INVESTIGAÇÃO DE CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA FAVORECIMENTO DA DEPOSIÇÃO DE COMPONENTES DO PETRÓLEO

Thiago de Mello Vargas Mury



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS DE ESCOLA DE QUÍMICA DA UFRJ.

Orientadores: Maurício Bezerra de Souza Jr., D.Sc.

Rossana O. M. Folly, D.Sc.

Escola de Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Setembro 2013

INVESTIGAÇÃO DE CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA FAVORECIMENTO DA DEPOSIÇÃO DE COMPONENTES DO PETRÓLEO

Thiago de Mello Vargas Mury

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Curso de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

Aprovado por:	
	Márcia Peixoto Vega Domiciano, D.Sc
	Erika Christina Ashton N. Chrisman, D.Sc
	Fernando Reis da Cunha, D.Sc
Orientado por:	
	Maurício Bezerra de Souza Jr., D.Sc.
	Rossana O. M. Folly, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil Setembro de 2013

Mury, Thiago de Mello Vargas

Investigação de condições experimentais para favorecimento da deposição de componentes do petróleo. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2013.

v 105 f.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química – EQ, 2013.

Orientadores: Maurício Bezerra de Souza Jr Rossana O. Mattos Folly

1. Deposição. 2. Petróleo. 3. Parafina. 4. Dados Experimentais. - Teses. I. Souza Jr., Maurício Bezerra de e Folly, Rossana O. Mattos (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. III. Título

Dedicatória

Dedico este trabalho em especial aos meus pais, irmão, noiva e amigos, pessoas que sempre estão ao meu lado e me apoiam, sem as quais não saberia o quanto a vida é maravilhosa e o quanto somos privilegiados de poder desfrutar do cotidiano de alegrias, aprendizados e histórias.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus que me proporcionou as ferramentas das quais me utilizo para realizar todas as tarefas.

Agradeço aos meus pais, que sempre lutaram para que fosse possível atingir patamares cada vez mais elevados e me orientaram quando precisei.

Agradeço ao meu irmão, que me mostra uma forma diferente de ser e sem dúvida alguma, trouxe muita alegria à nossa casa desde sua chegada.

Agradeço à minha noiva, companheira e grande amiga que me auxilia, me entende e sempre me ajuda nos momentos que preciso.

Agradeço muito aos amigos que, mesmo distantes pela vida conturbada, fazem parte de minha história.

Agradeço aos mestres que ao longo de toda minha vida acadêmica certamente me ajudaram a trilhar esse caminho:

- Meus orientadores Maurício Bezerra de Souza Jr e Rossana O. M. Folly que me inspiraram a gostar desta área do conhecimento e me cativaram pela atenção e paciência.
- Aos amigos João Villaça e Andrea Valdman que dividiram comigo grande parte dessa trajetória e ajudaram a aumentar minha bagagem de conhecimentos.

RESUMO

Mury, Thiago de Mello Vargas. **Investigação de condições experimentais para favorecimento da deposição de componentes do Petróleo.** Orientadores: Maurício Bezerra de Souza Jr e Rossana Odette Mattos Folly. Rio de Janeiro, 2013. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Tendo como alvo a inovação tecnológica para métodos de exploração de petróleo e atuação em caso de acidentes com vazamentos, está se desenvolvendo um projeto em que recipientes em forma de balões serão usados para coletar petróleo em batelada e, na sequência, uma separação preliminar será feita com a deposição de componentes. A literatura apresenta métodos que minimizam a deposição, porém, como o objetivo desta dissertação é favorecê-la, foi desenvolvida uma metodologia adequada. Foram testadas algumas variáveis: tempo de deposição, temperatura, pressão e presença de parafina de nucleação em experimentos conduzidos no LADEQ/UFRJ, cujos resultados foram analisados estatisticamente. Pôde-se concluir que, para pressão ambiente, a diminuição da temperatura para valores abaixo da Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais (TIAC), promoveria a deposição, sendo esse resultado mais pronunciado ao ser combinado com a presença da parafina de nucleação. Adicionalmente, constatou-se que mantida a temperatura ambiente, o aumento da pressão promoveria também aumento na deposição, mais pronunciado com a adição de parafina de nucleação. Este trabalho é uma primeira investigação para desenvolver as tecnologias inovadoras mencionadas.

ABSTRACT

Mury, Thiago de Mello Vargas. Experimental conditions investigation for favoring components of petroleum deposition. Supervisor: Maurício Bezerra de Souza Jr and Rossana Odette Mattos Folly. Rio de Janeiro, 2013. Dissertation (Master's Program on Technology of Chemical and Biochemical Processes) – Chemistry School, Federal University of Rio de Janeiro.

Aiming technological innovative oil exploration and leakage repair methods, a R&D project is being developed to use balloon shaped containers in order to collect oil in batches and sequentially perform preliminary separation with components deposition. Literature presents methods that avoid deposition, however, as this dissertation focus on deposition, a suitable method was proposed and experimentally validated. Temperature, deposition time, pressure and nucleation wax presence were the variables tested at LADEQ/UFRJ laboratory, being the results statistically analyzed. It was concluded that, for room pressure, decreasing temperature for values below the wax appearance temperature (WAT) promotes deposition, being this result more pronounced when combined with presence of nucleation wax. Additionally, it was found that under room temperature, increasing pressure promotes increasing deposition, more pronounced with nucleation wax addition. This work is a first investigation to develop the cited innovative technologies.

SUMÁRIO

Capítulo 1 - Introdução	14
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica: Fundamentos e E	Estado da Arte 17
2.1. O petróleo	17
2.2. Importância do Petróleo	22
2.3. Principais Constituintes que impactam a produção _	27
2.3.1. Parafina	28
2.3.2. Aromáticos	29
2.3.3. Asfalteno	29
2.3.4. Resinas	31
2.3.5. Hidratos	31
2.4. Propriedades	32
2.5. Deposição	32
2.5.1. Problemática da deposição de parafinas	32
2.5.2. Mecanismo e Fatores de Deposição	35
2.5.3. Mecanismo de deposição de asfaltenos	40
2.6. Estado da Arte: Deposição de Componentes do Peti	róleo 42
Capítulo 3 - Metodologia Desenvolvida	50
3.1. Equipamentos utilizados	51
3.2. Metodologia de Ensaio	51
3.3. Descrição detalhada dos Principais Equipamentos	55
3.3.1. Banho Termostático	55
3.3.2. Câmara Hiperbárica	56
Capítulo 4 - Resultados e Discussão	57
4.1. Consolidação da Metodologia	58
4.2. Determinação do Tempo de Acompanhamento dos	Experimentos 63
4.3. Estudo da Variável Temperatura	65
4.3.1. Temperatura de 10ºC	65
4.3.2. Temperatura de 20ºC	68
4.3.3. Gradiente de Temperatura	71

4.4. Estudo da Variável Pressão	72
4.4.1. Pressão de 10 psi _m	72
4.4.2. Pressão de 20 psi _m	74
4.5. Estudo Estatístico	77
4.5.1. Temperatura do Banho Termostático	77
4.5.2. Pressão da Câmara Hiperbárica	80
4.5.3. Nucleação com Parafina	82
4.5.4. Anova	86
Capítulo 5 - Conclusões	90
Capítulo 6 - Sugestões para Trabalhos Futuros	92
Apêndice A	93
Fundamentos	93
Comparação de Médias e Variâncias	93
ANOVA	94
Teste de Kolmogorov-Smirnov	95
Temperatura	95
Pressão	98
Referências Biblioaráficas	101

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Exemplo de curva de destilação do petróleo (SZKLO e ULLER, 2008).	20
Figura 2: Ponto de ebulição de hidrocarbonetos e produtos de petróleo (SPEIGHT, 2001).	20
Figura 3: Consumo Mundial de petróleo por blocos econômicos (IBP, 2011)	23
Figura 4: Produção Mundial de petróleo por blocos econômicos (IBP, 2011).	24
Figura 5: Importação e exportação de petróleo por blocos econômicos (IBP, 2011).	25
Figura 6: Consumo de petróleo por alguns países (IBP, 2011).	26
Figura 7: Ilustração do Pré-Sal (PETROBRAS, 2011).	26
Figura 8: Molécula média de asfalteno proposta por COELHO, HOVELL e MURY, 2006.	30
Figura 9: Conceito de micela asfalteno-resina adaptado de SPEIGHT, 1999.	30
Figura 10: Problema de deposição de parafinas	33
Figura 11: Esquema de difusão molecular adaptado de KHALIL, 2005	36
Figura 12: Esquema de dispersão por cisalhamento adaptado de KHALIL, 2005	37
Figura 13: Isolamento térmico na deposição de parafinas adaptado de MONTESANTI, 2005.	39
Figura 14: Efeitos do fluxo na deposição de parafinas, adaptado de MONTESANTI, 2005	40
Figura 15: Categorias de gás natural e hidrocarbonetos líquidos e suas distribuições de peso molecular de	
acordo com o número de carbonos (MANSOORI, 2009).	43
Figura 16: Efeito do tamanho da partícula na deposição de um óleo com 30,21 ºAPI e viscosidade cinemátic	ca de
11 cSt para várias taxas de produção em m³/dia (ESCOBEDO e MANSOORI, 2010).	44
Figura 17: Correlação entre rede neuronal e dados experimentais (ZAHEDI, et al., 2009).	45
Figura 18: Ponto de fluidez de emulsões versus percentual de água. (VISINTIN, et al., 2008)	46
Figura 19: Distribuição normalizada de amostras de hidratos (SASSEN, et al., 2001).	48
Figura 20: Equipamento para estudo de formação de hidratos (KOH, et al., 2009).	48
Figura 21: Hidrato formado de emulsão A/O (SLOAN, MILLER e TURNER, 2009).	49
Figura 22: Formação de hidratos de emulsão A/O e O/A.	49
Figura 23: Tubo de ensaio com parafina de nucleação.	52
Figura 24: Esquema gráfico da plataforma de ensaio	53
Figura 25: Fluxograma da metodologia desenvolvida.	54
Figura 26: Esquema do banho termostático.	55
Figura 27: Esquema da câmara hiperbárica.	56
Figura 28: Dados preliminares com variação do tempo.	59
Figura 29: Dados preliminares com utilização de branco e maiores tempos de ensaio	60
Figura 30: Experimentos preliminares utilizando óleo parafínico	61
Figura 31: Primeiras observações da deposição de componentes de Petróleo.	62
Figura 32: Acompanhamento temporal do percentual de deposição na temperatura de 10ºC.	64
Figura 33: Acompanhamento temporal do percentual de deposição na temperatura de 20ºC.	64
Figura 34: Deposição de componentes do Petróleo A na temperatura de 10ºC	65

Figura 35: Deposição de componentes do Petróleo B na temperatura de 10ºC	67
Figura 36: Deposição de componentes do Petróleo A na temperatura de 20ºC.	68
Figura 37: Deposição de componentes do Petróleo B na temperatura de 20ºC	70
Figura 38: Experimento usando Gradiente de Temperatura	71
Figura 39: Deposição de componentes do Petróleo A na pressão de 10 psi _m	72
Figura 40: Deposição de componentes do Petróleo B na pressão de 10 psi _m	73
Figura 41: Deposição de componentes do Petróleo A na pressão de 20 psi _m	75
Figura 42: Deposição de componentes do Petróleo B na pressão de 20 psi _m	76
Figura 43: Estudo estatístico da variável temperatura para Petróleo A	78
Figura 44: Estudo estatístico da variável temperatura para Petróleo B	79
Figura 45: Estudo estatístico da variável pressão para Petróleo A	80
Figura 46: Estudo estatístico da variável pressão para Petróleo B	81
Figura 47: Estudo estatístico da parafina de nucleação para Petróleo A no experimento de temperatura	83
Figura 48: Estudo estatístico da Parafina de Nucleação para Petróleo A no experimento de pressão	84
Figura 49: Estudo estatístico da Parafina de Nucleação para Petróleo B no experimento temperatura	85
Figura 50: Teste ANOVA para o Petróleo A	87
Figura 51: Teste ANOVA para o Petróleo B.	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Análise elementar (SPEIGHT, 2001).	19
Tabela 2: Sumário de produtos e faixa de destilação, adaptado de SZKLO e ULLER (2008).	_ 21
Tabela 3: Classes de petróleo com indicação de derivados (SZKLO e ULLER, 2008).	_ 21
Tabela 4: Composição de gás natural de um poço de petróleo (SPEIGHT, 2001)	_ 22
Tabela 5: Característica de alguns petróleos, adaptado de (MANSOORI, 2010).	_ 27
Tabela 6: Dados experimentais preliminares variando o tempo de ensaio.	_ 58
Tabela 7: Utilização de branco e tempos maiores no experimento.	_ 59
Tabela 8: Avaliação de óleo parafínico com variados tempos.	_ 61
Tabela 9: Resultados do experimento para o Petróleo A na temperatura de 10ºC	_ 66
Tabela 10: Resultados do experimento para o Petróleo B na temperatura de 10ºC.	_ 67
Tabela 11: Resultados do experimento para o Petróleo A na temperatura de 20ºC.	69
Tabela 12: Resultados do experimento para o Petróleo B na temperatura de 20ºC.	_ 70
Tabela 13: Resultados do experimento para o Petróleo A na pressão de 10 psi _m	_ 73
Tabela 14: Resultados do experimento para o Petróleo B na pressão de 10 psi _m .	_ 74
Tabela 15: Resultados do experimento para o Petróleo A na pressão de 20 psi _m	_ 75
Tabela 16: Resultados do experimento para o Petróleo B na pressão de 20 psi _m	_ 76
Tabela 17: Análise do software Statistica (STATISTICA, 2013), variável temperatura para Petróleo A	_ 78
Tabela 18: Análise do software Statistica (STATISTICA, 2013), variável temperatura para Petróleo B	_ 79
Tabela 19: Análise do software Statistica (STATISTICA, 2013), variável pressão para Petróleo A	_ 81
Tabela 20: Análise do software Statistica (STATISTICA, 2013), variável pressão para Petróleo B	_ 82
Tabela 21: Análise do software Statistica (STATISTICA, 2013), variável parafina de nucleação do Petróleo A n	10
experimento de temperatura.	_ 83
Tabela 22: Análise do software Statistica (STATISTICA, 2013), variável parafina de nucleação do Petróleo A n	10
experimento de pressão.	_ 84
Tabela 23: Análise do software Statistica (STATISTICA, 2013), variável parafina de nucleação do Petróleo B n	10
experimento de pressão.	_ 85
Tabela 24: Teste ANOVA para variável temperatura do petróleo A	_ 87
Tabela 25: Teste ANOVA para variável pressão do Petróleo A.	_ 87
Tabela 26: Teste ANOVA para variável temperatura do petróleo B.	_ 88
Tabela 27: Teste ANOVA para variável pressão do Petróleo B.	88

LISTA DE ABREVIATURAS

IBP Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis

API American Petroleum Institute

TIAC Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais

SGN Sistema Gerador de Nitrog

PIG Pipe Inspection Gauge

ARP Asfalteno-Resina-Parafina

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

CENPES Centro de Pesquisa da Petrobras

DSC Calorimetria Diferencial de Varredura

LADEQ Laboratório de Engenharia Química

EQ Escola de Química

CPA Com Parafina Ambiente

SPA Sem Parafina Ambiente

CPB Com Parafina Banho

SPB Sem Parafina Banho

CPP Com Parafina Pressão

SPP Sem Parafina Pressão

t_{esc} Tempo de escoamento

t_{sub} Tempo de Submersão

Capítulo 1 -

Introdução

O petróleo é um insumo natural de imenso valor e importância na sociedade moderna, uma vez que se caracteriza como base na matriz energética de muitos países. Movimenta milhões de reais em pesquisas, fruto da dualidade complexidadedemanda. Nesse sentido, estudos que se concretizem como inovação tecnológica podem garantir maiores lucros e/ou processos mais sustentáveis.

Dados de fluxo mercadológico apresentados pelo IBP (2011) e analisados no item 2.2 deste texto, permitem verificar que a demanda de petróleo apresenta-se elevada, sem expectativa de declínio, endossando a pesquisa para obtenção de processos otimizados e redução do ônus da exploração, refino e transporte.

Esta dissertação está inserida em um projeto de pesquisa que visa desenvolver uma forma alternativa de exploração em plataformas offshore, diferentemente do paradigma atual, realizado através de risers conectados aos manifolds, implementando uma exploração sequencial e sucessiva baseada no ciclo de acoplamento de balões coletores à boca do poço para preenchimento e posterior envio à plataforma. Nesse processo, as transformações dentro do balão seriam induzidas por estímulos físicos e teriam o tempo de residência necessário para que atingissem as características desejadas ao chegar à plataforma.

Os principais apelos que impulsionam o projeto são:

 Pré-separação de componentes do petróleo, diminuindo custos com o problema de bloqueio de linhas, operacional e danos aos equipamentos;

- Diminuição de custos para elevação do petróleo devido ao empuxo do mar;
- Maior segurança ambiental por dois motivos: um possível problema derramaria uma quantidade de petróleo referente a uma batelada e isso não caracterizaria um desastre ambiental e, além disso, estes balões coletores poderiam ser empregados para eventuais acidentes com vazamento, uma vez que aprisionariam o material derramado.

Para concretização desse projeto, demandam-se desafios futuros tais como: estratégias de controle, automação e instrumentação para operação no fundo do mar.

A literatura aponta para meios de impedir que componentes do petróleo se depositem nas linhas de produção e equipamentos, causando danos às instalações, colocando a segurança da plataforma em risco ou mesmo, gerando paradas não programadas.

O presente trabalho, sob o foco de desenvolvimento e implementação de uma forma alternativa de exploração offshore, pretende determinar a partir de algumas variáveis como a temperatura, pressão e camada de parafina de nucleação; as condições operacionais que favoreçam a deposição de componentes do petróleo. Uma vez concluída esta etapa inicial, avaliar os resultados experimentais obtidos, utilizando ferramenta estatística primeiramente para validar os dados e em seguida entender a relevância destas variáveis para a deposição dos componentes do petróleo. Por último, servir de subsídio para trabalhos futuros, a partir do conhecimento obtido, no sentido de alcançar as premissas globais, que numa ampliação de escala, deve abranger a deposição feita em local apropriado (balões coletores), permitindo uma separação prévia no fundo do mar e minimizando o custo operacional da plataforma.

A partir do levantamento bibliográfico, realizado no Capítulo 2, verificaram-se duas questões importantes: em primeiro lugar a temperatura e pressão são variáveis, recorrentemente citadas, que influenciam na taxa de deposição e em segundo lugar que de uma forma geral os trabalhos apresentados têm por objetivo a permanência em solução dos pesados de petróleo.

Para avaliação dos efeitos da temperatura e pressão foi necessário o desenvolvimento de uma metodologia experimental e adaptação de equipamentos laboratoriais que pudessem submeter às amostras o efeito das variáveis de interesse, o que é apresentado no Capítulo 3.

Os resultados e suas interpretações são apresentados no Capítulo 4, onde se pode verificar os percentuais de deposição a partir de cada variável estudada, utilizando dois níveis diferentes e comparando com amostras em condições ambiente (branco), para que a influência da variável fosse estimada. Concomitantemente, as amostras eram acondicionadas de duas formas diferentes nos tubos de ensaio: interior liso e outro com uma fina camada de parafina para que esta fosse um iniciador da nucleação e favorecesse a deposição.

No Capítulo 5, são apresentadas as principais conclusões obtidas durante o desenvolvimento do trabalho bem como as premissas que foram ou não atingidas após a realização dos experimentos.

O Capítulo 6 trata de sugestões para os trabalhos futuros e finalmente são apresentadas as referência que embasaram o presente estudo.

Capítulo 2 -

Revisão Bibliográfica:

Fundamentos e Estado da Arte

2.1. O PETRÓLEO

O petróleo configura-se como uma das substâncias mais importantes da sociedade moderna. Sua nobreza consiste principalmente por ser fonte de matérias-primas para diferentes ramos da indústria além de estar fortemente presente na produção de combustíveis para energia, indústria, aquecimento e transporte. A palavra petróleo deriva do latim *petroleum* e significa "óleo de rocha", é um óleo mineral natural conhecido desde tempos remotos (BARRAGAN *et al.*, 2001).

Apresenta-se em três estados físicos: gasoso (gás natural), líquido (óleo cru) e sólido (xisto), normalmente referenciado à fase líquida, pode ser definido como uma mistura complexa de muitos hidrocarbonetos normalmente saturados, predominantemente alcanos de cadeia linear, pequena quantidade de alcanos ramificados, cicloalcanos e aromáticos (OLAH e MOLNÁR, 1995). No entanto, esse conceito é generalista e representa a dificuldade de determinação das propriedades dessa substância que pode variar drasticamente em cor, odor, e propriedades de escoamento, refletindo assim sua diversidade de formação. Para contornar esse

problema a indústria do petróleo alia seu conhecimento histórico e emprega a tecnologia moderna na realização de ensaios experimentais do reservatório para conhecer melhor o petróleo do poço especificamente, isto porque, devido ao processo de formação, a composição do petróleo dependerá de variações regionais e locais para sua formação bem como as condições de pressão e temperatura ao qual foi exposto (SPEIGHT, 2001), fazendo com que apresente características ligeiramente diferentes de poços vizinhos situados num mesmo campo.

No petróleo, além dos hidrocarbonetos, existe pequena quantidade de compostos orgânicos de nitrogênio, oxigênio, enxofre e compostos contendo constituintes metálicos, particularmente vanádio, níquel, ferro e cobre.

Sabe-se que um óleo cru tem uma composição básica definida por: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. Dentre as principais frações encontradas no petróleo têm-se: gás (C₁ a C₄); éter de petróleo; nafta leve (C₅ a C₇); gasolina (C₆ a C₁₂); querosene (C₉ a C₁₅); óleo diesel (C₁₂ a C₁₈); óleos combustíveis (C₁₄ a C₁₈); óleos lubrificantes; parafinas (C₁₆ a C₆₀); asfaltenos; aromáticos e resinas.

Historicamente, propriedades físicas como ponto de ebulição, densidade, odor e viscosidade costumavam ser usadas para descrever os óleos. A partir destas características, o óleo era considerado leve ou pesado, em referência à quantidade de constituintes de baixo ponto de ebulição e sua densidade relativa, doce ou azedo, para identificar respectivamente a pequena ou alta concentração de enxofre e sua viscosidade indicando a resistência ao escoamento apresentada pelo fluido (SPEIGHT, 2001).

Muitas propriedades podem ser medidas de maneira rápida e com baixo custo, são bem correlacionadas com certas características de composição e são amplamente usadas como uma forma rápida e barata de determinar estas características. As propriedades mais importantes de um petróleo são sua distribuição de ponto de ebulição, sua densidade (ou ^oAPI) e viscosidade.

Uma das principais propriedades é a distribuição de ponto de ebulição que fornece o rendimento dos vários cortes da destilação. A densidade e a viscosidade são medidas por razões secundárias; a primeira ajuda a estimar a característica parafínica do óleo e a segunda permite a avaliação de material residual indesejado que causa resistência ao fluxo. Ambas são facilmente determinadas e fornecem uma rápida primeira avaliação do petróleo.

No passado, a característica do petróleo, ⁰API, teor de enxofre e viscosidade eram dados predominantes e determinavam a qualidade do petróleo. Com alteração dessa qualidade e a incorporação de novos processos na refinaria, foi necessário aprimorar a transformação de petróleo em produtos. A análise elementar é o primeiro ensaio realizado e a Tabela 1 mostra um exemplo da faixa de variação dos componentes mais comuns no petróleo.

Através do conhecimento da composição do petróleo é possível considerar de maneira mais efetiva os impactos ambientais além de permitir que o refino otimize a conversão dos derivados de alto valor agregado. O óleo cru destilado é vendido como gasolina, solventes, diesel e combustíveis de aviação, óleo de aquecimento, óleos lubrificantes e asfalto ou é convertido para matérias-primas da indústria petroquímica como etileno, propileno, os butenos, butadienos e isoprenos, que são matérias-primas importantes para indústria de plásticos, elastômeros e fibras artificiais (SPEIGHT, 2001). O valor de um óleo cru para ser refinado, depende principalmente de dois fatores: sua qualidade e se pode ser economicamente obtido de modo que atenda a demanda de mercado.

Tabela 1: Análise elementar (SPEIGHT, 2001).

Substância	Teor	
Carbono	83,0 - 87,0 %	
Hidrogênio	10,0 – 14,0 %	
Nitrogênio	0,1 – 2,0 %	
Oxigênio	0,05 – 1,5 %	
Enxofre	0,05 - 6,0 %	
Metais (Ni e V)	< 1000 ppm	

A adequação do petróleo ao refino pode ser vista na Tabela 2 e demanda a aplicação de cortes de temperatura como mostrado na Figura 1 e Figura 2, além da aplicação de métodos analíticos que forneçam informações suficientes para avaliar a qualidade do petróleo, que pode ser classificado também de acordo com a proporção de compostos hidrocarbonetos na sua composição, o que indicará uma finalidade mais adequada para produção de derivados, como mostrado na Tabela 3.

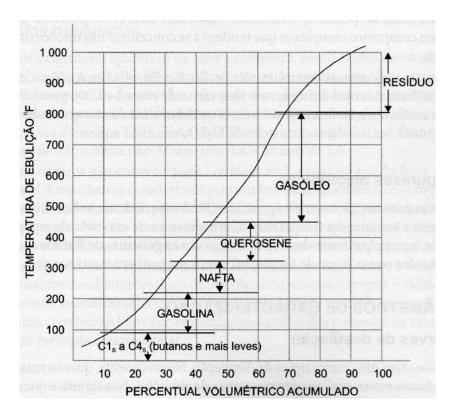


Figura 1: Exemplo de curva de destilação do petróleo (SZKLO e ULLER, 2008).

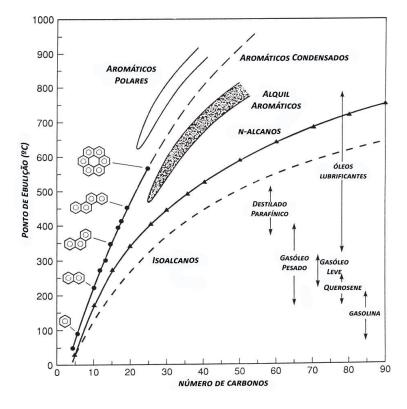


Figura 2: Ponto de ebulição de hidrocarbonetos e produtos de petróleo (SPEIGHT, 2001).

Tabela 2: Sumário de produtos e faixa de destilação, adaptado de SZKLO e ULLER (2008).

Fração	Temperatura de Ebulição (°C)	Composição Aproximada	Usos	
Gás Residual	< 40	C1 – C2	Gás Combustível	
GLP	< 40	C3 – C4	Gás Combustível, uso doméstico e industrial.	
Gasolina	40 – 175	C5 – C10	Combustível, solvente.	
Querosene	175 – 235	C11 – C12	Iluminação, Combustível.	
Gasóleo Leve	235 – 305	C13 – C17	Diesel, Fornos.	
Gasóleo Pesado	305 – 400	C18 – C25	Combustível, Matéria – Prima para Lubrificantes.	
Lubrificantes	400 – 510	C26 – C38	Óleos Lubrificantes.	
Resíduos	> 510	C38+	Asfalto, Piche, impermeabilizante.	

Tabela 3: Classes de petróleo com indicação de derivados (SZKLO e ULLER, 2008).

	Composição	Produção	Teor de S	Outras Características
Parafínica (óleos leves)	> 75% em parafinas	QAV, diesel e lubrificantes (boa qualidade), gasolina (má qualidade).	Baixo	 Densidade abaixo de 0,85 Teor de resinas e asfaltenos < 10% Viscosidade baixa (exceto para elevado teor de n-parafinas de alto peso molecular).
Parafínica- Naftênica	50-70% parafinas, 20% naftênicos		Menos de 1%	 Teor de resinas e asfaltenos: 5-15%; Teor de naftênicos: 20-40%.
Naftênica	> 70% naftênicos	Lubrificantes, gasolina, asfalto (boa qualidade), QAV, diesel (má qualidade)	Baixo	Origina-se da alteração bioquímica de óleos parafínicos e naftênicos.
Aromática Intermediária (Pesados)	> 50% aromáticos		Alto (Acima de 1%)	 Alta densidade (acima de 0,85); Teor de resinas e asfaltenos: 10-30%.
Aromática- naftênica	> 35% naftênicos		Entre 0,4%- 1,0%	 Remoção de parafinas ocorrida no processo inicial de biodegradação; Teor de resinas e asfaltenos maior que 25%.
Aromática- asfáltica	> 35% asfaltenos e resinas		1 a 9% (alto)	 Oriundas de processos de biodegradação avançada, em que ocorre a reunião de monocicloalcenos e oxidação. Há também óleos originalmente aromáticos não degradados; Alta viscosidade.

No poço existe também uma mistura gasosa, vista na Tabela 4, de alto valor comercial denominada de gás natural, cujo principal componente é o metano mas

também possui outros hidrocarbonetos parafínicos como etano, propano e os butanos além de compostos não hidrocarbonetos como nitrogênio, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio que é um gás altamente tóxico e preocupante para a indústria de petróleo (SPEIGHT, 2001).

Tabela 4: Composição de gás natural de um poço de petróleo (SPEIGHT, 2001).

Componente		Composição (vol %)			
		Úmido	Faixa	Seco	
	Metano	84,6		96,0	
	Etano	6,4		2,0	
တ္သ	Propano	5,3		0,6	
netc	Isobutano	1,2		0,18	
arbc	n-Butano	1,4		0,12	
Isobutano n-Butano Isopentano n-Pentano Hexanos	Isopentano	0,4		0,14	
	n-Pentano	0,2		0,06	
	Hexanos	0,4		0,10	
	Heptanos	0,1		0,80	
SO	Dióxido de Carbono		0 - 5		
onet	Hélio		0 - 0,5		
Não - Hidrocarbonetos	Gás Sulfídrico		0 - 5		
lidro	Nitrogênio		0 - 10		
0 - h	Argônio		0 - 0,05		
Nã	Radônio, Criptônio, Xenônio		-		

2.2. IMPORTÂNCIA DO PETRÓLEO

A história do petróleo inicia-se mundialmente em 1859, a partir de então a sociedade começou a se desenvolver e aprender a explorar essa riqueza natural culminando num rápido crescimento no interesse dessa fonte de energia fóssil que demandou melhorias em sua produção e utilização.

Em pouco mais de 150 anos de história configurou-se, na matriz energética da sociedade moderna, como a fonte de energia mais importante. Sua aplicação mais nobre se reflete em seus derivados que são utilizados como combustíveis e na geração de energia, mas ampliando seu escopo de utilização, tem como indústria consumidora o setor petroquímico dividido em primeira, segunda e terceira geração. Após essa cadeia de processamento, fornece ao público consumidor materiais como:

plásticos, tecidos, acrílicos, detergentes, tintas, emborrachados e outros bens de consumo, que estão amplamente difundidos e certamente fazem parte do cotidiano.

A indústria petroquímica, após sucessivas transformações, agrega valor ao petróleo e contribui para o fortalecimento da economia e desenvolvimento do país com a injeção de capital ou geração de empregos diretos e indiretos, evidenciando o poder deste setor.

Fazendo uma avaliação macroscópica temporal do mercado mundial de petróleo, observamos na Figura 3 a importância desse recurso, cuja demanda no mundo globalizado, aumenta ao longo do tempo, fazendo-nos refletir acerca de uma projeção sobre o aumento do consumo por mais alguns anos ou até décadas, mesmo com um grande investimento financeiro e de capital intelectual na busca de novas alternativas energéticas, que ainda são embrionárias e precisam amadurecer. Em oposição ao consumo mundial, temos na Figura 4 um panorama referente aos blocos produtores de petróleo com uma produção crescente para atender à demanda mundial vista na Figura 3.

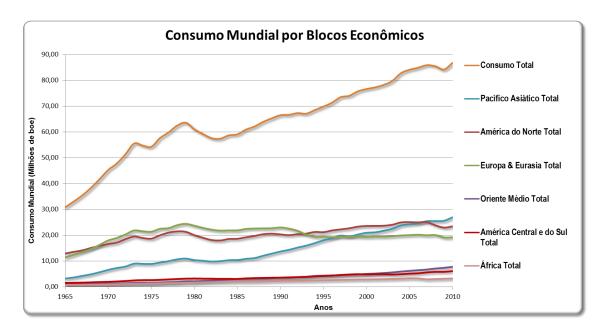


Figura 3: Consumo Mundial de petróleo por blocos econômicos (IBP, 2011).

Analisando a Figura 3 e Figura 4 verifica-se que os maiores consumidores são Pacífico Asiático, América do Norte e Europa & Eurásia enquanto que os maiores produtores são Oriente Médio, Europa & Eurásia e América do Norte, mas essa análise pode ser enriquecida ao avaliarmos em relação às importações e exportações

pois, dessa forma, fica notória a quantidade e grau de necessidade ou não do petróleo por parte dos blocos econômicos.

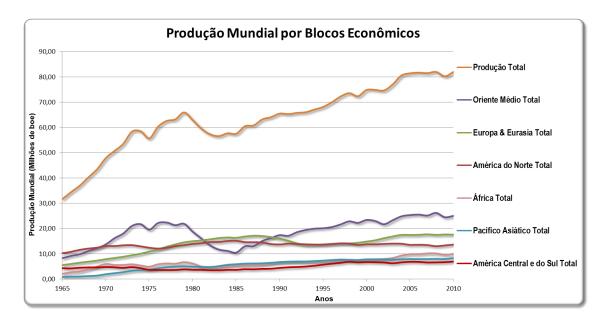


Figura 4: Produção Mundial de petróleo por blocos econômicos (IBP, 2011).

A Figura 5 mostra muito claramente como ocorre o fluxo de petróleo entre os blocos econômicos. O Oriente Médio é o maior fornecedor mundial de petróleo e por esse motivo é um player de grande influência nos preços do mercado internacional onde se destacam nesse bloco Arábia Saudita e Irã com uma marca de pouco mais que 60% do que é produzido por esse bloco. O continente Africano é o segundo maior exportador com destaque para Nigéria, Líbia e Argélia. As Américas Central e Sul são menos expressivas em relação à exportação de petróleo com uma quantidade pequena, muito próxima do consumo interno. Passando para o lado inferior do gráfico, são mostrados os grandes importadores de petróleo onde temos em primeiro plano o Pacífico Asiático, com China e Japão como seus principais representantes, estes países juntos não consomem tanto quanto os EUA mas pela escassez desta fonte energética dependem da importação. O Japão apresenta uma importação quase constante mas a inclinação da curva referente ao bloco se deve à China que cresce num ritmo muito rápido e demanda na mesma intensidade este recurso natural. Logo após, a América do Norte se mostra como o segundo maior importador de petróleo e nesse caso os EUA são os grandes responsáveis pelos valores altos apresentados pois sua necessidade é muito grande e sua importação só não é maior porque tem uma produção muito elevada e equilibra um pouco mais essa balança. Numa taxa de

importação decrescente a Europa & Eurásia apresenta um pequeno déficit de petróleo cuja possível explicação seria a utilização de combustíveis alternativos e sustentáveis, como energia eólica e biodiesel aliado à uma cultura ambiental solidificada.

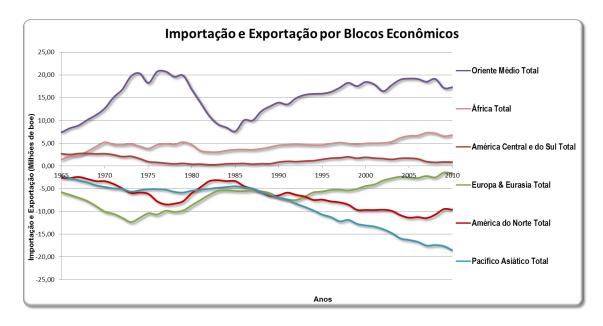


Figura 5: Importação e exportação de petróleo por blocos econômicos (IBP, 2011).

A Figura 6 reforça que os dois grandes consumidores mundiais de petróleo são os EUA e a China, e nesse ponto é interessante notar que a quantidade demandada pelos EUA é igual à toda quantidade utilizada pela Europa & Eurásia. Essa é uma marca impressionante e sustentar esse patamar é um desafio, visto que a demanda apresentada pela China cresce muito rapidamente o que pode refletir na cotação do preço no mercado internacional.

Esse cenário se configura como uma boa oportunidade pois o Brasil pode ter maior visibilidade no mercado internacional com a exploração do Pré-Sal, apresentado na Figura 7, que consiste de um conjunto de rochas localizadas nas porções marinhas de grande parte do litoral brasileiro com potencial para a geração e acúmulo de petróleo, se estendendo por baixo de uma camada de sal, que em certas áreas da costa atinge espessuras de até 2.000 m, cuja profundidade total dessas rochas pode chegar a mais de 7 mil metros (PETROBRAS, 2011). O Pré-Sal é um marco para a indústria de petróleo nacional e um divisor de águas pois demanda soluções de engenharia inovadoras que tenham o compromisso entre eficiência e custo, que juntamente com o valor do barril de petróleo, viabilizam essa empreitada para explorar grandes volumes de óleo considerado de qualidade e maior valor de mercado, com

característica de ser leve, densidade de 28,5ºAPI, baixa acidez e baixo teor de enxofre.

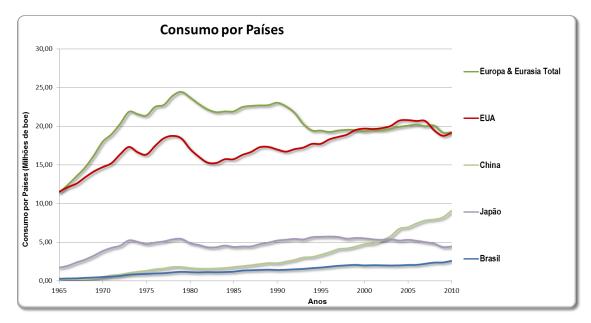


Figura 6: Consumo de petróleo por alguns países (IBP, 2011).

Depois desta avaliação deste segmento, podemos inferir que em maior ou menor grau, todos os países são dependentes do petróleo e com isso este se consagra como um dos bens naturais de alto valor e agrega muita riqueza aos países dotados de reservas produtoras. Dito isto, qualquer esforço em direção à melhoria de eficiência ou econômica, em qualquer uma das etapas que englobam desde a prospecção de um poço até a comercialização dos derivados, significa um diferencial econômico e projeta um país no cenário internacional. Por isso, muito estudo científico foi realizado e publicado para atender às demandas desse setor que é ávido por conhecimento.



Figura 7: Ilustração do Pré-Sal (PETROBRAS, 2011).

2.3. PRINCIPAIS CONSTITUINTES QUE IMPACTAM A PRODUÇÃO

De uma forma geral, o petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos de diferentes tipos que são capazes de se depositar e é comum na indústria do petróleo durante as etapas de produção, movimentação e tratamento isso acontecer em decorrência de modificações nas variáveis termodinâmicas que alteram a solubilidade das frações de alcanos presentes no petróleo. A deposição nos dutos submarinos, nos equipamentos de superfície, na coluna de produção, ou na rocha reservatório pode provocar significativas e crescentes perdas de petróleo (ROCHA, GONZÁLEZ e VAITSMAN, 1998).

Tabela 5: Característica de alguns petróleos, adaptado de (MANSOORI, 2010).

Petróleo	°API	Resina(%p/ p)	Asfalteno (%p/p)	Asfalteno Resina
Canada, Atabasca	8,3	14,0	15,0	1,07
Venezuela, Boscan	10,2	29,4	17,2	0,59
Canada, Cold Lake	10,2	25,0	13,0	0,52
Mexico, Panucon	11,7	26,0	12,5	0,48
Russia, Kaluga	16,7	20,0	0,5	0,03
Brazil, Campos, Atabasca	19,7	21,6	2,8	0,13
USA, CA, Huntington Beach	26,2	19,0	4,0	0,21
Canada, Alberta	29,0	8,5	5,3	0,62
USA, LA, Brookhaven	30,6	4,6	1,7	0,36
Russia, Balachany	31,7	6,0	0,5	0,08
Russia, Bibi-Eibat	32,1	9,0	0,3	0,03
Russia, Dossor	32,6	2,5	0,0	0,00
USA, TX, Mexia	36,0	5,0	1,3	0,26
Iraq, Kirkuk	36,1	15,5	1,3	0,08
Mexico, Tecoaminocan	36,7	8,8	1,5	0,17
Mexico, Isthmus	37,8	8,1	1,3	0,16
USA, OK, Ok. City	38,0	5,0	0,1	0,02
USA, OK, Tonkawa	40,8	2,5	0,2	0,08
USA, LA, Rodessa	43,8	3,5	0,0	0,00
USA, PA	44,3	1,5	0,0	0,00
Algeria, Hassi Messaoud	45,0	3,3	0,2	0,05
USA, OK, Davenport	46,3	1,3	0,0	0,00

2.3.1. PARAFINA

São compostos saturados constituídos de átomos de carbono e hidrogênio, chamados de n-alcanos geralmente de cadeias lineares. Encontram-se também cadeias ramificadas, chamadas isoparafinas e moléculas cíclicas, contendo cinco ou seis átomos de carbono ligados ou não a cadeias de alcanos, chamadas naftênicos (KHALIL, 2005).

Em química, dá-se o nome de parafina (do latim *parum* = pouca e *affinis* = afinidade), aos hidrocarbonetos saturados de cadeia acíclica, normal ou ramificada (ROCHA, GONZÁLEZ e VAITSMAN, 1998). São representados não como um único composto, mas sim uma ampla gama de alcanos de elevado peso molecular que pode se solidificar principalmente devido à diminuição da temperatura do fluido (MONTESANTI, 2005).

As parafinas podem ser encontradas em forma de cadeias lineares ou cíclicas e possuem fórmula geral C_nH_{2n+2}, dentre algumas de suas propriedades, as parafinas são tipicamente apolares, apresentam baixos valores de constantes dielétricas, baixa solubilidade em água e são pouco reativas quimicamente e, segundo MONTESANTI, 2005 as parafinas normais ou n-parafinas são as mais abundantes. As iso-parafinas e as cíclicas produzem parafinas microcristalinas com temperaturas de fusão mais elevadas do que as n-parafinas correspondentes. A distribuição desses compostos depende do óleo em si, mas geralmente, acima de C₂₀, a quantidade de parafina diminui exponencialmente, tipicamente acima de C₆₀₊ será menos que 1% de peso do óleo (MONTESANTI, 2005).

A porcentagem de cada um destes varia de acordo com o petróleo. As parafinas normais em temperatura abaixo de seu ponto de solidificação sofrem contração e adquirem a forma de grandes cristais uniformes, as iso-parafinas contraem um pouco menos durante a solidificação e os cristais são menores e menos uniformes e as parafinas cíclicas compostas de um ou mais anéis, com cadeias ramificadas ou não, solidificam-se, na maioria das vezes, em forma de uma massa amorfa; porém algumas vezes na forma de cristais semelhantes a agulhas (KHALIL, 2005).

Como exemplo de óleo brasileiro temos o do Recôncavo com teor médio de 30% p/p em parafina (SANTANA, 2005).

O teor de parafina define o peso percentual da parafina no óleo, no entanto esta definição não permite prever o comportamento da fase, do escoamento ou os índices

de deposição de parafina. Somente é utilizado como um guia para comparação de diferentes óleos. Por exemplo, óleos altamente parafínicos com teor de parafina maior que 20% são mais propensos a apresentar viscosidades maiores e problemas durante o reinício de produção. Óleos com baixos teores de parafina apresentam em geral menos problemas durante escoamento, mesmo assim, há relato de casos em que óleos com teores de parafina menores que 1% causaram bloqueio através da deposição de parafina nas paredes da tubulação (MONTESANTI, 2005).

Um valor útil de ser medido é a quantidade de parafina precipitada em função da temperatura. Este tipo de informação é usada em modelos de deposição de parafina para previsão das taxas de deposição.

2.3.2. AROMÁTICOS

As estruturas aromáticas são hidrocarbonetos compostas de anéis benzênicos ligados às cadeias laterais parafínicas (KHALIL, 2005).

São constituídos por ligações duplas e simples que se alternam em anéis com seis átomos de carbono. O composto mais simples é o benzeno e geralmente são compostos instáveis devido suas insaturações. Pode ocorrer presença de aromáticos com a formação de mais de um anel benzênico, que podem estar isolados, conjugados ou condensados (THOMAS, BARRAGAN, *et al.*, 2001).

2.3.3. ASFALTENO

Os asfaltenos são macromoléculas de hidrocarbonetos policíclicos contendo anéis aromáticos e heteroátomos (N, S, O), com elevado peso molecular, obtido como parte insolúvel do petróleo em n-heptano. Possui peso molecular muito maior que o da parafina e, geralmente, estão associados às moléculas de resinas (KHALIL, 2005).

São componentes aromáticos de grande complexidade e de alto peso molecular e por definição são conhecidos como uma classe de solubilidade que é precipitada do petróleo pela adição de excesso de hidrocarboneto líquido parafínico, além disso, são reconhecidos como sendo uma mistura complexa de espécies de peso molecular e polaridade variáveis (SPEIGHT, 1999).

Têm a capacidade de se aglomerar e depositar, principalmente devido à reduções de pressão. Geralmente são associados à resinas e floculam se estas resinas são solubilizadas por componentes leves que atuam como solventes, como por exemplo, pentano (MONTESANTI, 2005).

Uma hipótese indica que asfaltenos são os centros de micelas formadas por adsorção ou mesmo absorção de partes de maltenos, que são resinas na superfície das partículas de asfaltenos. Quando resinas e asfaltenos estão presentes juntos, estudos mostram que a interação resina-asfalteno é preferível em relação a interações asfalteno-asfalteno (MOSCHOPEDIS e SPEIGHT, 1976).

Os parâmetros que influenciam a deposição de asfalteno estão relacionados com a composição do petróleo e parâmetros usados no processo de recuperação (SPEIGHT, 1999).

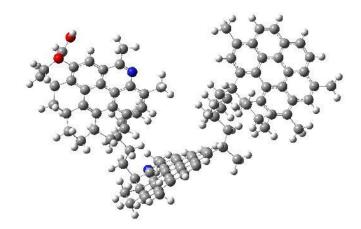


Figura 8: Molécula média de asfalteno proposta por COELHO, HOVELL e MURY, 2006.

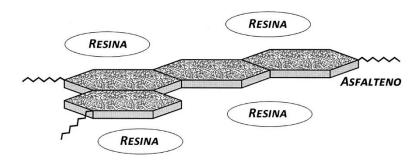


Figura 9: Conceito de micela asfalteno-resina adaptado de SPEIGHT, 1999.

O teor de asfalteno é geralmente determinado por precipitação, o óleo é titulado com um solvente parafínico leve, em geral n-heptano, até que ocorra a precipitação. A quantidade de material precipitado, a partir de um determinado óleo, dependerá do método e solvente usado e é geralmente apresentado como na Tabela 5.

2.3.4. RESINAS

São moléculas complexas de elevado peso molecular porém, menor que os asfaltenos (KHALIL, 2005). São cadeias com alta relação carbono/hidrogênio e presença de enxofre, oxigênio e nitrogênio. A estrutura básica é constituída de 3 a 10 ou mais anéis, geralmente aromáticos, em cada molécula e constituem a fase dispersa, geralmente associada à moléculas de asfaltenos.

As estruturas básicas das resinas são semelhantes aos asfaltenos, mas existem diferenças importantes. Asfaltenos não estão dissolvidos no petróleo e sim dispersos na forma coloidal, as resinas, ao contrário, são facilmente solúveis; asfaltenos puros são sólidos escuros e não-voláteis, e as resinas puras, além de serem líquidos pesados ou sólidos pastosos, são tão voláteis como um hidrocarboneto do mesmo tamanho. As resinas mais pesadas são avermelhadas enquanto as mais leves são menos coloridas (THOMAS, BARRAGAN, *et al.*, 2001).

2.3.5. HIDRATOS

Hidratos de gases naturais são sólidos cristalinos compostos de água e gás, com aspecto muito parecido a gelo em escamas. A molécula de gás é aprisionada nas cavidades da água após a formação da estrutura cristalina tridimensional pela diminuição da temperatura a partir de ligação de hidrogênio entre as moléculas de água. Moléculas típicas de gases naturais incluem metano, etano, propano e dióxido de carbono (SLOAN e KOH, 2008).

A formação de hidratos se apresenta como um grande desafio para a indústria do petróleo. As condições de baixa temperatura e alta pressão necessárias para sua formação frequentemente são satisfeitas em linhas de exploração de poços em grande profundidade. A formação, acúmulo e aglomeração de hidratos, em última análise, pode resultar em tampões capazes de bloquear o fluxo de óleo através da linha. Esta condição pode ser perigosa e certamente levar a significativas perdas na produção (KOH, SLOAN, *et al.*, 2008).

2.4. PROPRIEDADES

A Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais (TIAC) pode ser uma indicação do ponto em que um petróleo irá fazer a transição de um comportamento newtoniano para não-newtoniano (MONTESANTI, 2005).

Acima da TIAC, não há a presença de parafina cristalizada e o comportamento do fluido é geralmente newtoniano, com a viscosidade dependente da temperatura e da pressão, mas independente da vazão. O comportamento não-newtoniano pode ser encontrado se os fluidos contiverem sólidos em suspensão ou se forem emulsões (MONTESANTI, 2005).

Abaixo da TIAC as parafinas sólidas estarão presentes em forma de cristais e o óleo pode ser considerado como um sistema de partículas ou lama dispersa. Neste caso, um óleo pode mostrar diversos comportamentos não-newtonianos, a depender da quantidade de partículas sólidas de parafina presente, do tamanho e da morfologia. Em geral, quanto maior a fração sólida de parafina, maior a divergência do comportamento newtoniano.

Assim, em baixas temperaturas, tais como no leito de águas profundas, em que uma significativa fração das parafinas pode cristalizar e sair da fase líquida, muitos óleos apresentam um comportamento não-newtoniano. Nos outros casos, em que os fluidos de hidrocarbonetos apresentam comportamento newtoniano, existe uma relação linear entre o perfil de viscosidade e a temperatura (MONTESANTI, 2005).

2.5. DEPOSIÇÃO

2.5.1. PROBLEMÁTICA DA DEPOSIÇÃO DE PARAFINAS

Os problemas relacionados com a formação de depósitos de parafina nas linhas de exploração de petróleo são conhecidos e vêm sendo enfrentados desde os primórdios da indústria do petróleo, em meados do século XIX.

Esta classe é muito sensível às variáveis externas quando comparada aos compostos que podem se depositar nas linhas de exploração, principalmente no caso de baixa temperatura, cujo efeito da deposição é ilustrado na Figura 10.



Figura 10: Problema de deposição de parafinas

Segundo SANTANA, 2005, as parafinas podem precipitar quando ocorre mudança de composição do óleo, redução da pressão e, principalmente, da temperatura de cristalização.

O fenômeno de cristalização de parafina pode ser dividido em três estágios:

- Nucleação: formação dos núcleos homogêneos de cristalização que crescem originando os cristais de parafina;
- Crescimento: acontece o transporte de massa da solução em direção aos núcleos formados na etapa de nucleação;
- Aglomeração: ocorre a junção de cristais em crescimento, originando cristais de dimensões maiores (LUCAS, KHALIL e GENTILI, 2004).

O fenômeno de precipitação/deposição de parafina pode ocorrer devido à ação de três mecanismos (LUCAS, KHALIL e GENTILI, 2004), (SANTANA, 2005):

- Efeito termodinâmico, onde a redução de temperatura e a diminuição da pressão provocam a precipitação e uma posterior deposição dos cristais que saem de solução;
- Efeito da estrutura molecular, onde a linearidade da parafina e o seu alto peso molecular facilitam a sua agregação;
- Efeito fluidodinâmico, onde um regime turbulento, provoca uma difusão molecular e uma dispersão cisalhante, favorece uma maior troca térmica e, consequentemente, a saída da parafina de solução; e um regime laminar, que provoca o ancoramento e aderência na parede e, ainda, alinha esses cristais favorecendo a deposição da parafina.

Os depósitos orgânicos são constituídos por várias substâncias onde predominam as parafinas e dentre as principais substâncias co-depositadas estão os asfaltenos, as resinas e parte do próprio petróleo aprisionado no depósito, além de outros materiais de constituição inorgânica tais como areia, argilas e resíduos de corrosão (SANTANA, 2005).

Uma questão importante, especialmente no caso de linhas de escoamento submarino, é a deposição de parafinas nas paredes das tubulações que podem se solidificar, como partículas discretas ou cristais, em contato com as superfícies resfriadas (MONTESANTI, 2005). A grande maioria das parafinas se cristalizará no óleo, influenciando o comportamento do escoamento em baixa temperatura, resultando em dificuldades de bombeamento.

O estudo das parafinas foi motivado pela necessidade de superar os problemas inerentes à formação de depósitos sólidos, os quais são constituídos principalmente por ceras parafínicas. A formação dos depósitos ocorre devido à temperatura que é submetido o petróleo durante seu percurso, do poço à plataforma, variando de cerca de 65°C na rocha e 4°C no fundo do mar, nas proximidades dos dutos. Essa deposição afeta várias etapas da produção pois diminui a capacidade de escoamento do petróleo devido ao aumento de viscosidade, aumento da perda de carga pela fricção durante o transporte do óleo, a redução do diâmetro efetivo do duto, podendo causar nos casos mais graves longas interrupções do fluxo. Os cristais saem da solução e se depositam no duto com a diminuição da temperatura e da pressão (KHALIL, 2005).

A deposição de frações pesadas do petróleo cru, pode ocorrer desde a rocha reservatório até o sistema de tratamento. Constitui-se de deposição progressiva de compostos orgânicos, principalmente as parafinas, ao longo da tubulação. Durante o escoamento as moléculas de parafinas tendem a se aproximar por atrações intermoleculares fracas do tipo forças de Van der Waals. Quando a temperatura decresce, as interações intermoleculares aumentam e quando as forças de atração são maiores que as interações entre o solvente e a parafina, as moléculas se combinam para formar um núcleo cristalino. Esses cristais em crescimento podem se aglomerar, originando cristais maiores ou estruturas em forma de géis, que aprisionam a fase líquida em seu interior e impedem o escoamento do líquido.

O estado em que se encontram as parafinas em qualquer etapa, desde o reservatório produtor até a unidade de refino, é função da pressão, da temperatura e da composição do petróleo (KHALIL, 2005).

Atualmente esse problema de deposição de parafina é controlado pela Petrobras S.A através de três métodos (LUCAS, KHALIL e GENTILI, 2004), (SANTANA, 2005):

- O preditivo, com estudos de modelagens moleculares e simulações;
- O preventivo, onde se emprega inibição química, magnética e isolamento térmico;
- O corretivo, onde são aplicadas uma remoção físico-química através de um sistema gerador de nitrogênio (SGN) ou uma remoção mecânica com o uso de pigs.

Tendo em vista que os problemas decorrentes do processo de parafinação não são solucionados de forma única, e estão fortemente associados às condições de escoamento e da natureza química do petróleo, diversas pesquisas científicas têm sido realizadas.

Os métodos de remoção e controle propostos podem ser classificados, segundo a técnica, da seguinte forma (SANTANA, 2005):

- Químicos: uso de solventes em presença de água atuam dissolvendo os depósitos parafínicos.
- Mecânicos: uso de "pigs".
- Térmicos: se fundamentam em minimizar perdas de calor com isolamento térmico e/ou adição de calor ao sistema.

2.5.2. MECANISMO E FATORES DE DEPOSIÇÃO

Os mecanismos de deposição de parafinas estão longe de ser um consenso entre os pesquisadores do assunto, no entanto acordam ser um mecanismo complexo e variado influenciado por vários fatores, como os citados abaixo.

Difusão Molecular

O primeiro item e certamente um dos mais importantes é a difusão molecular que descreve a taxa de deposição da parafina, dissolvida em solução, em direção à superfície resfriada da tubulação submersa. A parafina condensa em qualquer

superfície resfriada abaixo da TIAC em contato com o óleo, tal como uma parede de duto (KHALIL, 2005).

A Figura 11 ilustra o processo de escoamento turbulento na parte central e laminar lateralmente, de uma tubulação de petróleo. Na parte central o perfil de velocidade e temperatura são uniformes enquanto que na região lateral temos um gradiente destas grandezas. A parede da tubulação, com temperatura abaixo da TIAC, se tornará saturada de parafina dissolvida que poderá condensar e se aderir favorecida pela rugosidade do material, à medida que esse processo ocorre, a camada de óleo próxima à parede fica exaurida de parafina criando um gradiente de concentração, fazendo com que as parafinas do núcleo migrem para a região periférica. Esse processo contínuo levará à formação de camadas superpostas de parafina, que na situação mais extrema pode obstruir o escoamento.

No escoamento laminar, o processo é idêntico exceto que a camada fronteiriça se estende até o centro do duto (KHALIL, 2005).

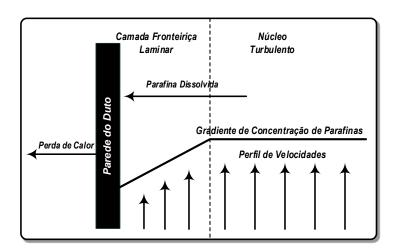


Figura 11: Esquema de difusão molecular adaptado de KHALIL, 2005.

Dispersão por Cisalhamento

Pequenas partículas, como cristais de parafina precipitados, suspensas num fluido escoando, tendem a se movimentar com mesma velocidade média e direção do fluido. Porém, com a hipótese da camada de aderência, existe um gradiente de velocidade radial no duto que induz um movimento lateral das partículas, chamado de dispersão por cisalhamento, onde as partículas são deslocadas do núcleo turbulento

para a região de baixa velocidade. A Figura 12 ilustra esse processo onde na parede a velocidade é nula e as partículas podem se incorporar em um depósito imóvel.

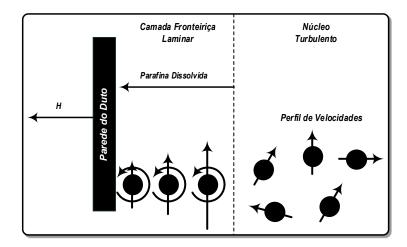


Figura 12: Esquema de dispersão por cisalhamento adaptado de KHALIL, 2005.

Este mecanismo tem pequena influência na deposição e não ocorre em condições de ausência de escoamento. Pode ser significativo em baixa temperatura, com uma fração de parafina precipitada e óleo na temperatura ambiente. Ao aumento das taxas de cisalhamento corresponde um aumento da taxa de deposição na parede (KHALIL, 2005).

Movimento Browniano

Caso existam regiões do tubo com temperatura abaixo da TIAC, parafinas podem precipitar e os cristais formados ficarem suspensos no óleo, colidindo continuamente com moléculas do óleo termicamente agitadas. Essas colisões levam a um movimento desordenado dos cristais suspensos. O movimento Browniano levará a um transporte similar à difusão, na direção da zona de estagnação (SANTANA, 2005).

Deposição por Gravidade

Em condições de estagnação de fluxo as partículas de parafina precipitadas, cuja densidade é ligeiramente mais alta que a do óleo, vão se depositar devido à

influência da gravidade. No entanto, em condições de escoamento, as forças de cisalhamento geralmente excedem o efeito gravitacional (MONTESANTI, 2005).

Cisalhamento

O regime de escoamento pode tanto transportar a parafina em direção à parede como fornecer energia suficiente para remover o depósito. O processo que irá ocorrer depende do equilíbrio de forças, se as tensões de cisalhamento na parede superarem às forças de aderência, parafinas serão removidas, caso contrário, permanecerão aderidas. Geralmente, quanto mais altas as tensões de cisalhamento, mais vagarosa será a taxa de acúmulo da camada parafínica.

As parafinas se desenvolvendo sob altas tensões de cisalhamento tendem a ser mais duras e mais resistentes do que as formadas sob campos de cisalhamento estáticos ou baixo (MONTESANTI, 2005).

Envelhecimento

Observou-se que as camadas de depósito tendem a endurecer e a modificar suas composições com o tempo, isso ocorre pois novos depósitos geralmente são menos duros com alta fração (>80%) de óleo encapsulado. No decorrer do tempo, esses depósitos se reordenam e parte desse óleo é excluída, resultando em uma camada mais dura e resistente, que pode se tornar de difícil remoção (MONTESANTI, 2005).

Propriedades da Parede da Tubulação/Isolamento

Uma vez que a temperatura é fundamental para o processo, a condutividade térmica e espessura do tubo juntamente com o isolamento governam a perda de calor para o ambiente e o perfil térmico do sistema. Melhorar as propriedades de isolamento deve suprir a transferência de calor e assim reduzir as taxas de deposição, bem como desviar o ponto de deposição para jusante, conforme na Figura 13.

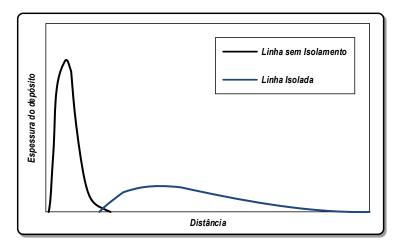


Figura 13: Isolamento térmico na deposição de parafinas adaptado de MONTESANTI, 2005.

Isolamento é um método efetivo para inibir depósito de parafina. Nesse caso, a deposição é distribuída em um comprimento maior do tubo conforme resfriamento do fluido. Relacionando os tipos de tubulação temos que, a massa total depositada será quase a mesma, ou seja, uma tubulação longa e fortemente isolada terá uma massa total de parafinas depositadas distribuída por um longo trecho, similar à massa de parafinas depositadas em uma tubulação sem isolamento distribuída por um trecho curto (MONTESANTI, 2005).

Ambiente Externo

As condições do ambiente externo influenciam nos perfis de temperatura do sistema. A temperatura externa determinará a temperatura final do fluido, enquanto as propriedades térmicas e correntes de convecção determinam as taxas de transferência de calor. A velocidade do vento e/ou das correntes marítimas influenciam o coeficiente externo de transferência de calor (MONTESANTI, 2005).

Efeitos da Vazão

Alterações na velocidade de escoamento acarretam diversos efeitos na deposição, o aumento da velocidade mudará o perfil termohidráulico e a taxa de troca de calor. O cisalhamento mecânico também terá impacto na taxa de deposição e na taxa de deslocamento de parafina das paredes (MONTESANTI, 2005).

Os efeitos são ilustrados na Figura 14, no regime laminar as perdas de calor são relativamente baixas com altas taxas de deposição devido ao baixo cisalhamento. Com o aumento da velocidade de escoamento, este atinge a região turbulenta onde as taxas de transferência de calor aumentam elevando a velocidade de deposição, ocasionado pelo aumento do efeito de dispersão por cisalhamento. Se a velocidade aumentar além do citado anteriormente, há um predomínio do efeito de cisalhamento de retirada das paredes sobre as taxas de deposição (MONTESANTI, 2005).

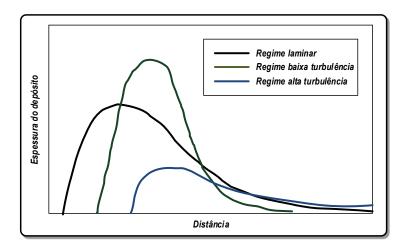


Figura 14: Efeitos do fluxo na deposição de parafinas, adaptado de MONTESANTI, 2005.

Considerando uma determinada vazão, uma linha com menor diâmetro reduzirá as taxas de deposição, pois apresentará alta velocidade. A manutenção desta velocidade permitirá um perfil termohidráulico mais alto, o que deslocará as deposições para um ponto a jusante da linha, e aumentará as tensões de cisalhamento nas paredes, dificultando a deposição.

2.5.3. MECANISMO DE DEPOSIÇÃO DE ASFALTENOS

Embora seja um processo complexo, entender o mecanismo de deposição de orgânicos pesados permitiria alcançar processos produtivos e de transporte mais econômicos. Sabe-se que depende dos hidrocarbonetos presentes e a quantidade relativa de cada família de orgânicos pesados.

Porém, quatro mecanismos são conhecidos para explicar a deposição de asfaltenos e para Mansoori,1997 um ou mais destes mecanismos pode descrever a

deposição de orgânicos, passível de ocorrer durante a produção, transporte ou processamento.

Efeito Polidispersivo

O grau de deposição de orgânicos pesados depende da composição do petróleo e pode ser explicado pelo distúrbio no balanço polidispersivo. As razões polar/apolar, leves/pesados são fatores responsáveis pela manutenção da estabilidade da mistura.

Qualquer alteração na temperatura, pressão e composição, como a adição de solvente, pode desestabilizar o óleo polidisperso.

Segmentos de frações que contém enxofre, nitrogênio, oxigênio e/ou ligações de hidrogênio podem flocular e como resultado produzem depósitos irreversíveis de orgânicos pesados.

Efeito Estérico Coloidal

Alguns componentes do petróleo tem forte tendência de se associarem. Após aumento de hidrocarbonetos parafínicos no petróleo alguns orgânicos pesados, especialmente asfaltenos, formarão coloides e vão se separar da fase óleo em agregados, permanecendo suspensos no óleo por agentes peptizantes, como resinas.

A estabilidade destes coloides é considerada função da concentração do agente peptizante, da fração da superfície das partículas de orgânicos pesados ocupadas pelo agente peptizante e das condições de equilíbrio entre o agente peptizante e a superfície de orgânicos pesados.

Efeito de agregação

A variação da concentração do agente peptizante (como as resinas) no óleo causará mudanças da quantidade adsorvida. Se essa concentração no óleo cai para um ponto onde a quantidade adsorvida não é suficiente para cobrir toda a superfície da partícula orgânica pesada, isso permite que tais partículas se unam (agregação irreversível), crescendo o seu tamanho e floculando.

Efeito Eletrocinético

Existe um efeito adicional para ser considerado quando o óleo escoa numa tubulação, o efeito eletrocinético. Isso acontece pela criação de diferença de potencial ao longo da tubulação gerado pelo movimento de partículas coloidais carregadas, essa diferença de potencial elétrico pode causar a mudança de carga e partículas migram para a parede da tubulação, gerando assim incrustação.

Os fatores que influenciam esse efeito são elétricos, características da tubulação, regime de escoamento, temperatura, pressão, propriedades de escoamento do óleo, características de polaridade de orgânicos pesados e partículas coloidais e mistura de óleos.

2.6. ESTADO DA ARTE: DEPOSIÇÃO DE COMPONENTES DO PETRÓLEO

O petróleo apresenta uma complexidade ímpar cujo motivo para Mansoori, 2009 é a existência de uma variedade e polidispersão de hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos, chegando ao ponto de suas características variarem sutilmente entre poços de um mesmo reservatório, por isso, conhecê-lo significa muito empenho. Apresenta em seu trabalho uma rica compilação da literatura que explica de maneira abrangente e coerente desde os conhecimentos básicos aos mais aprofundados utilizando em seu estudo tipos de frações de petróleo, como mostrado na Figura 15, com ênfase nos seus compostos orgânicos. Destaca também que ao longo da produção, transporte e processamento, o petróleo ainda continua sua transformação em busca de um novo equilíbrio que envolve a migração de compostos entre as fases com o extremo de formação de sólidos e posteriormente deposição. Devido a esse comportamento complexo das frações de petróleo, o autor ressalta a importância de entender e estudar a transição de fases como desafio para a indústria e reconhece que uma vez alcançado esse entendimento será possível desenvolver rotas mais econômicas relacionadas à produção, refino e transporte. Ressalta ainda que os principais efeitos que governam a deposição de compostos orgânicos pesados do petróleo parecem ser:

- Cristalização de parafinas/ceras devido à diminuição da temperatura abaixo da TIAC do óleo.
- O início da floculação de asfalteno devido à variações na composição do petróleo, pressão e temperatura.

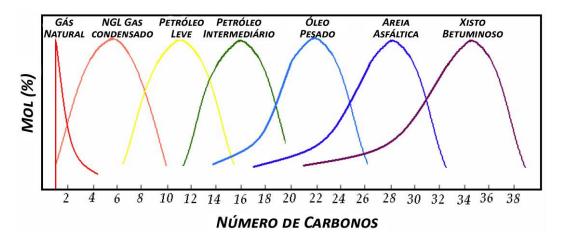


Figura 15: Categorias de gás natural e hidrocarbonetos líquidos e suas distribuições de peso molecular de acordo com o número de carbonos (MANSOORI, 2009).

Como resultado de seus trabalhos, foi determinado um modelo analítico que se mostrou aprimorado em relação aos trabalhos anteriores (MANSOORI, 2011). Segundo o autor, houve boa concordância entre os experimentos e a predição feita pelo modelo para deposição de partículas orgânicas pesadas, permitindo, assim, entender o mecanismo de migração destas para as paredes dos poços e linhas de produção num escoamento turbulento usando conceitos de camada limite e transferência de massa. Foi determinado que as taxas de deposição de partículas nas paredes da linha de produção unicamente devido aos efeitos difusivos é pequeno, ocasionando diminuição na taxa de deposição com o aumento da partícula, porém quando o processo é controlado pelo momento espera-se um aumento na taxa de deposição com o aumento do tamanho da partícula como visto na Figura 16.

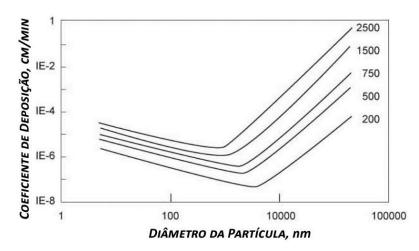


Figura 16: Efeito do tamanho da partícula na deposição de um óleo com 30,21 ºAPI e viscosidade cinemática de 11 cSt para várias taxas de produção em m³/dia (ESCOBEDO e MANSOORI, 2010).

Uma característica importante que deve ser avaliada é o fato do petróleo se encontrar nas cavidades porosas de rochas sedimentares, portanto, para uma boa produção do reservatório é importante que não haja deposição de componentes dentro dos espaços vazios da rocha que é por onde o petróleo escoa, do contrário, haverá perda de eficiência na exploração. Para avaliar esta característica foi desenvolvido um simulador de escoamento em meios porosos com a deposição de asfaltenos baseado em modelo matemático e termodinâmico capaz de predizer o perigo de formação de deposição de asfalteno com resultados concordantes com a expectativa do comportamento físico (LAGE, MONTEAGUDO e RAJAGOPAL, 2002).

Outra proposta encontrada na literatura foi a utilização do modelo termodinâmico modificado de Flory-Huggins para predição da precipitação de asfaltenos no petróleo. Os parâmetros desta equação foram obtidos a partir da otimização da função objetivo e dados experimentais de precipitação de asfaltenos. O modelo modificado segundo o autor se mostrou melhor que o modelo termodinâmico de Flory-Huggins e apresentou boa correlação com os dados experimentais (PAZUKI e NIKOOKAR, 2006).

Utilizando-se de métodos de cálculo provenientes da Inteligência Artificial para explorar o assunto no intuito de conhecer mais acerca da deposição de asfaltenos Zahedi *et al*, 2009 propõem o uso de redes neuronais artificiais (RNA). Sua capacidade de interpretar os dados diminui a necessidade de conhecimentos teóricos muito avançados e essa é uma vantagem desta abordagem, pois, muitas vezes, não

se dispõe de muitas informações devido à complexidade do petróleo, e além disso, sua versatilidade e capacidade de gerar modelo prático baseado em dados experimentais são grandes atrativos para muitas áreas do conhecimento e, em especial, a Engenharia Química. Lançando mão dessa ferramenta foi possível estimar a precipitação de asfaltenos com uma grande correlação com os dados experimentais, mostrado na Figura 17, concluindo assim, por sua superioridade em comparação com dois modelos termodinâmicos utilizados (ZAHEDI, FAZLALI, et al., 2009).

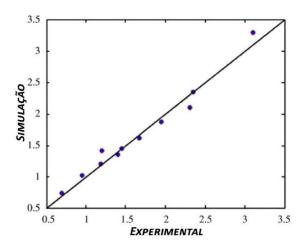


Figura 17: Correlação entre rede neuronal e dados experimentais (ZAHEDI, et al., 2009).

Em seu artigo Escobedo & Mansoori, 1995 após, uma revisão sobre a deposição de asfaltenos, direcionam seu trabalho mostrando que não só a parte de produção mas também o transporte envolve uma série de cuidados pois pode ser severamente afetado pelas partículas suspensas o que pode causar entupimentos, portanto ele salienta algumas formas de prevenção.

Uma forma muito difundida para resolver o problema de deposição baseia-se na adição de componentes químicos que estabilizam os asfaltenos e os mantém na fase dispersa solubilizados como pode ser observado em (FERREIRA, RAMOS e ROCHA JUNIOR, 2006) e (DUDA, ZAMUDIO-RIVERA, et al., 2008).

Além dos trabalhos supracitados, existem uma infinidade de outros trabalhos dedicados à deposição de asfaltenos como: MANSOORI, BRANCO, *et al.*, 2001, CRUZ, ARGÜELLES-VIVAS, *et al.*, 2009, BOEK, WILSON, *et al.*, 2009, mostrando o quanto essa é uma área ativa em relação à busca de novas soluções.

No artigo escrito por Shagapov & Musakaev, 1999 é feita modelagem matemática para o esquema de formação e crescimento de depósitos no interior de

paredes de colunas de elevação de um poço apresentando transporte difusivo de partículas da fase sólida, para condições de temperatura e concentração destas partículas e efeitos térmicos da formação da parafina (SHAGAPOV e MUSAKAEV, 1999).

Uma revisão acerca dos modelos matemáticos é feita no trabalho de Zougari & Akbarzadeh, 2008 apontando para a preferência pelo modelo de difusão molecular em trabalhos desde 1981 até 2006 e propõe um modelo de deposição de parafinas em escoamento de fluido considerando vários mecanismos, que apresenta um bom desempenho em predição da composição em várias condições.

Em seu artigo Chakrabarti et al., 2011 fazem uma revisão da literatura acerca da formação de parafinas em linhas de óleo, trazendo para a comunidade acadêmica um texto muito completo e bem didático abordando desde sua formação, até a inibição de deposição passando por mecanismos de deposição, métodos de detecção de bloqueios na linha e modelos termodinâmicos. O trabalho destaca que a maior influência na deposição de parafinas se deve ao fato da temperatura do meio diminuir abaixo da temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC), ocasionando a deposição de parafinas e, por consequência, a constrição do fluxo (CHAKRABARTI, AIYEJINA, et al., 2011). Interessante notar do artigo de Visintin et al, 2008 que o percentual de água na formação de emulsões influencia no ponto de fluidez como mostrado na Figura 18 onde, após o valor de 30%, há uma disparada no ponto de fluidez, que corresponde à temperatura abaixo da qual o óleo apresenta dificuldades de escoar.

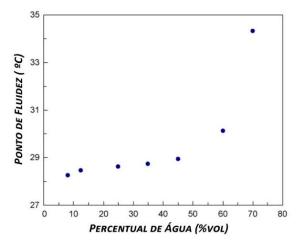


Figura 18: Ponto de fluidez de emulsões versus percentual de água. (VISINTIN, et al., 2008)

Em consonância com Chakrabarti *et al*, 2011, Roehner & Hanson, 2001 elegeram a temperatura como o fator mais importante na deposição de parafinas. Sua grande contribuição se deve ao desenvolvimento de um novo método para determinação da TIAC e estimação da quantidade de parafinas precipitadas utilizando espectroscopia FTIR, que se mostra um ensaio rápido e barato com resultados comparáveis a métodos de análises convencionais, apresentando uma série de vantagens em relação aos métodos existentes incluindo potencial para aplicações *in situ* e monitoração *on line* de correntes de processo (ROEHNER e HANSON, 2001).

Outra abordagem para minimizar os impactos econômicos é o desenvolvimento de aditivos que diminuem a deposição de parafinas. No trabalho realizado por Agaev et al, 2006, o autor estuda a deposição de parafinas em superfícies metálicas frias na produção de petróleo, coleta e transporte fazendo um estudo comparativo da eficiência de diferentes inibidores de deposição de parafinas, a partir do mecanismo de ação dos aditivos.

Diferentemente dos outros trabalhos, Ganeeva *et al.*, 2010 segregam as parafinas e criam um subgrupo de parafinas pesadas variando entre C₁₅-C₆₀ a qual avaliam por técnicas laboratoriais e determinam que estas formam uma fase cristalina com temperaturas entre 30 – 40°C, destacando que hidrocarbonetos pesados são os primeiros a se precipitarem com a diminuição da temperatura e pressão, formando depósitos de asfalteno-resina-parafina (ARP).

Uma abordagem totalmente inovadora foi feita por Rocha *et al.*, 1998, com o objetivo comum de minimizar a deposição de parafinas, que desenvolveram um equipamento magnético em escala laboratorial e determinou a influência desse campo magnético nas propriedades físico-químicas de dois fluidos: óleo e mistura de parafinas. Seus resultados mostraram que o campo magnético diminui a viscosidade aparente devido à alteração na morfologia do cristal formado e, mesmo a parafina sendo pouco paramagnética, sofre influência do campo magnético, que modifica seu hábito cristalino, observados pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) (ROCHA, GONZÁLEZ e VAITSMAN, 1998).

Outra substância que desperta muito interesse acadêmico são os hidratos, pois são altamente impactantes para o setor petroleiro. Uma amostra disso é que foi a referência mais antiga encontrada entre todos os textos. Em seu artigo Hammersch, 1934 demonstra preocupação com a formação de hidratos em linhas de transmissão de gás natural.

Sassen *et al.*, 2001 fizeram um estudo de um campo produtor e determinaram que hidratos de metano e etano ocorriam para o caso em questão a uma profundidade de 1920 ~ 1930 m. Além disso, os autores determinaram que os hidratos formados de metano são mais facilmente encontrados (SASSEN, SWEET, *et al.*, 2001), como mostrado na Figura 19, muito provavelmente pelo tamanho da molécula que deve propiciar essa formação.

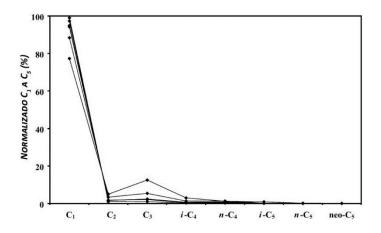


Figura 19: Distribuição normalizada de amostras de hidratos (SASSEN, et al., 2001).

No trabalho de um dos maiores estudiosos de hidratos da atualidade (SLOAN, MILLER e TURNER, 2009) é feito um estudo sobre gotículas de água suspensas no óleo cru que foram convertidas em hidratos de metano por pressurização em uma célula de autoclave, como visto na Figura 20. Sua conclusão foi de que a distribuição de tamanho das partículas de água permaneceu constante com a conversão destas gotículas em hidratos, indicando que estas agem principalmente como se fossem reatores individuais.

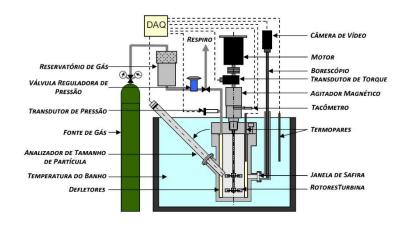


Figura 20: Equipamento para estudo de formação de hidratos (KOH, et al., 2009).

Em seu trabalho KOH, et al., 2008 utilizou também uma célula de autoclave para estudar o comportamento de emulsões de óleo em água e emulsões de água em óleos, como visto na Figura 21 e Figura 22, com o objetivo de aumentar o conhecimento de formação e dissociação de hidratos em condições de alto percentual de água (>60%), que nesse caso implicam em altos gastos para impedir a formação de aglomeração e entupimento da tubulação pela formação de hidratos (KOH, SLOAN, et al., 2008).

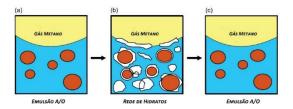


Figura 21: Hidrato formado de emulsão A/O (SLOAN, MILLER e TURNER, 2009).

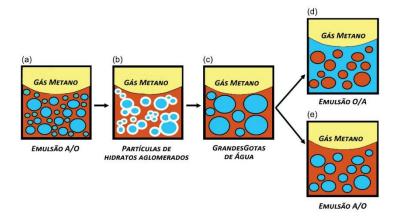


Figura 22: Formação de hidratos de emulsão A/O e O/A.

Na busca de inibidores de hidratos, foi determinado que no petróleo existem componentes com alta atividade superficial e estes foram identificados e extraídos de petróleos e se mostraram componentes com efeito de inibição da formação de tampão de hidratos (NORSK HYDRO RESEARCH CENTER, 1996).

No entanto, é importante notar que no petróleo todas estas substâncias interagem e atuam sinergicamente para a deposição, baseado nessa hipótese vários autores estudaram sob pontos de vista diferentes os componentes misturados e observaram os resultados de maneira mais global e próxima do que acontece realmente, como exemplo temos os seguintes artigos: (MOORWOOD, EDMONDS e SZCZEPANSKI, 1999), (ISLAM, BJORNDALEN e ZAMAN, 2004), (EDMONDS, MOORWOOD, *et al.*, 1999), (NEMIROVSKAYA, EMEL'YANOVA e ASHMYAN, 2005), (LIRA-GALEANA, RAMIREZ-JARAMILLO e MANERO, 2006).

Capítulo 3 -

Metodologia Desenvolvida

A proposta do trabalho passa pela necessidade de desenvolvimento de um procedimento experimental para testar as premissas iniciais de favorecimento da deposição de componentes pesados do petróleo.

De acordo com a literatura, a temperatura e a pressão seriam fatores importantes para a deposição de componentes do petróleo. Os experimentos preliminares foram realizados apenas com a temperatura, no entanto, posteriormente foi proposta a utilização de uma fina camada de parafina, que por hipótese, ajudaria na nucleação e consequentemente deposição de parafinas do óleo.

O material depositado em cada ensaio não pôde ser caracterizado, porém acredita-se que em sua composição existam parafinas e outros componentes do petróleo, como os asfaltenos. Essa afirmação encontra sustentação na literatura que afirma que os primeiros componentes a se depositarem são as parafinas mediante a redução da temperatura seguido dos asfaltenos pela desestabilização do meio.

Nesse sentido, de posse das informações da literatura, foi proposto um procedimento preliminar e este foi sendo aprimorado de acordo com as observações realizadas e análise crítica dos resultados obtidos nas várias etapas intermediárias até que se chegasse à metodologia consolidada que será abaixo descrita.

Uma vez definida a metodologia, foram realizados cerca de 40 experimentos diferentes, cada um deles com um total de 20 amostras como visto na Figura 24.

Inicialmente, foi estudado os efeitos da temperatura com a utilização de um banho termostático. Para o estudo dos efeitos da pressão, foi confeccionada uma câmara hiperbárica.

3.1. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

- Banhos termostáticos Haake Phoenix II
- Balança Analítica Sartorius BP 300S
- Câmara Hiperbárica
- Agitador Vórtex Phoenix AP 56
- Bastões de Vidro
- Suportes
- Provetas
- Béqueres
- Tubos de Ensaio
- Pipetas
- Termômetros

3.2. METODOLOGIA DE ENSAIO

A metodologia empregada foi desenvolvida a partir de estudos e avaliação dos resultados, no intuito de determinar as variáveis que mais afetam a deposição dos pesados de petróleo, em paralelo à simulação de condições no fundo do mar que tornassem o projeto o mais simples possível.

Uma vez que os experimentos preliminares demonstraram a complexidade de se trabalhar com petróleo e variações nos resultados de deposição, foi implementada a utilização de 5 amostras para cada condição (CPA, SPA, CPB, SPB, CPP e SPP) e dentre estas, os valores extremos superior e inferior eram descartados mantendo-se tréplicas.

Primeiramente, uma amostra representativa de um dos petróleos parafínicos sem nenhum tratamento prévio, cedido pelo Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES), foi acondicionada em recipiente inerte dentro de um banho termostático

com temperatura controlada. Esta foi utilizada nos experimentos seguintes e denominada amostra-mãe.

Para o desenvolvimento dos trabalhos experimentais, foi necessário garantir que todos os constituintes do petróleo na amostra-mãe estariam na fase líquida. A partir de informações de KHALIL (2005), verificou-se que a temperatura do poço situa-se em torno de 65°C e, a partir de análise de ensaio reológico e de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), realizadas no laboratório do LADEQ, chegou-se ao valor de aproximadamente 16°C para a temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC). Dessa forma a amostra mãe foi mantida em banho termostático a uma temperatura de 40°C para garantir que os compostos pesados estariam na fase líquida e os resultados não fossem mascarados.

Como hipótese adicional, verificou-se a influência da própria parafina como iniciador da nucleação, para tal uma quantia de cerca de 2g de parafina sólida era adicionada ao tubo de ensaio e, após fusão da parafina, em banho-maria, utilizou-se um agitador vórtex que fez a aderência da parafina nas paredes do tubo de ensaio como visto na Figura 23.





Figura 23: Tubo de ensaio com parafina de nucleação.

Os tubos de ensaio eram identificados e pesados vazios (m₁). Em seguida, 10 mL de petróleo eram transferidos da amostra-mãe para os tubos. Após equalização da temperatura com o ambiente, uma nova pesagem era realizada e uma massa com amostra (m₂) era obtida.

Os ensaios foram realizados sempre confrontando amostras submetidas à variável de interesse, temperatura do banho termostático ou pressão da câmara

hiperbárica, com amostras em condições ambientais utilizadas como brancos nas análises dos experimentos.

Após 24 horas de tempo de residência, os tubos eram vertidos por um período de 2 horas. No caso do banho termostático, na geladeira com temperatura igual ao do experimento. Para a câmara hiperbárica, nas condições ambientais. Após escoamento, eram pesados pela última vez e obtinha-se a massa final (m₃).

Como resultado final do experimento, tem-se o percentual de deposição, que pode ser calculado como:

$$deposição(\%) = \frac{\left(\frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)}\right)_1 + \left(\frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)}\right)_2 + \left(\frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)}\right)_3}{3} * 100$$

A plataforma de ensaio utilizada para realização dos experimentos é mostrada na Figura 24 e o fluxograma da metodologia consolidada pode ser visto na Figura 25, ressaltando que em ambos os casos são realizados ensaios nas condições ambientais e que a plataforma de experimento da esquerda foi realizada em banho termostático, para estudo do efeito da temperatura, enquanto que a da direita na câmara hiperbárica, para estudo do efeito da pressão, ou seja, foi feito um confronto na condição de teste e condição ambiente da temperatura e pressão para avaliar a influência de cada um destes.

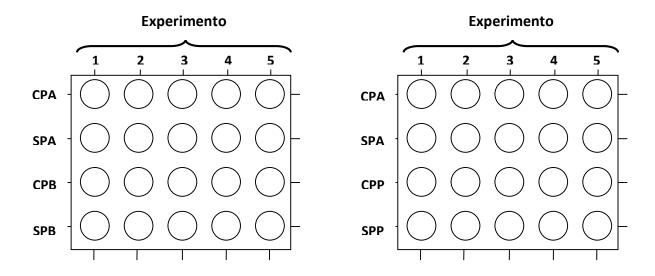


Figura 24: Esquema gráfico da plataforma de ensaio.

A legenda utilizada no ensaio e mostrada na Figura 24 significa:

- CPA Com parafina ambiente;
- SPA Sem parafina ambiente;
- CPB Com parafina banho;
- SPB Sem parafina Banho
- CPP Com parafina pressão
- SPP Sem parafina pressão

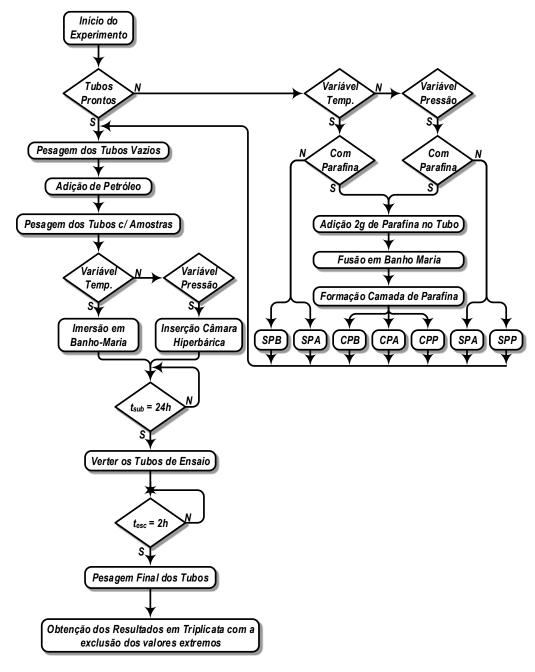


Figura 25: Fluxograma da metodologia desenvolvida.

Onde:

- S Sim
- N Não
- t_{sub} tempo exposto à baixa temperatura no banho ou no interior da câmara hiperbárica igual a 24h.
- t_{esc} tempo em que o tubo fica vertido para escoamento do petróleo, determinado a partir de experimentos em 2h.

3.3. DESCRIÇÃO DETALHADA DOS PRINCIPAIS EQUIPAMENTOS

3.3.1. BANHO TERMOSTÁTICO

Utilizado para simular os efeitos da temperatura, apresenta malha de controle que mantém a temperatura do banho no valor desejado a partir do equilíbrio entre a refrigeração do banho e o aquecimento da serpentina. Possui precisão de duas casas decimais nas medições, recirculação e agitação mecânica do fluido refrigerante, que no caso em questão foi água, para garantir homogeneidade da temperatura dentro do seu volume de 8L, onde os tubos de ensaio com a amostra estavam parcialmente submersos.

Um esquema deste aparato pode ser visto na Figura 26 abaixo.

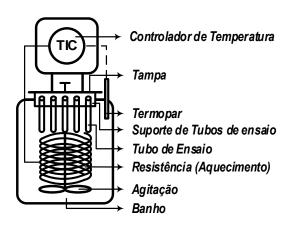


Figura 26: Esquema do banho termostático.

3.3.2. CÂMARA HIPERBÁRICA

Equipamento fabricado em aço-carbono foi adaptado para que as amostras pudessem ser inseridas em seu interior e submetidas à pressões maiores que a ambiente. Para essa adaptação, utilizou-se um recipiente com tampa, vedando-a com uma borracha que garantisse estanqueidade para que pudesse ser pressurizada e mantida a pressão durante todo o tempo de experimento. Para acompanhamento e manutenção da pressão, instalou-se um manômetro e válvula de controle manual, que admitia para a câmara hiperbárica, ar de instrumentação. Por questões de mecânicas do equipamento, legais e para não comprometer a segurança, os valores de pressão manométrica escolhidos foram de 20 e 30 psi_m.

Um esquema deste aparato pode ser visto na Figura 27 abaixo.

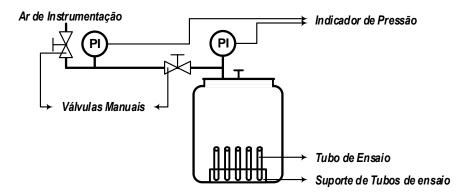


Figura 27: Esquema da câmara hiperbárica.

Capítulo 4 -

Resultados e Discussão

O petróleo, além de ser uma mistura muito complexa e sensível aos fatores externos, foi utilizado sem nenhum tratamento prévio e, portanto, é fundamental um procedimento que minimize tais influências. Para contornar essa característica e manter maior homogeneidade foi utilizado na metodologia cinco amostras idênticas em cada experimento com exclusão do maior e menor valores. Além disso, os experimentos eram conduzidos confrontando a variável de interesse em condições de ensaio e em condições ambientes, permitindo assim avaliar a influência da variável nos resultados obtidos.

A temperatura é o fator mais relevante para a deposição de componentes do petróleo, conforme relatado na literatura (GANEEVA, FOSS, *et al.*, 2010; MANSOORI, 2009; CHAKRABARTI, AIYEJINA, *et al.*, 2011 e ROEHNER e HANSON, 2001). A teoria leva a entender que o processo de deposição ocorre primeiramente com a remoção de parafina da fase líquida a qual ajuda na manutenção do equilíbrio. Com isso, os asfaltenos também precipitam. Esse mecanismo é foco do presente trabalho pois, de maneira simples e aliando às características do fundo do mar, é possível atingir o objetivo que é a precipitação dos pesados do petróleo. Outro fator que também é levantado pela literatura é o aumento da pressão, facilmente alcançado atualmente com lâminas d'agua em águas profundas e ultraprofundas.

Dessa forma, as variáveis temperatura e pressão serão estudadas no intuito de determinar as condições que favoreçam o mecanismo de deposição de componentes

de petróleo, sendo adicionada aos experimentos uma camada de parafina, para testar a hipótese de ajuda na nucleação de cristais de parafina que, uma vez retirados da fase líquida, tendem a favorecer tal mecanismo.

4.1. CONSOLIDAÇÃO DA METODOLOGIA

Para o estudo da influência das variáveis, a temperatura foi escolhida como primeira alternativa e para seu controle foi utilizado banho termostático, descrito anteriormente. De forma a definir um padrão de análise que pudesse gerar uma metodologia consolidada, detalhada no item 4.2 deste trabalho, foram realizados vários experimentos conforme descritos a seguir.

Nos primeiros experimentos a amostra-mãe não era acondicionada em temperatura constante, ou seja, sempre que uma análise era feita, o sistema era aquecido em banho-maria e a temperatura medida por termômetro. Um controle com baixa precisão que permitia certa oscilação próximo à temperatura desejada de 60°C, que simulava a temperatura do poço.

Numa primeira análise exploratória, três béqueres foram imersos a uma temperatura de 10°C e variou-se o tempo de imersão, os resultados obtidos podem ser vistos na Tabela 6 e Figura 28.

Béquer	Experimento	Temperatura	Tempo (min)	Massa (g)	Amostra (g)	Final (g)	Depositado %
1			30	30,7554	25,0094	30,9362	0,72%
2	1	10 °C	60	32,0260	25,0406	32,1783	0,61%
3			90	31,3241	25,0597	31,4960	0,69%
1		10 °C	30	30,7353	25,5222	30,9134	0,70%
2	2		60	32,0131	25,2782	32,1988	0,73%
3			90	31,3032	26,4336	31,4672	0,62%
1			30	30,7328	25,1072	31,0250	1,16%
2	3	10 °C	60	32,0030	25,2385	32,2511	0,98%
3			90	31,3035	24,9564	31,5301	0,91%

Tabela 6: Dados experimentais preliminares variando o tempo de ensaio.

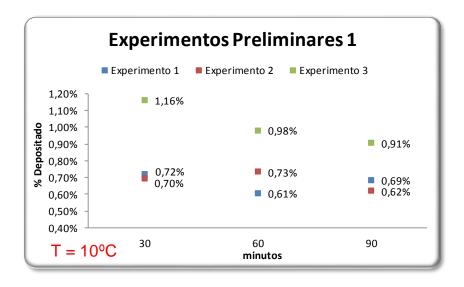


Figura 28: Dados preliminares com variação do tempo.

Os resultados obtidos não apresentaram um comportamento conclusivo, com um padrão bem definido. Nesse momento ficou evidenciado a alta sensibilidade do petróleo aos fatores externos. Com esse primeiro experimento, verificou-se a necessidade de alteração da metodologia no intuito de torná-la mais restritiva para minimizar as influências externas.

Nos experimentos seguintes foram propostas duas alterações: aumento do tempo de imersão na tentativa de melhor avaliar os resultados, uma vez que os resultados obtidos não apresentaram um comportamento similar e a utilização de dois béqueres, um à temperatura ambiente, usado como branco, e o outro, imerso em banho com temperatura controlada, de modo que os resultados pudessem ser confrontados. Os resultados podem ser vistos na Tabela 7 e Figura 29.

	rasola il o ilizagati de siante e temper maiores ne experimente.								
Béquer	Experimento	Temperatura	Tempo	Massa (g)	Amostra (g)	Final (g)	Depositado %		
1	4	10 °C	00 min	30,7346	25,2423	30,9749	0,95%		
2	I	Tamb	90 min	32,0049	25,2282	32,2249	0,87%		
1	2	10 °C	70 min	30,7344	30,0189	31,0226	0,96%		
2		Tamb	70111111	32,0041	30,1728	32,3365	1,10%		
1	2	10 °C	24h	30,7343	25,0208	30,9715	0,95%		
2	3	Tamb	24h	32,0040	25,0335	32,2502	0.98%		

Tabela 7: Utilização de branco e tempos maiores no experimento.

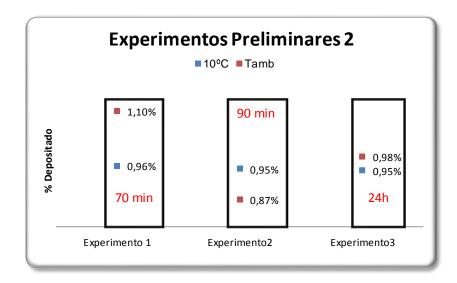


Figura 29: Dados preliminares com utilização de branco e maiores tempos de ensaio.

Os resultados obtidos para os tempos de 70 min, 90 min e 24h apresentaram percentuais de deposição próximos entre si, e portanto, continuam inconclusivos sem apresentar um padrão definido.

Até o presente momento, os resultados obtidos, não apresentavam um padrão que pudesse ser estudado e por esse motivo foi necessário modificar mais uma vez a metodologia empregada, optando-se pela utilização de um novo petróleo com algumas características conhecidas.

Os petróleos utilizados anteriormente eram de composição e características desconhecidas, aliado a isso a utilização de uma metodologia não definida contribuiu para a não concordância entre os valores. Como o estudo proposto passa obrigatoriamente pela deposição de parafinas, decidiu- se pela escolha de um óleo já analisado em laboratório que tivesse característica parafínica e TIAC conhecida com valor de 18°C para prosseguimento dos experimentos. Os resultados podem ser vistos na Tabela 8 e Figura 30.

Dámas	Dáguar Evn		tsub tes		esc	Massa	Amostra	Final (a)	Depositado	
Béquer	Béquer Exp.	Temp.	Dias	Horas	Dias	Horas	(g)	(g)	Final (g)	%
1	1	15 °C	1	01:31	5	23:20	36,2459	24,5459	36,3781	0,54%
2	I	Tamb	 	01.31) 	23.20	36,7516	24,6850	36,9574	0,83%
1	2	15 °C	0	21:55	11	01:00	36,2457	20,6192	36,4131	0,81%
2		Tamb	U	21:00	00 11	01:00	36,7510	20,0720	36,9383	0,93%
1	3	15 °C	0	20:17			36,2466	20,1031	36,4470	1,00%
2	J	Tamb	U	20.17			36,7512	20,6581	37,0214	1,31%
1	4	15 °C	11	00:27	3	14:35	30,7335	22,5265	31,1245	1,74%
2	''	Tamb	11	00.27	3	14.55	37,6946	22,5768	37,9677	1,21%
1	5	15 °C	3	19:42	3	03:53	36,2460	20,0090	36,4730	1,13%
2	3	Tamb	J	19.42	J	00.00	36,7515	21,8820	37,1752	1,94%
1	6	15 °C	4	23:15	3	23:43	30,7330	24,2628	31,2043	1,94%
2	U	Tamb	4	23.13	3	23.43	37,6935	24,3625	38,0447	1,44%
1	7	15 °C	48	01:10	0	22.42	32,0040	20,0705	32,3780	1,86%
2	′	Tamb	40	01.10	U	22:42	30,7337	20,5665	31,0710	1,64%

Tabela 8: Avaliação de óleo parafínico com variados tempos.

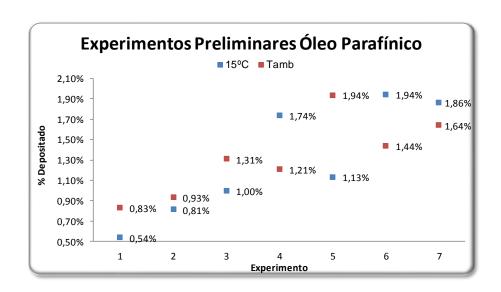


Figura 30: Experimentos preliminares utilizando óleo parafínico.

Os resultados obtidos não foram satisfatórios no que se refere a um padrão de comportamento de deposição, pois, mesmo a menores temperaturas e maiores tempos, em alguns casos a temperatura ambiente apresentou maior deposição. No entanto, em alguns experimentos foi verificado o comportamento de favorecimento da deposição com a diminuição da temperatura e, pela análise dos dados, os maiores tempos de submersão desse experimento foram os que apresentaram melhores resultados.

Com a alteração simultânea das variáveis não foi possível correlacionar os efeitos observados. Nesse momento, observou-se a necessidade de uma metodologia mais rigorosa em relação às variáveis de interesse. Para esse experimento os maiores problemas foram a temperatura muito próxima da TIAC, o que dificulta a precipitação de parafinas e, principalmente, o tempo de imersão e escoamento aleatórios.

Após avaliar todos os experimentos realizados até o momento, alguns pontos foram levantados no intuito de aprimorar o método e concluiu-se que os resultados não foram satisfatórios provavelmente devido ao procedimento experimental equivocado, tais como:

- 1. O processo de aquecimento da amostra mãe, de difícil controle pois era feito em banho-maria e com termômetro, que oscilava em torno de 60°C;
- Metodologia inicial de verter os béqueres, pois cada um era preso a um suporte universal e inclinado para escoar. Nesse ponto, diferenças na inclinação influenciavam no resultado da deposição;
- 3. Características desconhecidas dos petróleos analisados;
- 4. Apenas uma amostra para cada experimento.

Conseguiram-se, porém, resultados animadores como pode ser visto na Figura 31, onde comparativamente no segundo béquer houve uma deposição mais pronunciada ao ser colocado à temperatura mais baixa (T=15°C), em comparação com o outro béquer que foi mantido à temperatura ambiente.



Figura 31: Primeiras observações da deposição de componentes de Petróleo.

Visando melhorar a metodologia foi proposta a utilização de tubos de ensaio, ao invés de béqueres. Tal mudança tem dois motivos principais: como o tubo de ensaio tem menor diâmetro, a difusão da parafina em direção à parede seria mais

rápida e, além disso, seria possível aumentar o número de amostras por experimento, permitindo assim o descarte dos resultados discrepantes, lembrando que foram utilizadas triplicatas para cada experimento proposto.

Após ensaio para conhecer a TIAC do óleo em estudo, aproximadamente 16°C, realizou-se transferência do frasco original de plástico após aquecimento a cerca de 30°C e, em seguida, a amostra mãe foi colocada em banho termostático à temperatura constante de 40°C. Ambos os passos para garantir que toda parafina estaria na fase líquida.

Três amostras de petróleos desconhecidos – denominado aqui, petróleos A, B e C – foram cedidos pela Petrobras S.A e utilizados nesse trabalho. Dentre os três, apenas o Petróleo A tinha características conhecidas e um deles foi excluído pois, à temperatura ambiente, apresentava-se em estado sólido, não escoando do recipiente em que foi acondicionado, o que tornava impraticável sua utilização uma vez que este seria insensível à exposição às variáveis de interesse. O Petróleo A e o Petróleo B possuem característica parafínica, sendo que apenas para o primeiro foi realizado ensaio e obtido a informação da TIAC. O segundo, por ter características semelhantes, foi estudado a partir da extrapolação de toda metodologia do primeiro.

4.2. DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE ACOMPANHAMENTO DOS EXPERIMENTOS

A análise dos experimentos anteriores mostrou que o t_{sub} não influenciava significativamente no depósito de pesados do petróleo; desta forma, como padrão para os experimentos seguintes, t_{sub} foi fixado em 24h.

Em relação a t_{sub} e t_{esc}, percebeu-se que o tempo de escoamento é crítico pois se não for bem dimensionado poderá mascarar o resultado. Para sua determinação foi realizado um ensaio a 10°C e outro a 20°C variando o tempo de escoamento entre 2 e 93h.

A Figura 32 mostra os resultados obtidos nos ensaios para temperatura de 10°C, enquanto a Figura 33 mostra os resultados para a temperatura de 20°C.

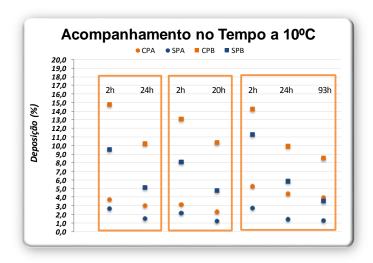


Figura 32: Acompanhamento temporal do percentual de deposição na temperatura de 10°C.

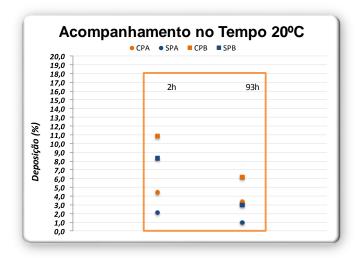


Figura 33: Acompanhamento temporal do percentual de deposição na temperatura de 20°C.

Após a realização dos ensaios e análise dos resultados verificou-se que a premissa de 2 horas para o tempo de escoamento poderia ser utilizada, uma vez que mesmo que a deposição se alterasse com o tempo, ambas as temperaturas apresentam o mesmo comportamento e uma relação qualitativa. Então, para minimizar o tempo de ensaio permitindo a realização de mais experimentos e obter maior controle do mesmo, foi utilizado um período de 24h para acondicionamento da amostra, enquanto para verter o sistema foi utilizado o tempo de 2h.

A partir deste momento definiram-se os parâmetros a serem empregados e, então, consolidou-se a metodologia para que fosse utilizada para todos os experimentos seguintes.

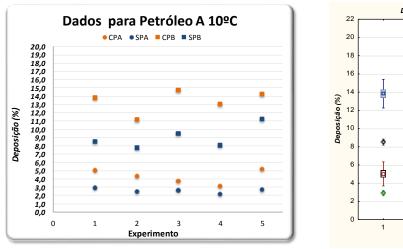
4.3. ESTUDO DA VARIÁVEL TEMPERATURA

Para estudo da influência da temperatura na deposição de pesados do petróleo estabeleceram-se duas temperaturas a serem trabalhadas: uma abaixo e outra acima da TIAC, respectivamente, 10°C e 20°C. A escolha desses valores foi baseada na TIAC, que, no caso do Petróleo A, era 16°C.

4.3.1. TEMPERATURA DE 10°C

a) Petróleo A

A Figura 34 mostra graficamente os resultados apresentados na Tabela 9 para o petróleo A na temperatura de 10°C.



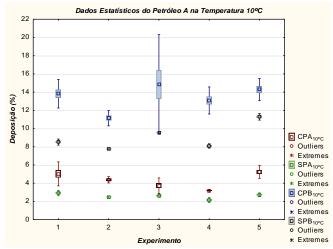


Figura 34: Deposição de componentes do Petróleo A na temperatura de 10°C.

Tabela 9: Resultados do experimento para o Petróleo A na temperatura de 10°C.

EXP	Tipos de Amostras	Massa	Deposita	ada (%)	Média	Desvio
	Tipc Amo	1	2	3	Aritmética	Padrão
	CPA	4,89	4,44	5,74	5,02	0,48
1	SPA	3,07	2,77	2,92	2,92	0,10
	СРВ	12,93	14,15	14,40	13,83	0,60
	SPB	8,66	8,34	8,55	8,52	0,12
	СРА	4,29	4,25	4,57	4,37	0,13
2	SPA	2,45	2,44	2,56	2,48	0,05
	СРВ	11,23	10,68	11,51	11,14	0,31
	SPB	7,72	7,74	7,78	7,75	0,02
3	CPA	3,30	4,14	3,77	3,74	0,29
	SPA	2,66	2,70	2,53	2,63	0,07
3	СРВ	13,05	17,99	13,49	14,84	2,10
	SPB	9,52	9,53	9,55	9,53	0,01
	CPA	3,24	3,22	3,12	3,20	0,05
4	SPA	2,20	2,27	2,00	2,16	0,10
4	СРВ	12,39	13,87	12,99	13,08	0,52
	SPB	8,23	8,05	8,00	8,09	0,09
	CPA	5,52	4,84	5,37	5,24	0,27
5	SPA	2,83	2,62	2,74	2,73	0,07
3	СРВ	13,89	14,99	13,98	14,29	0,47
	SPB	11,49	11,17	11,19	11,28	0,14

Analisando os resultados apresentados, observou-se qualitativamente que as maiores taxas de deposição foram obtidas com a utilização do banho com temperatura abaixo da TIAC e que a parafina utilizada como nucleação contribuiu para uma maior deposição. À temperatura ambiente, as taxas de deposição foram menores; mas, mesmo assim, a utilização de parafina contribuiu para aumento da taxa de deposição nesse experimento.

b) Petróleo B

A Figura 35 mostra graficamente os resultados apresentados na Tabela 10 para o petróleo B na temperatura de 10°C.

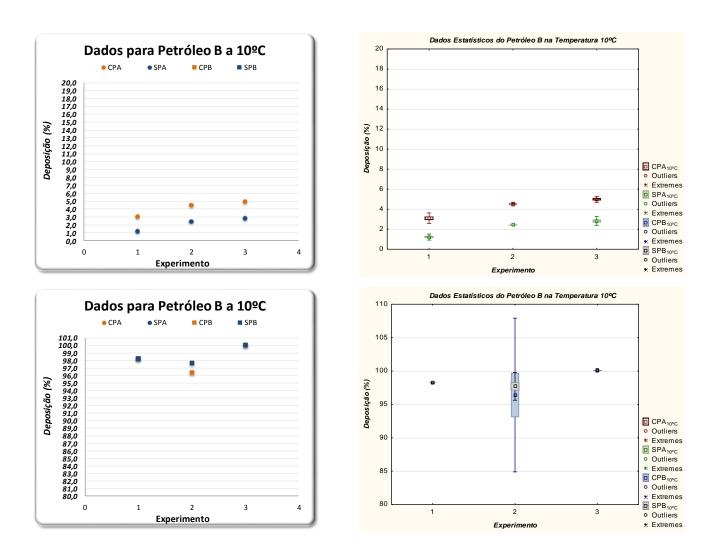


Figura 35: Deposição de componentes do Petróleo B na temperatura de 10°C.

Tabela 10: Resultados do experimento para o Petróleo B na temperatura de 10°C.

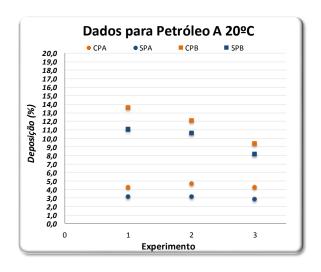
EXP	Tipos de Amostras	Massa	Deposita	ada (%)	Média	Desvio
		1	2	3	Aritimética	Padrão
	СРА	2,97	2,94	3,41	3,10	0,20
1	SPA	1,17	1,38	1,09	1,21	0,11
1	СРВ	98,24	98,23	98,26	98,24	0,01
	SPB	98,26	98,24	98,25	98,25	0,01
	СРА	4,41	4,55	4,58	4,52	0,07
2	SPA	2,43	2,41	2,42	2,42	0,01
2	СРВ	102,67	91,36	95,17	96,40	4,18
	SPB	98,67	97,84	96,60	97,70	0,73
	СРА	5,08	5,06	4,81	4,98	0,11
3	SPA	2,66	2,74	3,08	2,83	0,17
3	СРВ	100,04	100,07	100,03	100,05	0,02
	SPB	100,09	100,09	100,11	100,10	0,01

Esse experimento mostra um comportamento similar ao do Petróleo A na temperatura de 10°C, ou seja, a temperatura ambiente apresentou uma deposição menor que a temperatura de banho, nesse caso, houve solidificação dentro do tubo de ensaio possivelmente por ter empregado uma temperatura de banho muito abaixo de sua TIAC e este provavelmente apresentar uma concentração maior de parafina, uma vez que não havia informações prévias deste petróleo.

4.3.2. TEMPERATURA DE 20°C

a) Petróleo A

Os resultados de todos os experimentos para o caso em estudo são mostrados na Figura 36 e Tabela 11.



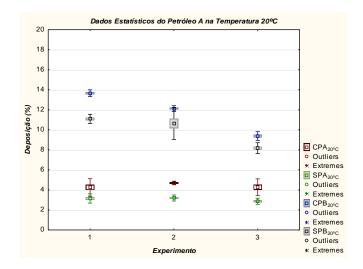


Figura 36: Deposição de componentes do Petróleo A na temperatura de 20°C.

Da mesma forma que o experimento anterior existe concordância entre os resultados observados.

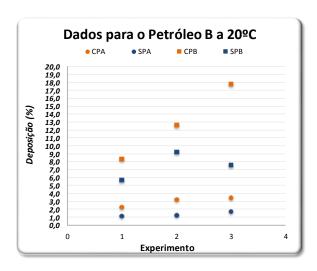
EXP	Tipos de Amostras	Massa	Deposita	nda (%)	Média	Desvio Padrão
		1	2	3	Aritmética	
	СРА	3,77	4,38	4,61	4,25	0,32
1	SPA	3,27	3,29	2,88	3,15	0,18
1	СРВ	13,64	13,51	13,84	13,67	0,12
	SPB	11,33	11,10	10,88	11,10	0,15
	СРА	4,62	4,79	4,66	4,69	0,07
2	SPA	3,28	3,29	3,02	3,20	0,12
2	СРВ	12,28	12,00	12,10	12,13	0,10
	SPB	11,05	9,72	11,14	10,64	0,61
	СРА	3,98	4,07	4,75	4,27	0,32
3	SPA	2,89	3,01	2,71	2,87	0,11
Э	СРВ	9,35	9,17	9,61	9,38	0,16
	SPB	7,98	8,48	8,06	8,17	0,21

Tabela 11: Resultados do experimento para o Petróleo A na temperatura de 20°C.

Esses resultados mostram um comportamento qualitativo similar ao experimento anterior, porém com um menor percentual de deposição de parafinas pois, foi utilizado, nesse caso, temperatura levemente acima da temperatura inicial de cristalização (TIAC) e, uma vez que os cristais não são formados, não há deposição dos mesmos. Tal comportamento corrobora a hipótese de que, em menores temperaturas, atingem-se maiores valores de deposição de parafinas e, consequentemente, de pesados de uma forma geral.

b) Petróleo B

A imersão deste petróleo em banho a 20°C, em comparação aos resultados obtidos para o petróleo A, apresenta um comportamento qualitativo similar. Os dados completos deste experimento podem ser observados na Figura 37.



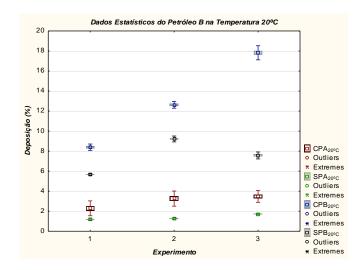


Figura 37: Deposição de componentes do Petróleo B na temperatura de 20°C.

O levantamento completo dos resultados pode ser visto na Tabela 12 e reafirma a concordância entre os valores alcançados nos experimentos.

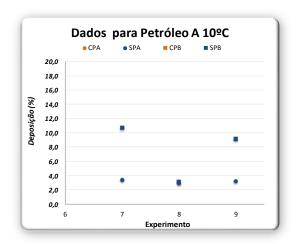
Tabela 12: Resultados do ex	perimento para	a o Petróleo B na t	emperatura de 20°C.

EXP	Tipos de Imostras	Massa	Deposita	ada (%)	Média	Desvio Padrão
	Tipos de Amostras	1	2	3	Aritmética	
	СРА	2,72	2,07	2,08	2,29	0,29
1	SPA	1,18	1,24	1,14	1,19	0,04
-	СРВ	8,56	8,24	8,38	8,39	0,11
	SPB	5,66	5,73	5,66	5,68	0,03
	СРА	3,69	3,09	3,00	3,26	0,29
2	SPA	1,30	1,26	1,21	1,26	0,03
	СРВ	12,81	12,49	12,58	12,63	0,13
	SPB	9,07	9,21	9,37	9,22	0,10
	CPA	3,32	3,81	3,29	3,47	0,22
3	SPA	1,68	1,75	1,71	1,71	0,03
3	СРВ	17,81	18,18	17,47	17,82	0,24
	SPB	7,47	7,77	7,46	7,57	0,13

Para o Petróleo B a 20°C, verificou-se um comportamento como apresentado pelo petróleo A na temperatura de 10°C, corroborando que a TIAC deste petróleo é mais alta que o petróleo A e, possivelmente, está em torno de 20°C, o que justifica também o fato deste ter solidificado quando colocado em banho a 10°C.

4.3.3. GRADIENTE DE TEMPERATURA

Durante o desenvolvimento da metodologia, nos experimentos iniciais, foi observado que a geração de um gradiente súbito de temperatura ajudaria na formação de cristais e consequente deposição de parafinas e outros pesados. Nesse sentido, foi explorada essa possibilidade com apenas uma diferença em relação à metodologia consolidada onde, após a pesagem com amostra, a mesma foi acondicionada em um banho a 40°C e, após equilíbrio de temperatura, colocada em banho a 10°C. Os resultados são apresentados na Figura 38.



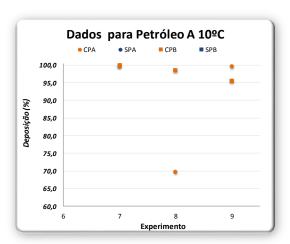


Figura 38: Experimento usando Gradiente de Temperatura.

Os experimentos 7, 8 e 9 foram realizados a partir de um gradiente de temperatura bem elevado porém, os resultados não foram razoáveis. Observa-se que as amostras contendo camada de parafina apresentaram deposições altíssimas; no entanto, isso aconteceu porque, ao aquecerem os tubos de ensaio com amostra a uma temperatura de cerca de 45°C, a parafina aderida na parede dos tubos de ensaio fundiu e migrou para a fase líquida agregando ao óleo característica altamente parafínica e, ao ser acondicionado no banho a 10°C, essa parafina se solidificou dispersa no óleo fazendo com que ele ficasse quase sólido à temperatura ambiente. Por esse motivo, os resultados com parafina aparecem no gráfico da direita, pois chegaram a valores maiores que 90%, o que não é consistente.

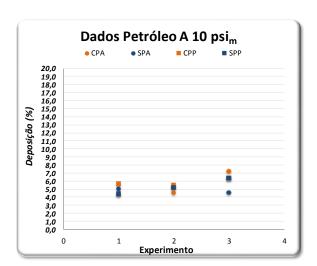
4.4. ESTUDO DA VARIÁVEL PRESSÃO

Para estudo da influência da pressão na deposição dos pesados do petróleo foi desenvolvida uma câmara hiperbárica que pudesse operar em condições laboratorialmente seguras, esta dispunha apenas de um manômetro de bourdon, que indicava pressão manométrica em psi, e era pressurizada com ar de instrumentação, de melhor qualidade disponível para utilização e que não influenciasse no experimento. Nesse sentido, baseado nos critérios de segurança e limitações de pressão do material, determinou-se a utilização de pressões nos valores de 10 psim e 20 psim.

4.4.1. PRESSÃO DE 10 psim

a) Petróleo A

Após a construção da câmara hiperbárica, estes foram os primeiros experimentos realizados e os resultados podem ser observados na Figura 39.



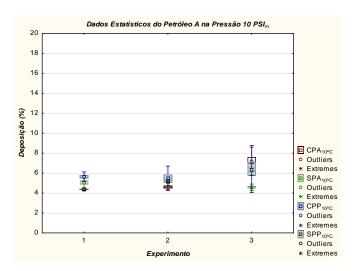


Figura 39: Deposição de componentes do Petróleo A na pressão de 10 psi_m.

Os dados apresentados na Figura 39 são também exibidos na Tabela 13. Para esse caso, a influência da pressão não apresentou significativa variação para o caso ambiente, demonstrando assim que a expectativa inicial estava correta. Além disso, não foi possível determinar um comportamento padrão e, portanto, para esse ensaio não tivemos interferência significativa do estímulo externo estudado.

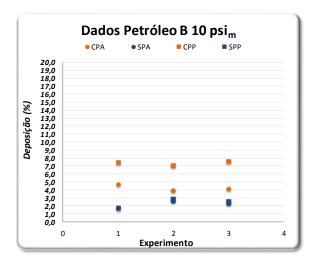
EXP	Tipos de Amostras	Massa	Deposita	ada (%)	Média	Desvio
LAF	Tipo Amo.	1	2	3	Aritmética	Padrão
	СРА	4,42	4,38	4,32	4,37	0,04
1	SPA	5,37	5,14	4,66	5,06	0,27
1	CPP	5,86	5,67	5,38	5,63	0,17
	SPP	4,44	4,42	4,32	4,39	0,05
	СРА	4,74	4,40	4,68	4,60	0,14
2	SPA	5,17	5,39	4,93	5,16	0,16
2	CPP	4,97	5,42	6,14	5,51	0,42
	SPP	5,21	5,27	5,17	5,22	0,03
	СРА	7,99	6,67	6,92	7,20	0,53
2	SPA	4,46	4,76	4,49	4,57	0,13
3	CPP	5,44	7,71	6,01	6,39	0,88
	SPP	6,38	6,05	6,64	6,36	0,20

Tabela 13: Resultados do experimento para o Petróleo A na pressão de 10 psim.

Analisando os dados estatísticos da Tabela 13, observa-se pouca variação entre os valores, demonstrando que o estímulo não influenciou na deposição.

b) Petróleo B

Ainda com a mesma pressão realizou-se o experimento para o petróleo citado e estes resultados são apresentados a seguir. Como primeira avaliação para a menor pressão, esperava-se um resultado semelhante ao encontrado para o petróleo A na pressão de 10 psi_m. Os resultados são apresentados na Figura 40.



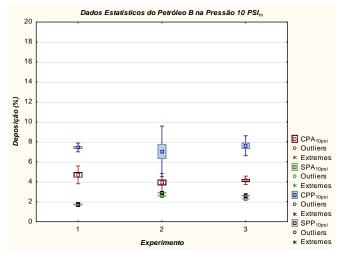


Figura 40: Deposição de componentes do Petróleo B na pressão de 10 psim.

Os valores do experimento são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14: Resultados do experimento para o Petróleo B na pressão de 10 psi_m.

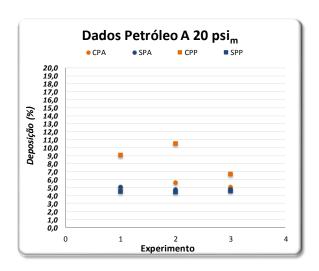
EXP	Tipos de Imostras	Massa	Deposita	ada (%)	Média	Desvio	
EAP	Tipos de Amostras	1	2	3	Aritmética	Padrão	
	СРА	4,28	4,62	5,17	4,69	0,32	
1	SPA	1,83	1,65	1,77	1,75	0,07	
	CPP	7,27	7,36	7,69	7,44	0,17	
	SPP	1,64	1,83	1,69	1,72	0,07	
	СРА	3,51	3,89	4,40	3,93	0,31	
2	SPA	2,70	2,52	2,61	2,61	0,06	
2	CPP	6,26	8,51	6,36	7,04	0,98	
	SPP	2,90	2,96	2,83	2,90	0,04	
	СРА	4,39	4,00	4,05	4,15	0,16	
2	SPA	2,28	2,30	2,28	2,29	0,01	
3	CPP	8,08	7,67	7,08	7,61	0,35	
	SPP	2,57	2,72	2,53	2,60	0,08	

Os dados apresentados na Tabela 14 apresentam valores pequenos de desvio—padrão (pelo menos uma ordem de grandeza abaixo da média). Os resultados para esse caso obedecem a um padrão bem definido e mostram que em condições de exposição à pressão houve maior taxa de deposição, salientando que os melhores resultados foram obtidos para ensaios com parafina. Os valores sem parafina, ambiente ou pressão, apresentaram os mesmos resultados, ou seja, nesse experimento a presença de parafina em conjunto com a pressão foram decisivas para a deposição.

4.4.2. PRESSÃO DE 20 psim

a) Petróleo A

Os resultados desse experimento são apresentados a seguir na Figura 41 e na Tabela 15.



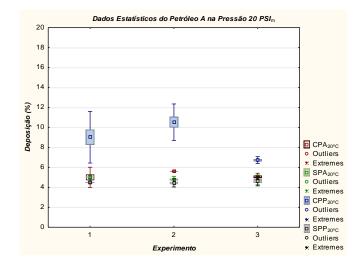


Figura 41: Deposição de componentes do Petróleo A na pressão de 20 psi_m.

Tabela 15: Resultados do experimento para o Petróleo A na pressão de 20 psi_m.

EXP	Tipos de Amostras	Massa	Deposita	ada (%)	Média	Desvio
L/(I	Tipo Amo	1	2	3	Aritmética	Padrão
	СРА	5,01	5,50	4,49	5,00	0,34
1	SPA	4,93	5,08	5,08	5,03	0,07
_	CPP	9,89	9,65	7,54	9,03	0,99
	SPP	4,45	4,45	4,56	4,49	0,05
	СРА	5,58	5,58	5,63	5,60	0,02
2	SPA	4,76	4,63	4,95	4,78	0,11
2	CPP	10,55	9,60	11,43	10,53	0,62
	SPP	4,31	4,34	4,67	4,44	0,15
	СРА	5,19	5,13	4,87	5,06	0,13
3	SPA 4	4,46	4,89	4,87	4,74	0,19
3	CPP	6,72	6,91	6,56	6,73	0,12
	SPP	4,63	4,82	4,37	4,61	0,16

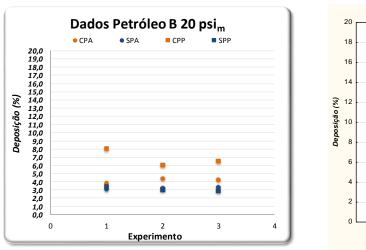
Observando a Tabela 15, verifica-se que os resultados são próximos entre si, com desvio-padrão baixo.

Nota-se, para esse caso, que, no experimento com parafina, ocorreu uma deposição mais acentuada, enquanto que, para as outras condições deste ensaio, os resultados ficaram bem próximos entre si. Similar ao encontrado nos resultados a 10 psi_m, as amostras sem parafina sofreram a mesma deposição.

b) Petróleo B

Os resultados deste experimento foram semelhantes aos do experimento anterior e apresentam maiores valores de deposição apenas nos ensaios com parafina de nucleação, permanecendo quase invariantes os outros casos, como pode ser visto na Figura 42.

Os dados obtidos são apresentados na Tabela 16 e Figura 42.



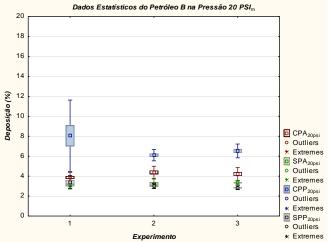


Figura 42: Deposição de componentes do Petróleo B na pressão de 20 psim.

Tabela 16: Resultados do experimento para o Petróleo B na pressão de 20 psi_m.

EXP	Tipos de Amostras	Massa	Deposita	ada (%)	Média	Desvio	
LAF	Tipos de Amostras	1	2	3	Aritmética	Padrão	
	СРА	3,71	3,73	4,15	3,86	0,19	
1	SPA	3,22	3,04	2,96	3,08	0,10	
1	CPP	10,11	7,12	6,91	8,05	1,38	
	SPP	3,69	3,45	3,03	3,39	0,24	
	СРА	4,74	4,23	4,20	4,39	0,23	
2	SPA	3,33	3,41	2,96	3,23	0,18	
2	CPP	5,77	6,26	6,26	6,10	0,22	
	SPP	3,00	3,15	2,88	3,01	0,09	
	СРА	3,83	4,41	4,42	4,22	0,26	
3	SPA	3,30	3,47	3,28	3,35	0,08	
Э	CPP	6,38	6,92	6,28	6,53	0,26	
	SPP	2,93	2,86	2,74	2,84	0,07	

A Tabela 16 apresenta valores baixos de desvio-padrão. Os resultados para esse experimento apresentaram o mesmo comportamento qualitativo, o que reforça a robustez da metodologia. Uma possível explicação para a semelhança entre os resultados de 10 e 20 psi_m é que o petróleo nesse experimento foi transferido a partir do recipiente para o frasco mãe a temperatura ambiente e parte da parafina pode ter se depositado no frasco, afetando assim, os resultados nesse caso.

4.5. ESTUDO ESTATÍSTICO

De modo a auxiliar na obtenção de conclusões a partir dos resultados experimentais, um estudo estatístico é conduzido neste item.

O primeiro é o teste de Kolmogorov–Smirnov, empregado neste trabalho para determinar se os dados apresentados obedecem a uma distribuição normal.

O segundo é o teste *t de Student*, usado para comparação entre médias, confronta as condições ambientes e as condições de teste para determinar estatisticamente se as mudanças propostas influenciam nos percentuais de deposição.

O terceiro é o teste F, empregado para avaliação da precisão relativa de dois métodos a partir das diferenças entre os desvios padrões, informando a influência das alterações implementadas na precisão do método.

Por último, foi feita a análise de variância (ANOVA), que pode ser empregada para avaliar diferença entre médias e permite o estudo dos efeitos simultâneos.

Os fundamentos desses métodos e os dados utilizados para verificação se obedecem à distribuição normal encontram-se no Apêndice A.

Para todos os casos estudados foi utilizada a ferramenta computacional Statistica (STATISTICA, 2013) e os resultados para as variáveis de estudo são apresentados a seguir.

4.5.1. TEMPERATURA DO BANHO TERMOSTÁTICO

A Figura 43 e Figura 44 juntamente com a Tabela 17 e Tabela 18 apresentam os resultados obtidos para a análise estatística feita no *software Statistica* (STATISTICA, 2013).

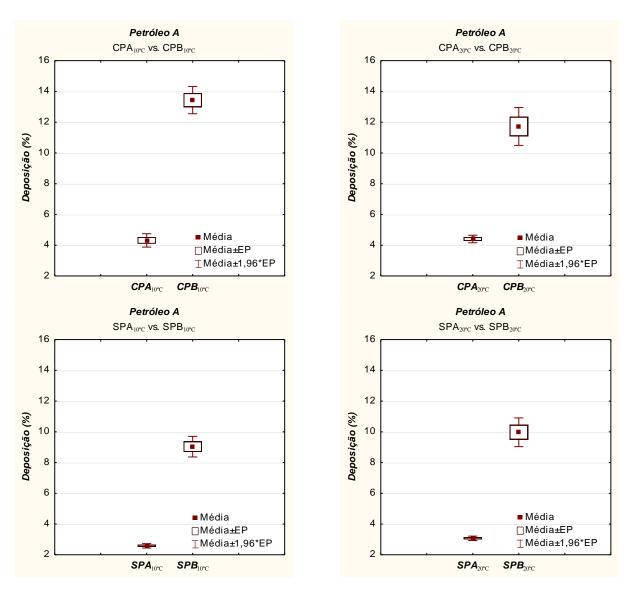


Figura 43: Estudo estatístico da variável temperatura para Petróleo A.

Tabela 17: Análise do *software Statistica* (STATISTICA, 2013), variável temperatura para Petróleo A.

Grupo 1 vs Grupo 2	Média Grupo 1	Média Grupo 2	Valor t	Valor p	Desvio Padrão Grupo 1	Desvio Padrão Grupo 2	Teste F de Variância	Valor P
CPA10°C vs. CPB10°C	4,3138	13,437	-18,0795	0,0000	0,8619	1,7541	4,1420	0,0119
SPA10°C vs. SPB10°C	2,5828	9,0349	-18,4787	0,0000	0,2821	1,3225	21,970	0,0000
CPA20°C vs. CPB20°C	4,4047	11,722	-11,4085	0,0000	0,3748	1,8876	25,365	0,0001
SPA20°C vs. SPB20°C	3,0708	9,9708	-14,2867	0,0000	0,2197	1,4321	42,454	0,0000

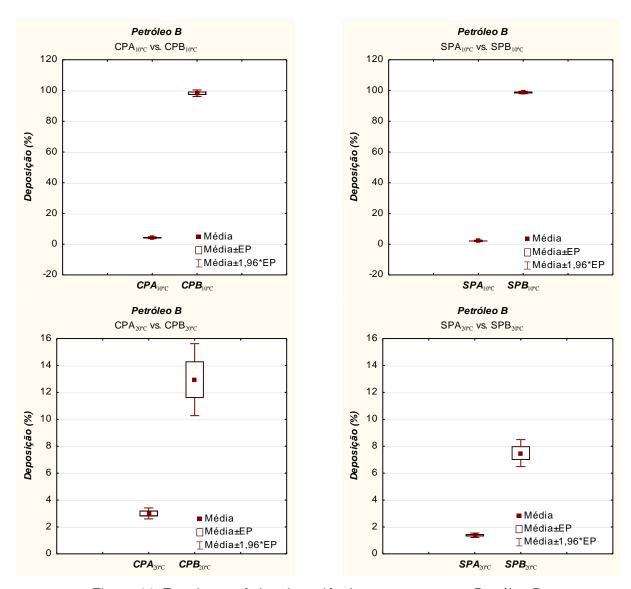


Figura 44: Estudo estatístico da variável temperatura para Petróleo B.

Tabela 18: Análise do *software Statistica* (STATISTICA, 2013), variável temperatura para Petróleo B.

Grupo 1 vs Grupo 2	Média Grupo 1	Média Grupo 2	Valor t	Valor p	Desvio Padrão Grupo 1	Desvio Padrão Grupo 2	Teste F de Variância	Valor P
CPA10°C vs. CPB10°C	4,2012	98,230	-83,0955	0,0000	0,8616	3,2835	14,520	0,0010
SPA10°C vs. SPB10°C	2,1541	98,682	-204,812	0,0000	0,7386	1,2056	2,6644	0,1872
CPA20°C vs. CPB20°C	3,0071	12,946	-7,1977	0,0000	0,6255	4,0954	42,860	0,0000
SPA20°C vs. SPB20°C	1,3855	7,4901	-11,7729	0,0000	0,2514	1,5351	37,263	0,0000

Como primeiro item de avaliação temos que a média do grupo 2, situação onde os tubos estavam imersos em banho termostáticos, foram sempre mais pronunciadas indicando que essa variável favoreceu a deposição dos pesados de petróleo, o que é

corroborado pelo valor de p no teste t que é bem menor que o nível de significância e, portanto, rejeita a hipótese nula e confirma a diferença estatística entre estas medidas.

Para o teste F de variância observa-se, pelos valores de p, com exceção do SPA10°C vs. SPB10°C do Petróleo B, que todos os resultados são significativos e o banho apresentou uma variância bem maior que no caso ambiente.

4.5.2. PRESSÃO DA CÂMARA HIPERBÁRICA

A Figura 45 e Figura 46 juntamente com a Tabela 19 e Tabela 20 apresentam os resultados obtidos para a análise estatística feita no *software Statistica* (STATISTICA, 2013).

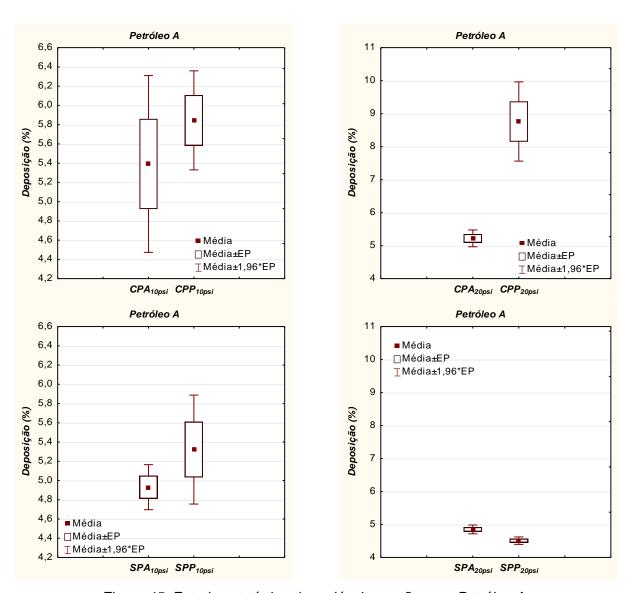


Figura 45: Estudo estatístico da variável pressão para Petróleo A.

Tabela 19: Análise do software Statistica (STATISTICA, 2013), variável pressão para Petróleo A.

Grupo 1 vs Grupo 2	Média Grupo 1	Média Grupo 2	Valor t	Valor p	Desvio Padrão Grupo 1	Desvio Padrão Grupo 2	Teste F de Variância	Valor P
CPA10 _{psi} vs. CPP10 _{psi}	5,3917	5,8445	-0,8428	0,4117	1,4060	0,7874	3,1884	0,1212
SPA10 _{psi} vs. SPP10 _{psi}	4,9307	5,3216	-1,2497	0,2293	0,3586	0,8670	5,8460	0,0219
CPA20 _{psi} vs. CPP20 _{psi}	5,2208	8,7615	-5,6535	0,0000	0,3897	1,8379	22,243	0,0002
SPA20 _{psi} vs. SPP20 _{psi}	4,8504	4,5099	3,8167	0,0015	0,2042	0,1728	1,3973	0,6472

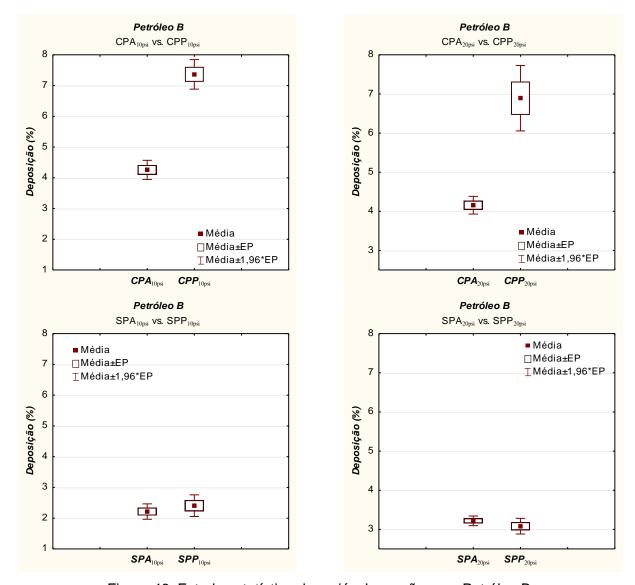


Figura 46: Estudo estatístico da variável pressão para Petróleo B.

Grupo 1 vs Grupo 2	Média Grupo 1	Média Grupo 2	Valor t	Valor p	Desvio Padrão Grupo 1	Desvio Padrão Grupo 2	Teste F de Variância	Valor P
CPA10 _{psi} vs. CPP10 _{psi}	4,2574	7,3645	-10,6436	0,0000	0,4757	0,7352	2,3885	0,2395
SPA10 _{psi} vs. SPP10 _{psi}	2,2145	2,4072	-0,8746	0,3947	0,3830	0,5382	1,9739	0,3556
CPA20 _{psi} vs. CPP20 _{psi}	4,1560	6,8907	-6,1865	0,0000	0,3462	1,2801	13,671	0,0012
SPA20 _{psi} vs. SPP20 _{psi}	3,2184	3,0819	1,1389	0,2714	0,1888	0,3060	2,6252	0,1937

Tabela 20: Análise do *software Statistica* (STATISTICA, 2013), variável pressão para Petróleo B.

Para o petróleo A apenas os experimentos CPA20psi vs. CPP20psi e SPA20psi vs. SPP20psi tiveram, no teste da média, um valor estatisticamente significativo, porém apenas o primeiro apresentou um valor de p significativo para o teste de variância.

Para o petróleo B apenas os experimentos CPA10psi vs. CPP10psi e CPA20psi vs. CPP20psi apresentaram diferenças significativas, do ponto de vista estatístico, como pode ser visto pelo valor p do teste de médias, porém apenas o último possui um valor de p para o teste F menor que o nível de significância.

Esse experimento como um todo não apresentou resultados satisfatórios como apresentado pelo experimento da temperatura, possivelmente porque a pressão exercida foi relativamente pequena, uma vez que seu critério de escolha se baseou na segurança operacional do equipamento.

4.5.3. NUCLEAÇÃO COM PARAFINA

A Figura 47, Figura 48 e Figura 49 juntamente com a Tabela 21, Tabela 22 e Tabela 23 apresentam os resultados obtidos para a análise estatística feita em software.

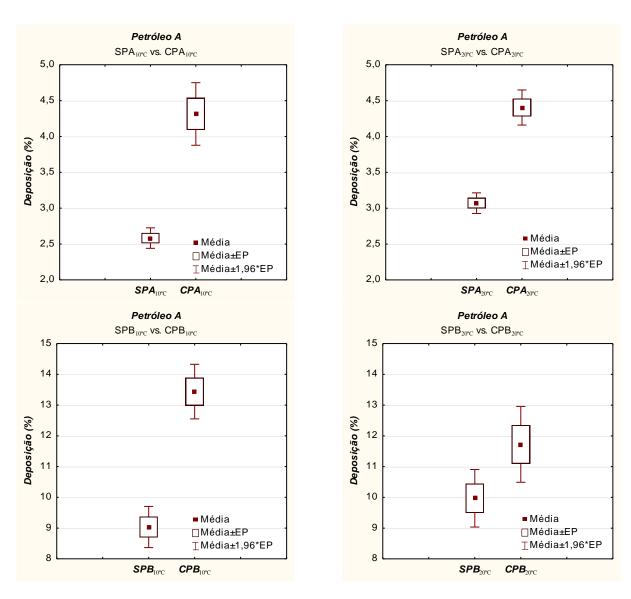


Figura 47: Estudo estatístico da parafina de nucleação para Petróleo A no experimento de temperatura

Tabela 21: Análise do software Statistica (STATISTICA, 2013), variável parafina de nucleação do Petróleo A no experimento de temperatura.

Grupo 1 vs Grupo 2	Média Grupo 1	Média Grupo 2	Valor t	Valor p	Desvio Padrão Grupo 1	Desvio Padrão Grupo 2	Teste F de Variância	Valor P
SPA10°C vs. CPA10°C	2,5828	4,3138	-7,3920	0,0000	0,2821	0,8619	9,3314	0,0001
SPB10°C vs. CPB10°C	9,0349	13,4375	-7,7616	0,0000	1,3225	1,7541	1,7592	0,3023
SPA20°C vs. CPA20°C	3,0708	4,4040	-9,2050	0,0000	0,2197	0,3748	2,9079	0,1522
SPB20°C vs. CPB20°C	9,9708	11,7228	-2,2182	0,0413	1,4321	1,8876	1,7373	0,4516

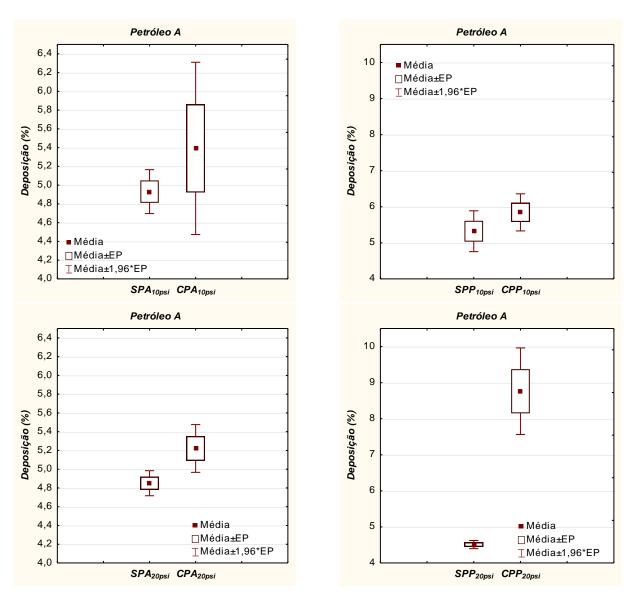


Figura 48: Estudo estatístico da Parafina de Nucleação para Petróleo A no experimento de pressão.

Tabela 22: Análise do *software Statistica* (STATISTICA, 2013), variável parafina de nucleação do Petróleo A no experimento de pressão.

Grupo 1 vs Grupo 2	Média Grupo 1	Média Grupo 2	Valor t	Valor p	Desvio Padrão Grupo 1	Desvio Padrão Grupo 2	Teste F de Variância	Valor P
SPA10 _{psi} vs. CPA10 _{psi}	4,9307	5,3917	-0,9530	0,3547	0,3586	1,4060	15,372	0,0008
SPP10 _{psi} vs. CPP10 _{psi}	5,3216	5,8445	-1,3391	0,1992	0,8670	0,7874	1,2125	0,7917
SPA20 _{psi} vs. CPA20 _{psi}	4,8504	5,2208	-2,5259	0,0224	0,2042	0,3897	3,6387	0,0861
SPP20 _{psi} vs. CPP20 _{psi}	4,5099	8,7615	-6,9091	0,0000	0,1728	1,8379	113,1013	0,0000

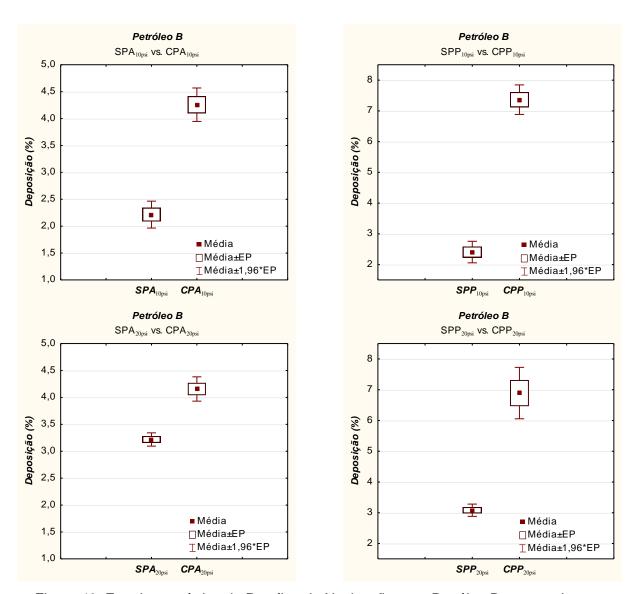


Figura 49: Estudo estatístico da Parafina de Nucleação para Petróleo B no experimento temperatura.

Tabela 23: Análise do *software Statistica* (STATISTICA, 2013), variável parafina de nucleação do Petróleo B no experimento de pressão.

Grupo 1 vs Grupo 2	Média Grupo 1	Média Grupo 2	Valor t	Valor p	Desvio Padrão Grupo 1	Desvio Padrão Grupo 2	Teste F de Variância	Valor P
SPA10 _{PSI} vs. CPA10 _{PSI}	2,2145	4,2574	-10,0330	0,0000	0,3830	0,4757	1,5423	0,5540
SPP10 _{PSI} vs. CPP10 _{PSI}	2,4072	7,3645	-16,3209	0,0000	0,5382	0,7352	1,8662	0,3960
SPA20 _{PSI} vs. CPA20 _{PSI}	3,2184	4,1560	-7,1314	0,0000	0,1888	0,3462	3,3599	0,1061
SPP20 PSI vs. CPP20 PSI	3,0819	6,8907	-8,6812	0,0000	0,0000	1,2801	17,4974	0,0005

Com objetivo de avaliar o efeito da parafina utilizada para ajudar na nucleação foi realizado o estudo acima. O único experimento onde é utilizado parafina e que não

foi contabilizado é para o petróleo B na temperatura de 10°C, isto porque a essa temperatura houve solidificação da parafina e esse resultado mascararia a informação pois certamente daria grande diferença para a situação sem parafina.

Na Tabela 21 todos os valores com parafina apresentaram maior deposição com significado estatístico confirmado pelo valor de p.

Na Tabela 22 os valores médios com parafina são maiores porém apenas os dois últimos possuem valor de p menor que o nível de significância, estipulado em 5%.

Por último na Tabela 23 todos os valores dos tubos com parafina de nucleação apresentaram a maior média e valor p que confirma significância estatística para estes valores.

De uma forma geral, observa-se que a parafina usada para nucleação foi responsável pelo melhor desempenho destes testes no que se refere à deposição dos pesados de petróleo.

4.5.4. ANOVA

Para avaliar de maneira unificada o que foi exposto anteriormente, com parâmetros isolados, os dados foram reorganizados em três colunas da seguinte forma:

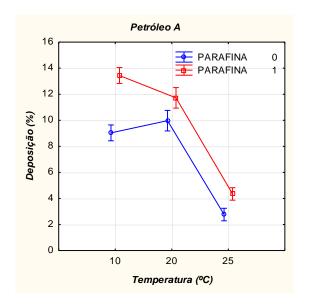
- Variável em Estudo (Temperatura ou Pressão) Em três níveis, o maior e menor valores do intervalo e a condição ambiente;
- Presença de Parafina de Nucleação (Variável Discreta) Dois níveis alternando entre 1 para presença de parafina e 0 para ausência de parafina;
- % Deposição Percentual depositado em cada caso analisado.

De outra forma, os dados de % de deposição foram preenchidos similarmente para o maior valor da variável em estudo, o menor valor da variável em estudo e a condição ambiente sempre levando em consideração em cada caso a presença ou não de parafina de nucleação.

Com essa reorganização, chegou-se a um número de 96 ensaios para o caso de avaliação dos efeitos da temperatura e 72 para o caso da pressão, o que demonstra a riqueza da parte experimental.

Tanto para o petróleo A, como o petróleo B, foram confrontados o percentual de deposição com a variação de temperatura e pressão nos casos com e sem

presença de parafina de nucleação, como visto na Figura 48, Tabela 24 e Tabela 25 para o primeiro caso e Figura 49, Tabela 26 e Tabela 27 para o segundo caso.



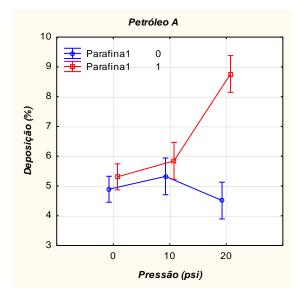


Figura 50: Teste ANOVA para o Petróleo A.

Tabela 24: Teste ANOVA	para variável temperatura do	petróleo A
1 45014 2 11 1 0010 7 11 10 17 1		

Efeito	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	Р
Temperatura	1363,7590	2	681,8797	483,6345	0,0000
Parafina	136,3712	1	136,3710	96,7234	0,0000
Temperatura * Parafina	39,7835	2	19,8917	14,1085	0,0000
Erro	126,8924	90	1,4099		

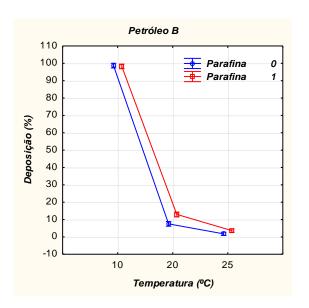
Tabela 25: Teste ANOVA para variável pressão do Petróleo A.

Efeito	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	Р
Pressão (psi)	28,3696	2	14,1848	16,4847	0,0000
Parafina	48,4868	1	48,4868	56,3487	0,0000
Pressão (psi) * Parafina	48,7727	2	24,3863	28,3404	0,0000
Erro	56,7915	66	0,8604		

No caso da temperatura para o petróleo A, existe uma relação inversamente proporcional entre a temperatura e o percentual de deposição, ou seja, com a diminuição da temperatura observou-se um aumento na deposição. Quando associada à utilização de parafina de nucleação, alcançou-se valores ainda maiores,

mostrando que a utilização de parafina de nucleação vai ao encontro do objetivo deste trabalho.

Ao avaliar o efeito da pressão para o petróleo A, verificou-se que, pelo menos para o caso com parafina, a deposição percentual era diretamente proporcional ao aumento da pressão. Para o caso sem parafina, não foi possível uma conclusão pois os resultados ficaram dentro do erro experimental e nesse sentido não se pode afirmar nenhum comportamento.



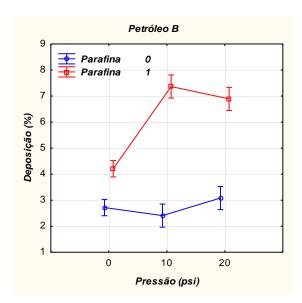


Figura 51: Teste ANOVA para o Petróleo B.

Tabela 26: Te	este ANOVA	para variável tem	peratura do	petróleo B.

Efeito	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	Р
Temperatura	118093,4	2	59046,68	14226,57	0,0000
Parafina	84,2	1	84,18	20,28	0,0000
Temperatura * Parafina	80,6	2	40,29	9,71	0,0002
Erro	273,9	66	4,15		

Tabela 27: Teste ANOVA para variável pressão do Petróleo B.

Efeito	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	Р
Pressão (psi)	39,2252	2	19,6126	44,1591	0,0000
Parafina	189,3464	1	189,3464	426,3273	0,0000
Pressão (psi) * Parafina	40,6282	2	20,3141	45,7387	0,0000
Erro	29,3128	66	0,4441		

Para o petróleo B, pelo desconhecimento da TIAC e consequente escolha da temperatura inadequada, houve solidificação da parafina dentro dos tubos de ensaio, porém, mesmo assim, vislumbra-se que a mesma característica encontrada para o Petróleo A, pode ser atingida para este petróleo. Mesmo assim, verificou-se que a temperatura também influenciou inversamente o percentual de deposição, com o resultado mais pronunciado no caso da utilização de parafina de nucleação.

Analisando a pressão para o petróleo B, verificou-se mais uma vez que no caso sem parafina, não houve variação significativa e que os experimentos estão dentro do erro, não permitindo estabelecer uma relação. Porém, nos experimentos com parafina de nucleação, o aumento da pressão nos direciona para um maior percentual de deposição.

Em síntese, verificou-se que, de uma maneira geral, nos dois casos a diminuição da temperatura favoreceu a deposição e que o uso da parafina de nucleação aumentou esse efeito. Já para a pressão, observou-se que os valores maiores de deposição se relacionavam com a parafina de nucleação, apresentando uma deposição proporcional ao aumento da pressão.

Capítulo 5 -

Conclusões

As principais contribuições desta dissertação foram:

- Proposição e validação experimental de metodologia para deposição de componentes do petróleo;
 - Investigação experimental das condições que favorecem a deposição;
- Análise estatística criteriosa dos efeitos da temperatura, pressão e utilização de parafina de nucleação que embasou todo o conhecimento, discussões e conclusões deste estudo que foi realizado a partir de um grande número de experimentos.

Com o desenvolvimento da metodologia, percebeu-se ser imprescindível a informação da TIAC, que pode ser obtida por DSC ou reologia, duas técnicas amplamente utilizadas em laboratório. Essa informação ganha importância, pois, a partir dela, pode-se trabalhar com temperaturas abaixo da TIAC e, consequentemente, aumentar a taxa de deposição de parafinas.

É importante salientar que a teoria aponta que a deposição de pesados começa com a retirada da parafina da fase líquida, facilmente alcançada apenas pela diminuição da temperatura até o valor correto, uma vez ocorrido estas vão se depositar e deixarão a fase líquida desestabilizada; e consequentemente, os asfaltenos, antes em micelas, vão se depositar também.

A utilização de parafina na parede dos tubos de ensaio foi de grande valia, pois se observam maiores percentuais de deposição. Isto se deve ao fato de que estes Conclusões 91

cristais facilitaram o processo de nucleação e a passagem da parafina, antes na fase líquida, para fase sólida e consequente deposição. A utilização de uma fina camada nos balões coletores, pensando numa ampliação de escala, seria factível e certamente melhoraria nas taxas de deposição dos componentes do petróleo.

Ao encontro do que foi mencionado na literatura, a temperatura foi a variável mais significativa para a deposição de componentes do petróleo, uma vez que, com esses experimentos, foram alcançados maiores taxas de deposição. A pressão apresentou resultados satisfatórios, ainda que a deposição encontrada tenha sido menos significante que para a temperatura.

Os experimentos foram realizados primeiramente em béqueres e depois em tubos de ensaio. A geometria destes recipientes não condizem com a geometria dos balões, porém, a ideia é que o balão seja feito de material maleável e que tenha características que foram levantadas nesse trabalho. Um material rugoso ajudaria na formação da camada nas paredes, defletores favoreceriam a difusão por cisalhamento, percursos que favorecessem a deposição, enfim, a partir do emprego das características que favorecem a deposição dos componentes pesados do petróleo minimizaria a discrepância entre os recipientes experimentais e após ampliação de escala.

Apesar de consistir de uma pesquisa inicial, acredita-se que os resultados obtidos irão contribuir com o desenvolvimento de tecnologias inovadoras para a exploração de petróleo.

Capítulo 6 -

Sugestões para Trabalhos

Futuros

- Pela limitação de segurança só foi possível trabalhar com pressões baixas, no entanto, seria interessante que estes valores pudessem ser alterados e a resposta desse estímulo estudada para melhor compreensão desta variável na deposição de pesados de petróleo.
- Realizar o estudo das variáveis temperatura e pressão num mesmo experimento para que possa ser medida a interação destes e saber como essa característica pode ser manipulada para aumentar a taxa de deposição.
- Desenvolver os recipientes que acondicionarão o petróleo de modo que o material seja resistente às intempéries marinhas, favoreça a deposição a partir da utilização de parafina de nucleação, rugosidade do material, escoamento levemente turbulento, defletores que proporcionem a dispersão cisalhante e principalmente a manutenção da temperatura abaixo da TIAC do óleo.
- Realização de tratamentos prévios para homogeneizar a amostra e isentá-la de contaminantes, resíduos sólidos e emulsões formadas com a água.

FUNDAMENTOS

COMPARAÇÃO DE MÉDIAS E VARIÂNCIAS

O método de *t Student* é amplamente utilizado para avaliar as diferenças entre as médias de dois grupos, pode ser aplicado para:

- Comparar uma amostra com uma população;
- Comparar duas amostras pareadas;
- Comparar duas amostras independentes.

Como a distribuição normal é pré – requisito para a realização do segundo teste, Kolmogorov – Smirnov foi realizado e os resultados são apresentados no Apêndice A. Essa análise se dá a partir de duas hipóteses:

- H₀ → A distribuição normal pode ser utilizada para prever o comportamento dos dados observados;
- H₁ → A distribuição normal não pode ser utilizada para prever o comportamento dos dados observados.

Para definir entre H_0 ou H_1 faz-se o cálculo de D_{Teste} , se - $D_{crítico}$ < D_{teste} < + $D_{crítico}$ ou p_{level} > 0,05 (nível de significância geralmente adotado em trabalhos científicos) aceita-se H_0 e portanto a hipótese de distribuição normal é aceita.

O segundo método, teste de t Student considera duas hipóteses:

- $H_0 \rightarrow \mu = \mu_0$
- $H_1 \rightarrow \mu \neq \mu_0$
- $\bullet \quad T_0 = \frac{\bar{X} \mu_0}{S / \sqrt{n}}$

Para definir entre as hipóteses, nula ou alternativa, calculamos t_0 e verifica-se $t_0 > \frac{t}{2}, n-1$ ou $t_0 < -\frac{t}{2}, n-1$ ou plevel < 0,05 rejeita-se H₀. Do contrário, H₀ é aceita.

Por último, a comparação entre as variâncias segue as hipóteses abaixo:

- $H_0 \rightarrow \sigma_A^2 = \sigma_B^2$
- $H_1 \rightarrow \sigma_A{}^2 > \sigma_B{}^2$ para $f_0 > f_{\alpha, \, nA-1, \, nB-1}$ ou $H_1 \rightarrow \sigma_A{}^2 < \sigma_B{}^2$ para $f_0 < f_{1-\alpha, \, nA-1, \, nB-1}$ Nesse caso se $f_0 > f_{\alpha, \, nA-1, \, nB-1}$, $f_0 < f_{1-\alpha, \, nA-1, \, nB-1}$ ou plevel < 0,05 rejeita-se H_0 . Do contrário a hipótese H_0 é aceita.

ANOVA

ANOVA (ou "Análise de Variância") pode ser empregada para saber se existe diferença entre as médias. Para tanto, procede-se teste de hipótese baseado na estatística F. Um grau de confiança de 95 % é comumente adotado.

O teste de hipótese é feito utilizando a estatística *F*, dada por:

$$F_o = \frac{MQ_{efeitos}}{MQ_{Erro}}$$

com a-1 e N-a como graus de liberdade do numerador e denominador, respectivamente; N é o número total de experimentos.

Se a hipótese nula for verdadeira, as médias dos efeitos serão iguais. Mas se a hipótese nula for falsa, o numerador será maior do que o denominador, implicandose em se ter:

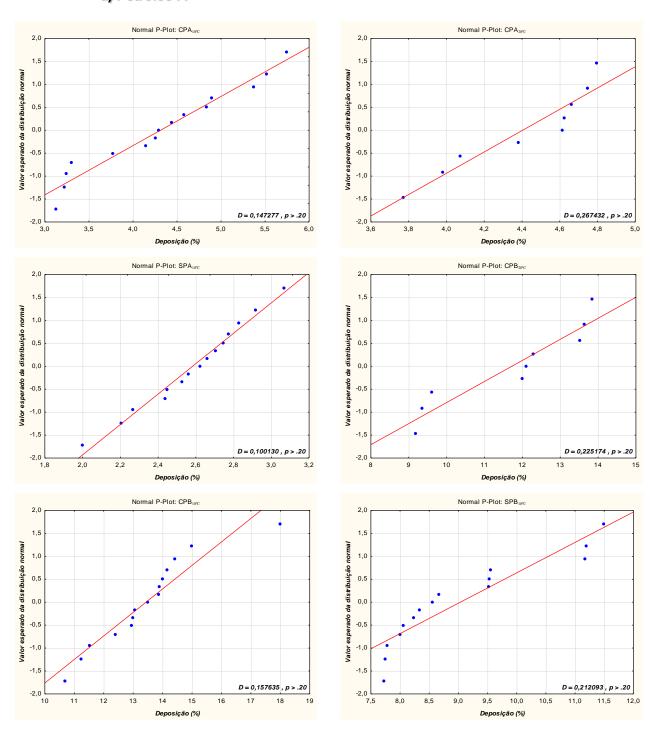
$$F_0 > F_{\alpha,a-1,N-a}$$
,

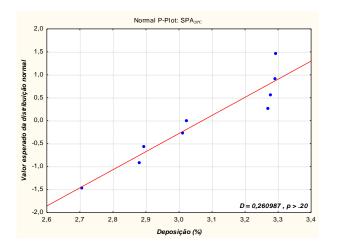
sendo α o nível de significância. Neste caso, a variável independente exerce efeito sobre a resposta.

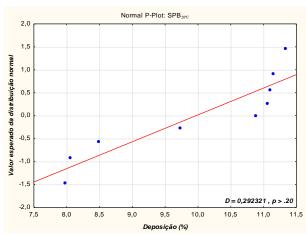
TESTE DE KOLMOGOROV-SMIRNOV

TEMPERATURA

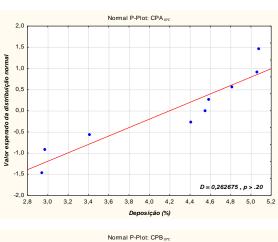
a) Petróleo A

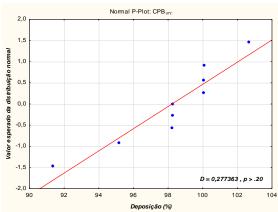


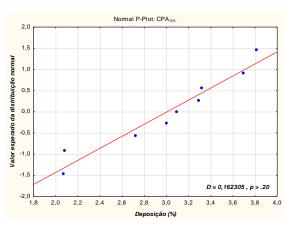


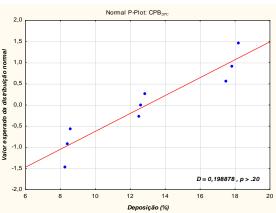


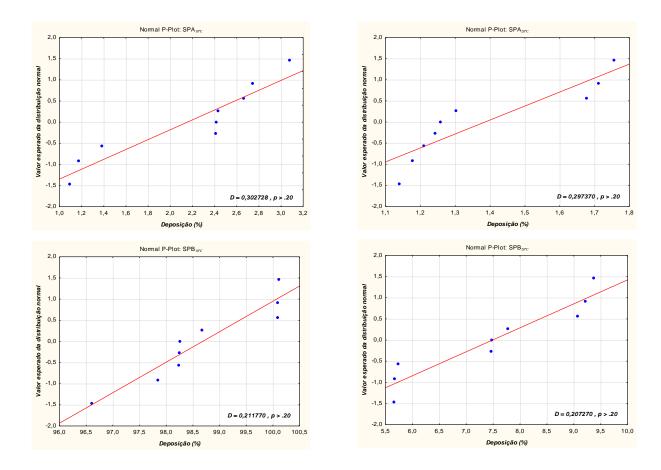
b) Petróleo B





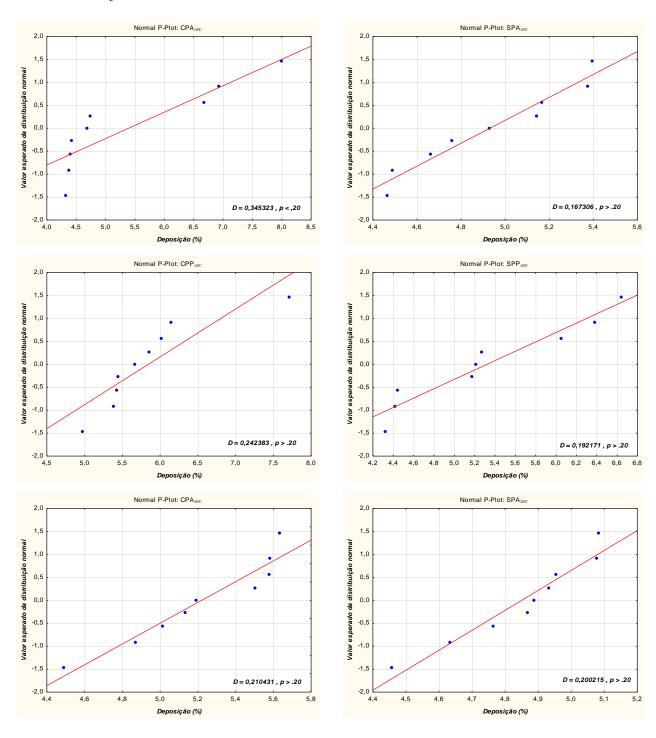


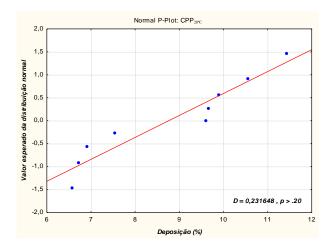


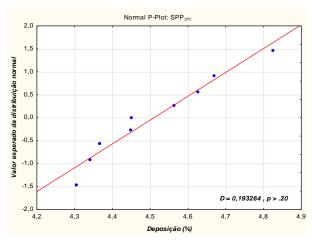


PRESSÃO

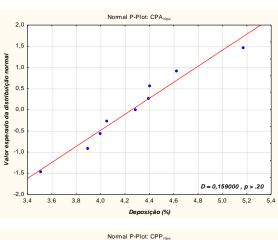
a) Petróleo A

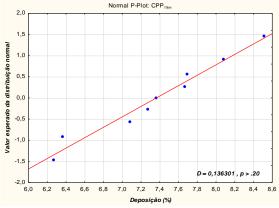


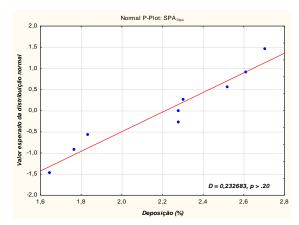


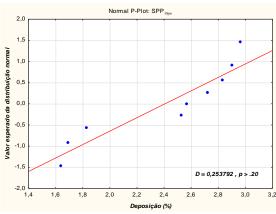


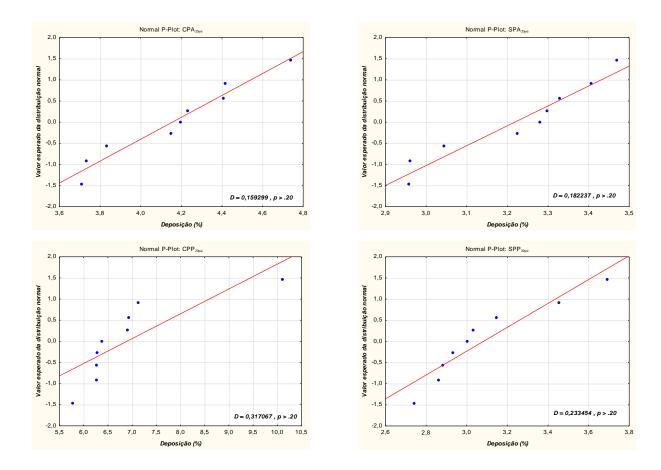
b) Petróleo B











Referências Bibliográficas

Unsupported source type (ElectronicSource) for source Stat.

- AGAEV, S. G. et al. Paraffin Deposition in Crude Oil Production and Depressor Additives for Paraffin Inhibition. **Russian Journal of Applied Chemistry**, p. 1373-1378, 2006.
- BOEK, E. S. et al. Multi-scale Simulation and Experimental Studies of Asphaltene Aggregation and Deposition in Capillary Flow. **Energy Fuels**, p. A-H, 2009.
- CHAKRABARTI, D. P. et al. Wax formation in oil pipelines: A critical review.

 International Journal of Multiphase Flow, p. 671--694, 2011.
- COELHO, R. R.; HOVELL, I.; MURY, T. M. V. Determinação da Estrutura Química Funcional do Nitrogênio, em Asfaltenos, Usando Modelagem Molecular e Espectroscopia na Região do Infra-Vermelho. **Rio Oil & Gas**, Rio de Janeiro, Setembro 2006.
- CRUZ, J. L. M. D. L. et al. Asphaltene-Induced Precipitation and Deposition During Pressure Depletion on a Porous Medium: An Experimental Investigation and Modeling Approach. Energy Fuels, p. 5611-5625, 2009.
- DUDA, Y. et al. Study of Medium Effect on Asphaltene Agglomeration Inhibitor Efficiency. **Energy & Fuels**, p. 1917-1922, 2008.
- EDMONDS, B. et al. Latest Developments in Integrated Prediction Modelling Hydrates, Waxes and Asphaltenes. Focus on Controlling Hydrates, Waxes and Asphaltenes, Aberdeen, October 1999.

- ESCOBEDO, J.; MANSOORI, G. A. Asphaltene and Other Heavy-Organic Particle Deposition During Transfer and Production Operations. **Society of Petroleum Engineers**, p. 342-358, 1995.
- ESCOBEDO, J.; MANSOORI, G. A. Heavy-organic particle deposition from petroleum fl uid fl ow in oil wells and pipelines. **Petroleum Science**, p. 502 508, 2010.
- FERREIRA, M. S.; RAMOS, C. D. S.; ROCHA JUNIOR, L. C. Inhibition of asphaltene precipitation in Brazilian crude oils using new oil soluble amphiphiles. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, p. 26-36, 2006.
- GANEEVA, Y. M. et al. Distribution of High Molecular Weight n-Alkanes in Paraffinic Crude Oils and Asphaltene–Resin–Paraffin Deposits. **Petroleum Chemistry**, p. 17-22, 2010.
- HAMMERSCH, E. G. Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines. **Industrial and Engineering Chemistry**, p. 851-855, 1934.
- IBP. Instituto Brasileiro de Petróleo, 11 Setembro 2011. Disponivel em: http://www.ibp.org.br/main.asp. Acesso em: 11 Setembro 2011.
- ISLAM, M. R.; BJORNDALEN, N.; ZAMAN, M. Detection of Precipitation in Pipelines.

 Petroleum Science and Technology, Canada, v. 22, p. 1119–1141, 2004.
- KHALIL, C. N. **Garantia de Escoamento Parafinas e Asfaltenos**. Universidade Petrobras. Salvador, p. 1-18. 2005.
- KOH, C. A. et al. Hydrate formation from high water content-crude oil emulsions. **Chemical Engineering Science**, p. 4570 -- 4579, 2008.
- LAGE, P. L. C.; MONTEAGUDO, J. E. P.; RAJAGOPAL, K. Simulating oil flow in porous media under asphaltene deposition. Chemical Engineering Science, p. 323-337, 2002.
- LIRA-GALEANA, C.; RAMIREZ-JARAMILLO, E.; MANERO, O. Modeling Asphaltene Deposition in Production Pipelines. **Energy & Fuels**, Mexico, p. 1184-1196, December 2006.
- LUCAS, E. F.; KHALIL, N. C.; GENTILI, D. O. Avaliação de Aditivos Poliméricos à Base de Éster Fosfórico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 2004. 283-288.

- MANSOORI. ASPHRAC. **ASPHRAC**, 22 Setembro 2011. Disponivel em: http://tigger.uic.edu/~mansoori/ASPHRAC_html. Acesso em: 22 Setembro 2011.
- MANSOORI, G. A. Modeling of Asphaltene and other Heavy Organic Depositions.

 Journal of Petroleum Science and Engeneering, Chicago, Abril 1997.
- MANSOORI, G. A. Physicochemical Basis of Fouling Prediction and Prevention in the Process Industry. **J. Chin. Inst. Chem. Engrs.**, p. 25-31, 2002.
- MANSOORI, G. A. A unified perspective on the phase behaviour of petroleum fluids.

 International Journal of Oil, Gas and Coal Technology, p. 141 167, 2009.
- MANSOORI, G. A. Remediation of Asphaltene and other Heavy Organic Deposits in Oil Wells and in Pipelines. **SOCAR PROCEEDINGS**, p. 12-23, 2010.
- MANSOORI, G. A. et al. Asphaltene flocculation and collapse from petroleum fluids. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, p. 217-230, 2001.
- MONTESANTI, J. R. T. **Garantia de Escoamento Parafinas e Asfaltenos**. Universidade Petrobras. Salvador, p. 5-54. 2005.
- MOORWOOD, R. A. S.; EDMONDS, B.; SZCZEPANSKI, R. A unified framework for calculating solid deposition from petroleum fluids including waxes, asphaltenes, hydrates and scales. **Fluid Phase Equilibria**, London, p. 481–489, January 1999.
- MOSCHOPEDIS, S. E.; SPEIGHT, J. G. Investigation of hydrogen bonding by oxygen functions in Athabasca bitumen. **Fuel**, p. 187-192, 1976.
- NEMIROVSKAYA, G. B.; EMEL'YANOVA, A. S.; ASHMYAN, K. D. Mehods of Analysis of High-Wax Crude Oils. Resins. Asphaltene, Paraffin Waxes. **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, v. 41, 2005.
- NORSK HYDRO RESEARCH CENTER. Natural Hydrate Inhibiting Components in Crude Oils. **Fluid Phase Equilibria**, Bergen, p. 186-192, 1996.
- OLAH, G. A.; MOLNÁR, Á. **Hydrocarbon Chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1995.
- PAZUKI, R. G.; NIKOOKAR, M. A modified Flory-Huggins model for prediction of asphaltenes precipitation in crude oil. **Fuel**, p. 1083–1086, 2006.

- PETROBRAS. www.petrobras.com.br. **Petrobras**, 14 Setembro 2011. Disponivel em: www.petrobras.com.br>. Acesso em: 14 Setembro 2011.
- RAJAGOPAL, K.; LAGE, P. L. C.; MONTEAGUDO, J. E. P. Towards a polydisperse molecular thermodynamic model for asphaltene precipitation in live-oil. **Fluid Phase Equilibria**, p. 443-471, 2001.
- ROCHA, N. O.; GONZÁLEZ, G.; VAITSMAN, D. S. Efeito do Campo Magnético na Precipitação de Parafinas. **Química Nova**, p. 11-15, 1998.
- ROEHNER, R. M.; HANSON, F. V. Determination of Wax Precipitation Temperature and Amount of Precipitated Solid Wax versus Temperature for Crude Oils Using FT-IR Spectroscopy. **Energy & Fuels**, p. 756-753, 2001.
- SANTANA, E. A. Avaliação da Temperatura de Cristalização da Parafina em Sistemas: Parafina. Solvente e Tensoativo. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 2005.
- SASSEN, R. et al. Gas hydrate and crude oil from the Mississippi Fan Foldbelt, downdip Gulf of Mexico Salt Basin: significance to petroleum system. **Organic Geochemistry**, p. 999-1008, 2001.
- SHAGAPOV, V. S.; MUSAKAEV, N. G. Modeling of Paraffin Deposition in flow of a Gas-Oil Mixture in Tubes. **Journal of Engineering Physics and Thermophysics**, p. 771-774, 1999.
- SLOAN, E. D.; KOH, C. Clathrater Hydrates of Natural Gases. 3^a. ed. Boca Raton: CRC Press, 2008.
- SLOAN, E. D.; MILLER, K. T.; TURNER, D. J. Direct conversion of water droplets to methane hydrate in crudeoil. Chemical Engineering Science, p. 5066-5072, 2009.
- SPEIGHT, J. G. The chemical and physical structure of petroleum: effects on recovery operations. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, p. 3-15, 1999.
- SPEIGHT, J. G. **Handbook of Petroleum Analysis**. Nova York: John Wiley & Sons, 2001.
- STATISTICA. Manual Eletrônico Statistica Statistica 10. StatSoft. EUA. 2013.

- SZKLO, A.; ULLER, V. C. **Fundamentos do Refino de Petróleo**. 2ª. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2008.
- THOMAS, J. E. et al. **Fundamentos de engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.
- VISINTIN, R. F. G. et al. Structure of waxy crude oil emulsion gels. **J. Non-Newtonian Fluid Mech**, p. 34-39, 2008.
- ZAHEDI, G. et al. Prediction of asphaltene precipitation in crude oil. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, p. 218 222, 2009.
- ZOUGARI, M.; AKBARZADEH, K. Introduction to a Novel Approach for Modeling Wax Deposition in Fluid Flows. 1. Taylor-Couette System. **Ind. Eng. Chem. Res.**, p. 953-963, 2008.