



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

### MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE COPOLÍMERO DE ETILENO-CO- ACETATO DE VINILA (EVA) PARA SER TESTADO COMO ADITIVO PARA ÓLEO LUBRIFICANTE

Claudia R. E. Mansur<sup>1</sup>, Leonardo B. Passos<sup>1</sup>, Dellyo R. S. Alvares<sup>2</sup> & Elizabete F. Lucas<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 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

<sup>2</sup> Centro de Pesquisas da PETROBRAS, CENPES/PETROBRAS, e-mail: dellyo@cenpes.petrobras.com.br

**Resumo** – Uma das técnicas mais utilizadas para solucionar o problema gerado pela deposição de cristais de parafinas observada na indústria de petróleo é o uso de inibidores de deposição orgânica – IDO's. Este trabalho visa o desenvolvimento de materiais poliméricos para serem utilizados como IDO's para óleos crus e destilados médios de petróleo, como os óleos lubrificantes. Para isso, foram realizadas modificações químicas em copolímero de etileno-co-acetato de vinila (EVA) comercial, por meio de reações de esterificação com cloretos de ácidos orgânicos de cadeia longa, variando-se as suas quantidades, com a finalidade de obter materiais com diferentes teores de cadeias laterais. Os produtos foram testados como aditivos para óleo lubrificante, os quais tiveram seus pontos de fluidez medidos. Os resultados mostraram que os copolímeros modificados quimicamente atuaram mais significativamente no processo de cristalização de parafinas, acarretando a redução mais acentuada do ponto de fluidez do óleo lubrificante, do que a amostra de EVA comercial não modificada.

Palavras-Chave: óleo lubrificante; parafina; copolímero de etileno-co-acetato de vinila.

**Abstract** – One of the most widely used techniques for solving the drawback caused by the deposition of paraffin crystals as observed in the petroleum industry is the use of organic deposition inhibitors – ODI 's. This work aims at the development of polymeric materials to be employed as ODI's for crudes and middle distillate petroleum oils, such as lube oils. To this purpose, commercial ethylene-co-vinyl acetate (EVA) copolymers were submitted to chemical modifications involving esterification reactions with long chain organic acid chlorides, the amount of which being varied in order to obtain materials of different side chain contents. The resulting products were tested as lube oil additives, and the oils had their pour points assessed. Results showed that the chemically modified copolymers had a more pronounced influence in the paraffin crystallization process, leading to a more accentuated decrease in the lube oil pour point, than the non-modified EVA commercial sample.

Keywords: lube oil, paraffin, ethylene-co-vinyl acetate copolymer.

## 1. Introdução

Os hidrocarbonetos alifáticos, principais constituintes das ceras parafínicas (parafinas normais e n-parafinas), predominam no petróleo e em seus destilados de alto e médio ponto de ebulição, tais como óleo lubrificante e diesel (Renguet, 1990).

Quando a temperatura do óleo é reduzida, existe uma temperatura limite na qual inicia-se o processo de nucleação e cristalização das n-parafinas. Tal temperatura é denominada ponto de névoa (“cloud point”) (Marques, 1991). A partir deste ponto, há um processo de crescimento e aglomeração dos cristais formados, acarretando o aumento da viscosidade do sistema, dificultando a fluidez e gerando depósitos sólidos que tendem a reduzir a produção de petróleo e utilização de seus derivados (Chicakli e Jessen, 1991). Uma das técnicas mais utilizadas para solucionar este problema envolve o uso de inibidores de deposição orgânica (IDO's). Os IDO's são geralmente constituídos por materiais poliméricos, com estrutura semelhante a da parafina presente no depósito orgânico, o que torna possível a sua interferência no processo de cristalização (Irani e Zajak, 1982). Os copolímeros de etileno-co-acetato de vinila (EVA) comerciais são utilizados como IDO's para alguns sistemas, uma vez que os IDO's não possuem ação universal (Machado e Lucas, 1999).

Neste trabalho, foram preparados alguns IDO's, a partir da modificação química do EVA com cloretos de ácido de cadeia longa (C<sub>12</sub> e C<sub>16</sub>). Os produtos foram testados como aditivos para óleos lubrificantes, os quais tiveram seus pontos de fluidez medidos.

## 2. Experimental

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

O óleo lubrificante básico utilizado para os testes de ponto de fluidez foi procedente da RLAM (Bahia), de referência PNL-30.

### 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 lauroíla (C<sub>12</sub>) e palmitoíla (C<sub>16</sub>).

Reações de transesterificação (incorporação de grupos acetatos) nos copolímeros de EVA modificados também foram realizadas a fim de se tornar o copolímero mais hidrófobo. Estas reações foram realizadas utilizando-se o mesmo sistema reacional descrito anteriormente, sendo adicionados 2g de EVA esterificado com cloreto de ácido em 20 mL de tolueno. A mistura foi aquecida a 85°C, sob agitação magnética, recebendo, em seguida, anidrido acético, em quantidade calculada de acordo com a porcentagem de transesterificação dos grupamentos hidroxila desejada.

### 2.2- Teste de solubilidade dos produtos

Os copolímeros de EVA modificados foram testados quanto à solubilidade em tolueno e na mistura de solventes tolueno:n-decano:ciclohexano, na proporção de 30:50:20, 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.

### 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 copolímeros de EVA modificados foram testados quanto à solubilidade em tolueno e na 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). Os resultados dos testes de solubilidade são apresentados na Tabela 1. Observa-se que o copolímero EVA não apresentou separação de fases com o resfriamento de sua solução, porém após a reação de hidrólise, este material passou a apresentar uma temperatura de separação de fases. Além disso, pode-se também observar que os copolímeros modificados com cadeias hidrocarbônicas aumentaram a solubilidade dos copolímeros de EVA hidrolisados, pela inserção de longas cadeias hidrófobas nas cadeias dos copolímeros. As reações de transesterificação melhoraram ainda mais a solubilidade destes materiais, por eliminar os grupamentos hidroxila (hidrófilos) não reagidos nas cadeias do copolímero modificado.

Tabela 1. Solubilidade das soluções de copolímeros de EVA e de copolímeros de EVA modificados

| Amostra <sup>(a)</sup>          | Tolueno <sup>(b)</sup><br>(Turvação °C) | Misturas de solventes <sup>(b)</sup><br>(Turvação °C) |
|---------------------------------|---|---|
| EVA-20                          | ---                                     | --  |
| EVA-20 hidrolisado              | 50                                      | 67  |
| EVA-50%C12                      | 9                                       | 57  |
| EVA-50%C16                      | 20                                      | 42  |
| EVA-70%C16                      | 29                                      | 35  |
| EVA-50% C12 (transesterificado) | --                                      | 30  |
| EVA-70% C16 (transesterificado) | 20                                      | 28  |

<sup>(a)</sup> O nome dados às amostras foi baseado nas reações realizadas. Exemplos: EVA-50%C12 – esterificação do EVA com cloreto de lauroíla, em porcentagem molar de 50%.

<sup>(b)</sup> Turvação: temperaturas medidas obtidas no resfriamento da solução.

Com a finalidade de testar os copolímeros de EVA antes e depois das reações de modificação química, e também comparar seus desempenhos, estes copolímeros foram utilizados como aditivos no óleo lubrificante básico PNL, o qual é considerado um óleo neutro leve. As medidas de ponto de fluidez foram realizadas como forma de avaliar a atuação destes materiais, e seus resultados são mostrados na Tabela 2.

A análise dos resultados apresentados na Tabela 2 possibilita verificar que o desempenho dos aditivos como redutores do ponto de fluidez do óleo lubrificante foi significativamente melhorado após a hidrólise do EVA comercial e resultados ainda melhores foram obtidos após a reação de esterificação com as cadeias C<sub>12</sub> e C<sub>16</sub>. Observa-se também que o grau de esterificação e o tamanho das cadeias hidrocarbônicas utilizadas não tiveram influência nos valores de ponto de fluidez. Além disso, as reações de transesterificação realizadas parecem piorar um pouco o desempenho destes aditivos, mostrando que o balanço hidrófilo-lipófilo do aditivo tem influência em seu desempenho.

Os resultados obtidos podem ser atribuídos à natureza das cadeias hidrocarbônicas presentes no óleo testado que, por se tratar de um óleo neutro leve, possui cadeias de n-parafina não muito longas, se comparadas com as parafinas presentes em outros óleos mais pesados.

Tabela 2. Ponto de fluidez do óleo lubrificante PNL aditivado com copolímero de EVA e de copolímeros de EVA modificados, na concentração de 0,1% de aditivo

| <b>Amostra</b>                  | <b>Ponto de fluidez (°C)</b> |
|---------------------------------|------------------------------|
| Óleo puro                       | -7                           |
| EVA-20                          | -9                           |
| EVA-20 hidrolisado              | -17                          |
| EVA-50% C12                     | -20                          |
| EVA-50% C16                     | -20                          |
| EVA-70% C16                     | -20                          |
| EVA-50% C12 (transesterificado) | -19                          |
| EVA-70% C16 (transesterificado) | -19                          |

#### 4. Conclusões

Os copolímeros de EVA modificados quimicamente, pela incorporação de cadeias laterais, atuam mais significativamente no processo de cristalização das n-parafinas, acarretando a redução mais acentuada do ponto de fluidez de um óleo lubrificante leve, do que o copolímero de EVA comercial não modificado.

O balanço hidrófilo-lipófilo do aditivo parece ter influência mais significativa no desempenho dos copolímeros como aditivos para óleo lubrificante do que outros fatores, tais como peso molecular e fluidez.

#### 5. Agradecimentos

CAPES, CNPq e ANP/FINEP/CTPETRO.

#### 6. Referências

- CHICAKLI, M., JESSEN, F. W., Crystal morphology in hydrocarbon systems, *Ind.Eng.Chem.*, may, p. 59-86, 1991.
- IRANI, C., ZAJAC, J., Handling of high pour point west african crude oils, *JPT*, v. 34, p.289-298, 1982.
- 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., A importância da temperatura inicial de aparecimento de cristais no petróleo como ferramenta para a prevenção de formação de depósitos orgânicos (O caso de Albacora), Encontro Técnico Interdepartamental sobre exploração em águas profundas, Rio de Janeiro, 1991.
- RENGUET, J. The refining and production techniques of transformer oils, 5º Seminário Internacional de óleos combustíveis e aditivos, Cairo, 1990.