



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

SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE POLIACETATOS COMO INIBIDORES DE DEPOSIÇÃO DE PARAFINA

Claudia R. E. Mansur¹, Leonardo B. Passos¹, Gaspar González² & Elizabete F. Lucas¹

¹ Instituto de Macromoléculas/Universidade Federal do Rio de Janeiro (IMA/UFRJ), Centro de Tecnologia, Bloco J, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ, C. P.: 68525, 21945-970, e-mail: celias@ima.ufrj.br; elucas@ima.ufrj.br

² Centro de Pesquisas da PETROBRAS, CENPES/PETROBRAS, e-mail: gaspar@cenpes.petrobras.com.br

Resumo – Poli(álcool vinílico) (PVA) e o copolímero de etileno-co-acetato de vinila (EVA) estão sendo quimicamente modificados a fim de obter produtos contendo cadeias hidrocarbônicas longas. Essas cadeias longas apolares ao longo da mesma molécula de polímero seriam capazes de interagir com partículas orgânicas variadas, promovendo sua agregação através do mecanismo de formação de pontes. Os produtos foram testados quanto à solubilidade em solventes de parâmetros de solubilidade diferentes a fim de observar a modificação na hidrofobicidade do polímero. O objetivo final foi obter polímeros solúveis em tolueno, para em seguida testá-los como aditivos para petróleo, os quais tiveram seus pontos de fluidez medidos. Para a realização destas análises, foi preparado um sistema-modelo utilizando uma mistura de solventes (tolueno, ciclohexano e n-decano), de modo que cada solvente representasse uma fração do petróleo. Neste sistema-modelo, foi utilizado o icosano, representando a parafina contida no petróleo. Os resultados mostraram que os polímeros modificados quimicamente tiveram um bom desempenho como redutores do ponto de fluidez do sistema-modelo utilizado, principalmente quando comparados com a amostra de EVA comercial não-modificada.

Palavras-Chave: poli(álcool vinílico); copolímero de etileno-acetato de vinila; solubilidade; ponto de fluidez

Abstract – Poly (vinyl alcohol) (PVA) and ethylene-co-vinyl acetate (EVA) copolymers are being chemically modified in order to obtain long hydrocarbon chain-containing products. Such non-polar long chains throughout the same polymer molecule should be able to interact with varied organic particles, so as to promote their aggregation through a bridging formation mechanism. In order to observe the modification in the polymer hydrophobicity, such products were tested as for their solubility in solvents of different solubility parameters. The end goal was to obtain toluene-soluble polymers, test them as petroleum additives and then determining the pour point of the petroleum oils with the additives. To perform the required analyses, a model system was used, based on a solvent admixture (toluene, cyclohexane and n-decane) so that each solvent would represent a petroleum fraction. In this model system, icosane was used to represent the paraffin contained in petroleum oil. Data show that chemically modified copolymers had a reasonable performance as pour point reducing agents of the model system used, mainly when compared to the non-modified commercial EVA.

Keywords: poly(vinyl alcohol); ethylene-co-vinyl acetate; solubility;

1. Introdução

A produção de petróleo em condições de águas profundas tem apresentado um grave problema operacional. Trata-se da obstrução das linhas de produção, por onde o petróleo tem que escoar para atingir a superfície, devido à formação de depósitos orgânicos. Essas linhas estão em contato permanente com a água do mar onde as temperaturas podem chegar a 6°C. Algumas parafinas que fazem parte do petróleo precipitam devido à baixa temperatura, dando origem a depósitos sólidos que reduzem a seção útil de escoamento das linhas de produção e, em casos mais graves, pode levar a perda total de produção (Marques e Cotrim, 1991; Ronningsen e Pedersen, 1991; Létoffé et al., 1995). Uma das técnicas adotadas para amenizar a problemática da deposição de parafinas é o uso de aditivos químicos de natureza polimérica. Como exemplo destes aditivos podem ser citados os copolímeros de etileno-co-acetato de vinila (EVA), os quais já foram avaliados como inibidores de deposição de parafinas (IDO's) em petróleo. Foi verificado que os copolímeros de EVA interagem com as parafinas, modificando a forma dos cristais, sendo este o principal mecanismo de atuação desses copolímeros (Sanine, 1961; Gilby, 1983; Machado e Lucas, 1999).

Neste trabalho, reações de modificação química do poli(álcool vinílico) (PVA) e do EVA estão sendo realizadas através da inserção de cadeias hidrocarbônicas, tendo como finalidade a obtenção de materiais solúveis no óleo e com propriedades de IDO's. Esta modificação possibilita a síntese de aditivos variados, adequados à natureza das parafinas presentes no óleo. Os produtos foram testados como aditivos para petróleo e seus resultados foram comparados aos obtidos pelos copolímeros de EVA não modificados.

2. Experimental

O polímero de PVA utilizado para as reações de modificação química foi parcialmente hidrolisado, com cerca de 88% de grau de hidrólise, de peso molecular médio de 72.000, proveniente da VETEC.

Foi utilizado como polímero base para as modificações o copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA) contendo 20% de acetato de vinila (EVA20), de procedência da Políteno S.A. Este copolímero foi caracterizado quanto a sua composição molar por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H).

A mistura de solventes tolueno:n-decano:ciclohexano, foi preparada na proporção de 30:50:20, respectivamente. O sistema-modelo foi preparado contendo 10% de parafina C₂₀, utilizando-se icosano P.A., na mistura de solventes.

2.1. Reações de modificação química do PVA

Foram realizadas reações de esterificação do PVA com cloretos de lauroíla (C12) e palmitoíla (C16). As reações ocorreram tendo a dimetilformamida (DMF) como solvente, com pH alcalinizado com gotas de piridina, e agitação magnética vigorosa. Foram utilizados balão de três bocas com coluna de refluxo, termômetro e selo. A concentração do PVA em solução foi fixada em 10% p/v, com o objetivo de evitar a gelificação do sistema reacional em baixas temperaturas. A temperatura reacional foi fixada em 140°C – 145°C, e o tempo, a princípio, em 2 horas. Para as sínteses realizadas com maiores teores de cloretos de ácido, o tempo reacional foi variado a fim de se obter um grau mais elevado de incorporação das cadeias hidrocarbônicas.

Cuidados na garantia de isenção de umidade e ausência de oxigênio no sistema reacional foram tomados através da passagem contínua de N₂ seco. Estes cuidados foram necessários, pois a presença de umidade e oxigênio gera reações laterais indesejáveis e a decomposição oxidativa do polímero. Após reação de esterificação, a solução reacional foi resfriada e vertida lentamente em água em quantidade de cinco vezes o volume da solução reacional, com agitação magnética constante para precipitação do PVA modificado. Estes polímeros estão sendo secos em estufa a vácuo a 100°C.

2.1. Reações de modificação química do EVA

A primeira etapa das reações consiste na hidrólise total do EVA. Em aparelhagem, constituída de balão de 1000 mL, condensador de refluxo e entrada de nitrogênio, foram lentamente adicionados o copolímero de EVA a tolueno seco, sob agitação magnética constante. O sistema reagiu por 24 horas sob agitação, na temperatura de 50°C, com o objetivo de promover maior interação entre o polímero e o solvente, acarretando inchamento do material. Após este período, a temperatura do sistema foi elevada para 70°C, o que favoreceu a dissolução completa de EVA. Em seguida, foi gotejada, no interior do balão, uma solução metanólica de hidróxido de sódio (solução 10%p/v). A temperatura foi elevada para 110°C (temperatura de refluxo) e o sistema permaneceu reagindo por duas horas. Ao término do tempo reacional, a temperatura foi reduzida para 60°C e uma solução aquosa de ácido clorídrico foi gotejada. Com a adição da solução de HCl, ocorreu a precipitação do polímero hidrolisado no balão, o qual foi transferido para um bécher e lavado em etanol, até que apresentasse uma coloração clara. Finalizando o processo, o material foi submetido à filtração e secagem a vácuo.

Após esta primeira etapa, a reação de esterificação do EVA hidrolisado é promovida através de uma aparelhagem montada com sistema de refluxo, constando balão, condensador, ampola de adição com equalizador de pressão e dispositivo de entrada de nitrogênio. Ao balão, foi adicionado o copolímero de EVA hidrolisado em tolueno seco em sódio, sob atmosfera de nitrogênio. O sistema permaneceu sob agitação por 24 horas, para promover o contato ideal entre o polímero e solvente, na temperatura de 65°C. Decorrido este tempo de contato, foi lentamente gotejada no balão uma solução de cloreto de ácido em tolueno, sob forte agitação magnética, recebendo o sistema duas gotas de piridina (para reagir com o ácido clorídrico naturalmente formado na reação). Após a adição da solução, a temperatura foi elevada para 85°C, durante 2 horas. O copolímero formado foi precipitado em metanol, filtrado e seco. Foram realizadas reações de esterificação do EVA com cloretos de lauroila (C12) e palmitoila (C16).

2.2- Teste de solubilidade dos produtos a base de PVA

Os copolímeros de PVA modificados foram testados quanto à solubilidade em solventes de parâmetros de solubilidade diferentes (água, metanol, acetona, tolueno e heptano) utilizando-se a metodologia adequada para determinação do ponto de névoa (concentração constante e velocidade de aquecimento e resfriamento do sistema também constante). A concentração de copolímero utilizada em todos os testes foi de 1000 ppm. Os parâmetros de solubilidade de cada solvente é mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros de solubilidade dos solventes utilizados no teste de solubilidade dos polímeros de PVA modificados

Solvente	Parâmetro de solubilidade (cal/cm ³) ^{1/2}
Água	23,4
Metanol	14,5
Acetona	9,9
Tolueno	8,9
Heptano	7,4

2.3. Teste de ponto de fluidez

A metodologia utilizada para a determinação do ponto de fluidez do óleo foi baseada em uma adaptação ao método ASTM D97/93. A amostra de óleo (contendo ou não aditivo) foi aquecida em banho-maria até a temperatura de 71°C. Em seguida, o material foi transferido para uma cubeta, com dimensões apropriadas, contendo uma marcação externa. Este tubo foi então fechado com uma rolha de cortiça contendo um termômetro adaptado no centro, sem deixar tocar o bulbo no líquido. Decorridos 5 minutos, o bulbo do termômetro foi inserido no óleo e a cubeta foi acoplada em banho de resfriamento, numa temperatura inferior a -40°C e, a cada 2°C de resfriamento, era observado se o óleo ainda apresentava fluidez, utilizando-se a marca gravada no tubo. Quando não mais se observou fluxo de óleo somente sob ação da gravidade, num intervalo de 5 segundos, foi feita a leitura da temperatura, a qual foram acrescidos 2°C para estabelecer o valor do ponto de fluidez.

3. Resultados e discussão

Os produtos obtidos a partir das reações de esterificação do PVA com cloreto de ácido foram testados quanto à solubilidade em solventes de parâmetros de solubilidade diferentes a fim de se observar a modificação na hidrofobicidade do polímero. O objetivo final foi obter polímeros solúveis em tolueno. Estes testes foram realizados a temperaturas variadas. Os resultados dos testes de solubilidade são mostrados na Tabela 2. Pode ser observado que os produtos obtidos utilizando-se maior teor de cadeias hidrocarbônicas nas reações de modificação do PVA foram os que apresentaram solubilidade em tolueno. Além disso, foi variado o tempo reacional para a realização destas sínteses e foi observado que um maior tempo reacional proporcionou a obtenção de produtos mais solúveis em tolueno, significando que ocorreu uma maior incorporação das cadeias hidrocarbônicas ao longo da molécula do polímero.

Tabela 2. Solubilidade dos PVA's modificados quimicamente

Amostra ^(a)	Água	Metanol	Acetona	Tolueno	Heptano
PVA-5%C12 ^(b)	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
PVA-10%C12 ^(b)	Insolúvel	Solúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
PVA-15%C12 ^(b)	Insolúvel	Solúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
PVA-20%C12 ^(b)	Insolúvel	Solúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
PVA-25%C12 ^(b)	Insolúvel	Solúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
PVA-30%C12 ^(b)	Insolúvel	Solúvel	Solúvel	Insolúvel	Insolúvel
PVA-50%C12 (I) ^(b)	Insolúvel	Solúvel	Solúvel	Insolúvel	Insolúvel
PVA-50%C12 (II) ^(c)	Insolúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Insolúvel
PVA-50%C12 (III) ^(d)	Insolúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Insolúvel
PVA-50%C16 (I) ^(e)	Insolúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Insolúvel
PVA-50%C16 (II) ^(f)	Insolúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Insolúvel
PVA-70%C16 (I) ^(g)	Insolúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Insolúvel

^(a) O nome dado às amostras foi baseado nas reações realizadas. Exemplos: PVA1-5%C12 – esterificação do PVA com cloreto de lauroila, em porcentagem molar de 5%. ^(b) Tempo reacional: 2 horas. ^(c) Tempo reacional: 4 horas. ^(d) Tempo reacional: 7 horas. ^(e) Tempo reacional: 7 horas. ^(f) Tempo reacional: 24 horas. ^(g) Tempo reacional: 24 horas.

Com a finalidade de testar os polímeros de PVA e os copolímeros de EVA modificados, estes materiais foram utilizados como aditivos em um sistema-modelo, representando o petróleo. Os polímeros foram sintetizados de modo a obter produtos contendo cadeias hidrocarbônicas de tamanho e teores semelhantes. O sistema-modelo consiste em uma solução contendo 10% de cadeias C₂₀ (representado as parafinas presentes no petróleo) em uma de mistura de solventes: tolueno:n-decano:ciclohexano na proporção de 30:50:20. Esses solventes foram selecionados a fim de criar um sistema com características semelhantes às do petróleo. Deste modo, nessa mistura, estão representadas as frações aromática e hidrocarbônica (linear e cíclica). A avaliação da atuação destes materiais no sistema-modelo foi obtida a partir de medidas de seu ponto de fluidez, e os resultados são mostrados na Tabela 3. Para a realização destas análises foram utilizados somente os produtos à base de PVA que apresentaram maior solubilidade em tolueno.

Tabela 3. Ponto de fluidez do sistema-modelo aditivado com os polímeros de PVA modificados e com copolímeros de EVA modificados, na concentração de 0,2% de aditivo

Amostra	Ponto de fluidez (°C)
Mistura de solventes pura	--
Sistema-modelo puro	2
PVA-50%C16	-2
PVA-70%C16	-4
EVA-20	-23
EVA-50%C12	<-30
EVA-50%C16	<-30
EVA-70%C16	<-30

A mistura de solventes pura não apresenta ponto de congelamento até a temperatura mínima medida (-30°C). Para o sistema-modelo sem a adição de aditivo, o ponto de fluidez foi observado a 2°C. A partir dos resultados obtidos para os sistemas-modelo aditivados foi observado que todos os produtos reduziram o ponto de fluidez deste sistema, porém os aditivos que apresentaram melhor desempenho foram aqueles a base de EVA. Resultados ainda melhores foram obtidos com os copolímeros de EVA modificados quimicamente, os quais reduziram o ponto de fluidez do sistema para temperaturas abaixo de -30°C (temperatura mínima de realização das análises).

Os testes de ponto de fluidez do sistema-modelo mostram também que os polímeros de PVA, mesmo contendo cadeias hidrocarbônicas laterais, não apresentaram boa interação com a parafina contida no sistema utilizado, apesar de possuírem tamanhos de cadeias semelhantes. Uma das alternativas para explicar este comportamento pode ser a solubilidade dos produtos obtidos: de um modo geral, os copolímeros de EVA modificados possuem maior solubilidade tanto em tolueno, como na mistura de solventes, do que os polímeros de PVA modificados. Por este motivo, os polímeros de PVA podem estar menos dispersos na solução analisada, dificultando sua interação com as n-parafinas presentes no meio.

4. Agradecimentos

CAPES, CNPq e ANP/FINEP/CTPETRO.

5. Referências

- GILBY, G. M., The use of ethylene-vinyl acetate copolymers as flow improver and wax deposition inhibitors, Symposium of Royal Society of Chemistry, Manchester, march, p. 108-124, 1983.
- LÉTOFFÉ, J. M., CLAUDY, P., KOK, M. V., GARCIN, M., VOLLOE, J. L. Crude oils: characterization of waxes precipitated on cooling by d.s.c. and thermomicroscopy, *Fuel*, v. 74(6), p. 810-816, 1995.
- MACHADO, A. L. C., LUCAS, E. F., Poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) as modifiers of oil wax crystallization, *Petroleum Sci. And Technol.*, v.17 (9&10), p.195-202, 1999.
- MARQUES, L. C. C., COTRIM, M. L. Metodologia para detecção da temperatura inicial de aparecimento de cristais de parafinas de petróleo, Seminário de produção de óleo da PETROBRAS, Cabo Frio, p. 321-330, 1991.
- RONNINGSEN, H. P., PEDERSEN W. D. Wax precipitation from North Sea crude oils. 1. Crystallization and dissolution temperatures, and Newtonian and Non-Newtonian flow properties, *Energy & Fuels*, v. 5(6), p. 895-907, 1991.
- SANINE, P. I., Recherchers sur les additifs synthétiques, Rev. Inst. Franç. Du Pétrole, XVI, p. 468-484, 1961.