

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

DESENVOLVIMENTO DE INIBIDORES DE DEPOSIÇÃO ORGÂNICA (ODi's) EM PETRÓLEO ATRAVES DA SINTESE DE COMPOSTOS ANFIFILICOS E MODIFICAÇÃO DE CELULOSE VIA SUBSTITUIÇÃO RADICALAR.

AUTORES:

Douglas Costa Santos*

Clécio Martinho do Rosário Santos*

Gisélia Cardoso**

* Acadêmico de Química Industrial/UFS

** Profa. Associada do DEQ/UFS

INSTITUIÇÃO: UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

pdfMachine

A pdf writer that produces quality PDF files with ease!

Produce quality PDF files in seconds and preserve the integrity of your original documents. Compatible across nearly all Windows platforms, if you can print from a windows application you can use pdfMachine.

Get yours now!

DESENVOLVIMENTO DE INIBIDORES DE DEPOSIÇÃO ORGÂNICA (ODI's)
PARA PETRÓLEO ATRAVES DA SINTESE DE COMPOSTOS ANFIFILICOS E
MODIFICAÇÃO DE CELULOSE VIA SUBSTITUIÇÃO RADICALAR.

Abstract

The wax precipitation is a phenomenon that has its kinetics studied several decades and today has great influence in oil exploration especially when it comes to extreme situations such as the pre salt, this work demonstrates the results obtained in the modification of soluble cellulose with polyacrylamide and synthesis composed of ammonium salts with their characterizations in order to minimize the problems caused by paraffin deposition in the drainage ducts of petroleum.

Keywords: Pre-salt, polymer synthesis, modification of cellulose.

Introdução

A precipitação de parafinas é geralmente atribuída às variações de temperatura durante a exploração do petróleo. Estudos sobre deposição de parafinas mostram que esta ocorre em função do gradiente de temperatura do poço (cerca de 70°C) e a temperatura das águas do oceano e da superfície terrestre de aproximadamente 4 e 15 °C, respectivamente (LUCAS, E. F. *et al.*, 2001).

O petróleo é responsável pela origem de boa parte dos polímeros hoje existentes que têm encontrado cada vez mais aplicações no cotidiano da humanidade. Na indústria de petróleo o uso de polímeros já se consolidou como uma prática de grande relevância sendo a própria indústria de petróleo responsável por boa parte do consumo dos polímeros, que ela mesma produz, na otimização e execuções de vários processos existem polímeros, uma vez que estes estão envolvidos na obtenção do petróleo desde a fase de perfuração do poço até a fase de transporte do óleo produzido.

Atualmente são utilizados compostos orgânicos sintéticos, denominados ODI's (inibidores de deposição orgânica) com a finalidade de inibir a deposição das parafinas (LUCAS, E. F. *et al.*, 2001). Esses compostos têm geralmente base em copolímeros com características anfifílicas.

A celulose é um dos polímeros naturais mais abundantes, sendo um composto de origem renovável, foi isolado pela primeira vez pelo químico francês Anselme Payen em 1838, sua unidade repetitiva (mero) é a glicose e suas propriedades mecânicas dependem extremamente do seu grau de polimerização, esse grau de polimerização pode variar a depender do tipo de vegetal de onde a celulose foi obtida, idade do vegetal e ainda do processo de obtenção da celulose o numero de meros na celulose normalmente varia entre 300 e 700 meros podendo atingir valores acima de 7000 meros formando cadeias longas e lineares (Klock *et al.*).

A incorporação de unidades poliméricas em celulose fornece uma rota importante para mudar e atribuir novas propriedades à celulose, tais como flexibilidade, propriedades umectantes, e força das ligações.

Enxertia de polímero na superfície da celulose com monômeros vinílicos vem sendo realizada com diferentes técnicas, tais como peroxidação ou o uso de xantato, e diferentes polímeros, tais como estireno, metacrilato de metila e acrilamida (O. Glaied *et AL*, 2008). Estes métodos são, porém, não controláveis, sendo impossível predeterminar o peso molecular do polímero e a distribuição de massa molar. Para fins de aplicações específicas, há necessidade de polímeros com massa molar e estrutura

definidos para tal obtenção de celulose enxertada dando origem à copolímeros bem definidos torna-se um processo de grande interesse industrial.

A celulose pode ser utilizada para o processo de inibição de deposição de parafinas, pois é um composto natural e traz consigo a possibilidade de redução de danos ao meio ambiente por substituição de outros reagentes nocivos usados para o mesmo fim.

Muitos estudos de modificação da celulose se dá através do uso de líquidos iônicos com pH alcalino, num processo em batelada (Zhang *et AL*, 2008) , estudos anteriores realizados do LDCMat reproduzam esse método com uso de celulose de bambu e de sisal obtendo por essa rota aditivos para escoamento de óleo pesado (Andrade, *et AL*, 2009) (Santos, *CMR*, 2010), porém esse método traz uma desvantagem sobre os objetivos pretendidos uma vez que as unidades poliméricas com número de carbonos na faixa de interesse são oligômeros da família dos ácidos graxos que se saponificam naturalmente na presença de soluções alcalinas. A solução proposta para a produção de ODI's é o uso do método de polimerização Graf onde a unidades poliméricas serão enxertadas na cadeia da celulose sem a necessidade do uso de líquidos alcalinos. O processo de polimerização Graft permite o desenvolvimento de polímeros modificados, com propriedades distintas das do polímero original.

Um dos métodos de desenvolvimento de polimerização Graft é o uso de radiação ionizante como iniciador da polimerização (E. Taka'cs *et AL*, 2010). Nesse processo a radiação fornece energia suficiente para formação de sítios ativos no polímero base e na unidade polimérica a ser inserida, dando origem a cadeias poliméricas ramificadas. Outro método bastante útil é o uso de substituição radicalar na formação de polímeros enxertados, método que pode viabilizar o desenvolvimento de polímeros com cadeias controladas e finalidade específica.

Outro método de desenvolvimento de ODI's é o uso de copolímeros, de natureza anfifílica, obtidos através de processos de copolimerização micelar, ou copolimerização em solução. Esses compostos já têm sido alvos de muitos estudos em trabalhos voltados para a sua capacidade surfactante. Em muitos casos esses copolímeros já têm em sua unidade repetitiva uma natureza anfifílica, é o caso de poli-sabões, mas tais compostos não permitem grandes variações estruturais, de modo que na década de oitenta se iniciou os estudos com compostos de monômeros acrílicos contendo grupos aminas terciárias pendentes que podem ser facilmente convertidos para um grupo de amônio quaternário catiônico, com uma cadeia lateral alquila de comprimento variável. Esses compostos não ganharam grande aplicabilidade para os fins a que se propuseram na época, mas anos depois estudos levaram a formação de outros compostos com a mesma metodologia de produção (F. Bezzaoucha *et AL*, 2007).

O presente estudo apresenta os resultados obtidos de modificação de celulose hidrossolúvel com acrilamida obtendo um composto de estrutura química aniônica capaz de inibir a aglomeração e deposição de parafinas e explicita os métodos a serem utilizados em novas sínteses.

Metodologia

Modificação da celulose

A modificação da celulose com acrilamida foi realizada em meio alcalino, sob agitação de 600 RPM por 6 horas, seguida de acidificação para precipitação da celulose modificada e separada do meio reacional por centrifugação. A celulose centrifugada foi imersa em água de lavagem por sete dias, congelada, liofilizada, seca à vácuo, a peso constante, triturada e passada em peneira de 14 mesh #. A caracterização da celulose pura e modificada foi realizada através de espectroscopia por FTIR, calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raios-x (DRX) e análise de medida de área superficial e porosidade (B.E.T).

Síntese do composto anfifílico

Reagentes:

- Trimetil amônio
- Acetonitrila
- 4-terc-butilcatecol
- Cloreto de metila
- N₂ gasoso
- Éter etílico anidro

A um balão de fundo redondo e um pescoço será adicionado 20 mL de acetonitrila e em seguida 0,06 mol de trimetil amônio e 0,06 mol de 1-bromo-hexadecano além do inibidor 4-terc-butilcatecol. Assim que solução ganhar aspecto turvo será adicionado cloreto de metila ao meio reacional.

O balão será fechado com um septo e submetido a uma de nitrogênio PA, aquecido a 50° C e com agitação magnética de por 60h. Os solventes do meio reacional serão removidos por rota-evaporação com vácuo a uma temperatura abaixo de 40°C, espera-se daí obter um produto oleoso e após ser deixado em repouso será lavado com éter etílico anidro para remoção das impurezas e precipitação das frações sólidas.

Síntese da celulose modificada

Reagentes:

- Fibra de celulose hidrossolúvel
- Acetona
- Metanol
- Trietilamina
- Cloreto de metila Anidro
- Nitrogênio PA
- brometo de 2- isobutiril
- brometo de cobre(I)
- 2,2 - bipyridila
- Poliacrilamida

A fibra de celulose será lavada em água deionizada a temperatura ambiente e em seguida será filtrada para retenção da fração de interesse isenta de impurezas, em seguida a celulose será lavada com acetona, metanol e água por 30 min. Em um reator será adicionado 8g da celulose preparada, 10,80mL e de trietilamina e 400mL de cloreto de etila anidro. A mistura será agitada em temperatura ambiente e sob atmosfera de nitrogênio, em seguida será adicionado 9,5 mL de brometo de 2- isobutiril durante um período de 15 minutos, a mistura reacional foi mantida sobre a agitação por 24h a temperatura ambiente, após esse período o produto passará por processos seguidos de lavagem e filtração, com água, acetona, e água respectivamente nessa ordem, com o intuito de eliminar a presença de iniciadores de bromo não grafítizados na celulose.

Em um reator ou tubo schlenk com um agitador magnético, será adicionado 2g do produto recuperado anteriormente, 200 mL de água deionizada, 0,266g brometo de cobre(I) e 0,58g de 2,2 –bipyridila. A mistura será agitada a temperatura ambiente na presença de nitrogênio para que ocorra a formação do complexo do cobre-ligante, quando a mistura mudar de tonalidade será adicionado a poliacrilamida, a

reação ocorrerá na temperatura de 50°C por 3 horas. Em seguida o produto será filtrado e lavado com água e acetona.

Caracterização dos compostos desenvolvidos

A caracterização dos desenvolvidos será realizada através de análise de infravermelho onde será comparada as bandas obtidas dos compostos com dados existentes na literatura e verificação das possíveis estruturas formadas, DSC para conhecimento dos parâmetros Físico-Químicos dos produtos obtidos, MOLP para investigação do tipo de estrutura formada, TGA-DTA com a finalidade de determinar parâmetros de perda de massa dos produtos, além da análise de porosidade e área superficial através do método de BET.

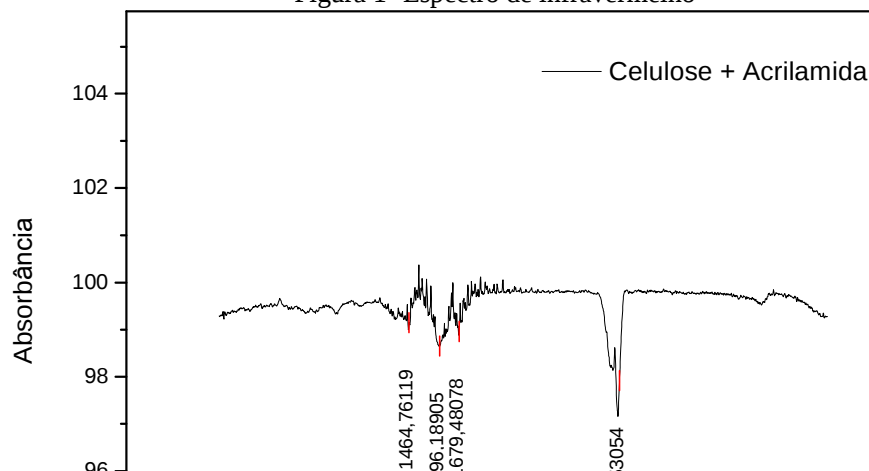
Avaliação da ação dos ODI's obtidos no estudo em amostras de petróleo

Os testes com os ODI's desenvolvidos serão realizados usando proporções que variam de 10 a 100 ppm e serão adicionados ao óleo cru diluídos em água destilada e em soluções salinas em concentrações equivalentes às encontradas na água de formação em campos petrolíferos da região Nordeste e do pré-sal, sob agitação de 600 rpm durante 15min. Em seguida, alíquotas serão retiradas e analisadas por DSC e por microscópio ótico de luz polarizada, interfaciado com estágio de aquecimento e resfriamento controlado, para verificar possíveis alterações no ponto de precipitação das parafinas presentes no óleo, avaliando assim a eficiência do composto desenvolvido. Análise reológica também será realizada, a 10 °C acima e abaixo do ponto de precipitação de parafinas, assim como na temperatura de precipitação para avaliar os possíveis efeitos dos ODI's na viscosidade do óleo, parâmetro importante na avaliação da viabilidade tecnológica do uso dos compostos desenvolvidos.

Resultados e Discussão (Tamanho: 11 – Fonte: verdana)

O resultado da análise espectroscópica por FTIR(figura 1) mostrou a presença dos picos em números de onda 1596 nm e 1679 nm, atribuídos à inserção de grupo amida na celulose. A comparação dos difratogramas (figura 2) obtidos por DRX para a celulosa hidrossolúvel pura e modificada mostrou a presença de mudanças na estrutura química da celulose em estudo, na direção do ângulo de difração 2θ igual a 15°, atribuída à inserção de grupos amida na estrutura molecular da celulose hidrossolúvel modificada, concordando assim com o resultado obtido pela espectroscopia de FTIR. Os resultados da análises de B.E.T. mostraram aumento do raio do poro da celulose hidrossolúvel modificada em comparação à amostra de celulose pura o que garante a boa hidrossolubilidade da celulose após o processo de modificação.

Figura 1- Espectro de infravermelho



pdfMachine

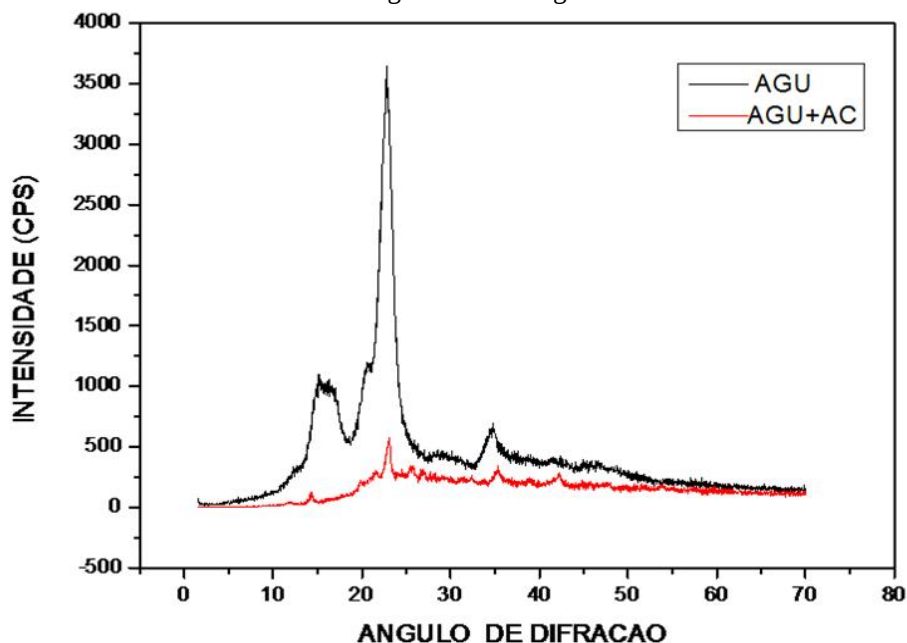
A pdf writer that produces quality PDF files with ease!

Produce quality PDF files in seconds and preserve the integrity of your original documents. Compatible across nearly all Windows platforms, if you can print from a windows application you can use pdfMachine.

Get yours now!

numero de onda

Figura 2- Difratoograma



Espera-se que a síntese do composto anfílico forneça um produto com uma cadeia linear de baixo peso molecular que apresente carga nas suas extremidades, suportada pelo radical amônio quaternário que impeçam interações entre moléculas de parafinas, sua agregação e deposição.

A continuação desse estudo esta sendo realizado por modificação da celulose através inserção na cadeia principal de compostos orgânicos oligoméricos polares, da família da acrilamida, (grafitização) buscando com que este interaja com as parafinas por afinidade de cadeia, inibindo assim a sua precipitação e deposição.

De ambos os compostos, o objetivo é a inibição da precipitação e deposição de parafinas através da ação de impedimento estereoquímico provocado pelos grupos laterais inseridos na cadeia principal dos ODI's, sem causar a formação de emulsões de difícil separação ou seu aumento de viscosidade.

Uma vez que essa ramificação se ligue a parafina por afinidade de cadeia, a segmento polar, a saber, a celulose impedirá a aproximação de outras cadeias parafínicas já ligada ao grupo hidrofóbico, impedindo assim que as cadeias parafinas se liguem entre si evitando a ocorrência de aumento de massa molecular, cristalização e deposição e incrustação.

Conclusões

pdfMachine

A pdf writer that produces quality PDF files with ease!

Produce quality PDF files in seconds and preserve the integrity of your original documents. Compatible across nearly all Windows platforms, if you can print from a windows application you can use pdfMachine.

Get yours now!

Diante dos resultados obtidos, concluiu-se que a modificação da celulose hidrossolúvel com acrilamida em meio alcalino na presença de uréia é um processo viável e a continuidade do estudo dar-se-á em avaliar o seu desempenho na inibição de deposições orgânicas.

Tal trabalho pode também trazer grandes contribuições significativas para o conhecimento físico-químico e termodinâmico sobre desenvolvimento de novos produtos, e, cinética de precipitação e deposição de parafinas. A continuação desse estudo está sendo realizada com objetivo é explorar a capacidade de se associar seguimentos poliméricos polares e apolares através da polimerização de monômeros acrílicos com segmentos alquílicos de C18 à C50 para que os extremos apolares se unam às parafinas e os polares evitem a aproximação de novas parafinas, impedindo a sua cristalização, deposição e incrustação.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Petrobras S.A pelo apoio financeiro dado através do Termo de Cooperação nº 0050.0050002.09.9 e aos Laboratórios de Catálise e Nanobiocida da UFS pela realização das análises de DRX e FTIR respectivamente e a ANP por propiciar a oportunidade da realização desse estudo no DEQ/UFS.

Referências Bibliográficas

1. E. TAKACS, L.WOJNAROVITS, J.BORSA, I.RACZ, Hydrophilic/hydrophobic character of grafted cellulose, Radiation Physics and Chemistry 79 (2010) 467–470.
2. MUSTAFA TABAKCI , SERKAN ERDEMIR, MUSTAFA YILMAZ, Preparation, characterization of cellulose-grafted with calix[4]arene polymers for the adsorption of heavy metals and dichromate anions, Journal of Hazardous Materials 148 (2007) 428–435.
3. O. GLAIED, M. DUBE, B. CHABOT, C. DANEAULT, Synthesis of cationic polymer-grafted cellulose by aqueous ATRP, Journal of Colloid and Interface Science 333 (2009) 145–151.
4. ANABAL ALVES DOS SANTOS JUNIOR, JAMES CORREIA, Revitalização de campos maduros terrestres uma proposta de regulação, Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás.
5. MORAES, GILBERTO DE OLIVEIRA, Obtenção de membranas trocadoras de prótons a base de polietileno para uso em células a combustível, Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, São Paulo 2008.
6. SORDI, MARLI LUIZA TEBALDI DE, Síntese e polimerização radicalar de monomeros metacrilatos contendo heterociclos como substituintes, Instituto de Química programa de pós-graduação em materiais, Porto Alegre, maio de 2007.
7. FATIHA BEZZAOUCHA', PIERRE LOCHON, ANNE JONQUIÈRES', ARNAUD FISCHER, ALAIN BREMBILLA AND DRISS AÏNAD-TABET European Polymer Journal Volume 43, Issue 10, October 2007, Pages 4440-4452

8. LUCAS, ELIZABETE F.; MANSUR, CLAUDIA R. E., SPINELLI LUCIANA, E QUEIRÓS YURE G. C.; Pure Appl. Chem., Vol. 81, No. 3, pp. 473–494, 2009. DRAFT
doi:10.1351/PAC-CON-08-07-21
9. BEZZAOUCHA, FATIHA; LOCHON, PIERRE; JONQUIE`RES, ANNE; FISCHER, ARNAUD; BREMBILLA, ALAIN; NAD-TABET, DRISS AI, New amphiphilic polyacrylamides: Synthesis and characterisation of pseudo-micellar organisation in aqueous media, European Polymer Journal 43 (2007) 4440–4452.
10. SONG, YONGBO, ZHOU, JINPING *, ZHANG, LINA, WU, XIAOJUN, Homogenous modification of cellulose with acrylamide in NaOH/urea aqueous solutions, Carbohydrate Polymers 73 (2008) 18–25
11. BRUICE, Paula Yurkanis. **Química orgânica**. 4. ed São Paulo, SP: Pearson, Prentice Hall, 2006. 2 v. ISBN 8576050048
12. ANDRADE, Shisley Halley Serafim, SOUZA SANTOS, Joyce Vânia, CARDOSO, Gisélia, Modificação química de celulose e Análise da sua viabilidade como aditivo facilitador de escoamento de óleo pesado. 2º SEPEQ, Anais ISSN 2176-8560, 9 à 10 de novembro de 2009.
13. SANTOS, Clecio Martinho do Rosario, Modificação e caracterização de celulose hidrossolúvel, trabalho de conclusão de curso, departamento de engenharia química, UFS, p.40, São Cristóvão 2010.