

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DE MISTURAS DE SOLUÇÕES POLIMÉRICAS EM PETRÓLEOS NÃO-CONVENCIONAIS POR TG/DTG E DTA

AUTORES:

Clenilson da Silva Sousa Junior^{1,2}, Cheila Gonçalves Mothé²

INSTITUIÇÃO:

¹Instituto Federal do Rio de Janeiro (IFRJ) – Campus Maracanã

²Escola de Química - UFRJ

CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DE MISTURAS DE SOLUÇÕES POLIMÉRICAS EM PETRÓLEOS NÃO-CONVENCIONAIS POR TG/DTG E DTA

Abstract

Due to increase of wells of petroleum found with oils of high viscosity, known as non-conventional oils and with the crescent value of the barrel of the light oil of the ambit world, new technologies for draining these oils are being developed. Oil non-conventional presents a great resistance to the drainage, hindering its locomotion inside the pipelines, thus requesting the use of facilitative agents for its transport. Actually, sea water natural has been used to aid the transportation and to facilitate the drainage of oil. Because of this growing factor, the use of pipelines becomes essential. The polysaccharides used to modify the thermal stability of the petroleum can be a clean alternative, since many of those products have natural origin, different from the ones that they have been used until then by the industry of the petroleum. The use of polysaccharides in the oil industry is already done with some success, such as an integral part in the drilling fluid, increasing its viscosity, and decreasing the friction of the drill bit with the rock. In this work they were studied different petroleum types, as well as mixtures of two polysaccharides. The mixtures were formed using xanthan gum and guar gum for evaluation of the thermal behavior. Thermal analysis for the techniques of Termogravimetry (TG), Derivative Termogravimetry (DTG) and Differential Thermal Analysis (DTA) revealed decomposition for the xanthan and guar gums mixtures happened before the oils.

Introdução

Os óleos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características variadas. Alguns são pretos, densos, viscosos, liberando pouco ou nenhum gás, enquanto outros são castanhos ou bastante claros, com baixa densidade e viscosidade, liberando uma quantidade de gás considerável. Por ser o petróleo constituído por diversos hidrocarbonetos, tendo diferentes arranjos, estruturas e número de carbonos, além de existirem substâncias formadas por diferentes elementos químicos, dentre ele o oxigênio, o nitrogênio e o enxofre, há a necessidade de uma classificação que leve em considere a sua densidade e principalmente a sua viscosidade. De acordo com essas propriedades, o petróleo cru pode ser classificado como: leve, médio, pesado e ultrapesado.

Uma vez que a densidade é uma propriedade dos líquidos, a indústria do petróleo utiliza a expressão °API (grau API), do instituto americano do petróleo, como a referência para a densidade do óleo medido com relação à água, com a intenção de identificar rapidamente se o óleo for leve, meio, pesado ou ultrapesado. Quanto maior o grau API, mais leve será o óleo, e conseqüentemente mais valioso no mercado ele será (AMYX *et. al.*, 1960).

Geralmente, considera-se que os óleos pesados têm menos de 19°API, uma densidade maior que 0,90 g/mL e uma viscosidade maior que 20 cP. São muito viscosos e têm uma elevada quantidade de carbono em relação ao hidrogênio. Também têm como característica: índices elevados de resíduos de carbono, asfalto, enxofre, nitrogênio, metais pesados, compostos aromáticos e parafina. Além disso, os óleos pesados têm um ponto de ebulição bem maior que o óleo leve (MACHADO, 2002).

O uso de polissacarídeos para modificar a estabilidade térmica do petróleo puro pode ser uma alternativa viável, já que muitos desses produtos têm origem natural, diferente dos que têm sido utilizados pela indústria petrolífera até então. Pelo fato dos campos petrolíferos serem muitas vezes distantes dos terminais e refinarias de óleo e gás, é necessário o transporte da produção através de

embarcações, caminhões, trens ou tubulações, como oleodutos e gasodutos. Sendo assim, o transporte do óleo cru se torna um aspecto fundamental da indústria do petróleo e exige um grande investimento por parte das empresas produtoras e também do poder público.

A goma xantana é amplamente utilizada como agente espessante, estabilizante e emulsificante, principalmente nas indústrias petrolífera, química, farmacêutica, alimentícia e cosmética. É um dos biopolímeros comercialmente mais produzidos no mundo. A goma xantana é altamente solúvel em água quente e água fria e suas soluções são pseudoplásticas. A viscosidade das soluções de goma xantana é estável em uma ampla faixa de concentração de sais (até 150g/L NaCl), temperatura (até 90°C) e pH (2-11), devido a sua rígida conformação em hélice. A goma guar é um polissacarídeo de origem vegetal constituído por unidades de D-manose e de D-lactose (WHISTLER, 1979). Os polissacarídeos formados exclusivamente por essas duas hexoses, extraídos de plantas ou obtidos por via microbiana, recebem a denominação genérica de galactomananas (COTTRELL, 1980).

Interações sinérgicas entre polímeros são atrativas comercialmente e possuem ampla exploração tecnológica. Polímeros de custo elevado podem ser substituídos por uma mistura mais rentável. Quando dois polímeros são misturados, pode ocorrer a gelificação e diferentes estruturas de gel podem se formar, dependendo da natureza dos componentes, da taxa de cisalhamento, da extensão da mistura e do mecanismo de gelificação (BRESOLIM *et. al.*, 1997).

Metodologia

Os polissacarídeos utilizados foram: a goma xantana Rhodigel 80 e a goma guar HIGUM 55I, ambas doadas pela empresa Plury Química Ltda. A água do mar utilizada no preparo das soluções foi coletada em Macaé, litoral norte do Estado do Rio de Janeiro. A água do mar foi filtrada em papel de filtro antes de ser utilizada para a retirada de sólidos. A água do mar sintética utilizada no preparado das soluções foi feita de acordo com a ASTM 1141. A amostra de óleo cru foi do tipo Ultrapesado, foi coletado na bacia de Santos, e óleo cru foi do tipo Leve e Pesado foi coletado na plataforma P-38, na bacia de Campos. Algumas de suas características são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades dos óleos crus.

Óleo	Densidade (mg/L)	°API	Asfaltenos (g/100g)
Leve	0,8833	28,74	0,68
Pesado	0,9421	18,70	0,86
Ultrapesado	0,9705	14,30	1,81

As concentrações da solução de goma xantana e goma guar usadas foram: 2000 ppm, 1000 ppm e 500 ppm. As amostras em pó foram adicionadas aos solventes, e permaneceram sob agitação magnética por cerca de 2 horas, em temperatura ambiente. As blendas poliméricas foram adicionadas aos diferentes tipos de petróleos, e deixados por agitação por duas horas. Após esse tempo, uma amostra de 5 mg da mistura foi colocados no cadinho de platina, afim de realizar os ensaios térmicos.

As técnicas de TG, DTG e DTA foram utilizadas para estudar a estabilidade e transições térmicas dos óleos. As curvas de TG permitem uma avaliação do comportamento térmico dos óleos. As amostras foram submetidas ao ensaio sob a sua forma natural, sem nenhum tratamento prévio. Foi

utilizado o Analisador Termogravimétrico, modelo SDT 2960, da marca *TA Instruments*. A variação de temperatura foi de cerca de 0°C a 800°C, em atmosfera de nitrogênio, com a razão de aquecimento de 10°C/min. A DTG foi realizada para uma melhor visualização dos eventos térmicos e o DTA foi realizado para fornecer informações sobre as transições dos eventos físicos ou químicos.

Resultados e Discussão

Na investigação atual, os vários fatores que afetam a estabilidade das misturas e dos óleos foram estudados completamente. Nas figuras 1, 2 e 3 apresentam as curvas de TG, DTG e DTA do óleo leve em dispersões de blendas poliméricas. Como pode ser visto pelas curvas de TG, e mais precisamente, confirmando nas curvas de DTG, há cinco estágios de decomposição. O primeiro estágio é relativo à umidade, com perda de massa de 5%, na temperatura em 100°C. Os polissacarídeos são observados no segundo estágio de decomposição, que começa em 200°C e finaliza em 350°C, com perda de massa de 55%. É neste estágio que estão presentes as blendas dos dois polissacarídeos (a primeira blenda com 80% de goma Xantana e 20% de goma Guar, e a segunda blenda com 20% de goma Xantana e 80% de goma Guar). O terceiro estágio da perda de massa é a decomposição das frações parafínicas do óleo leve, em 410°C. As frações pesadas do petróleo estão no quarto estágio da perda de massa, que se inicia em 440°C e termina em 450°C, referente ao Tonset (SOUSA JUNIOR, 2008).

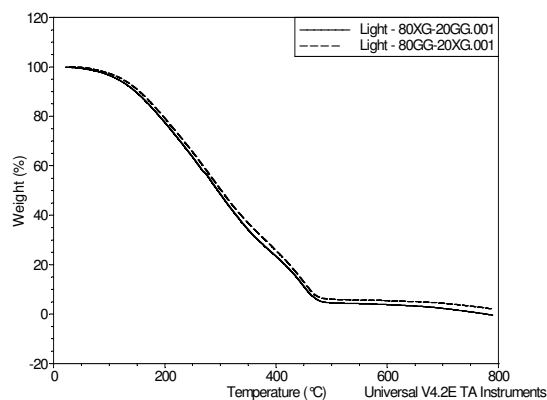


Figura 1 - TG do óleo leve em dispersões de blendas poliméricas.

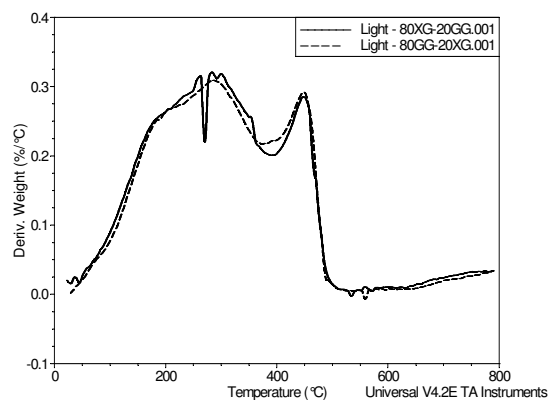


Figura 2 - DTG do óleo leve em dispersões de blendas poliméricas.

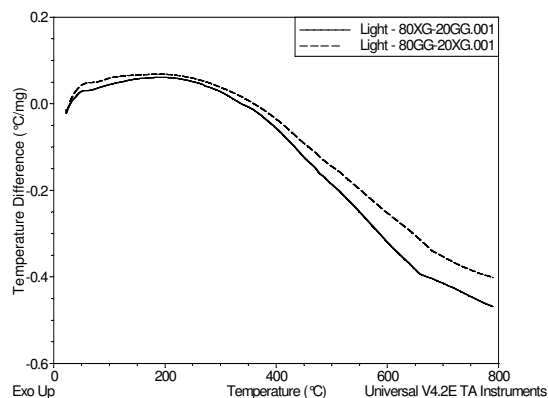


Figura 3 - DTA do óleo leve em dispersões de blendas poliméricas.

A taxa máxima de decomposição acontece em 460°C. O último estágio da perda de massa ocorre em 730°C, sugerindo a degradação dos sais do cálcio, sódio e potássio, presentes nas moléculas de goma xantana (CORREIA, 2006). Ao fim da análise o resíduo foi de 1% em 800°C. A mistura com proporção maior de goma Guar com 80%, apresentou uma maior estabilidade térmica, em relação à outra blenda, como se ilustrada na Tabela 2, onde apresenta o percentual e as temperaturas das transformações. Nas curvas de DTA são observados dois eventos endotérmicos. O primeiro começa em 450°C e termina em 500°C, sugerindo as frações leves do petróleo, e o segundo evento são as frações aromáticas do óleo leve, em 700°C.

Tabela 2 – Análise de TG/DTG do óleo leve em dispersões de blendas poliméricas.

TG/DTG	20%GX: 80%GG	80%GX: 20%GG
Estágios	5	5
Umidade (%)	5	5
Polissacarídeos (%)	54	55
Tonset (°C)	460	460
Resíduos (%)	1	0,5
Velocidade máxima de Decomposição (°C)	452	450

Para o óleo pesado são mostradas as curvas de TG, DTG e DTA nas figuras 4, 5 e 6, respectivamente. O primeiro estágio da perda de massa é referente à umidade, com 5,2% em 140°C. Na segunda etapa da perda da massa, a mistura com 80%GX: 20%GG que está na maior proporção representa 56%, de perda de massa, já a mistura com 20%GX: 80%GG teve uma perda de massa de 51%, ambas em 275°C. A terceira etapa da perda da massa é as frações do óleo pesado, em 420°C. Existe último estágio, em 730°C, relativo à degradação dos sais de cálcio, sódio e potássio. Na Tabela 3, estão os valores para as transformações térmicas entre as blendas poliméricas e o óleo pesado.

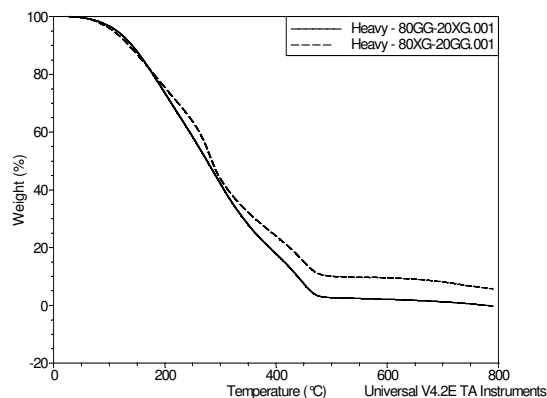


Figura 4 - TG do óleo pesado em dispersões de blendas poliméricas.

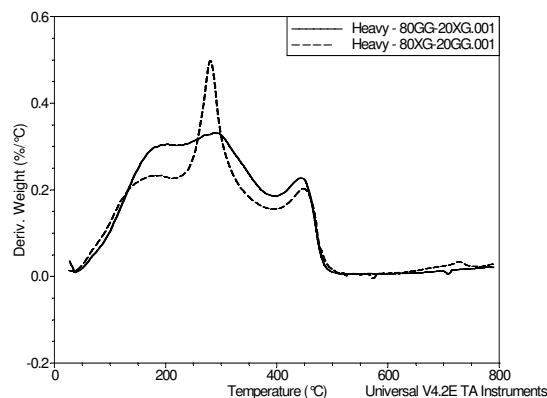


Figura 5 - DTG do óleo pesado em dispersões de blendas poliméricas.

Nas curvas de DTA é observado um evento exotérmico, e sugere o gelificação polímeros em 250°C (MOTHÉ, 2002), e dois eventos endotérmicos são observados. O primeiro em 450°C sugere a degradação dos polímeros, e o segundo em 700°C, degradação pesada do óleo.

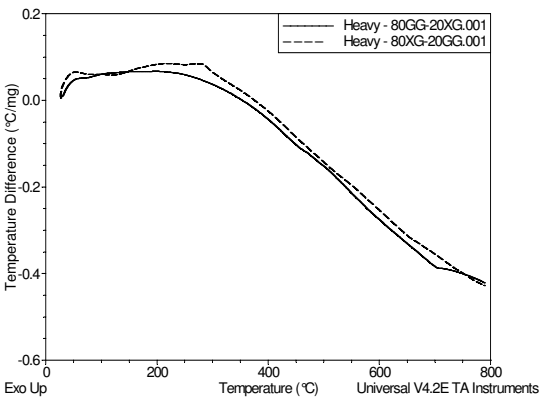


Figura 6 - DTA do óleo pesado em dispersões de blendas poliméricas.

Tabela 3 – Análise de TG/DTG do óleo pesado em dispersões de blendas poliméricas.

TG/DTG	20%GX: 80%GG	80%GX: 20%GG
Estágios	4	4
Umidade (%)	5,2	5,2
Polissacarídeos (%)	52	56,5
Tonset (°C)	458	462
Resíduos (%)	0,2	0,2
Velocidade máxima de Decomposição (°C)	440	448

As figuras 7, 8 e 9 mostram as curvas de TG, DTG e DTA do óleo ultrapesado em dispersões de blendas poliméricas. Como pode ser visto na curva TG e confirmado na curvas de DTG, há três estágios de decomposição.

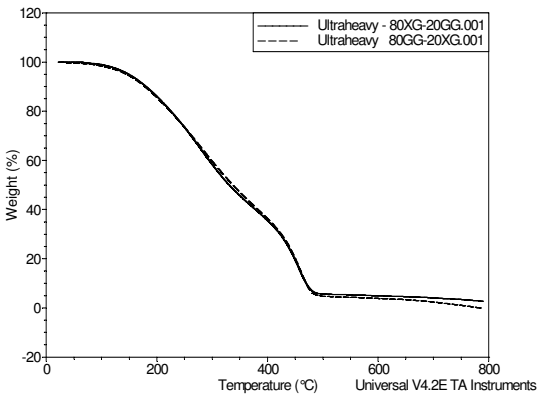


Figura 7 - TG do óleo ultrapesado em dispersões de blendas poliméricas.

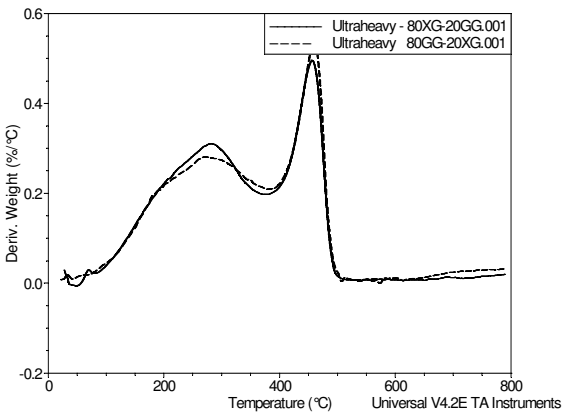


Figura 8 - DTG óleo ultrapesado em dispersões de blendas poliméricas.

O primeiro estágio de perda de massa foi relativo à umidade, com 5%, em 135°C. O segundo estágio de decomposição representou 32% de perda de massa, em 270°C, sugerindo a degradação dos polissacarídeos e a terceira etapa de perda de massa, com 50%, foi em 420°C referentes às frações do óleo ultrapesado. Nas curvas de DTA são observados dois eventos endotérmicos, o primeiro em 490°C, sugere a presença dos polissacarídeos e o segundo a degradação das frações do óleo ultrapesado, que começam em 450°C e finalizam em 650°C.

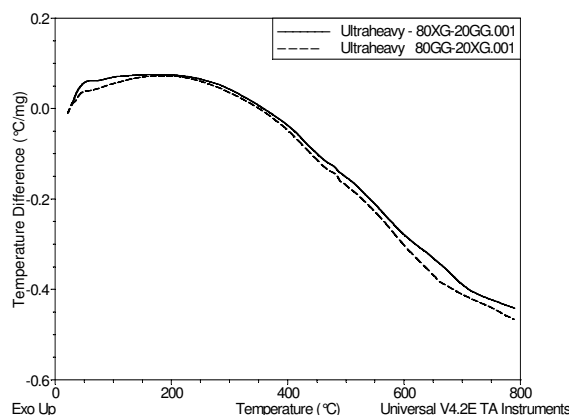


Figura 9 - DTA óleo ultrapesado em dispersões de blendas poliméricas.

Na Tabela 4 são mostrados os percentuais e as temperaturas das transições que ocorrem na degradação térmica do óleo ultrapesado em dispersões de blendas poliméricas. A taxa máxima de decomposição acontece em 450°C. Em 800°C, o resíduo obtido foi de 2%.

Tabela 4 – Análise de TG/DTG do óleo ultrapesado em dispersões de blendas poliméricas.

TG/DTG	20%GX: 80%GG	80%GX: 20%GG
Estágios	3	3
Umidade (%)	5	5
Polissacarídeos (%)	61	59
Tonset (°C)	480	481
Resíduos (%)	0,3	0,2
Velocidade máxima de Decomposição (°C)	455	459

Conclusões

Diante de uma série das dificuldades associadas à movimentação dos óleos não-convencionais, como a viscosidade elevada e a baixa a densidade, a utilização de novos métodos que possibilitem sua movimentação e produção vem sendo estudado para a melhoria da produção e diminuição dos gastos. A análise térmica as técnicas de Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e análise

térmica diferencial (DTA) revelaram que as gomas Xantana e Guar, apresentaram, respectivamente, três e dois estágios de decomposição. A goma Xantana apresentou uma maioria de quantidade de resíduos ao fim da análise. A goma Guar apresentou uma estabilidade térmica maior, em relação à goma Xantana, revelado para ser o material o mais sensível à temperatura. A mistura com proporção maior de goma Guar (80%) apresentou a estabilidade térmica, no relacionamento a mistura de 20% da goma do guar. O óleo apresentou dois estágios de decomposição, os primeiros entre 50 a 300°C e o segundo em 420°C. Pode-se comprovar uma maior estabilidade térmica para o óleo ultrapesados devido à maior quantidade de moléculas aromáticas e asfáltênicas presentes.

Agradecimentos

Os autores são gratos ao IFRJ/Maracanã, ao CNPq e a Capes para a ajuda financeira disponibilizada.

Referências Bibliográficas

AMYX, J. W., BASS, D. M., WHITING, R. L. **Petroleum reservoir engineering. Physical Properties**. New York: Mc Graw-Hill Book Company, p.4, 1960.

BRESOLIM, T. M. B.; SANDER, P. C.; REICHER, F. **Polímeros de Carbohidrate**, 33 (1997) 131-138.

CORREIA, D. Z. **Estudo de Misturas Poliméricas parágrafo Recuperação de Petróleo**. (2006) 95-132.

COTTRELL, I. W.; BAIRD, J. K. **Enciclopédia de Kirk-Othmer da tecnologia química**. A. Standen Ed. Publishers de Interscience, John Wiley e filhos, 12 (1980) 45-66.

MACHADO, J.C.V. **Reologia e Escoamento de Fluidos: O na Indústria de Ênfase faz Petróleo**. Ed. Interciência (2002) 257.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**, Ieditora, SP (2002) pg 300.

SOUSA JUNIOR, C.S. **Tecnologia de Óleos Pesados e Ultrapesados**. Jan. 2008. 209p. Dissertação de Mestrado. Orientadora: Cheila Gonçalves Mothé. Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro – Rio de Janeiro – RJ.

WHISTLER, R. L.; HYMOWITE, T. **Guar: agronomy, produção, uso industrial e nutrition**, 1 (1979) 1-15.