

Copyright 2005, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DAS FRAÇÕES ASFALTÊNICAS E NAFTÊNICAS SOBRE A DEPOSIÇÃO DE PARAFINAS

Geiza Esperandio de Oliveira¹, Aline Faria Lima¹, Lucilla Coelho de Almeida¹,
Claudia R. Elias Mansur¹, Gaspar González², Elizabete Fernandes Lucas¹

¹ Instituto de Macromoléculas – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Bloco J, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ, Caixa Postal: 68525, CEP: 21945-970, geiza@ima.ufri.br, celias@ima.ufri.br, elucas@ima.ufri.br.

² Centro de Pesquisas da PETROBRAS – CENPES – TE, Ilha do Fundão, Quadra7, Rio de Janeiro, RJ CEP: 21949-900, gaspar@cenpes.petrobras.com.br

Resumo – O fenômeno de deposição orgânica é responsável por enormes perdas na indústria do petróleo. Dentre as frações que precipitam na deposição orgânica destacam-se as parafinas e os asfaltenos. Este trabalho tem como objetivo estudar a influência das frações asfálticas e naftênicas sobre a deposição de parafinas. Estes sistemas são avaliados na ausência e na presença de dois inibidores de deposição orgânica: um copolímero de EVA comercial e um copolímero de EVA modificado quimicamente. A influência das frações asfálticas e naftênicas sobre a deposição de parafina foi avaliada pela capacidade de cada fração de modificar os cristais da parafina, diminuir o ponto de fluidez (PF) e a viscosidade (η) do sistema. O desempenho dos inibidores, de EVA comercial e EVA modificado, foram avaliados por medidas de ponto de fluidez (PF) e de viscosidade (η). Os asfaltenos demonstraram atuar semelhantemente aos inibidores, enquanto que os naftenatos influenciam pouco o sistema. A utilização das duas frações não apresenta nenhuma sinergia. O inibidor de EVA comercial mostrou ser capaz de reduzir o ponto de fluidez do sistema. Entretanto, o inibidor de EVA modificado apresentou uma queda mais pronunciada no valor deste ensaio.

Palavras-Chave: parafina; asfaleno, naftenato, inibidor de deposição orgânica.

Abstract – Organic deposition phenomenon is responsible for significant losses in the petroleum industry. The organic deposits are constituted mainly of paraffins and asphaltenes. This work aims to study the influence of the asphaltenic and naphthenic fractions over wax deposition. These systems are evaluated at the absence and at the presence of two organic deposition inhibitors: a commercial EVA copolymer and a chemically modified EVA copolymer. The influence of asphaltenic and naphthenic fractions over wax deposition was evaluated by ability of each fraction to change wax crystals, the pour point (PF) and the viscosity (η) of the system. The performance of inhibitors, commercial EVA and chemically modified EVA, was evaluated by measurements of pour point (PF) and viscosity (η). Asphaltenes showed to act similarly to the inhibitors, while naphthenates do not present significant influence on the system. The use of both fractions presents no synergy. Commercial EVA inhibitor reduces the pour point of the system. However, chemically modified EVA inhibitor presented more pronounced decreasing.

Keywords: wax, asphaltene, naphthenic acid, organic deposition inhibitor.

1. Introdução

O contato permanente das linhas de produção com a água do mar faz com que as parafinas existentes no petróleo precipitem gerando depósitos sólidos que reduzem a seção útil de escoamento das linhas. A precipitação de parafinas causa um aumento na viscosidade aparente do petróleo, podendo, inclusive, perder completamente a fluidez, dependendo de sua composição e da temperatura de trabalho. Este fenômeno, de perda de fluidez, recebe o nome de ponto de fluidez. Nestas condições, de 1 a 5% da massa do petróleo está cristalizada. O arranjo tridimensional formado por esta massa impede o escoamento de todo o petróleo (Oliveira e Travalloni et al, 1991). Portanto, o ponto de fluidez é a menor temperatura na qual o petróleo consegue fluir, quando resfriado e posto a escoar sob a ação da gravidade. Nesta fase, as propriedades reológicas do petróleo mudam drasticamente, passando de líquido para uma massa espessa semi-sólida (Brüning, 1990). Esta transição está associada à nucleação e ao crescimento de cristais de parafina no interior do petróleo, os quais formam um arranjo tridimensional que impede que o petróleo escoe (Machado et al, 2001).

Os depósitos orgânicos são formados por diversas substâncias, sendo as parafinas as predominantes. Dentre as substâncias que coprecipitam com as parafinas, os asfaltenos e as resinas merecem destaque. Os asfaltenos e as resinas compõem o resíduo, fração não-volátil, do petróleo. Os asfaltenos e as resinas possuem suas estruturas químicas formadas por anéis policondensados interligados a cadeias cíclicas e alifáticas, além de apresentarem heteroátomos, geralmente oxigênio, enxofre e nitrogênio. As resinas, normalmente, apresentam polaridade e peso molecular menores que os asfaltenos. Entretanto, sua principal diferença está na solubilidade em solventes alifáticos de baixo peso molecular, as resinas são solúveis nestes solventes e os asfaltenos não (Thanh et al, 1999). Portanto, uma definição comumente encontrada estabelece que a fração asfáltica é “um precipitado obtido pela ação do excesso de n-heptano” (Carvalho et al, 2003).

Uma das técnicas empregadas na prevenção do fenômeno de deposição orgânica é o uso de inibidores de deposição orgânica, que também são chamados de agentes modificadores de cristais. Normalmente estes inibidores constituem-se de polímeros de alto peso molecular. Estes compostos apresentam estrutura química semelhante à da parafina, o que lhes confere a capacidade de alterar a cristalização da mesma. Os inibidores de deposição orgânica não modificam os depósitos já existentes (Oliveira e Travalloni, 1991).

2. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a influência das frações asfálticas e naftênicas sobre o fenômeno de deposição orgânica usando um sistema modelo, e compreender o comportamento dos inibidores de deposição orgânica na presença das frações asfáltica e naftênica.

3. Metodologia

3.1. Materiais

O copolímero comercial de EVA, com 25% de acetato de vinila, e a parafina comercial foram obtidos da Politeco Indústria e Comércio S.A. e B. Herzog Ltda., respectivamente. A parafina foi usada como recebida. Já o copolímero de EVA foi usado como recebido e foi modificado quimicamente, por reações de hidrólise e esterificação, em nosso laboratório (Silva et al, 2004). O cloreto de palmitoila (C_{16}) foi obtido da Sigma Aldrich Corporation e foi utilizado como recebido. Todos os solventes são provenientes da Vetec Química Fina Ltda e apresentam grau de pureza de 99%, com exceção do tolueno que apresenta grau de pureza técnico. O tolueno foi previamente destilado e seco a pressão atmosférica. Os asfaltenos foram extraídos de um resíduo asfáltico seguindo um método de separação por solvente no qual a amostra sólida é extraída com n-heptano, o resíduo sólido é posteriormente solubilizado em tolueno, filtrado e seco até peso constante usando um evaporador rotatório. O ácido naftênico foi adquirido da Fluka Riedel-deHaën e usado como recebido.

3.2. Caracterização dos Materiais

A caracterização do EVA modificado foi realizada através de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (1H NMR). O equipamento usado foi um espectrômetro Varian, Modelo Mercury 300. Os experimentos foram realizados em uma frequência de 300.067 MHz e uma concentração próxima a 1% p/vm, a referência usada foi o TMS (interno). A caracterização da parafina comercial foi realizada por cromatografia gasosa, usando um cromatógrafo a gás Hewlett Packard, modelo 5890, com sistema de injeção “on-column” e um capilar de aço da marca Chrompack. As temperaturas do forno variaram de 40°C a 380°C, e a temperatura do detector permaneceu em 420°C durante a análise. A velocidade de aquecimento do forno foi 10°C. Já o asfalto e o ácido naftênico foram caracterizados por espectrometria de infravermelho usando um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, FTIR, Perkin Elmer, modelo 1720X (na faixa de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1}).

3.3. Preparo do Sistema-Modelo

O sistema-modelo é composto por uma solução contendo 10% em massa da parafina comercial em uma mistura de solventes. Esta mistura de solventes é composta por n-decano, tolueno e ciclohexano, nas proporções de 50:30:20, em volume, respectivamente. O parâmetro de solubilidade da mistura, que contém um componente alifático, um aromático e um naftênico, é de $16,5 \text{ MPa}^{1/2}$, semelhante a alguns tipos de petróleo.

3.4. Determinação da TIAC

As temperaturas de aparecimento de cristais (TIACs) foram determinadas usando medidas de viscosidade, com taxa de cisalhamento constante, em função do tempo, em um reômetro HAAKE, modelo RS600, utilizando um acessório de cilindros coaxiais, modelo Z-20, e controle de temperatura. As amostras foram aquecidas até cerca de 45°C , visando fundir completamente os cristais de parafina, sendo resfriadas em seguida. As medidas foram realizadas entre as temperaturas de $40,3^\circ\text{C}$ e $20,5^\circ\text{C}$ ou até a temperatura em que fosse possível realizar a medida.

3.5. Microscopia Ótica

Os ensaios de microscopia ótica foram realizados em um microscópio Axioskop -Zeiss, interfaceado em um computador. As amostras foram aquecidas até cerca de 50°C , para fundir completamente os cristais de parafinas, e preparadas utilizando capilares de $100\mu\text{m}$ de caminho ótico. Foi utilizada luz polarizada e um aumento de 10 vezes. As fotos foram obtidas à temperatura ambiente (cerca de 25°C).

3.6. Determinação do Ponto de Fluidez

A determinação do ponto de fluidez foi realizada utilizando uma adaptação da norma padrão ASTM D97/93. O sistema-modelo, sem e com seus aditivos, foi aquecido até cerca de 70°C . Em seguida, o sistema foi resfriado, a uma taxa de resfriamento constante, e o escoamento do sistema foi verificado a cada 2°C . Este procedimento foi realizado até a temperatura de -30°C . Quando o sistema parou de fluir por um período maior que cinco segundos, sobre a ação da gravidade, a temperatura foi lida e o valor do ponto de fluidez é dado por esta temperatura acrescida de 2°C .

4. Resultados e Discussões

4.1. Caracterização dos Materiais

Os espectros de $^1\text{H-NMR}$ foram obtidos para o copolímero de EVA comercial e hidrolisado, visando quantificar o teor de acetato de vinila e o grau de hidrólise, respectivamente. Os resultados mostraram que o EVA comercial apresenta um teor de 25% em massa de acetato de vinila e que a amostra foi quase completamente hidrolisada. O espectro do copolímero modificado quimicamente ($\text{EVA}_{29}\text{C}_{16}$) também foi obtido por $^1\text{H-NMR}$, a fim de quantificar o grau de esterificação. O resultado demonstrou que o copolímero apresenta 29% em mol de cadeias C_{16} , em relação aos grupamentos acetatos.

A parafina comercial apresenta uma distribuição normal do tamanho de cadeia, com as cadeias variando de 21 até 50 átomos de carbono. O maior teor foi encontrado para a cadeia com 29 átomos de carbono (C_{29}), 10,37%. Entretanto, teores altos (entre 8 e 9%) também foram encontrados para as cadeias C_{27} , C_{28} , C_{30} e C_{31} . A massa molar média ($428,80 \text{ g/mol}$) foi calculada com base na distribuição do tamanho de cadeia e corresponde à parafina $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$. As parafinas normais representam 91,02% da massa total da parafina comercial enquanto as parafinas ramificadas representam apenas 8,98% do total.

O espectro de FTIR do asfalto apresenta as seguintes bandas características: um dublete em 2923 e 2853 cm^{-1} relacionado à deformação axial do CH_2 e CH_3 . O pico em 1605 cm^{-1} corresponde às bandas conjugadas das ligações $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{O}$. Os picos em 1457 cm^{-1} e 1376 cm^{-1} são relativos às deformações axiais simétrica e assimétrica do CH_3 , respectivamente. A banda em 1032 cm^{-1} é característica do grupamento sulfóxido ($\text{C}_2\text{S}=\text{O}$). Já as bandas próximas a 870 e 800 cm^{-1} correspondem à deformação fora do plano do anel da ligação C-H , enquanto que a banda em 750 cm^{-1} é característica da vibração dos 4 hidrogênios adjacentes ao anel aromático (Hernández et al, 2003).

As bandas características do espectro de FTIR dos ácidos naftênicos que estão entre 3100 e 2500 cm^{-1} correspondem à deformação axial do OH . O triplete observado entre 2900 e 2850 cm^{-1} é característico da deformação axial assimétrica e simétrica do CH_3 . O pico em 1703 cm^{-1} é relativo à deformação axial do $\text{C}=\text{O}$. A deformação simétrica no plano do anel dos grupos CH_2 e CH_3 é observada em 1457 cm^{-1} , enquanto a deformação no plano do grupo COH aparece em 1410 cm^{-1} . O pico em 1377 cm^{-1} corresponde a deformação simétrica no plano do anel cíclico do grupo CH_3 . A banda entre 1280 e 1100 cm^{-1} é característica da deformação axial do grupo CO e a banda em 932 cm^{-1} está relacionada à deformação fora do plano do OH (Silverstein et al, 1994).

4.2. Determinação da TIAC

A Tabela 1 apresenta os valores de TIAC encontrados para os sistemas-modelo. Pode-se observar que os valores das medidas não variam significativamente e encontram-se dentro do erro da medida. Este tipo de comportamento é esperado pois os cristais de parafina continuam sendo formados a mesma temperatura, independente da composição do sistema. A variação na composição do sistema altera o tamanho e a forma dos cristais de parafina, impedindo que os mesmos depositem, o que não impede que eles se formem. Esta mudança na composição do sistema se reflete na variação da viscosidade em função da temperatura (Figura 1). Pode-se observar que, em temperaturas mais

baixas, a presença de outros componentes no sistema-modelo faz o valor da viscosidade aumentar ligeiramente. Os maiores valores de viscosidade foram encontrados para os sistemas contendo os polímeros, devido ao peso molecular relativamente elevado das cadeias poliméricas.

Tabela 1. TIAC dos sistemas-modelo com diferentes composições

Amostra	Composição do sistema-modelo (% em massa)					TIAC (°C)
	Parafina	Asfalteno	Naftenato	Inibidor Polimérico		
				EVA	EVA29C ₁₆	
SM puro	10	-	-	-	-	32
SM 0.25AS	10	0,25	-	-	-	30
SM 0.50NA	10	-	0,50	-	-	31
SM-0.25AS /0.50NA	10	0,25	0,50	-	-	31
SM-0.25AS /0.50NA/C	10	0,25	0,50	0,30	-	30
MS-0.25AS /0.50NA/M	10	0,25	0,50		0,30	30

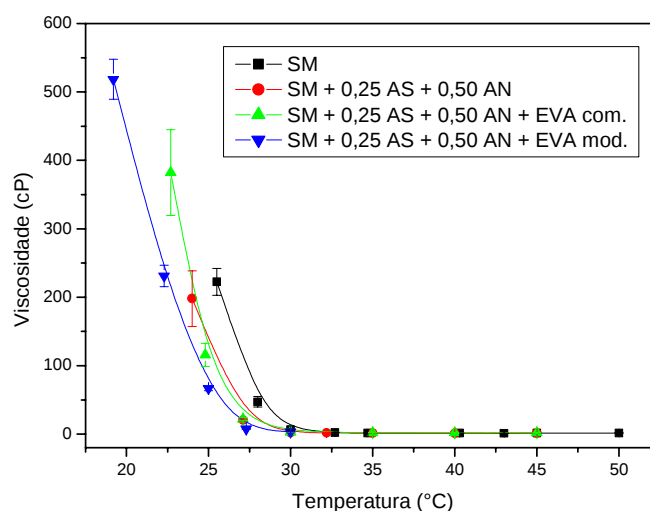


Figura 1. Viscosidade em função da temperatura, variando-se a composição do sistema-modelo.

4.3. Microscopia Ótica

A Figura 2 apresenta a microscopia ótica do sistema-modelo puro, que contém 10% de parafinas no solvente modelo. Pode-se observar que as parafinas (regiões claras) formam uma massa homogênea por toda amostra e seus cristais apresentam uma morfologia de agulhas. Esta morfologia condiz com o resultado encontrado na caracterização da parafina comercial, onde se constatou que uma grande parte da mesma é classificada como macrocristalina. As parafinas macrocristalinas tendem a formar cristais grandes com estrutura lamelar plana, com tendência a agregação. Ressalta-se que as regiões escuras desta microscopia são apenas diferenças no ângulo de incidência da luz.

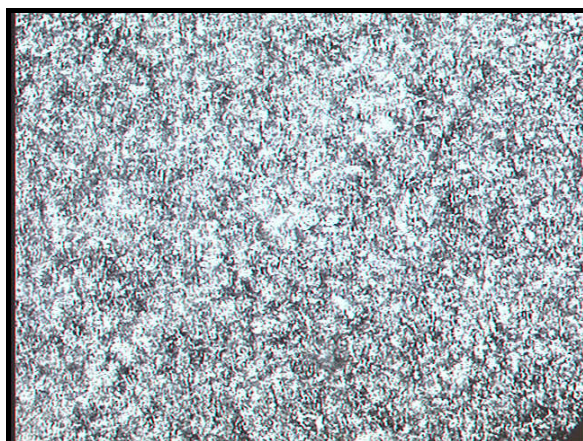


Figura 2 – Microscopia ótica do sistema-modelo puro (aumento 10 x).

A microscopia do sistema-modelo contendo 0,20% de asfalteno é mostrada na Figura 3. Nota-se o aparecimento de regiões escuras referentes à separação de fase dos asfaltenos. Estas regiões apresentam morfologia circular. Pode-se observar também que as parafinas (regiões claras) apresentam uma morfologia mais arredondada, com cristais menores. Portanto, a presença de asfaltenos no sistema-modelo modifica o formato da rede tridimensional das parafinas o que altera seu escoamento.

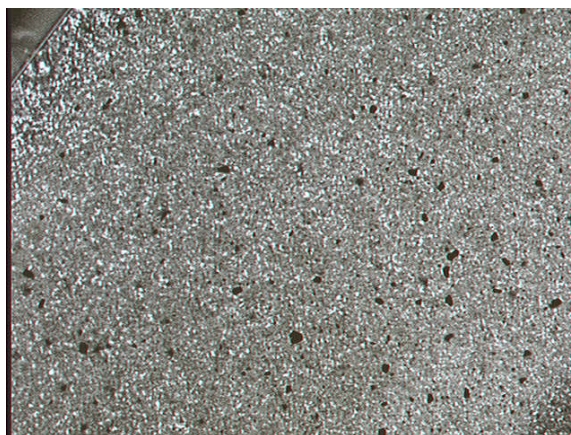


Figura 3 – Microscopia ótica do sistema-modelo contendo 0,20% de asfalteno (aumento 10 x).

A Figura 4 apresenta a microscopia do sistema-modelo contendo 0,20% de asfalteno e 0,50% de naftenato. Os asfaltenos encontram-se mais dispersos, aparecendo apenas poucos pontos negros na micrografia, entretanto alguns deles apresentam-se um pouco maior que na Figura anterior. Também é possível observar uma nova mudança na morfologia da parafinas, mais próxima da morfologia do sistema-modelo puro (Figura 2). Os cristais de parafina apresentam-se novamente mais alongados e com o formato de agulhas.

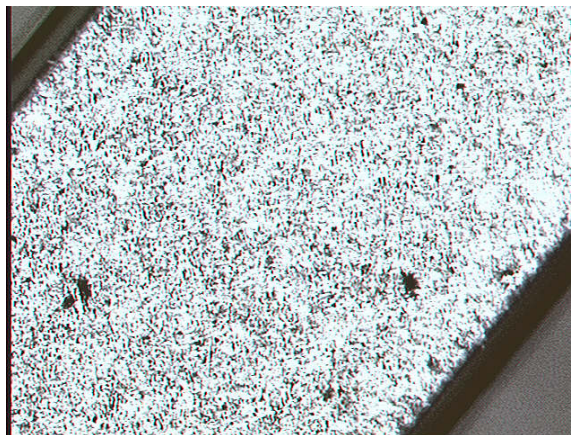


Figura 3 – Microscopia ótica do sistema-modelo contendo 0,20% de asfalteno e 0,50% de naftenato (aumento 10 x).

4.4. Determinação do Ponto de Fluidez

A Tabela 2 mostra o resultado de ponto de fluidez para o sistema-modelo contendo outros componentes em diferentes composições. Comparando o SM puro, SM-0.25AS e o SM-0.50NA, pode-se observar que asfaltenos e naftenatos apresentam um efeito oposto sobre o ponto de fluidez, enquanto o asfalteno reduz consideravelmente o ponto de fluidez o naftenato provoca um pequeno aumento em seu valor. Observando o sistema que contém ambas frações (SM-0.25AS /0.50NA), não se observa nenhuma sinergia, apenas um aparente somatório de efeitos isolados. A presença do EVA comercial não altera significativamente o ponto de fluidez nos sistemas onde ele foi empregado, exceto quando usado em presença somente de asfalteno, onde há uma redução considerável do ponto de fluidez. Já a presença de EVA29C₁₆ causou uma redução substancial nos valores de ponto de fluidez em todos os sistemas em que foi empregado, quando comparado ao sistema de composição semelhante mas sem sua presença. Também para sistemas contendo os aditivos poliméricos, asfaltenos e naftenatos nenhuma sinergia foi observada. Este fato sugere que estas frações interagem com os cristais de parafina independentemente umas das outras.

Tabela 2. Ponto de Fluidiez dos sistemas-modelo com diferentes composições

Amostra	Composição do sistema-modelo (% em massa)					Ponto de Fluidez(°C)
	Parafina	Asfalteno	Naftenato	Inibidor Polimérico (*)		
				EVA	EVA29C ₁₆	
SM puro	10	-	-	-	-	24
SM-EVAcom	10	-	-	0,30	-	24
SM-EVAmod	10	-	-	-	0,30	0
SM 0.25AS	10	0,25	-	-	-	14
SM 0.50NA	10	-	0,50	-	-	27
SM-0.25AS /0.50NA	10	0,25	0,50	-	-	18
SM-0.25AS /EVAcom	10	0,25	-	0,30	-	06
SM-0.25AS /EVAmod	10	0,25	-	-	0,30	<-30
SM-0.50NA/EVAcom	10	-	0,50	0,30	-	25
SM-0.50NA/EVAmod	10	-	0,50	-	0,30	15
SM-0.25AS /0.50NA/EVAcom	10	0,25	0,50	0,30	-	21
MS-0.25AS /0.50NA/EVAmod	10	0,25	0,50	-	0,30	<-30

5. Conclusões

A variação da composição do sistema-modelo não altera a TIAC. A variação na composição do sistema não inibe a formação de cristais de parafina, mas altera sua morfologia, impedindo a deposição, mas não sua formação. A mudança de morfologia modifica a viscosidade do sistema. Em temperaturas mais baixas, os sistemas contendo polímero apresentam viscosidades ligeiramente mais elevadas que o sistema contendo apenas parafina e o sistema contendo parafina, asfaltenos e naftenatos. Isso se deve ao peso molecular relativamente alto das cadeias poliméricas.

Asfaltenos e naftenatos, nas proporções utilizadas, modificam a cristalização das parafinas, porém de formas diferentes. Os asfaltenos alteram o tamanho e a forma dos cristais da parafina, os cristais ficam menores e mais arredondados, além de separarem fase. Os naftenatos aumentam a dispersão dos asfaltenos no sistema e tornam os cristais de parafina maiores e semelhantes ao sistema-modelo puro.

Os asfaltenos agiram como redutor do ponto de fluidez, modificando o arranjo tridimensional da rede de cristalização das parafinas permitindo que o sistema fluísse. Já os naftenatos não alteraram significativamente o valor do ponto de fluidez, tornando-o inclusive um pouco maior. O EVA29C₁₆ apresentou melhores resultados do que o EVA comercial, em todos os sistemas testados. Isso está relacionado, provavelmente, a sua maior semelhança com a parafina comercial, devido a sua cadeia pendente ser maior que a do EVA comercial. Nenhum sinergismo foi observado, indicando que os componentes dos sistemas interagem com os cristais de parafina independentemente uns dos outros.

6. Agradecimentos

À CAPES, CNPq, ANP / FINEP / CTPETRO e ao CENPES / PETROBRAS.

7. Referências

- BRÜNING, I. M. R., “Estudo do Abaixamento do Ponto de Fluidiez de Óleos Baianos Altamente Parafínicos”, *Comunicação Técnica – CENPES/ PETROBRAS – 674S – p.12801*, 1990.
- CARVALHO, C. C. V.; MOREIRA, L. C.; PEREIRA, A.; CHRISMAN, E. C. A. N.; SEIDL P. R., “Influência de Métodos de Extração na Estrutura de Asfaltenos”, 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, Rio de Janeiro, 4074, 2003.
- HERNÁNDEZ, R.P., ANAYA, D.M., GALACIA, G.M., ESPINOSA, M.E., LUGO, V.R., LOZADA, M., ALATORRE, J.A. Microstructural Study of Asphaltenes Precipitated with Methylene Chloride and n-Hexane, *Fuel* 82: 977-982, 2003.
- MACHADO, A. L. C.; LUCAS, E. F., GONZÁLEZ, 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”, *Journal of Petroleum Science & Engineering*, v.32, p.159-165, 2001.
- OLIVEIRA, R.C.; TRAVALLONI, A. M. L., “Deposição de Parafina para Petróleos dos Campos de Albacora e Marlim e sua Inibição Mediante o Uso de Aditivos Químicos”, *III Encontro Técnico Interdepartamental sobre Exploração em Águas Profundas – ETIEAP*, 1991.
- SILVA, C.X., ALVARES, D.R.S., LUCAS, E.F. New Additives for the Pour Point Reduction of Petroleum Middle Distillates, *Energy & Fuels*, 18 (3) : 599-604, 2004.
- SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G.C., MORRIL, T. C. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 5ª Edição, Guanbara, 1994.
- THAN, N. X.; HSIEH, M.; PHILP, R. P., “Waxes and Asphaltenes in Crude Oils”, *Organic Geochemistry*, v. 30, n. 2-3, p.119-132, 1999.