

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

REDUÇÃO CONTROLADA DA MASSA MOLAR DO EVA, VIA ULTRASSOM, E SUA AVALIAÇÃO COMO DEPRESSORES DE PONTO DE FLUIDEZ DE SISTEMAS-MODELO PARAFÍNICOS

AUTORES:

Maximiliano de Freitas Martins^{1,*}, Victor Augusto Mendonça Cerqueira da Silva², Pedro Victor Romeiro Severo², Ingrid Vitória de Jesus Bento de Souza², Rita de Cássia Pessanha Nunes², Elizabete Fernandes Lucas^{1,2}

INSTITUIÇÃO:

¹ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro

² Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro

REDUÇÃO CONTROLADA DA MASSA MOLAR DO EVA, VIA ULTRASSOM, E SUA AVALIAÇÃO COMO DEPRESSORES DE PONTO DE FLUIDEZ DE SISTEMAS-MODELO PARAFÍNICOS

Resumo

O poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) apresenta desempenho como redutor de ponto de fluidez (PP) de sistemas oleosos parafínicos. No entanto, sabe-se que sua eficácia é limitada em certos tipos de óleo e em sistemas-modelo com altas concentrações de parafinas. Além disso, sua eficiência está relacionada, entre outros fatores, a sua massa molar média, mas não existem trabalhos na literatura que investiguem detalhadamente essa relação. Neste trabalho, foram obtidas amostras de EVA de diferentes massas molares a partir do tratamento do EVA comercial em banho de ultrassom. Os tempos em ultrassom variaram em 5, 10, 15, 30, 60 e 120 min., resultando nas amostras EVA5U, EVA10U, EVA15U, EVA30U, EVA60U e EVA120U, respectivamente. O desempenho dos aditivos foi investigado na redução de PP de sistemas-modelos de parafina comercial em tolueno a 10, 15, 20 e 25 % m/m. Análises de cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) confirmaram que houve redução progressiva da massa molar dos materiais e que a integridade estrutural do polímero foi preservada. Os sistemas puros a 10, 15, 20 e 25 % m/m de parafinas apresentaram PP de 18,0, 21,0, 22,5 e 27,0 °C, respectivamente. O EVA comercial não foi capaz de reduzir o PP do sistema-modelo em nenhum dos sistemas estudados. As amostras EVA5U, EVA10U e EVA15U reduziram o PP apenas nos sistemas contendo 10 % m/m de parafinas (todos para -6,0 °C). Já os aditivos EVA30U e EVA60U foram eficazes em todas as concentrações de parafinas estudadas (reduções para <-24,0, <-24,0, 3,0 e 10,5 °C, respectivamente), embora seu desempenho tenha diminuído progressivamente com o aumento do teor de parafinas. O aditivo EVA120U foi capaz de reduzir o PP apenas nos sistemas a 10 e 15 % m/m de parafinas (<-24,0 e -9,0 °C, respectivamente). Ao se correlacionar o desempenho de cada material com suas massas molares, foi determinado que o intervalo ótimo de $\bar{M}_w$ para que o EVA exiba capacidade de redução do PP para os sistemas estudados está entre 55.000 e 65.000 g.mol⁻¹.

Palavras-chave: aditivo polimérico, depressor de ponto de fluidez, poli(etileno-co-acetato de vinila), tratamento ultrassônico.

Abstract

Poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) performs as a pour point (PP) depressant for waxy oil systems. However, it is known that its effectiveness is limited in certain types of oil and in model systems with high concentrations of waxes. Furthermore, its efficiency is related, among other factors, to its average molar mass, but there are no studies in the literature that investigate this relationship in detail. In this work, EVA samples of different molar masses were obtained from the treatment of commercial EVA in an ultrasound bath. The ultrasound times varied by 5, 10, 15, 30, 60 and 120 min., resulting in the samples EVA5U, EVA10U, EVA15U, EVA30U, EVA60U and EVA120U, respectively. The performance of the additives was investigated in reducing PP from waxy model systems in toluene at 10, 15, 20 and 25% wt/wt. Size exclusion chromatography (SEC) and hydrogen nuclear magnetic resonance spectroscopy (^1H NMR) analyzes confirmed that there was a progressive reduction in the molar mass of the materials and that the structural integrity of the polymer was preserved. The pure

systems at 10, 15, 20 and 25% wt/wt of waxes presented PP of 18.0, 21.0, 22.5 and 27.0 °C, respectively. Commercial EVA was not able to reduce the PP of the model system in any of the systems studied. Samples EVA5U, EVA10U and EVA15U reduced PP only in systems containing 10% wt/wt of waxes (all at -6.0 °C). The additives EVA30U and EVA60U were effective across the entire wax concentration studied (reductions to <-24.0, <-24.0, 3.0 and 10.5 °C, respectively), although their performance progressively decreased with increasing wax content. The additive EVA120U was able to reduce PP only in systems with 10 and 15 % wt/wt of wax (<-24.0 and -9.0 °C, respectively). By correlating the performance of each material with their molar masses, it was determined that the optimal range of $\bar{M}_w$ for EVA to exhibit PP reduction capacity for systems studied is between 55,000 and 65,000 g.mol⁻¹.

Keywords: polymeric additive, pour point depressant, poly(ethylene-co-vinyl acetate), ultrasonic treatment.

Introdução

Dentre os inúmeros desafios enfrentados pela indústria do petróleo, está a necessidade de promover o fluxo de sistemas oleosos contendo parafinas de alta massa molar (STECKEL, *et al.*, 2022; XIA, *et al.*, 2022, YANG, *et al.*, 2015). Uma das abordagens utilizadas no enfrentamento deste problema utiliza materiais poliméricos como aditivos depressores de ponto de fluidez (PPD). Para que o aditivo atue eficientemente no processo de cristalização das parafinas, é imperativo que a estrutura química do material apresente segmentos apolares e grupos polares, além de uma razão ótima entre estes componentes (FANG, *et al.*, 2012; TARANEH, *et al.*, 2008; YANG, *et al.*, 2015). O poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) é um dos aditivos que apresenta capacidade de redução de PP de sistemas oleosos contendo parafinas de elevada massa molar. No entanto, o material não é eficaz para todos os tipos de óleo, além de apresentar baixo desempenho em sistemas-modelo contendo parafinas em concentrações elevadas (ALVES, *et al.* 2022; OLIVEIRA, *et al.* 2020). Além disso, a máxima eficiência do material somente é alcançada quando sua estrutura contém cerca de 11,0% em mol (28,0% em massa) de acetato de vinila (VA), quando utilizado em concentração ótima (MACHADO, LUCAS, GONZÁLEZ, 2001; OLIVEIRA, *et al.*, 2016) A variação de desempenho do EVA em diferentes sistemas está relacionada com sua massa molar, entretanto, não existe um estudo sistemático para investigar tal influência (OLIVEIRA, *et al.* 2020). Assim, este trabalho teve como objetivo a obtenção de amostras de EVA de diferentes massas molares a partir do tratamento ultrassônico em tempos variados, de uma amostra comercial de EVA contendo 11,0% em mol de acetato de vinila (VA). O desempenho dessas amostras como PPD foi avaliado em sistemas-modelo parafínicos em tolueno, formulados em diferentes concentrações de parafinas.

Metodologia

Para o tratamento em ultrassom das amostras de EVA, foram preparadas soluções do polímero em tolueno na concentração de 10% m/m. Após o preparo de cada solução, os sistemas foram vedados e submetidos a banho de ultrassom por diferentes tempos de condicionamento: 5, 10, 15, 30, 60 e 120 min. As amostras produzidas foram nomeadas, respectivamente, EVA10U, EVA15U, EVA30U, EVA60U e EVA120U. Após o tratamento ultrassônico, cada sistema foi submetido à agitação mecânica a 80 °C até a completa evaporação do solvente. Após esse processo, o filme produzido foi acondicionado em dessecador para secagem e mantido sob pressão reduzida até atingir peso constante.

Análises de SEC foram realizadas para determinar os valores de massa molar numérica média ($\bar{M}_n$), massa molar ponderal média ($\bar{M}_w$) e dispersão ($\mathcal{D}$), corresponde a $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ dos materiais. As análises foram conduzidas em um cromatógrafo Malvern Panalytical, modelo Viscotek GPC Max VE2001. A configuração do equipamento incluiu colunas cromatográficas Shodex conectadas em série, modelos: KF-G 4A, KF-806M e KF-802.5 e detectores de índice de refração, espalhamento de luz (alto e baixo ângulo) e viscosimétrico. A calibração do equipamento foi realizada com padrão monodisperso de poliestireno e as amostras foram injetadas na concentração de $\sim 4,0 \text{ mg.mL}^{-1}$, utilizando tetrahidrofurano (THF) como solvente e como eluente na vazão de $1,0 \text{ mL.min}^{-1}$.

De modo a verificar possíveis modificações estruturais no material após o tratamento ultrassônico, as amostras foram caracterizadas através de RMN ^1H . As análises foram realizadas em um espectrômetro Bruker, modelo Avance III de 500 MHz com as amostras preparadas em clorofórmio deuterado (CDCl_3) na concentração de 45 mg.mL^{-1} . Os espectros foram obtidos com tempo de aquisição (d1) de 1,0 s, duração do pulso (p1) de $10,700 \mu\text{s}$ e largura espectral (SWH) de 10,00 KHz. A escala de deslocamento químico (δ) nos espectros está apresentada em partes por milhão (ppm).

O desempenho dos aditivos foi avaliado em sistemas-modelo parafínicos utilizando uma parafina comercial (fornecida pela Merck Group do Brasil) de ponto de fusão igual $53\text{-}58^\circ\text{C}$ solubilizada em tolueno nas concentrações de 10, 15, 20 e 25 % m/m. Para o preparo, cada sistema-modelo foi submetido à agitação e aquecimento a 45°C por 1 h 30 min. Para a aditivação dos sistemas-modelo, os materiais foram solubilizados em tolueno e adicionados a cada sistema na concentração correspondente a 2000 ppm de matéria ativa. O sistema aditivado foi, então, submetido a aquecimento e agitação a 45°C por 60 min. Os sistemas-modelo puro e aditivados foram avaliados em ensaios de ponto de fluidez (PP). O ensaio consiste em um método manual de aferição da temperatura através de um termômetro inserido na amostra que é submetida a uma sequência de banhos termostáticos configurados nas temperaturas de $24,0$, 0 , $-18,0$ e $-33,0^\circ\text{C}$, utilizados para reduzir gradualmente a temperatura da amostra para observação do escoamento do sistema (ASTM D97, 2017). Considerando que a aferição da temperatura é realizada a cada 3°C , apenas resultados com variação de ponto de fluidez (Δ_{PP}) superior a 3°C foram considerados como variação do PP. As análises foram realizadas em duplicata, com erro máximo de $\pm 1,5^\circ\text{C}$.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os valores médios de massa molar ($\bar{M}_n$ e $\bar{M}_w$) e $\mathcal{D}$ de todos os materiais produzidos neste estudo.

Tabela 1. Valores de massa molar e dispersão das amostras estudadas

Código do Material	$\bar{M}_n$ (g.mol^{-1})	$\bar{M}_w$ (g.mol^{-1})	Dispersão ($\mathcal{D}$)
EVA	28.000	217.800	7,7
EVA5U	19.032	95.919	5,0
EVA10U	24.696	88.273	3,6
EVA15U	20.854	72.988	3,5
EVA30U	19.113	64.193	3,4
EVA60U	18.153	56.848	3,1
EVA120U	15.868	44.560	2,8

As análises de SEC confirmaram que o tratamento ultrassônico aplicado às amostras de EVA foi capaz de promover a redução da massa molar, sendo observada uma tendência de diminuição desses parâmetros à medida que o tempo de exposição de cada amostra foi aumentado. Outro comportamento importante diz respeito à redução na $\bar{D}$ das amostras, seguindo a tendência observada na diminuição dos valores de $\bar{M}_w$. Este resultado indica que a cisão de cadeias dos polímeros ocorreu principalmente nas espécies de maior comprimento molecular.

A Figura 1 apresenta os espectros de RMN ^1H das amostras estudadas atribuindo os sinais observados às posições correspondentes a cada hidrogênio na estrutura do EVA (PAVIA, *et al.*, 2015).

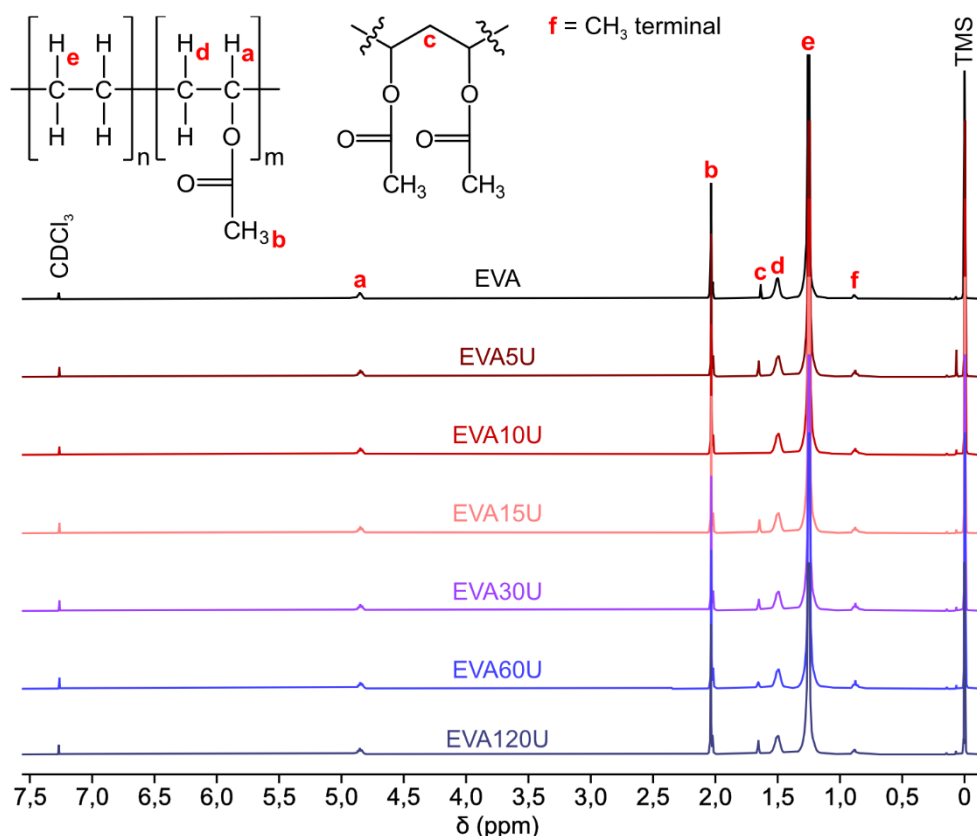


Figura 1. Espectros de RMN ^1H em CDCl_3 do EVA e das amostras modificadas em ultrassom.

Os sinais correspondentes ao grupo acetato na estrutura do polímero (em $\delta = 4,86, 2,04$ e $1,50$ ppm) exibem intensidades semelhantes em todos os espectros. Considerando o erro das análises, esse resultado confirma que o tratamento ultrassônico ao qual as amostras foram submetidas não modificou o teor de acetato de vinila na estrutura do material. Apesar da similaridade entre os espectros dos materiais, foi verificada uma variação na intensidade do sinal no $\delta = 1,64$ ppm, correspondente ao núcleo de H do grupo metilênico (CH_2) localizado entre meros de VA adjacentes. Esse comportamento demonstrou que o processo de cisão das cadeias do polímero ocorre de maneira aleatorizada, tanto nas ligações covalentes entre grupos CH_2 dos segmentos de meros de etileno, quanto nas ligações CH-CH_2 que unem os meros de VA adjacentes.

A Tabela 2 apresenta os resultados dos ensaios de PP. Todos os sistemas que apresentaram redução em relação aos sistemas puros estão destacados em cinza. Para os sistemas-modelo puros contendo 10, 15, 20 e 25 % m/m de parafinas, os valores de PP obtidos foram de 18,0, 21,0, 22,5 e 24,0 °C, respectivamente. Em nenhum dos sistemas avaliados, o EVA comercial foi efetivo na redução de PP, indicando que, para a faixa de concentração de parafinas estudada, a massa molar do material não foi adequada.

Tabela 2. Resultados de ponto de fluidez (PP $\pm 1,5$ °C) e de variação de ponto de fluidez (Δ_{PP}) dos sistemas-modelo puro e aditivados

Código do material	Concentração de parafinas (% m/m)							
	10		15		20		25	
	PP (°C)	Δ_{PP} (°C)	PP (°C)	Δ_{PP} (°C)	PP (°C)	Δ_{PP} (°C)	PP (°C)	Δ_{PP} (°C)
Sem aditivo	18,0	-	21,0	-	22,5	-	27,0	-
EVA	18,0	0,0	21,0	0,0	21,0	-1,5	27,0	0,0
EVA5U	-6,0	-24,0	24,0	3,0	24,0	1,5	24,0	-3,0
EVA10U	-6,0	-24,0	24,0	3,0	24,0	1,5	24,0	-3,0
EVA15U	-6,0	-24,0	24,0	3,0	24,0	1,5	24,0	-3,0
EVA30U	<-24,0	>-42,0	<-24,0	>-45,0	6,0	-16,5	9,0	-18,0
EVA60U	<-24,0	>-42,0	<-24,0	>-45,0	0,0	-22,5	12,0	-15,0
EVA120U	<-24,0	>-42,0	-9,0	-30,0	24,0	1,5	27,0	0,0

Na concentração de 10% m/m de parafinas, todos os aditivos submetidos ao ultrassom foram capazes de reduzir o PP do sistema puro. No entanto, dois comportamentos distintos foram observados: os aditivos EVA5U, EVA10U e EVA15U se limitaram a reduzir o PP de 18,0 para -6,0 °C, enquanto o EVA30U, EVA60U e EVA120U exibiram um desempenho máximo, reduzindo o PP do sistema-modelo para <-24,0 °C. Esses resultados revelaram que, para o tipo e concentração de parafinas avaliada, materiais com valores de $\bar{M}_w$ <65.000 g.mol⁻¹ apresentaram desempenho superior.

Nos sistemas contendo 15% m/m de parafinas, somente os aditivos EVA30U, EVA60U e EVA120U apresentaram redução do PP. Além disso, apenas o EVA30U e o EVA60U continuaram apresentando capacidade de redução do PP para <-24,0 °C, enquanto o EVA120U apresentou uma redução no seu desempenho, diminuindo o PP de 21,0 para apenas -9,0 °C. Este comportamento indica um estreitamento da faixa de massa molar ($\bar{M}_w$ entre 44.000 e 65.000 g.mol⁻¹) na qual o aditivo exibe desempenho nos sistemas contendo 15% m/m de parafinas.

Ao elevar a concentração de parafinas para 20% m/m, como esperado, houve piora no desempenho dos materiais. Os aditivos EVA30U e EVA60U reduziram o PP do sistema-modelo de 22,5 °C para 6,0 e 0 °C, respectivamente, enquanto o EVA120U perdeu totalmente seu desempenho na redução de PP do sistema. Esses resultados estreitaram ainda mais a faixa de massa molar em que o EVA é eficaz na redução de PP dos sistemas-modelo, com valores de $\bar{M}_w$ variando entre 55.000 e 65.000 g.mol⁻¹.

Na maior concentração de parafinas estudada (sistema-modelo a 25% m/m), novamente, apenas os aditivos EVA30U e EVA60U exibiram capacidade de redução do PP. Neste cenário, o desempenho dos materiais foi ainda mais reduzido em comparação ao sistema contendo 20% m/m de parafinas. Além disso, considerando o erro inerente ao ensaio ($\pm 1,5$ °C), ambos os aditivos exibiram desempenho semelhante, reduzindo o PP do sistema-modelo de 27,0 para 9,0 e 12,0 °C, respectivamente. Como esses materiais permaneceram sendo os únicos a demonstrar eficiência no sistema mais concentrado em parafinas, a faixa de massa molar em que o material exibe capacidade de redução do PP permaneceu a mesma do sistema a 20% m/m de parafinas.

Conclusões

Foram obtidas seis amostras de EVA a partir do tratamento em ultrassom com o objetivo de redução da massa molar dos materiais para diferentes faixas. A caracterização das amostras por SEC confirmou que, de fato, ocorreram reduções nas massas molares dos materiais, seguindo uma tendência de diminuição progressiva, principalmente dos valores de $\bar{M}_w$ e $\bar{D}$, em função do tempo de exposição ao ultrassom. Já os espectros de RMN ^1H demonstraram que a exposição ao ultrassom não desencadeou processos de modificação química nos grupos acetato, mantendo a estrutura do polímero preservada.

A amostra de EVA comercial não foi capaz de reduzir o PP para nenhum dos sistemas avaliados. Este comportamento foi atribuído à maior massa molar do material em comparação com as demais amostras. Dentre as amostras modificadas, aquelas submetidas aos menores tempos de ultrassom (EVA5U, EVA10U e EVA15U) apresentaram o menor desempenho, sendo capazes de reduzir o PP apenas no sistemas-modelo com menor concentração de parafinas (10% m/m). Em contrapartida, os aditivos EVA30U e EVA60U foram os que exibiram os melhores desempenhos neste estudo, tendo sido capazes de reduzir o PP em todos os sistemas-modelo avaliados, apesar da redução progressiva em seu desempenho à medida que a concentração de parafinas foi aumentada. Por fim, o aditivo EVA120U apresentou uma queda de desempenho em comparação as amostras EVA30U e EVA60U, exibindo algum desempenho somente até o sistema contendo parafinas na concentração de 15% m/m. Este comportamento indica que o tempo em que o material foi submetido ao ultrassom foi excessivo, resultando em uma massa molar abaixo da faixa ótima de atuação para esta classe de materiais. A partir dos ensaios de performance foi possível obter a correlação entre a massa molar do aditivo e o melhor desempenho como redutor de PP de sistemas com diferentes teores de parafinas, tendo sido verificado um intervalo ótimo de valores de $\bar{M}_w$ entre 55.000 e 65.000 g.mol⁻¹, para sistema-modelo contendo concentrações de até 25 % de parafinas.

Para continuidade deste estudo, será realizada uma ampliação da faixa de exposição em ultrassom para tempo de condicionamento abaixo de 30 min. e acima de 60 min., além de uma investigação em tempos de exposição intermediários entre os tempos mencionados, buscando-se a melhora no desempenho do aditivo em sistemas contendo concentrações mais elevadas de parafinas (20 e 25 % m/m).

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Além disso, os autores agradecem à FAPERJ (E-26/200.974/2021), CNPq (305565/2022-2), Petrobras e ANP pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- ALVES, B. F.; SILVA, B. K. M.; SILVA, C. A.; CELESTINO, G. G.; NUNES, R. C. P.; LUCAS, E. F. Preparation and evaluation of polymeric nanocomposites based on EVA/montmorillonite, EVA/palygorskite and EVA/halloysite as pour point depressants and flow improvers of waxy systems. *Fuel*, 333, 126540, 2022.
- ASTM D97. American Society for testing and materials, ASTM D97: Standard Test. Method for Pour Point of Petroleum Products. New York, 201
- FANG, L.; ZHANG, X.; MA, J.; ZHANG, B. Investigation into a Pour Point Depressant for Shengli Crude Oil. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 11605-11612, 2012.
- MACHADO, A. L. C.; LUCAS, E. F.; CONZÁLEZ, G. Poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) as wax inhibitor of a Brazilian crude oil: oil viscosity, pour point and phase behavior of organic solutions. *J. Petrol. Sci. Eng.*, 21, 159-165, 2001.
- OLIVEIRA, L. M. S. L.; NUNES, R. C. P.; MELO, I. C.; RIBEIRO, Y. L. L.; REIS, L. G.; DIAS, J. C. M.; GUIMARÃES, R. C. L.; LUCAS, E. L. Evaluation of the correlation between wax type and structure/behavior of the pour point depressant. *Fuel Process. Technol.*, 149, 268-274, 2016.
- OLIVEIRA, L. M. S. L.; NUNES, R. C. P.; PESSOA, L. M. B.; REIS, L. G.; SPINELLI, L. S.; LUCAS, E. L. Influence of the chemical structure of additives poly(ethylene-co-vinyl acetate)-based on the pour point of crude oils. *J. Appl. Polym. Sci.*, 137, 48969, 2020.
- PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. Introduction to spectroscopy. 5th ed. Stamford, Cengage Learning, 2015.
- STECKEL, L.; NUNES R. C. P.; ROCHA P. C. S.; RAMOS A. C. S.; ALVARES, D. R. S.; LUCAS E. F. Pour point depressant: identification of critical wax content and model system to estimate performance in crude oil. *Fuel*, 307, 121853, 2022.
- TARANEH, J. B.; RAHMATOLLAH, G.; HASSAN, A.; ALIREZA, D. Effect of wax inhibitors on pour point and rheological properties of Iranian waxy crude oil. *Fuel Process. Technol.*, 89, 973-977, 2008.
- XIA, X.; LI, C. X.; SUN, G. Y.; ZHAO, K. K.; ZHANG, J.; YAO, B.; YANG, F. Performance improvement of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Pour Point Depressant (EVA PPD) by adding small dosages of Laurylamine (LA). *Petrol. Sci.*, 19, 2472-2482, 2022.
- YANG, F.; ZHAO, Y.; SJÖBLOM, J.; LI, C.; PASO, K. G. Polymeric Wax Inhibitors and Pour Point Depressants for Waxy Crude Oils: A Critical Review. *J. Dispers. Sci. Technol.*, 36, 213-25, 2015.
- YAO, B.; LI, C. X.; YANG, F.; SUN, G. Y.; XIA, X.; ASHMAWY, A. M.; ZENG, H. B. Advances in and perspectives on strategies for improving the flowability of waxy oils, *Energy & Fuels*, 36, 7987-8025, (2022).