

IV SEMANA DO CONHECIMENTO

COMPARTILHANDO E FORTALECENDO REDES DE SABERES

6 A 10 DE NOVEMBRO DE 2017



Marque a opção do tipo de trabalho que está inscrevendo:

Resumo

Relato de Caso

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE DIFERENTES SOLVENTES NA TEMPERATURA DE APARECIMENTO DE CRISTAIS DE PARAFINA.

AUTOR PRINCIPAL: Elenara de Araujo

CO-AUTORES: Carlos Eduardo Perles, Vanessa Cristina Bizotto Guersoni, Antônio Carlos Bannwart

ORIENTADOR: Carlos Eduardo Perles

UNIVERSIDADE: Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP

INTRODUÇÃO:

As parafinas são responsáveis por um dos principais problemas da indústria petrolífera. As baixas temperaturas do leito marinho, provocam a redução da solubilidade da parafina no óleo bruto, resultando na formação de depósitos sólidos, que aumentam a resistência de fluxo e podem bloquear completamente as linhas de produção. Algumas estratégias podem ser utilizadas para mitigar a precipitação e deposição de parafinas durante a produção de petróleo bruto. Um dos métodos químicos é a injeção de solventes aquecidos. A presença destes componentes modifica o tamanho e a forma dos cristais de parafinas, afetando seu comportamento e propriedades térmicas como a temperatura de início de aparecimento de cristais (TIAC) e a entalpia de solidificação. Este trabalho teve como objetivo estudar a influência dos solventes xileno e n-nonano na TIAC de uma parafina modelo, visando a compreensão do fenômeno de cristalização, através da utilização da técnica de calorimetria de varredura diferencial (DSC).

DESENVOLVIMENTO:

Neste estudo foi utilizado uma parafina modelo que foi caracterizada por cromatografia gasosa. As parafinas foram dissolvidas em um solvente aromático (xileno), um solvente alifático (n-

IV SEMANA DO CONHECIMENTO

COMPARTILHANDO E FORTALECENDO REDES DE SABERES

6 A 10 DE NOVEMBRO DE 2017



nonano) e numa mistura 1:1 de ambos. As amostras foram preparadas em frações mássicas de 1, 5, 10, 20 e 30% de parafina.

Os experimentos foram realizados em um calorímetro de varredura diferencial na faixa de temperatura de 80 à -30 °C, à uma taxa de varredura de 3,0 °C/ min. Durante o processo de resfriamento, a cristalização de parafina produziu um pico exotérmico característico na curva DSC. A TIAC foi definida pelo onset do pico exotérmico de cristalização e a entalpia de solidificação foi obtida pela integração do sinal exotérmico entre a TIAC e a temperatura limite de -30 °C.

A concentração de parafina precipitada também foi determinada, através dos termogramas obtidos a partir da análise DSC. Este parâmetro foi calculado por duas equações, a primeira utiliza da integração do efeito térmico em função da temperatura, e a segunda determina a concentração de parafina precipitada (C_{wax}) pela relação linear proposta no estudo de Chen et al. (2003).

Os valores médios de entalpia de precipitação da parafina também foram calculados e comparados com o valor da constante térmica de precipitação (210 J.g⁻¹) para óleos parafínicos com estrutura molecular desconhecida. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

Os resultados apresentados na Tabela 1 indicam que as amostras dissolvidas no solvente n-nonano apresentaram valores de TIAC mais elevados. Além disso, observa-se uma leve diminuição desse parâmetro para as soluções de 1, 5 e 10% preparadas com a mistura dos solventes xileno e n-nonano. No entanto, as amostras de 20 e 30% não apresentaram alterações significativas no valor da TIAC para os solventes xileno e mistura de xileno e n-nonano.

Em relação a entalpia, as amostras dissolvidas em n-nonano apresentaram valores menores de entalpia em comparação com as amostras dissolvidas em xileno. Porém, quando a parafina modelo foi dissolvida na mistura de solventes (xileno e n-nonano, (Tabela 1)), observou-se uma diminuição ainda maior de entalpia. Os valores de concentração mássica de parafina calculados pelas equações obtidas na literatura, não corresponderam à concentração analítica da amostra. A equação 2 superestima os valores de concentração mássica de parafina precipitada. Além

IV SEMANA DO CONHECIMENTO

COMPARTILHANDO E FORTALECENDO REDES DE SABERES

6 A 10 DE NOVEMBRO DE 2017



disso, observou-se que o valor de $210 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, nem sempre pode ser adotado para determinar a concentração de parafina precipitada visto que o solvente utilizado influencia na entalpia de cristalização das amostras. Segundo Abdallah e Weiss (2009) e Senra *et al.* (2015), o solvente também pode afetar as entalpias de fusão e cristalização e, também, a solubilidade das parafinas.

CONSIDERAÇÕES FINAIS:

Os resultados evidenciam o efeito da natureza química do solvente sobre a cristalização de sistemas parafínicos. Um solvente com cadeias alifáticas permite uma melhor interação com as parafinas e causa o aumento da TIAC. Todavia, os solventes mais aromáticos inibem algumas interações de parafina dificultando o crescimento dos cristais, resultando em uma TIAC e entalpia de solidificação mais baixas.

REFERÊNCIAS:

ALCAZAR-VARA, L. A. BUENROSTRO-GONZALEZ, E. **Liquid-Solid Phase Equilibria of Paraffinic Systems by DSC Measurements**. In *Applications of Calorimetry in a Wide Context - Differential Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry*, InTech, City of Sunderland, United Kingdom, 2013.

CHEN, J., ZHANG, J., LI, H. Determining the Wax Content of Crude Oil by Using Differential Scanning Calorimetry. **Thermochim. Acta**, Vol. 410, pp. 23–26, 2003.

JENNINGS, D.W. WEISPFENNIG, K. Experimental solubility data of various n-alkane waxes: Effects of alkane chain length, alkane odd versus even carbon number structures and solvent chemistry on solubility. **Fluid Phase Equilibria**. V. 227: p. 27–35, 2005.

ANEXOS:

IV SEMANA DO CONHECIMENTO

COMPARTILHANDO E FORTALECENDO REDES DE SABERES

6 A 10 DE NOVEMBRO DE 2017



Tabela 1 Valores de entalpia térmica (Q_{DSC} (J/g)) e temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC ($^{\circ}C$)) obtidos para os solventes analisados nas diferentes concentrações de parafina modelo.

Aromaticidade Concentração (% m/m)	Xileno 0,75		n-Nonano 0		Xileno+ n-Nonano (1:1) 0,41	
	Q_{DSC} (J/g)	TIAC ($^{\circ}C$)	Q_{DSC} (J/g)	TIAC ($^{\circ}C$)	Q_{DSC} (J/g)	TIAC ($^{\circ}C$)
1	1,94±0,07	11,95±0,08	1,61±0,07	13,55±0,04	1,51±0,06	10,00±0,19
5	10,43±0,33	22,84±0,02	10,47±0,29	24,31±0,03	9,50±0,11	21,62±0,28
10	23,68±1,85	27,98±0,01	20,91±0,33	29,49±0,01	19,52±1,19	26,25±0,26
20	45,27±1,39	32,70±0,08	42,64±0,46	35,51±0,03	45,17±0,23	32,95±0,21
30	71,47±1,45	37,16±0,10	68,37±0,46	39,74±0,03	62,57±0,35	37,07±0,04

*O fator de aromaticidade do solvente foi calculado pela fração molar do solvente na mistura, onde o fator de aromaticidade do xileno é 0,75.

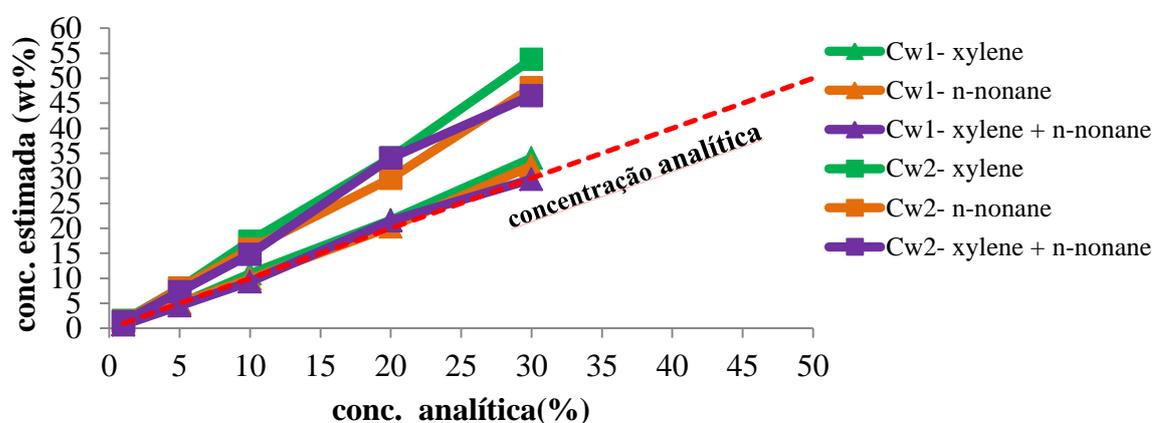


Figura 1. Concentração mássica de parafina precipitada (C_w , wt%), calculada pela Eq.1 e Eq. 2.

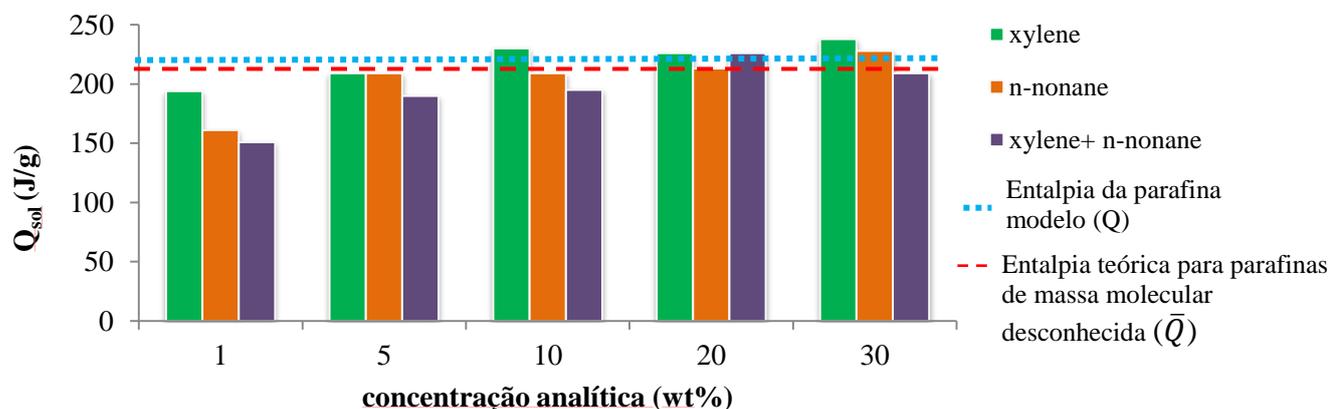


Figure 2. Entalpia específica de solidificação da parafina modelo.