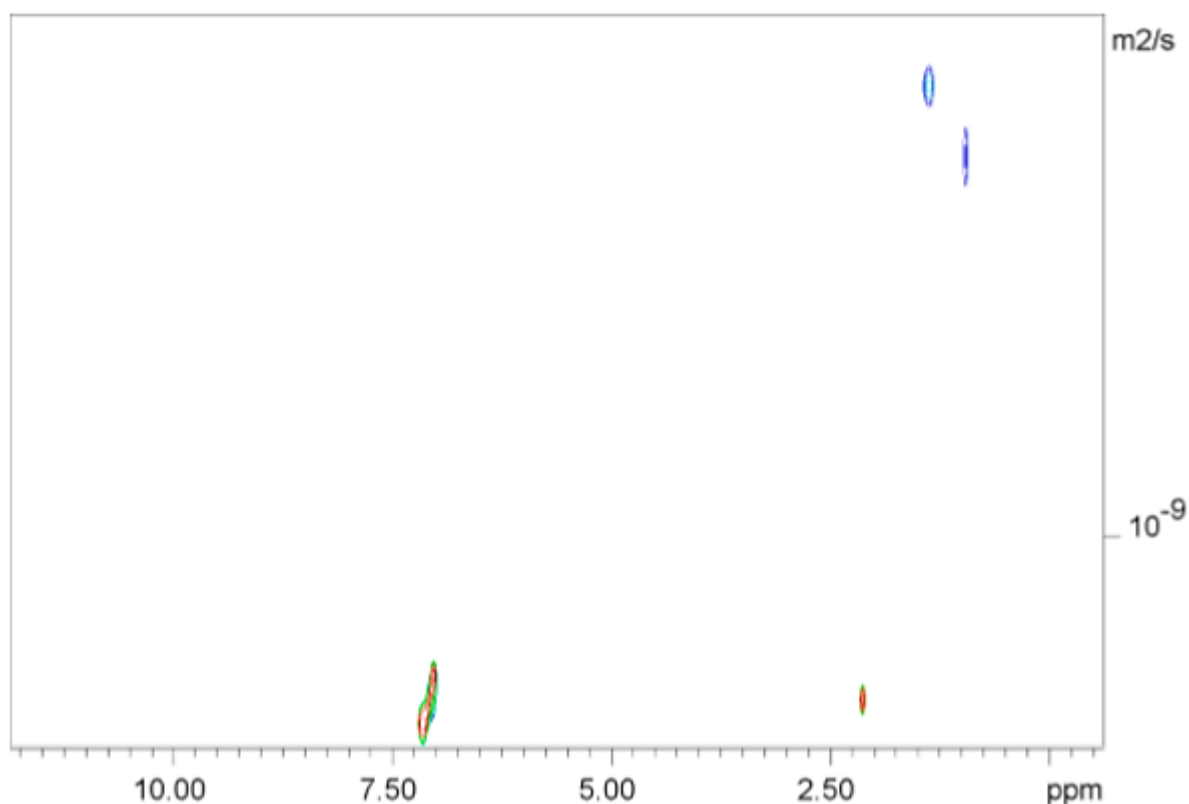
Slika D7. Spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka asfaltena VO6 ( $\gamma = 1,04 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 9,4 T i 25 °C.



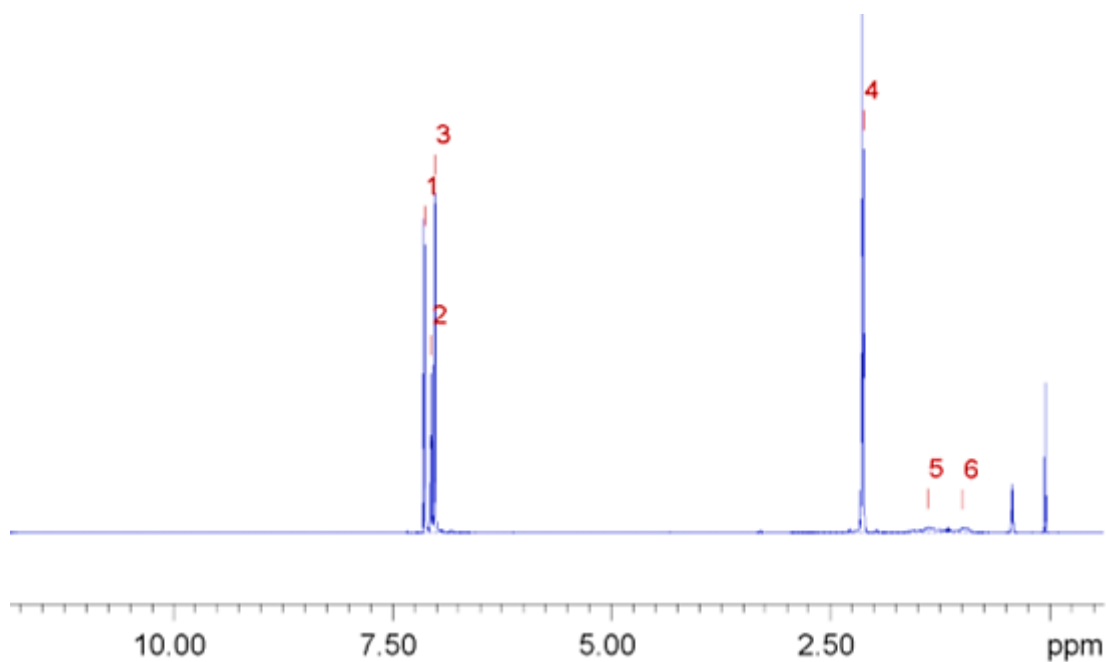
Slika D8. Spektar DOSY NMR uzorka asfaltena VO6 ( $\gamma = 1,04 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 9,4 T i 25 °C.



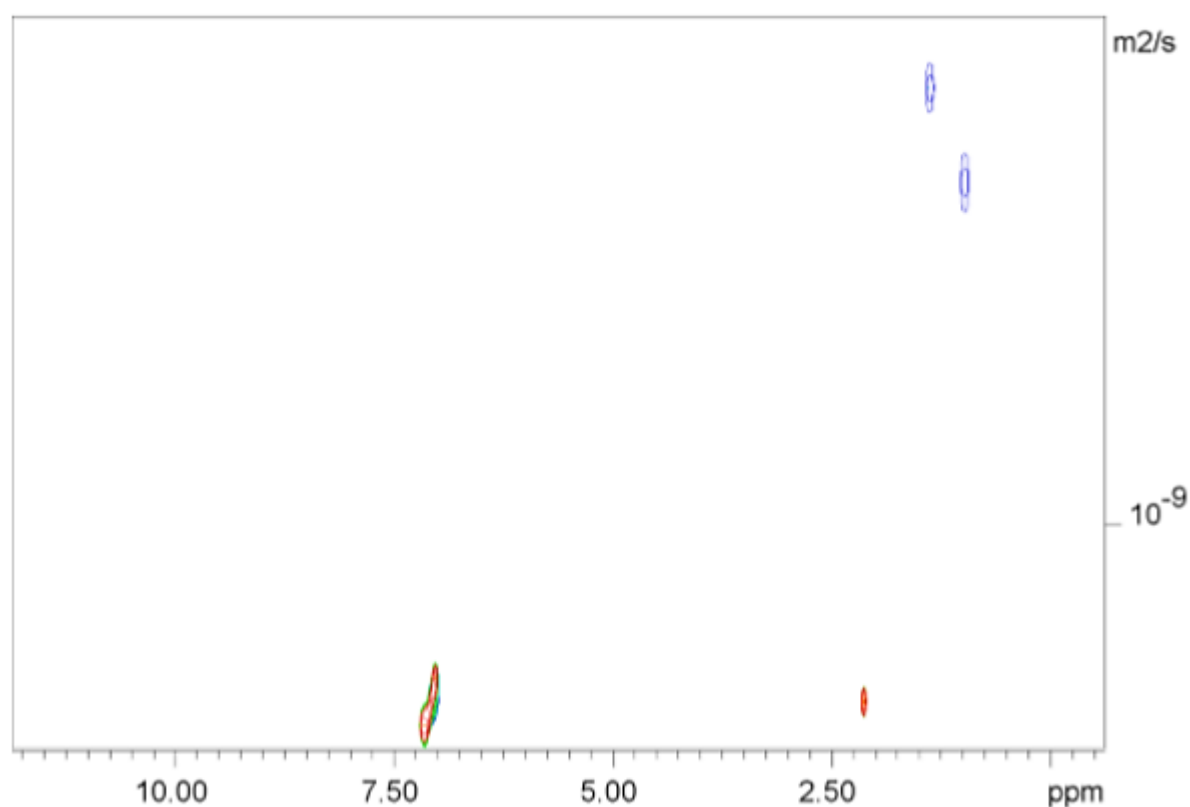
Slika D9. Spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka VO5 ( $\gamma = 0,5 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 9,4 T i 25 °C.



Slika D10. Spektar DOSY NMR uzorka asfaltena VO5 ( $\gamma = 0,5 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 9,4 T i 25 °C.

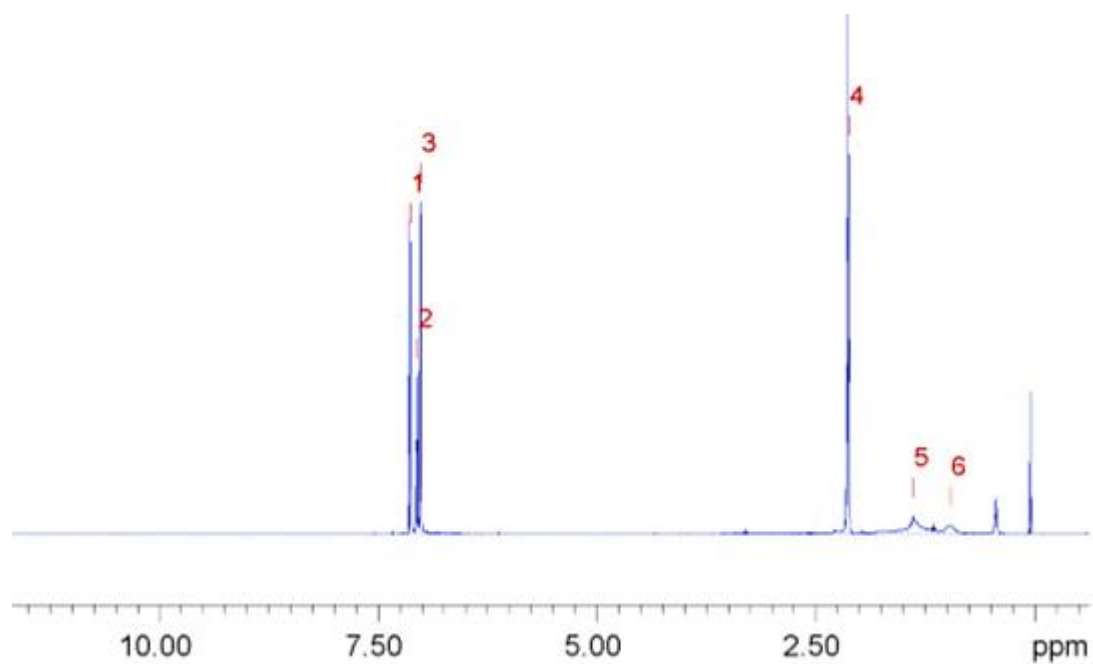


Slika D11. Spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka VO4 ( $\gamma = 0,22 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 9,4 T i 25 °C.

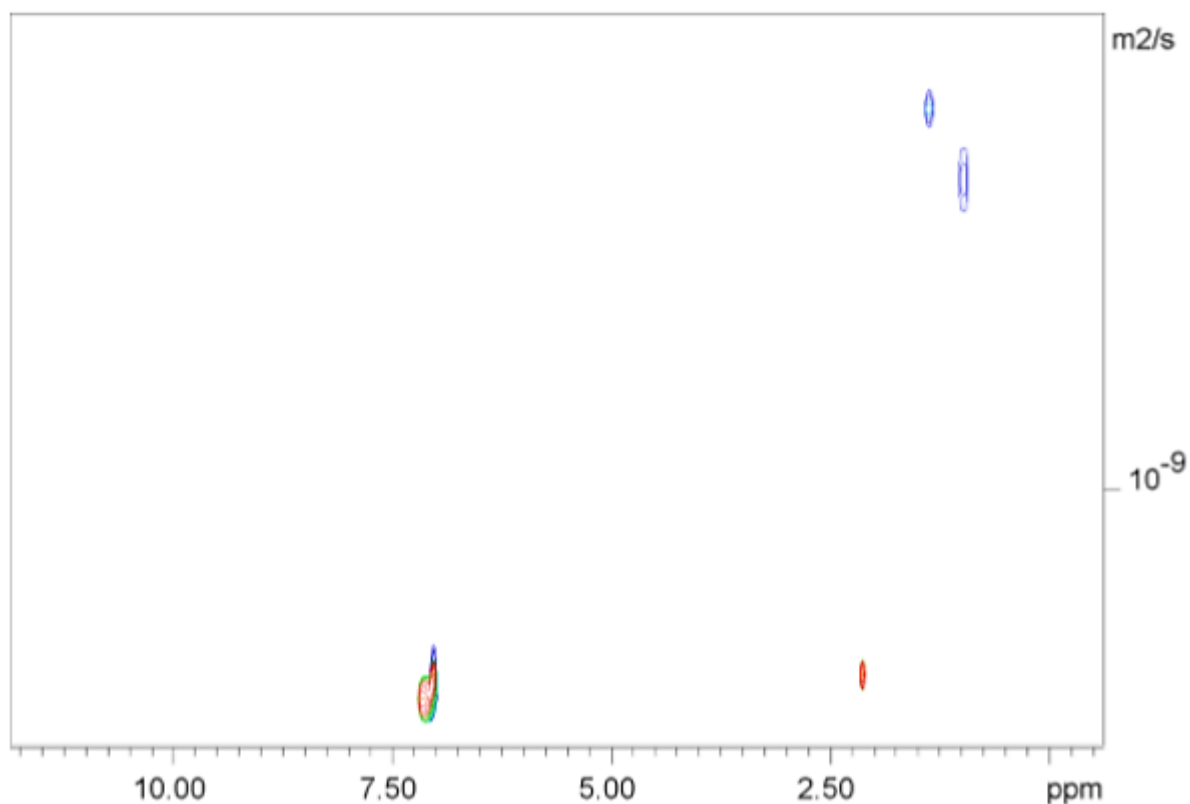


Slika D12. Spektar DOSY NMR uzorka asfaltena VO4 ( $\gamma = 0,22 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 9,4 T i 25 °C.

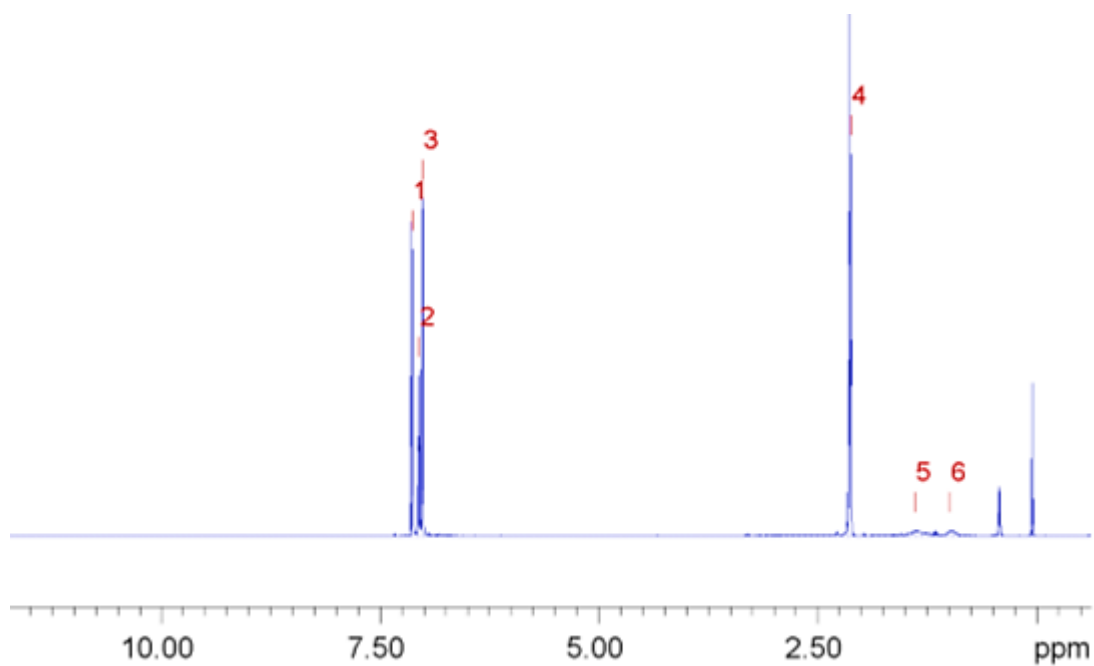




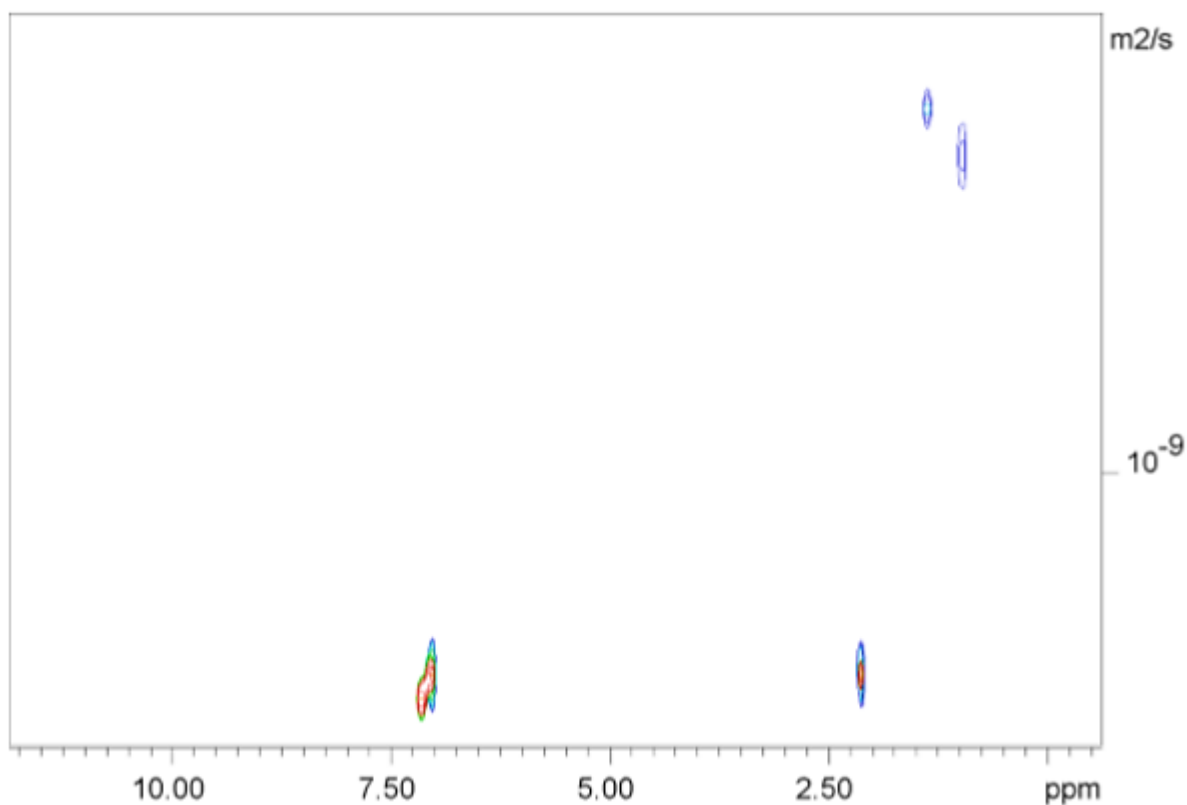
Slika D13. Spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka asfaltena VO3 ( $\gamma = 0,11 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 9,4 T i 25 °C.



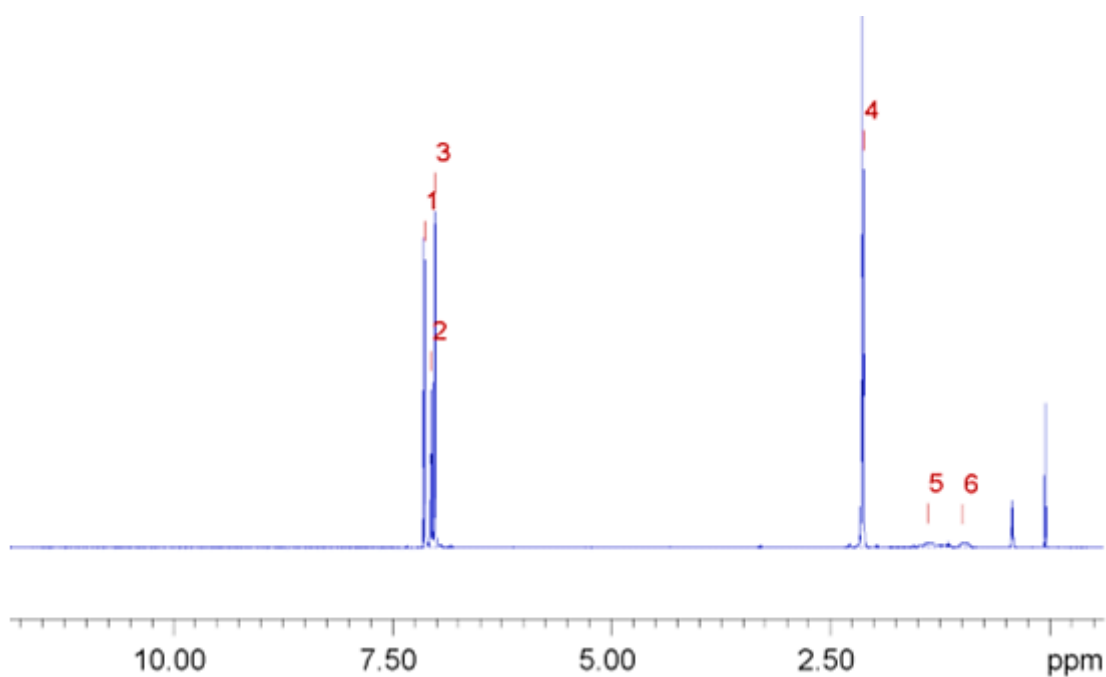
Slika D14. Spektar DOSY NMR uzorka asfaltena VO3 ( $\gamma = 0,11 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 9,4 T i 25 °C.



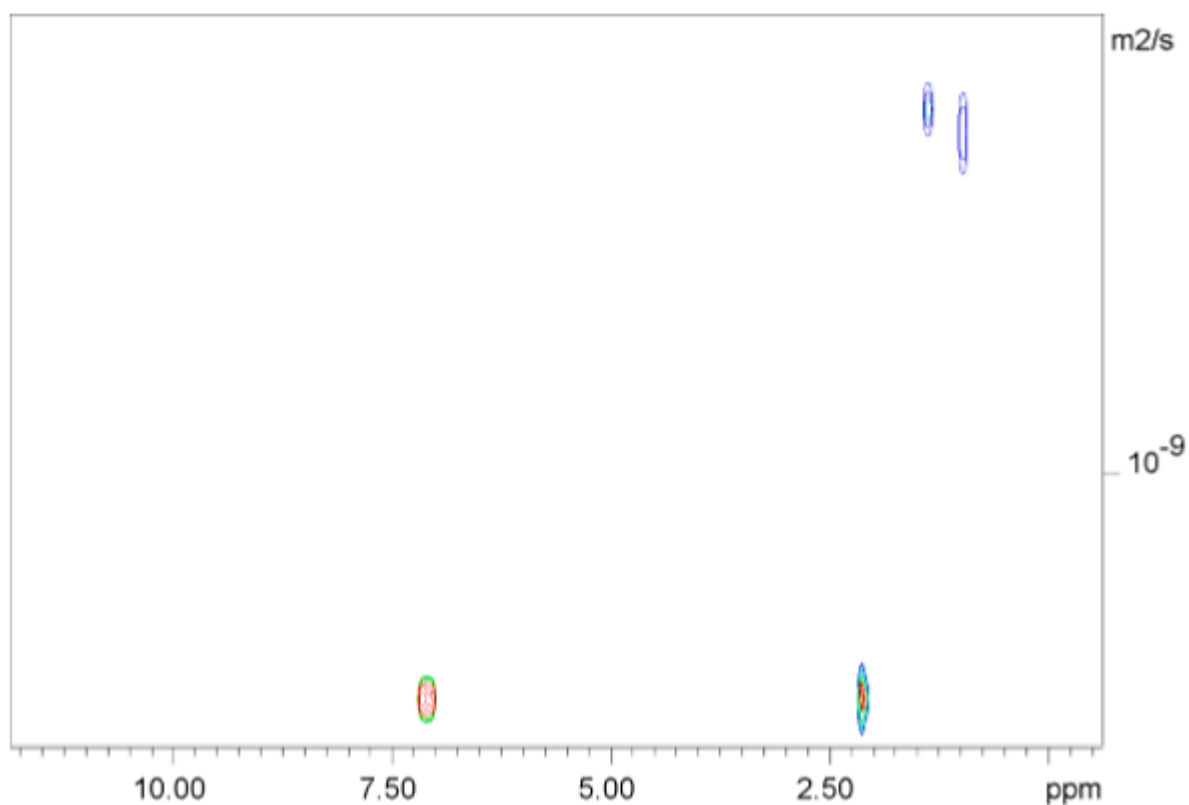
Slika D15. Spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka asfaltena VO2 ( $\gamma = 0,055 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 9,4 T i 25 °C.



Slika D16. Spektar DOSY NMR uzorka asfaltena VO2 ( $\gamma = 0,055 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 9,4 T i 25 °C.



Slika D17. Spektar  $^1\text{H}$  NMR uzorka asfaltena VO1 ( $\gamma = 0,0275 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 9,4 T i 25 °C.



Slika D18. Spektar DOSY NMR uzorka asfaltena VO1 ( $\gamma = 0,0275 \text{ g L}^{-1}$ ) snimljen u deuteriranom otapalu toluen- $\text{d}_8$  pri 9,4 T i 25 °C.

Tablica D1. Longitudinalno vrijeme relaksacije ( $T_1$ ) mjereno pri 9,4 T za uzorak asfaltena VO9 pri različitim masenim udjelima V(IV).

Uzorak	$w$ (V) / %	$T_1$ / s		
		0,9 ppm	1,3 ppm	7,05 ppm
<b>VO9</b>	0,046	0,761	0,596	4,870
<b>VO9 + 1 % V</b>	1,000	0,466	0,349	2,390
<b>VO9 + 2 % V</b>	2,000	0,335	0,360	1,770

Tablica D2. Longitudinalno vrijeme relaksacije ( $T_1$ ) mjereno pri 9,4 T za uzorak asfaltena VO9 pri različitim masenim udjelima Ni(II).

Uzorak	$w$ (Ni) / %	$T_1$ / s	
		0,9 ppm	1,3 ppm
<b>VO9</b>	0,009	0,761	0,596
<b>VO9 + 1 % Ni</b>	1,000	0,783	0,657
<b>VO9 + 2 % Ni</b>	2,000	0,734	0,559

Tablica D3. Longitudinalno vrijeme relaksacije ( $T_1$ ) mjereno pri 9,4 T za uzorak asfaltena VO9 pri različitim masenim udjelima Fe(III).

Uzorak	$w$ (Fe) / %	$T_1$ / s		
		0,9 ppm	1,3 ppm	7,05 ppm
<b>VO9</b>	0,023	0,761	0,596	4,870
<b>VO9 + 1 % Fe</b>	1,000	0,402	0,356	1,325
<b>VO9 + 2 % Fe</b>	2,000	0,507	0,386	1,200

## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Ivana Mikulandra

Datum rođenja: 07. kolovoza 1993.

Mjesto rođenja: Šibenik

### Obrazovanje

2000.–2008. Osnovna škola Petra Krešimira IV., Šibenik

2008.–2012. Gimnazija Antuna Vrančića, Šibenik

2012.–2016. Preddiplomski studij, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

2016. Sveučilišna prvostupnica kemije sa završnim radom *Priprava i reakcije nitrila*

2016.–2018. Diplomski studij, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2014. 7. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka PMF-a

2018. 11. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka PMF-a

### Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. I. Mikulandra, T. Jednačak, J. P. Vuković, M. D. Ibrahimpašić, K. Zangger, V. Smrečki, P. Novak, *Concentration dependence of asphaltene aggregation monitored by DOSY NMR*, Adriatic NMR, Mali Ston, 2018, Book of abstracts, str 57.

2. I. Habinovec, P. Novak, K. Pičuljan, T. Jednačak, I. Rubić, I. Mikulandra, I. Grgičević, M. B. Krajačić, N. Gubensäk, K. Zangger, *Impurity profiling of azithromycin conjugates by LC-SPE/CRYO NMR methodology*, Adriatic NMR, Mali Ston, 2018, Book of abstracts, str 58.

**Publikacije**

1. J. P. Vuković, P. Novak, T. Jednačak, M. Kveštak, D. Kovačević, V. Smrečki, I. Mikulandra, M. D. Ibrahimpašić, S. Glanzer, K. Zangger, *Magnetic field influence on asphaltene aggregation monitored by diffusion NMR spectroscopy: Is aggregation reversible at high magnetic fields?* – poslano za publiciranje.

**Radno iskustvo**

- 9/2017.–7/2018. Rad u laboratoriju u odjelu Analitika TAPI, Istraživanje i razvoj, PLIVA HRVATSKA d.o.o.