



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO ESCOLA DE QUÍMICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

Bruno Charles do Couto

ESTUDO SOBRE A POROSIDADE DE DEPÓSITOS PARAFÍNICOS DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

Rio de Janeiro – RJ/Brasil

Novembro de 2015

BRUNO CHARLES DO COUTO

ESTUDO SOBRE A POROSIDADE DE DEPÓSITOS PARAFÍNICOS DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadores: Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa Prof. Dr. Marco Antônio Gomes Teixeira

Rio de Janeiro - RJ/Brasil

Novembro de 2015

Charles do Couto, Bruno Estudo sobre a porosidade de depósitos parafínicos da indústria do petróleo / Bruno Charles do Couto. -- Rio de Janeiro, 2015. 185 f. Orientador: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa. Coorientador: Marco Antônio Gomes Teixeira. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2015. 1. Porosidade. 2. Depósito parafínico. 3. Simuladores físicos de deposição. 4. Técnicas analíticas instrumentais. 5. Garantia de escoamento. I. Pellegrini Pessoa, Fernando Luiz, orient. II. Gomes Teixeira, Marco Antônio, coorient. III. Título.

ESTUDO SOBRE A POROSIDADE DE DEPÓSITOS PARAFÍNICOS DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

Bruno Charles do Couto

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientado por:

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc., EQ/UFRJ

Marco Antônio Gomes Teixeira, D.Sc., Petrobras

Examinada por:

Profa. Érika Christina A. N. Chrisman, D.Sc., EQ/UFRJ

Felipe Mauro Rena Cardoso, D.Sc., Petrobras

Profa. Jussara Lopes de Miranda, D.Sc., IQ/UFRJ

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL NOVEMBRO DE 2015

Ao meu pai, que apesar de sua pouca existência terrena, soube me mostrar o que é o amor.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, por todo apoio dedicado na condução e orientação deste trabalho, sempre estando disposto a ajudar.

Ao meu co-orientador Marco Antônio Gomes Teixeira, por ter me auxiliado com seu vasto conhecimento técnico, tanto na condução das atividades experimentais quanto na redação da dissertação, sempre de forma precisa e pertinente.

À gerência de química do CENPES (PETROBRAS), na pessoa de seu gerente Mauro Rocha Evangelho, pelo incentivo e por ter fornecido as condições de trabalho e alocação de tempo necessária. Aos queridos colegas do laboratório de métodos especiais da gerência de química do CENPES, por terem contribuído direta ou indiretamente na realização das atividades experimentais e discussões técnicas desse trabalho: Juscelino, Emmanuelle, Zuim, Thiago, Marcele, Íris, Rogério e França. Em especial ao colega Ricardo, pelo suporte conferido nas atividades experimentais que couberam a esse laboratório. Aos demais colegas da gerência de química: Luiz Silvino, Karina e Adriana Mendes, pela realização dos experimentos de RMN; Fátima Faria, Dani, Klaire, Adriana Palmeiro e Bruna (INT), pelos ensaios de cromatografia gasosa; Alessandra Rangel e Laís, pelos ensaios de DSC.

À gerência de elevação e escoamento do CENPES (PETROBRAS), na figura de seu gerente Roberto Carlos. Aos demais colegas desta gerência – Rodolfo, Lenise, Furani, e Lívia – pela realização de ensaios específicos de caracterização de petróleo e de garantia de escoamento, e ensaios de simulação física. Ao Felipe Fleming, pela contribuição nas discussões técnicas. Ao Guilherme Vieira, por todo suporte, auxilio na realização de experimentos e na compreensão dos fenômenos dos ensaios de simulação física, além da realização dos ensaios de sensibilidade em simulador de deposição de parafinas.

À minha família por todo apoio e incentivo. Ao meu irmão, pelo carinho. À minha mãe e minha avó pelo amor, carinho e por serem grandes exemplos de vida. À minha namorada Carol, pela compreensão, incentivo e carinho. A Deus, por tudo.

Resumo da Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

ESTUDO SOBRE A POROSIDADE DE DEPÓSITOS PARAFÍNICOS DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

Bruno Charles do Couto Novembro, 2015

Orientadores: Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa Prof. Dr. Marco Antônio Gomes Teixeira

Um dos maiores problemas encontrados durante a produção de petróleo é a deposição de parafinas em dutos de escoamento e em equipamentos. Este fenômeno pode gerar perda parcial ou até mesmo total de produção, causando enormes prejuízos financeiros. Para que isso seja evitado são utilizados métodos de previsão, prevenção e mitigação de formação de depósitos. Uma importante propriedade presente em estudos de garantia de escoamento, particularmente no que tange à deposição de parafinas, é a porosidade. Esta pode ser descrita como o teor de petróleo ocluído em um depósito parafínico (COTO et al., 2012).

O presente trabalho teve como principal objetivo a realização de um estudo abrangente sobre a porosidade de depósitos parafínicos da indústria do petróleo. Avaliou-se inicialmente a eficiência de diferentes técnicas analíticas na determinação dessa propriedade. Para isso amostras com valores conhecidos de porosidade (entre 20 e 95% em massa), as quais mimetizavam depósitos parafínicos (sistemas modelo), foram utilizadas. Testou-se o desempenho das técnicas de ressonância magnética nuclear (RMN), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e cromatografia gasosa (CG). Esta última valendo-se de uma nova metodologia que não encontra paralelo na literatura. Os valores de porosidade obtidos por CG e RMN foram próximos dos valores reais das amostras dos sistemas modelo. Os erros absolutos obtidos ao se determinar a porosidade por cromatografia gasosa e RMN foram menores que os obtidos por DSC.

Usando-se as técnicas testadas, realizou-se a determinação da porosidade em depósitos parafínicos oriundos de simuladores físicos (dedo-frio e loop). Os valores obtidos foram compatíveis com os esperados para as condições operacionais em que foram gerados. Nos ensaios de dedo-frio, experimentos em temperaturas mais baixas de petróleo e da superfície do dedo, em que existiam condições para difusão molecular e deposição parafínica, geraram depósitos de porosidade mais baixa. Em temperaturas mais elevadas, onde não são observadas condições favoráveis à difusão molecular de parafinas, os experimentos geraram depósitos de elevada porosidade na superfície do dedo, exceção feita aos resultados apresentados pela metodologia por cromatografia gasosa para os depósitos provenientes de ensaios em dedo-frio em condição de temperatura mais elevada, nos quais pouca massa foi obtida, prejudicando a quantificação de seus componentes, que são dados necessários à determinação da porosidade. Nos ensaios de loop, experimentos em condições similares de diferencial de temperatura entra a parede do duto e o petróleo que escoava geraram depósitos com espessura parecida e valores de porosidade próximos entre si; no experimento em que não havia diferencial de temperatura entre a parede do duto e o petróleo obteve-se uma espessura muito pequena de depósito e um alto valor de porosidade.

Também foi realizada uma avaliação do impacto da porosidade em simulações numéricas de deposição. As espessuras de depósito calculadas por simulação, tendo como dados de entrada as porosidades obtidas experimentalmente, foram menores que as verificadas nos ensaios de loop de parafinas para as mesmas condições operacionais. Isso evidencia que esforços devem ser realizados na melhoria dos modelos de deposição utilizados.

Abstract of Thesis presented to Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science.

STUDY ON THE POROSITY OF WAX DEPOSITS OF PETROLEUM INDUSTRY

Bruno Charles do Couto

November, 2015

Supervisors: Prof. D.Sc. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa Prof. D.Sc. Marco Antônio Gomes Teixeira

One of the biggest problems encountered during oil production is the wax deposition in flowlines and equipment. This phenomenon can lead to a partial or even total loss of production, causing huge financial losses. In order to avoid this kind of problem, methods of prediction, prevention and mitigation of deposit formation are used. An important property present in the studies that concern the issue of flow assurance, in particular the wax deposition phenomenon, is the porosity, that can be described as the oil content occluded in a wax deposit (COTO et al., 2012).

The present work aimed at carrying out a comprehensive study on the porosity of wax deposits in the oil industry. Initially it was evaluated the efficiency of different analytical techniques for the determination of this property. To do this, samples with known values of porosity (between 20 and 95% by weight), which mimicked wax deposits (model systems), were used. The performance of the following techniques were tested: nuclear magnetic resonance techniques (NMR), differential scanning calorimetry (DSC) and gas chromatography (GC). The latter using a new methodology that has no parallel in the revised literature. The porosity values obtained by GC and NMR were close to the actual values of samples from model systems. The absolute errors obtained by determining the porosity by gas chromatography and NMR were lower than those obtained by DSC.

By utilizing the techniques previously tested, there porosity of wax deposits generated in physical simulators (cold finger and loop) was determined. The values obtained were consistent with those expected for the operating conditions in which they were generated. At higher temperatures, which conditions favorable to wax molecular diffusion are not observed, experiments generated high porosity deposits on the finger surface. Except for those achieved by the method of gas chromatography, for the deposits from tests on cold finger higher temperature condition, in which low mass was obtained, affecting the quantification of its components, which are necessary data for the determination of porosity. In the loop tests, experiments under similar conditions of temperature differential between the wall of the duct and oil generated deposits with similar thickness and porosity values; in the experiment in which there was no temperature difference between the duct wall and the oil, it was obtained a very thin deposit and a high value of porosity.

It was also conducted an assessment of the impact of the porosity in numerical simulation of wax deposition. Deposit thickness calculated by the simulation, taking as input the porosities obtained experimentally, were lower than those found in wax loop tests for the same operating conditions. This shows that efforts must be made to improve the deposition models used.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Motivação	1
1.2	Objetivos e organização do texto	5
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1	Parafinas – composição e características físico-químicas	6
2.2	Sobre a deposição de parafinas e garantia de escoamento	9
2.3	Mecanismos de formação de depósitos parafínicos	11
2.3.1	Cristalização	11
2.3.2	Transporte de massa	12
2.3.3	Adesão	15
2.4	Modelagem de deposição de parafinas	16
2.5	Caracterização de petróleos e depósitos parafínicos	20
2.5.1	Caracterização do petróleo	20
2.5.2	Caracterização de depósitos parafínicos	37
2.6	Simuladores físicos de deposição de parafinas	41
2.7	Porosidade	47
2.8	Conclusões parciais	55
3	PARTE EXPERIMENTAL	60
3.1	Abordagem do estudo proposto	60
3.2	Materiais e métodos	65
3.2.1	Procedimentos de Caracterização	65
	3.2.1.1 Caracterização dos petróleos	65
	3.2.1.1.1 Ponto de fluidez	65

	3.2.1	.1.2 Determinação do teor de água (Karl Fischer)	65
	3.2.1	.1.3 Densidade	66
	3.2.1	.1.4 Reologia	66
	3.2.1	.1.5 Teor total de parafinas	66
	3.2.1	.1.6 DSC (calorimetria diferencial de varredura)	67
	3.2.1	.1.7 Cromatografia gasosa em alta temperatura	68
	3.2.1.2	Caracterização dos sobrenadantes dos petróleos	68
	3.2.1	.2.1 Cromatografia gasosa em alta temperatura	68
	3.2.1	.2.2 Reologia	69
	3.2.1.3	Caracterização dos depósitos parafínicos	69
	3.2.1	.3.1 Cromatografia gasosa em alta temperatura	69
	3.2.1	.3.2 DSC (calorimetria diferencial de varredura)	69
	3.2.1.4	Caracterização da parafina comercial	70
3.3 3.3.1	Avalia Pr	ção da porosidade por diferentes técnicas analíticas	. 7 0 na
comercial)			70
3.3.2	Ca	aracterização dos depósitos	72
3.3.3	De	eterminação da porosidade dos depósitos por diferentes técnicas analíticas	72
	3.3.3.1	Cromatografia gasosa	72
	3.3.3.2	Calorimetria diferencial de varredura	73
	3.3.3.3	Ressonância magnética nuclear	74
3.4	Experi	mentos em simuladores de deposição física	76
3.4.1	De	edo Frio	76
	3.4.1.1	Descrição do aparato e condições de ensaio	76
	3.4.1.2	Caracterização dos depósitos gerados	78
	3.4.1.3	Determinação da porosidade	78
3.4.2	Lc	oop de parafinas	78
	3.4.2.1	Descrição do aparato e condições de ensaio	78
	3.4.2.2	Caracterização dos depósitos	82
	3.4.2.3	Determinação da porosidade	82

3.5 Estudo de sensibilidade da espessura de depósito parafínico formado em função do tempo utilizando-se valores de porosidade obtidos experimentalmente....83

4	RESULTADOS	86
4.1	Caracterização dos petróleos	86
4.1.1	Propriedades físicas e composicionais	86
4.1.2	Análise cromatográfica	88
4.1.3	Reologia	91
4.1.4	Avaliação por calorimetria diferencial de varredura (DSC)	95
4.2	Avaliação da eficiência de diferentes técnicas analíticas na determi	nação
da poro	sidade	100
4.2.1	Sistemas Modelo	100
	4.2.1.1 Aspecto das misturas	100
	4.2.1.2 Caracterização da parafina comercial	102
4.2.2	Determinação da porosidade por diferentes técnicas analíticas	103
	4.2.2.1 Cromatografia gasosa	104
	4.2.2.2 Ressonância Magnética Nuclear	109
	4.2.2.3 Calorimetria diferencial de Varredura	110
	4.2.2.4 Conclusões sobre os resultados obtidos pelas diferentes técnicas	112
4.3	Ensaios de simulação física	114
4.3.1	Dedo-frio	114
	4.3.1.1 Geração dos depósitos e caracterização	114
	4.3.1.2 Determinação da Porosidade	124
4.3.2	Loop	127
	4.3.2.1 Geração dos depósitos, caracterização e determinação da porosidade	127
	Petróleo C	127
	Petróleo D	130
4.4	Estudo de sensibilidade da espessura de depósito parafínico forma	ıdo em
função	do tempo utilizando-se valores de porosidade obtidos experimentalmer	1 te 134
5	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	136

6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	138
---	----------------------------	-----

ANEXO 1 – DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE ATRAV	ÉS DO USO DO
SOLVENTE MIBK (METIL ISOBUTIL CETONA)	151
ANEXO 2 – RESUMO DA METODOLOGIA DE SIMULAÇÃO D	E DEPOSIÇÃO DE
PARAFINAS PELO OLGA WAX	156
ANEXO 3 – GRÁFICOS DE ESPESSURA DE DEPÓSITO	EM FUNÇÃO DO
ANEXO 3 – GRÁFICOS DE ESPESSURA DE DEPÓSITO TEMPO GERADAS PELO SIMULADOR <i>OLGA</i>	EM FUNÇÃO DO 160
ANEXO 3 – GRÁFICOS DE ESPESSURA DE DEPÓSITO TEMPO GERADAS PELO SIMULADOR <i>OLGA</i>	EM FUNÇÃO DO 160
ANEXO 3 – GRÁFICOS DE ESPESSURA DE DEPÓSITO TEMPO GERADAS PELO SIMULADOR <i>OLGA</i> A3.1 Petróleo C1	EM FUNÇÃO DO 160
ANEXO 3 – GRÁFICOS DE ESPESSURA DE DEPÓSITO TEMPO GERADAS PELO SIMULADOR <i>OLGA</i> A3.1 Petróleo C1	EM FUNÇÃO DO 160

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Fórmulas estruturais de hidrocarbonetos parafínicos (linear ramifica	ido)
	7
Figura 2.2 - Gráfico de temperatura de fusão de n-alcanos em função do núm	ero de
átomos de carbono (fonte: WADE, 2009)	8
Figura 2.3 - Representação do modelo de placas paralelas (fonte: SCHRAMM	,
2006)	23
Figura 2.4 - Fluxo dos sistemas de medição (fonte: SCHRAMM, 2006)	25
Figura.2.5 Esquema do sistema de fornos individuais (a) e circuito de contro	ole do
DSC(b) (fonte: VIEIRA, 2002)	34
Figura 2.6 - Termograma obtido por análise de DSC (fonte: VIEIRA, 2002)	34
Figura 2.7 - Desenho esquemático de um sistema de dedo-frio	41
Figura 2.8 - Desenho esquemático de um loop de parafina	42
Figura 2.9 - Representação esquemática de um esquema de cilindro de Co	ouette-
Taylor (fonte: ZOUGARI et al, 2006)	44
Figura 2.10 – Representação esquemática do sistema OSDC (fonte: ZOUGAR	l et al,
2006)	44
Figura 3.1 – Fluxograma da abordagem proposta para o estudo	(a) e
caracterizações realizadas nas amostras (b)	64
Figura 3.2 – Imagens do simulador físico de deposição (dedo-frio)	77
Figura 3.3 – Esquema do loop de parafinas utilizado	79

XV

Figura 3.4 – Exemplo de depósito formado em seção do loop de parafinas.	80
Figura 3.5 – Depósitos parafínicos recolhidos em bécher para pesagem	81
Figura 4.1 – Distribuição cromatográfica dos petróleos A, B e C	89
Figura 4.2 – Distribuição cromatográfica do petróleo D	90
Figura 4.3 – Distribuição cromatográfica do petróleo E	91
Figura 4.4– Viscosidade do petróleo A em função da temperatura em diferentes taxas de cisalhamento	92
Figura 4.5 – Viscosidade do petróleo B em função da temperatura em diferentes taxas de cisalhamento	s 92
Figura 4.6– Viscosidade do petróleo C em função da temperatura em diferentes taxas de cisalhamento	; 93
Figura 4.7 – Viscosidade do petróleo D x temperatura em diferentes taxas de cisalhamento	94
Figura 4.8 – Viscosidade do petróleo E em função da temperatura em diferentes taxas de cisalhamento	s 94
Figura 4.9 – Termograma dos petróleos parafínicos avaliados: (a) Petróleo A, (b Petróleo B, (c) Petróleo C, (d) Petróleo D, (e) Petróleo E) 96
Figura 4.10 – Entalpia de cristalização de petróleo A em função da temperatura	98
Figura 4.11 – Entalpia de cristalização de petróleo B em função da temperatura	98

Figura 4.12 – Entalpia de cristalização de petróleo C em função da temperatura

Figura 4.13 – Entalpia de cristalização de petróleo D em função da temperatura 99

Figura 4.14 – Entalpia de cristalização de petróleo E em função da temperatura 99

Figura 4.15 – Misturas do petróleo A com a parafina comercial: (a) 80% m/m de parafina, (b) 70%m/m de parafina, (c) 50%m/m de parafina, (d) 30%m/m de parafina, (e) 20%m/m de parafina 101

Figura 4.16 – Misturas do petróleo B com a parafina comercial: (a) 80% m/m de parafina, (b) 70%m/m de parafina, (c) 50%m/m de parafina, (d) 30%m/m de parafina, (e) 20%m/m de parafina, (f) 5%m/m de parafina 102

Figura 4.17 – Distribuição por átomos de carbono da parafina comercial 103

Figura 4.18 – Percentuais de parafinas normais e ramificadas na parafina comercial 103

Figura 4.19 – Distribuição por átomos de carbono do petróleo A e suas misturas com parafina 104

Figura 4.20 – Distribuição por átomos de carbono do petróleo E e suas misturas com parafina 105

Figura 4.21 – Dedo-frio após ensaio com petróleo original A, nas condições: (a) 35/20°C e (b) 20/5°C 116

Figura 4.22 – Dedo-frio após ensaio com petróleo original B, nas condições: (a) 35/20°C e (b) 20/5°C 116

Figura 4.23 – Dedo-frio após ensaio com petróleo original C, nas condições: (a) 35/20°C e (b) 20/5°C 117

xvii

98

Figura 4.24 – Distribuição por átomos de carbono do petróleo A e depósitos obtidos em ensaios de dedo-frio nas duas condições pré-estabelecidas 118

Figura 4.25– Distribuição por átomos de carbono do sobrenadante do petróleo A a 20°C e depósitos obtidos em ensaios de dedo-frio nas duas condições préestabelecidas 119

Figura 4.26 – Distribuição por átomos de carbono do petróleo B e depósitos obtidos em ensaios de dedo-frio nas duas condições pré-estabelecidas 119

Figura 4.27– Distribuição por átomos de carbono do sobrenadante do petróleo B a 25°C e depósitos obtidos em ensaios de dedo-frio nas duas condições préestabelecidas 120

Figura 4.28 – Distribuição por átomos de carbono do petróleo C e depósitos obtidos em ensaios de dedo-frio nas duas condições pré-estabelecidas 121

Figura 4.29– Distribuição por átomos de carbono do sobrenadante do petróleo C a 19°C e depósitos obtidos em ensaios de dedo-frio nas duas condições préestabelecidas 122

Figura 4.30 – Viscosidade do petróleo original A e seu sobrenadante a 20°C a uma taxa de 10s⁻¹

Figura 4.31 – Viscosidade do petróleo original B e seu sobrenadante a 25°C a uma taxa de 10s⁻¹

Figura 4.32 – Viscosidade do petróleo original C e seu sobrenadante a 19°C a uma taxa de 10s⁻¹

Figura 4.33 – Depósitos obtidos em ensaio de dedo-frio utilizando-se o petróleo original B: (a) condição de 20/5°C, (b) condição de 35/20°C 126

xviii

Figura 4.34 – Distribuição por átomo de carbono do petróleo C e depósito gerado no ensaio de condição 1 129

Figura 4.35 – Distribuição por átomo de carbono do petróleo C e depósito gerado no ensaio de condição 2 129

Figura 4.36 – Distribuição por átomo de carbono do petróleo D e depósito gerado no ensaio de condição 1 131

Figura 4.37. – Distribuição por átomo de carbono do petróleo D e depósito gerado no ensaio de condição 2 132

Figura 4.38 – Depósito gerado em ensaio de loop com o petróleo C na condição 2 133

Figura 4.39 – Depósito gerado em ensaio de loop com o petróleo D na condição 1 133

Figura A1.1 – Resíduos de filtração após teste com MIBK a partir de depósitos de parafina modelo contendo o petróleo A: (a) com 5%m/m de parafinas, (b) com 20%m/m de parafinas, (c) com 50%m/m de parafinas (d) com 80%m/m de parafinas

154

Figura A1.2 – Resíduos de filtração após teste com MIBK a partir de depósitos de parafina modelo contendo o petróleo E: (a) com 20%m/m de parafinas, (b) com 30%m/m de parafinas, (c) com 50%m/m de parafinas (d) com 80%m/m de parafinas

155

Figura A3.1– Gráficos de espessura do depósito parafínico formado em função do tempo para o petróleo C1 (tempo: 72h): (a) porosidade de 0,8 (fração em volume); (b) porosidade de 0,538 (fração em volume); (c) porosidade de 0,560 (fração em volume)

160

Figura A3.2– Gráficos de espessura do depósito parafínico formado em função do tempo para o petróleo C2 (tempo: 72h): (a) porosidade de 0,8 (fração em volume); (b) porosidade de 0,482 (fração em volume); (c) porosidade de 0,571 (fração em volume); (d) porosidade de 0,625 (fração em volume) 162

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Classificação dos petróleos segundo densidade API (fonte: FA 2012)	\RAH, 22
Tabela 2.2 – Resumo dos estudos relacionados à porosidade	57
Tabela 3.1 – Amostras modelo do petróleo A misturado a parafina comerci diferentes proporções	al em 71
Tabela 3.2 – Amostras modelo do petróleo E misturado a parafina comerci diferentes proporções	al em 71
Tabela 3.3– Representação esquemática das determinações experimentais por	r RMN 75
Tabela 3.4– Condições de ensaio no loop para o petróleo C	82
Tabela 3.5– Condições de ensaio no loop para o petróleo D	82
Tabela 3.6 – Modelo e valores dos parâmetros utilizados na simulação	84
Tabela 4.1- Propriedades físicas e teor de parafinas lineares dos pet estudados	róleos
Tabela 4.2 – Frações eluídas e não quantificadas para os petróleos avaliados	87
Tabola 4.2 Tomporaturas do TIAC o 2º overte de oristolização obtidos por DS	91 C
Tabela 4.5 – Temperaturas de TIAO e 2º evento de chistalização oblidas por DS	97

Tabela 4.4 – Determinação da porosidade por cromatografia gasosa a partir dosteores de C14 no depósito e no petróleo e comparação com os valores reais dasmisturas dos sistemas modelo106

Tabela 4.5 – Determinação da porosidade por cromatografia gasosa a partir dos teores de C_{15} no depósito e no petróleo e comparação com os valores reais das misturas dos sistemas modelo 107

Tabela 4.6 – Determinação da porosidade por RMN e comparação com os valoresreais das misturas dos sistemas modelo110

Tabela 4.7 – Determinação da porosidade por DSC e comparação com os valoresreais das misturas dos sistemas modelo111

Tabela 4.8 – Comparação entre os erros absolutos na determinação da porosidadeem sistemas modelo por diferentes técnicas analíticas113

Tabela 4.9 – Massa depositada para os ensaios de dedo-frio nas duas condiçõesestabelecidas115

Tabela 4.10 – Resultados da porosidade dos depósitos de dedo-frio obtidos por DSC 124

Tabela 4.11 – Dados de espessura de depósito e porosidade obtidos pelo ensaio deloop com o petróleo C nas duas condições127

Tabela 4.12 – Dados de espessura de depósito e porosidade obtidos pelo ensaio deloop com o petróleo D nas duas condições130

Tabela 4.13 – Comparação entre as espessuras obtidas experimentalmente e por simulação utilizando as porosidades obtidas por diferentes técnicas analíticas 134

Tabela A1.1 – Valores de porosidade obtidos para os depósitos modelo do petróleo Ano teste com MIBK152

Tabela A1.2 – Valores de porosidade obtidos para os depósitos modelo do petróleo Eno teste com MIBK152

Tabela A4.1 – Valores do percentual molar de hidrogênio aromático para os petróleosA e E e suas misturas, percentual em massa de hidrogênio obtido por análiseelementar e porosidade em base mássica163

Tabela A4.2 – Resultados de análise elementar para os petróleos e depósitosgerados em loop de parafinas164

Tabela A4.3 – Condições de ensaio de ensaio de geração de depósitos obtidos porloop, percentual em massa de hidrogênio aromático dos depósitos e petróleosutilizados no teste e porosidade em base molar e mássica164

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

A produção de petróleo é de fundamental importância para a matriz energética mundial. Dados recentes mostram que nos últimos 40 anos praticamente metade da oferta primária de energia foi advinda do petróleo (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2014). Nos dias atuais, 30 % da oferta primária energética ainda provém de hidrocarbonetos fósseis.

Tratando-se especificamente do cenário nacional, pode-se dizer que a produção de petróleo e gás é extremamente significativa, contabilizando mais de 2 milhões de barris por dia (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2014), sendo responsável por aproximadamente 15% da oferta interna de energia.

A produção de petróleo brasileiro é realizada em grande parte em ambiente offshore, cerca de 91,4% (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2014), com destaque para as bacias de Campos, Espírito Santo e Santos. Na bacia de Santos está presente a maior parte dos campos do pré-sal, que possuem reservas importantes de petróleo e gás natural.

Entretanto, as condições operacionais dos campos offshore não são simples. São necessários grandes investimentos e tecnologia avançada para tal. Para se perfurar um poço do pré-sal, por exemplo, pode-se ter que vencer lâminas d´água de mais de 2000 metros (BELTRÃO et al., 2009).

Um dos maiores problemas encontrados durante a produção de petróleo é a deposição de parafinas em dutos de escoamento de petróleo e em equipamentos. Esse fenômeno pode ocorrer durante a transferência do petróleo do reservatório para a superfície (unidades de produção), mas também durante sua transferência para outras unidades, como terminais de estocagem ou refinarias (MISRA et al., 1995; SINGH et al., 2001a).

Os petróleos nacionais em geral, com destaque para os do polo pré-sal, possuem características parafínicas, ou seja, sua composição é rica em hidrocarbonetos alifáticos (parafinas). Quando temperaturas abaixo da TIAC (temperatura inicial de aparecimento de cristais) são atingidas no meio em que o petróleo se encontra, ocorre a diminuição da solubilidade das parafinas presentes e formação de cristais em solução, fato este que promove a gelificação do petróleo e aumento considerável de sua viscosidade (PIMENTEL, 2012; SINGH et al., 2001a).

Em linhas de escoamento de petróleo, quando há uma diferença de temperatura entre o seio do petróleo, que escoa em temperatura mais alta, e a parede do duto, em temperatura abaixo da TIAC, proporcionadas por temperaturas baixas do meio externo (comuns em ambientes offshore, em elevadas profundidades), existe a formação de um gradiente de concentração de parafinas na fase líquida, as quais são menos solúveis próximo a parede, ocorrendo a difusão de moléculas de parafinas para essa região, havendo a formação de depósitos (LIMA et al., 2013).

Esses fenômenos citados podem tornar necessário o uso de equipamentos mais potentes, que forneçam a pressão necessária para o escoamento do petróleo, aumentando o custo de produção, e também podem promover o bloqueio parcial ou total das linhas, gerando perdas financeiras de grandes proporções.

A partir de 1000 metros a temperatura da água do mar apresenta-se em torno de 4°C (MCMULLEN, 2006). Portanto o cenário de produção de petróleo no Brasil, em águas profundas e ultra-profundas, representa um desafio com relação ao fenômeno de deposição de parafinas, e as demandas na área são cada vez mais constantes. Como os investimentos são cada vez mais elevados, torna-se necessário produzir petróleo de forma segura e minimizando os riscos.

Para um melhor gerenciamento de operações de campos em que há o escoamento de petróleo em linhas submarinas em águas profundas e ultraprofundas e a possibilidade de formação de depósitos parafínicos, pode-se fazer uso de *métodos de previsão* de formação dos depósitos, nos quais são utilizados simuladores numéricos e físicos para se prever a possibilidade e severidade de deposição. A partir da previsão da formação de depósitos, pode-se valer de *métodos de prevenção*, utilizando-se, por exemplo, produtos químicos que inibem ou retardam o início da cristalização de parafinas, ou o isolamento de linhas visando uma maior proteção térmica para que se evite ao máximo que a temperatura do petróleo chegue a valores abaixo da TIAC; e *métodos de mitigação*, os quais são utilizados quando já houve a formação de depósitos, como, por exemplo, a remoção mecânica das parafinas com o uso de pig (dispositivo colocado dentro das linhas de escoamento, movidos por diferenciais de pressão e que possuem por finalidade

2

remover o depósito parafínico aderido nas paredes das linhas) ou solventes (AIYEJINA et al., 2011; GUO et al., 2014)

Os simuladores físicos de deposição de parafinas (dos tipos dedo-frio e *loop*) são utilizados geralmente na previsão da formação e para determinar o grau de severidade de deposição a partir de comparação com dados históricos de campo obtidos para petróleos de composição similares (CARDOSO et al, 2003). Ademais, podem ser importantes para a realização de testes controlados em que se pode variar parâmetros como temperatura, pressão e efeitos de cisalhamento, e se verificar a quantidade de depósito formado e sua composição.

O dedo frio consiste, em geral, em um cilindro metálico de temperatura controlada. Este entra em contato com o óleo em estudo, o qual normalmente está em agitação, e há a formação de depósito parafínico nas paredes do cilindro em função da diferença de temperatura existente entre o óleo e o dedo. O *loop* de deposição de parafinas é o sistema que mais se assemelha às condições encontradas em um campo de produção. Ele consiste geralmente em um sistema contendo linhas para o desenvolvimento do escoamento do óleo, zonas de troca térmica em que ocorre a geração de depósitos parafínicos (contendo trocadores de calor), tanques de armazenamento de óleo, sistema de bombeamento e acessórios para controle (registros de temperatura e pressão). O loop é uma importante ferramenta de validação dos dados obtidos por simulação numérica. Depósito mole e duro

Uma importante propriedade presente em quase todos os estudos que tangem a questão de garantia de escoamento, em particular o fenômeno de deposição de parafinas, é a porosidade. A porosidade de um depósito parafínico é um jargão da indústria do petróleo e pode ser definida como o teor de petróleo ocluído no mesmo (COTO et al, 2012). Em estudos e durante a atuação na previsão, prevenção e mitigação de depósitos parafínicos, representa um dado de extrema importância. O conhecimento dessa propriedade pode ser relevante para:

 Previsão: como dado de entrada em simuladores numéricos de deposição, auxiliar na melhoria da qualidade de dados de entrada em simuladores termodinâmicos, e auxiliar no entendimento da

3

composição dos depósitos e no fenômeno de deposição em diferentes condições de ensaio em simuladores físicos;

- Prevenção: auxiliar no entendimento da composição dos depósitos em ensaios de simulação física com inibidores;
- Mitigação: Fornecer informações composicionais e de dureza dos depósitos de campo, auxiliando na sua remoção por métodos mecânicos ou por uso com solvente.

Portanto, o conhecimento da porosidade de um depósito pode representar o fornecimento de dados mais confiáveis e precisos para os projetos de instalação submarina, promovendo a minimização dos custos de investimento, os quais são muito elevados. A grande busca na área de projetos que visam garantir o escoamento de petróleo até a superfície consiste em acessar os riscos de operação de forma mais precisa. (MCMULLEN, 2006).

1.2 OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO DO TEXTO

Pelo que foi relatado no item anterior e que será respaldado pela revisão bibliográfica apresentada a seguir, a porosidade é um parâmetro necessário em praticamente qualquer estudo sobre deposição de parafinas. Contudo, não existem muitos trabalhos na literatura que se debruçam sobre este tema, existindo lacunas com relação à determinação experimental da porosidade e uso destes dados em simulação de deposição de parafinas.

O objetivo principal do presente trabalho foi, portanto, realizar um estudo abrangente sobre a porosidade de depósitos parafínicos da indústria do petróleo. O planejamento desdobrou-se nos seguintes objetivos específicos: avaliação da eficiência de diferentes técnicas analíticas e proposição de novo método para a determinação da porosidade; determinação da porosidade em amostras de depósitos parafínicos obtidos em ensaios de simulação física (dedo-frio e loop) e correlação dos dados obtidos com as condições experimentais em que foram gerados; e avaliação do impacto do valor da porosidade na simulação da espessura de depósito formado em função do tempo. Para isso foi fundamental a realização da caracterização físico-química dos petróleos e dos depósitos parafínicos gerados nos ensaios de simulação física.

A organização do presente texto deu-se da seguinte forma: no capítulo seguinte é apresentada uma revisão bibliográfica sobre assuntos relevantes para o entendimento do trabalho, como a descrição do que são depósitos parafínicos, sua importância na área de garantia de escoamento, mecanismos de formação e modelagem de deposição, o uso de simuladores físicos e a definição do termo porosidade e suas aplicações.

O capítulo 3 apresenta a parte experimental, onde é mostrada a abordagem utilizada para o desenvolvimento do trabalho assim como os materiais e métodos usados para tal. No capítulo 4 são mostrados os resultados obtidos e as discussões. No capítulo 5 são apresentadas as conclusões e recomendações de estudos futuros. O capítulo 6 destina-se às referências bibliográficas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente capítulo procura fornecer os subsídios para o entendimento das etapas que compreendem o presente estudo. Este reúne, nos seus três primeiros itens, uma série de conhecimentos fundamentais para a compreensão do fenômeno de deposição de parafinas, seja em um cenário de produção de petróleo ou em testes físicos de laboratório, além de informações técnicas específicas da questão de garantia de escoamento. Em seguida, apresenta-se uma revisão a respeito da modelagem de deposição de parafinas e seu uso em simuladores de deposição. Nos itens subsequentes são mostrados os conhecimentos necessários para o entendimento da parte experimental, como a caracterização físico-química de petróleo e depósitos parafínicos, descrição e principais usos de aparatos de simulação física (dedo-frio e loop), além de uma pesquisa bibliográfica sobre os principais trabalhos presentes na literatura sobre porosidade. Por fim é apresentado um item referente às conclusões parciais, no qual são confirmadas as lacunas sobre o tema porosidade e que respaldam a abordagem proposta para o atingimento dos objetivos sugeridos para o trabalho.

2.1 PARAFINAS – COMPOSIÇÃO E CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

O petróleo consiste em uma mistura extremamente complexa, contendo em sua composição, de forma majoritária, hidrocarbonetos de diferentes estruturas e pesos moleculares. Também podem estar presentes no petróleo outros compostos orgânicos (não-hidrocarbonetos) contendo elementos como nitrogênio (piridinas, quinolinas, pirróis, entre outros), oxigênio (ácidos carboxílicos, fenóis, amidas, cetonas, entre outros) e enxofre (sulfetos, polissulfetos, benzotiofenos, gás sulfídrico, entre outros) em sua estrutura, além de metais (BRASIL et al., 2012).

Resinas e asfaltenos são componentes da classe dos não-hidrocarbonetos que merecem certo destaque, pois estão associados a questões de estabilidade do petróleo. Possuem estruturas moleculares semelhantes, de elevado peso molecular, ricas em heteroátomos (nitrogênio, enxofre, oxigênio, ferro e vanádio), formadas por anéis aromáticos condensados ligados a anéis naftênicos e cadeias laterais parafínicas. Diferenciam-se entre si pelo tamanho do agregado molecular (BRASIL

et al., 2012). Asfaltenos são definidos, na indústria do petróleo, como uma classe de solubilidade, sendo uma porção do petróleo insolúvel em n-alcanos, como o nheptano, e insolúveis em compostos aromáticos, como o benzeno ou tolueno (KILPATRICK et al., 2003).

Os hidrocarbonetos são compostos constituídos unicamente por átomos de carbono e hidrogênio. Estes podem ser classificados em: parafínicos (alcanos), naftênicos, e aromáticos. Os *hidrocarbonetos naftênicos*, denominação utilizada na indústria do petróleo, são cicloalcanos, que podem estar também na forma condensada e apresentar ramificações saturadas laterais; os *hidrocarbonetos aromáticos* são aqueles que contêm um ou mais anéis benzênicos, com ou sem ramificações laterais; os *hidrocarbonetos parafínicos (parafinas)* ou alcanos são compostos saturados (apresentando ligações simples entre os carbonos), de fórmula geral C_nH_{2n+2}, de cadeia normal (reta) ou ramificada, como mostrado na figura 2.1. No petróleo encontramos hidrocarbonetos parafínicos normais, os alcanos lineares, e ramificados, os quais também são chamados de iso-alcanos ou iso-parafinas (BRASIL et al., 2012).



Figura 2.1- Fórmulas estruturais de hidrocarbonetos parafínicos (linear e ramificado)

Os hidrocarbonetos parafínicos são substâncias apolares, de massa molar elevada. Em geral as n-parafinas e as parafinas pouco ramificadas estão presentes em concentrações consideráveis nas frações mais leves de petróleo (PEDERSEN e CHRISTENSEN, 2007).

Em geral, propriedades físicas como o ponto de ebulição dos alcanos lineares aumentam com a elevação do peso molecular, já que o tamanho das moléculas aumenta e também sua área superficial, aumentando as forças intermoleculares e sendo necessário mais energia para separar as moléculas umas das outras e promover a ebulição. A ramificação das cadeias, entretanto, promove uma redução do ponto de ebulição, já que estas tornam as moléculas mais

compactas, reduzindo sua área de superfície e a intensidade das forças intermolecualres (SOLOMONS; FRYHLE, 2000).

Com relação ao ponto de fusão, a tendência geral é a de que quanto maior o número de átomos de carbono de um hidrocarboneto parafínico, maior seu ponto de fusão. Portanto, em um processo em que há um resfriamento do meio, as parafinas de maior comprimento de cadeia são as primeiras a formar uma fase sólida. Cadeias de alcanos com um número par de átomos de carbono agrupam-se de forma mais compacta no estado cristalino, possuindo forças atrativas entre cadeias individuais maiores e tendo pontos de fusão mais elevados que os alcanos com número ímpar de átomos de carbono (SOLOMONS; FRYHLE, 2000). A figura 2.2 apresenta um gráfico com valores típicos de ponto de fusão de n-parafinas em função do número de átomos de carbono.



Ponto de Fusão dos Alcanos

Figura 2.2 – Gráfico de temperatura de fusão de n-alcanos em função do número de átomos de carbono (fonte: WADE, 2009)

O uso do jargão parafina para a descrição do depósito parafínico pode causar certa confusão quanto ao entendimento de sua real composição. O termo em inglês comumente usado para a designação do depósito é "wax" (cera em português), visto que, em condições operacionais, o depósito dificilmente conterá somente hidrocarbonetos parafínicos. Sua composição é complexa, podendo apresentar compostos polares (como resinas e asfaltenos), sólidos (das formações rochosas, incrustações e produtos de corrosão) e o próprio petróleo, ocluído no depósito. O aspecto e consistência do depósito podem variar de um material gelatinoso até uma parafina dura, a depender do teor de óleo presente.

É bastante comum, principalmente na indústria do petróleo, classificar as parafinas sólidas como *macrocristalinas* e *microcristalinas* em termos de composição de seus hidrocarbonetos. Essa classificação engloba suas propriedades físicas, estrutura e composição. Parafinas macrocristalinas são basicamente n-alcanos com tamanho de cadeia entre 20 e 60 átomos de carbono. Esse tipo de parafina representa o maior risco durante a produção. As microparafinas, por sua vez, são sólidos amorfos os quais apresentam elevada concentração de isoparafinas e hidrocarbonetos naftênicos, na faixa entre 30 e 60 átomos de carbono (MARTOS et al., 2008; ESPADA et al., 2010).

2.2 SOBRE A DEPOSIÇÃO DE PARAFINAS E GARANTIA DE ESCOAMENTO

A deposição parafínica está entre os principais desafios a serem enfrentados durante a produção e transporte do petróleo. A formação de depósitos pode levar, por exemplo, à restrição de fluxo do petróleo, mas também evoluir para o bloqueio propriamente dito de uma linha de escoamento (AHN et al., 2005). O aumento da viscosidade do meio acarreta em maior necessidade de capacidade de bombeio, e a gelificação do óleo pela presença de cristais parafínicos em longas paradas de produção requer uma capacidade de bombeio capaz de exceder a tensão limite de escoamento do gel formado no momento da repartida de produção (TINSLEY et al., 2009). Todos esses problemas podem gerar enormes perdas financeiras.

A solubilidade é altamente dependente da temperatura, e um pouco menos dependente da composição e pressão do meio (AHMED et al., 2007). Em temperatura ambiente as parafinas de alto peso molecular possuem baixa solubilidade em grande parte dos solventes orgânicos, como aromáticos, naftênicos, entre outros (SINGH et al., 2001a). Em temperaturas de reservatório em ambiente *offshore*, na faixa de 70 a 150°C, e pressões da ordem de 8000 a 15000 psi, a solubilidade desses compostos é suficientemente alta para mantê-los dissolvidos na mistura e o petróleo comporta-se como um fluido newtoniano de baixa viscosidade (condições próximas à de equilíbrio). Durante sua produção, mudanças nas condições termodinâmicas do petróleo durante o escoamento podem promover a separação de fases, como a liberação de gás, e precipitação de asfaltenos e parafinas (HANSEN et al., 1991; SINGH et al., 2000). As parafinas precipitam

quando a temperatura atinge valores abaixo da TIAC, que é definida como a temperatura em que começa a haver formação de cristais de forma detectável (LÉTOFFÉ et al., 1995). A formação de um gradiente de temperatura radial nas linhas de escoamento, devido à diferença de temperatura entre a parede da linha e o seio do petróleo, gera também um gradiente de solubilidade, que resulta na difusão molecular de parafinas dissolvidas para a parede e promove a deposição.

O termo garantia de escoamento é utilizado na indústria do petróleo para descrever uma série de técnicas e procedimentos que visam garantir o fluxo dos fluidos do reservatório ao longo do sistema de produção, durante o tempo de vida programado para o projeto, e de forma econômica.

São exemplos de sólidos e fases indesejáveis que quando gerados podem causar impacto na produção: *asfaltenos*, *parafinas*, *hidratos* (sólidos formados pelo aprisionamento de moléculas de gás em estruturas cristalinas de água a baixas temperaturas e altas pressões), *incrustações* (deposição de sais), *emulsões*, *borras* e *produtos de corrosão*.

Para que se tenha sucesso na definição da sistemática de ações que visam a garantia de escoamento do petróleo, algumas etapas são fundamentais, como: a amostragem de fluidos (oriundos da produção de um campo) e seu transporte; caracterização da composição dos fluidos; avaliação preliminar da possível formação de sólidos indesejáveis (JAMALUDDIN et al., 2001).

A previsão, prevenção e mitigação de formação destes componentes sólidos indesejáveis, capazes de restringirem fluxo e bloquearem linhas de produção também fazem parte desse escopo. As estratégias utilizadas para controle de sólidos podem contemplar: **controle termodinâmico**, mantendo-se a temperatura e pressão de todo sistema fora das regiões de formação de sólidos; **controle cinético**, em que há o controle das condições de formação do sólido para justamente evitar sua formação; **controle mecânico**, no qual se permite a formação de sólidos, os quais são periodicamente removidos mecanicamente por remoção mecânica.

Considerando-se um ambiente *offshore* com lâminas d'água cada vez maiores (cenário brasileiro de produção do pré-sal, por exemplo), no qual há escoamento em linhas de grande extensão e em temperaturas muito baixas, a depender das características do petróleo, pode haver deposição severa de depósitos parafínicos. Sendo assim, procedimentos relativos à garantia de escoamento são fundamentais.

2.3 MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE DEPÓSITOS PARAFÍNICOS

O processo de formação de depósitos parafínicos em linhas de escoamento de petróleo, cujas tentativas de reprodução em escala de laboratório podem ser realizadas com o uso de aparatos de simulação física, são descritos a seguir e compreendem os fenômenos de formação inicial de cristais de parafinas, transporte de massa das parafinas solúveis e sólidas e adesão das parafinas na superfície da linha de escoamento do petróleo ou na superfície do aparato de simulação.

2.3.1 Cristalização

O fenômeno de cristalização pode ser definido como a formação de um cristal a partir de um estado ordenado, como um líquido, ou desordenado, como um gás. Existem três etapas que governam o fenômeno de cristalização: a nucleação, na qual há a formação de um novo cristal, o crescimento dos cristais, e a aglomeração (LIRA-GALEANA; HAMMANI, 2000; ZOUGARI; SOPKOW, 2007).

A nucleação de cristais pode ser espontânea, gerada em condições isotérmicas, como um evento aleatório na amostra; ou ocorrer em condições nãoisotérmicas, sendo, desta forma, uma nucleação dependente do tempo, na presença de uma taxa de resfriamento. Após a nucleação, há o crescimento de cristais até que seja atingido o estado estacionário (ZOUGARI; SOPKOW, 2007).

A cristalização de parafinas pode ser influenciada por uma série de fatores, como a polidispersão de parafinas, natureza do solvente, taxa de resfriamento, efeito cinético e a presença de impurezas (ALCAZAR-VARA; BUENROSTRO-GONZALEZ, 2011). Altas taxas de resfriamento, por exemplo, podem ocasionar limitações na taxa de cristalização de parafinas em soluções orgânicas (PASO et al, 2005).

Tratando-se especificamente das estruturas cristalinas que podem ser geradas, já foi verificado que, em condições mais favoráveis, como um meio solvente com parafinas de baixo número de carbono e baixas taxas de resfriamento, cristais ortorrômbicos são formados (MISRA et al., 1995). Parafinas isoladas de

petróleo cristalizam predominantemente na estrutura ortorrômbica, entretanto em solventes ou em um meio como o petróleo formam um gel e a estrutura cristalina muda para a forma hexagonal (SRIVASTRA et al., 1992).

2.3.2 Transporte de massa

Os principais mecanismos estudados com o objetivo de se compreender o fenômeno de deposição de parafinas são: difusão molecular, difusão browniana, dispersão por cisalhamento e deposição gravitacional. Estes são descritos com mais detalhes em seguida.

Difusão molecular

É o mecanismo mais utilizado em modelos de deposição de parafinas. Baseia-se no fato da solubilidade ser dependente da temperatura. A existência de um gradiente de temperatura entre o seio do óleo e a parede do duto onde ocorre o escoamento, em regiões com temperatura de parede abaixo da TIAC, promove também um gradiente de concentração de parafinas, o qual é determinado pela diferença de solubilidade destas em cada ponto da seção radial do duto (MERINO-GARCIA et al., 2007).

O fluxo de parafinas por difusão molecular pode ser estimado utilizando-se a lei de Fick (BURGER et al., 1981):

$$\frac{dm_m}{dt} = \rho_d D_m A \frac{dC}{dr}$$
 (equação 2.1)

onde m_m é a massa de parafinas dissolvida transportada, ρ_d é a densidade da parafina sólida. D_m é o coeficiente de difusão de parafinas solúveis no óleo, A é a área superficial onde ocorre a deposição e C é a concentração de parafinas em solução.

A equação 2.1 pode ser reescrita da seguinte forma (BURGER et al., 1981):

$$\frac{dm_m}{dt} = \rho_d D_m A\left(\frac{dC}{dT}\right) \left(\frac{dT}{dr}\right)$$
(equação 2.2)

Desta forma leva-se em consideração o coeficiente de solubilidade de parafinas do óleo, dC/dT, e o gradiente de temperatura radial dT/dr na parede do duto, o qual pode ser determinado por análise de transferência de calor.

Difusão browniana

A difusão browniana consiste no transporte lateral de pequenas partículas de parafinas precipitadas em regiões com temperatura abaixo da TIAC. Estas partículas podem colidir com moléculas agitadas termicamente presentes no óleo. As colisões levam a movimentos brownianos aleatórios das partículas suspensas. Em existindo um gradiente de concentração dessas partículas, ocorrerá um fenômeno de transporte similar à difusão molecular, tanto em termos de natureza quanto em sua descrição matemática (BURGER et al., 1981).

Este processo é caracterizado por um coeficiente de difusão browniana da partícula e o fluxo de partículas pode ser dado pela lei de difusão de Fick (AZEVEDO; TEIXEIRA 2003):

$$\frac{dm_B}{dt} = \rho_d D_B A \frac{dC^*}{dr}$$
 (equação 2.3)

Onde m_B é a massa de parafinas depositada, ρ_d é a densidade da parafina sólida. D_B é o coeficiente de difusão browniano de cristais de parafinas sólidas no óleo, A é a área superficial onde ocorre a deposição e C* é a concentração de partículas de parafinas precipitadas (em fração volumética) e r é a coordenada radial.
Remoção por cisalhamento

Como existe um gradiente de velocidade durante o fluxo do óleo em tubulações, as partículas sólidas precipitadas estão sujeitas a diferentes tensões de cisalhamento dependendo de sua localização na seção transversal do duto. Sendo o cisalhamento maior na parede do duto, este efeito moveria os sólidos para o seio do óleo. De fato, alguns estudos mostram que o efeito da dispersão cisalhante pode atuar de maneira a facilitar a remoção do depósito (AZEVEDO; TEIXEIRA, 2003; CREEK et al., 1999)

Deposição Gravitacional

Quando os cristais de parafina precipitados são mais densos que a fase líquida de óleo em que estão presentes poderão depositar-se por ação da gravidade no fundo de dutos e tanques.

Estudos realizados através de centrifugação em laboratório de óleos parafínicos por longos períodos e em aparatos de escoamento de óleo em tubos verticais e horizontais em baixas temperaturas mostram que a contribuição da deposição gravitacional na deposição total não é significante (BURGER et. al. 1981).

Deve-se ressaltar que no caso dos petróleos nacionais, como os do pólo présal utilizados no presente estudo, a densidade possui valor acima de 0,8 g/cm³. Mesmo parafinas com número de carbono elevado, que é o caso do triacontano (C_{30}) cuja densidade aproximada é de 0,78 g/cm³, podem ser menos densas que os petróleos avaliados. Para sistemas deste tipo, o mecanismo de deposição gravitacional não será observado.

Outros mecanismos de deposição também citados na literatura são considerados menos significativos, como a difusão Soret, a qual se refere à separação de massa pela existência de um gradiente térmico em dutos de produção (EKWERIBE et al., 2009). O efeito Saffman, que compreende o efeito de suspensão de uma partícula devido à diferença de velocidade entre esta e o fluido que a

carreia. E a turboforese, que consiste na tendência de uma partícula em adquirir velocidade na direção de uma zona de menor turbulência e depois em direção à parede do duto, normalmente ocorrendo em sistemas de gás-partícula e podendo ser negligenciado para sistemas de escoamento de óleo (MERINO-GARCIA et al., 2007).

2.3.3 Adesão

Durante a deposição de parafinas, partindo-se do pressuposto que a deposição também pode ser função das propriedades de superfície, cristais podem aderir-se à superfície dos dutos.

Quando parafinas depositam em uma superfície, elas são mantidas aderidas por forças de adsorção, que são dependentes da energia superficial livre da parafina e do material ao qual ela está aderida. Cole e Jessen (1960) estudaram o efeito da molhabilidade de parafinas e observaram que a quantidade de parafina depositada cai com a diminuição da energia livre de superfície, pois isso causa uma diminuição da força de adesão resultante. Os autores também demonstraram que a diferença de temperatura e a energia de superfície livre agem de forma independente na formação da quantidade de parafina depositada.

Avaliando a adesão do ponto de vista da rugosidade, Hunt (1962) e Jorda (1966) observaram que a deposição de parafinas aumenta com o aumento da rugosidade do material. Hunt (1962) chegou a esta conclusão avaliando superfícies metálicas. Nesses casos foi considerado que o material não adere necessariamente à superfície, mas são mantidos na mesma devido à sua rugosidade e/ou presença de irregularidades em sua estrutura.

Patton e Casad (1970) demonstram que não há correlação entre a deposição de parafina e uma superfície rugosa, entretanto argumentaram que o aumento da área superficial proporcionada por uma superfície rugosa poderia facilitar a ação de forças de adsorção.

Um estudo realizado por Paso et al. (2009) promoveu uma avaliação de possíveis revestimentos de dutos e linhas de produção que poderiam ser utilizados na prevenção de deposição parafínica, incluindo-se o uso de tratamento metálico na superfície e polímeros sintetizados. A classe de materiais mais promissoras foram os fluoretanos, polímeros de oxazolanos, e estruturas de carbono, pois apresentaram

maior redução de energia livre superficial para controle de parafinas e propensão à não adesão desse tipo de material. Entretanto, o autor ressalta novos testes experimentais com esses materiais seriam necessários para a confirmação de sua eficiência

É importante destacar que em muitos casos o revestimento auxilia no isolamento térmico dos dutos, sendo muito difícil avaliar se a baixa deposição devese exclusivamente à diminuição da energia livre de superfície.

2.4 MODELAGEM DE DEPOSIÇÃO DE PARAFINAS

Os modelos de deposição de parafinas procuram prever a transferência de massa radial da fração parafínica precipitada para a parede da tubulação. O mecanismo de deposição mais aceito, como já mencionado anteriormente, é o da difusão molecular. Este é utilizado nos softwares dos simuladores termo-hidráulicos transientes para escoamento de fluido multifásico mais conhecidos, como no módulo wax do simulador *OLGA* ou no *depowax* do simulador *PVTSim* (HUANG, 2014). Através do uso de simuladores propõe-se prever a quantidade de parafina depositada em função do tempo em determinada distância da linha de escoamento de petróleo. Esses dados são utilizados, por exemplo, para se prever a frequência de passagem de pig (remoção mecânica do depósito) em uma linha de escoamento a fim de evitar-se o bloqueio da mesma e a parada da produção.

Um modelo de deposição bem aceito e utilizado em simuladores comerciais é o de Matzain et al. (2001). Além da difusão molecular, o modelo leva em consideração a remoção do depósito por cisalhamento. A partir de dados experimentais os autores propuseram:

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{\Pi_1}{1 + \Pi_2} D_m \left(\frac{dC}{dT} \cdot \frac{dT}{dr} \right)$$
(equação 2.4)

Onde $d\delta$ é a espessura de depósito, t é o tempo, D_m é o coeficiente de difusão de parafinas dissolvidas, T é temperatura, C é a concentração de parafina em solução e r é a coordenada radial.

O cálculo do coeficiente de difusão de parafinas em petróleo pode ser realizado pela correlação sugerida por Wilke e Chang (1955):

$$Dm = \frac{B (\varphi_B M_B)^{0.5} T}{\mu_B V_A^{0.6}}$$
 (equação 2.5)

Onde V_A é o volume molar médio das n-parafinas, em cm³/mol; φ B é o parâmetro de associação do solvente; M_B é o peso molecular do solvente (g/mol) e T é a temperatura do fluido (K). O coeficiente empírico B tem valor de 7,4 x 10⁻⁸. Utilizando este valor o coeficiente de difusão fica com unidade de m²/s.

Os parâmetros Π_1 e Π_2 podem ser entendidos como sendo termos de correção. Π_1 possui a função de aumentar a taxa de deposição com o objetivo de realizar um ajuste dos dados de simulação com os valores obtidos experimentalmente, enquanto Π_2 é introduzido para reproduzir a constatação experimental de que a taxa de deposição diminui com o aumento da velocidade. Os parâmetros podem ser calculados da seguinte forma:

$$\Pi_1 = \frac{15 C_1}{1 - C_0}$$
 (equação 2.6)

Onde C_1 é o coeficiente de correção da difusão molecular e C_0 representa a porosidade do depósito de parafina.

 $\Pi_2 = 0.055C_2 Re^{1.4C_3}$ (equação 2.7)

Onde C_2 e C_3 são coeficientes de correção relacionados à remoção do depósito por cisalhamento.

Na ausência de dados experimentais consistentes, os valores de C_1 , C_2 e C_3 são usualmente levados à unidade, como descrito em Matzain et al. (2001).

Considerando-se especificamente o simulador comercial OLGA, pois este será utilizado no presente estudo, além do modelo de Matzain, outros modelos capazes de prever a deposição de parafinas em fluxo multifásico podem ser utilizados, como o Heat Analogy e RRR (Rygg, Rydahl e Ronningsen). Todos utilizam o mecanismo de difusão molecular, entretanto se diferenciam basicamente no cálculo do coeficiente de difusão e da espessura da sub-camada laminar (VIEIRA et al, 2013).

A correlação Hayduk e Minhas (1982) pode ser utilizada para o cálculo do coeficiente de difusão para os modelos RRR e Heat Anology:

$$Dm = \frac{A T^{1,47} \mu_B^{\gamma}}{V_A^{0,71}}$$
(equação 2.8)
Sendo,
$$\gamma = \frac{10,2}{V_A} - 0,791$$
(equação 2.9)

Onde V_A é o volume molar médio das n-parafinas, em cm³/mol; μ_B é a viscosidade do solvente, em cP; T é a temperatura do fluido, em K. A é um coeficiente empírico, que possui valor de 13,3 x 10⁻¹². O coeficiente de difusão apresenta a unidade de m²/s.

A espessura da sub-camada laminar é calculada de forma distinta nos três modelos implementados no *OLGA*. De forma resumida, o modelo MATZAIN utiliza a camada limite laminar térmica e uma constante de ajuste. O modelo RRR utiliza a camada limite de velocidade. No Heat Analogy, a camada limite laminar de concentração é utilizada a partir da camada laminar térmica e o número de Lewis, que representa a razão entre difusidades térmica e mássica (VIEIRA et al., 2003).

Singh et al. (2000, 2001a) propuseram um modelo mais complexo, o qual considera que o depósito parafínico consiste em uma rede cristalina que aprisiona uma grande quantidade de óleo. O óleo ocluído no depósito funcionaria como um meio de transporte para a difusão das moléculas de parafina do seio do líquido para o gel. Existiria, também, uma contra-difusão de moléculas de parafina presentes no óleo ocluído no depósito para o seio do líquido. As seguintes etapas são consideradas no modelo: 1) gelificação do óleo em temperaturas mais próximas à parede (superfície fria); 2) difusão radial das parafinas do seio do líquido pela interface do gel; 3) difusão interna, dentro do depósito, através do óleo ocluído; 4)

precipitação das moléculas de parafina dentro do depósito; 5) contra-difusão do óleo livre das parafinas depositadas para fora da camada de gel.

As três últimas etapas levam a um aumento do teor de parafinas sólidas, em um processo de envelhecimento do depósito, que o torna mais resistente mecanicamente.

Os autores destacam que o gel age, do ponto de vista térmico, como um isolante. Quanto maior a espessura formada de depósito, menor a taxa de deposição, podendo surgir uma espessura de depósito em que o fluxo de calor através do mesmo diminua tanto, que este pare de crescer. Entretanto, mesmo que seja interrompido o processo de crescimento do depósito, ainda existe um gradiente de calor através deste, que permite o crescimento de parafinas sólidas no gel. Este crescimento de parafinas no gel, associado aos efeitos de cisalhamento, são os principais responsáveis pelo envelhecimento do depósito. Singh et al. (2000) concluíram que a taxa de envelhecimento é reduzida drasticamente com a diminuição do gradiente de temperatura. Também foi observado que existe um efeito mecânico, além do cisalhamento, que compreende a pressão exercida pelo fluxo de óleo no depósito, sendo capaz de comprimi-lo, removendo o óleo do mesmo. Contudo, esse efeito possui intensidade muito inferior à do gradiente de deposição.

No trabalho de Singh et al. (2001b) também foi avaliado que, ao longo do tempo, hidrocarbonetos com número de carbono acima de determinado valor aumentavam, sendo considerados parafinas sólidas, enquanto os hidrocarbonetos com número de carbono menor que este mesmo valor diminuíam com o tempo, sendo considerados parte do óleo (líquidos). Este valor foi denominado **número de carbono crítico**, e não é função somente da composição do óleo, como também do gradiente de temperatura e das condições de escoamento. O conceito de número de carbono crítico foi aplicado em estudos posteriores (FOGLER et al., 2010).

Em termos de formação de depósito, outro fator a ser considerado é a taxa de resfriamento. Estudos de Misra et al. (1995) indicam que altas taxas de resfriamento provocam a cristalização de parafinas de baixo e alto ponto de fusão simultaneamente, dando origens a múltiplos sítios de cristalização, formando fracas estruturas porosas com cavidades cheias de óleo.

De maneira resumida, pode-se dizer que, em um regime de escoamento de petróleo parafínico a baixas temperaturas, a vazão, o perfil de temperatura, a

composição do óleo e a superfície são fundamentais na formação, taxa de crescimento e natureza do depósito.

2.5 CARACTERIZAÇÃO DE PETRÓLEOS E DEPÓSITOS PARAFÍNICOS

Um bom entendimento da composição e características físico-químicas do petróleo e sua fração parafínica, assim como a predição de formação de depósitos é, de fundamental importância para a garantia de escoamento. A caracterização de petróleos e frações parafínicas pode fornecer estimativas úteis de parâmetros e comportamento requerido para desenvolvimento de processos operacionais e/ou modificações das condições de produção e processamento de petróleo, objetivando a redução de custos de produção e transporte (ALGHANDURI et. al. 2010). Além disso, o conhecimento das propriedades do petróleo e depósito auxilia na escolha do melhor método de prevenção e remoção em caso de bloqueio de linhas, e é capaz de fornecer dados de entrada em simuladores composicionais de precipitação. O conhecimento das propriedades do petróleo pode também ser útil para o entendimento do mecanismo de atuação de produtos químicos (YI; ZHANG, 2011; ESPADA et al., 2013; CARNAHAN, 2007; BAI et al., 2013).

2.5.1 Caracterização do petróleo

Em termos de caracterização do petróleo predominantemente parafínico com vistas à garantia de escoamento, os ensaios usualmente realizados são descritos a seguir:

ponto de fluidez - é definido como a menor temperatura em que o petróleo é capaz de fluir. Fisicamente representa um balanço entre as forças gravitacionais e forças viscosas, de maneira que os efeitos viscosos excedem um pouco o efeito gravitacional, e isso é evidenciado pela observação de que o petróleo não flui dentro de um período de tempo especificado em temperatura igual ou abaixo do ponto de fluidez. O efeito viscoso é relacionado à quantidade de parafina precipitada e gelificada durante o ensaio (CARNAHAN, 2007). O ensaio de ponto de fluidez, por si

só, não é capaz de oferecer nenhuma informação adicional com relação às propriedades reológicas ou físicas do petróleo.

teor de água – a presença de água no petróleo pode gerar emulsões, que são dispersões de gotas de petróleo em água termodinamicamente instáveis. A formação de emulsões promove um aumento da viscosidade do petróleo, podendo criar condições desfavoráveis para o seu escoamento. No caso de petróleos parafínicos, a formação de emulsões gelificadas pode causar um grande impacto no custo de produção e na garantia de escoamento devido à necessidade de aumento da potência de bombeio ou até mesmo bloqueio de linhas de produção de petróleo (OLIVEIRA et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2012).

densidade – o parâmetro densidade é uma importante informação, pois reflete, em termos médios, o conteúdo de frações leves e pesadas no petróleo, já que se trata de uma propriedade aditiva em base volumétrica.

A densidade é definida como a relação entre a massa específica desse produto a uma temperatura padronizada e a massa específica de um padrão a temperatura também padronizada. As temperaturas utilizadas no Brasil são de 20°C e 4°C, respectivamente para o produto e o padrão, e, nos Estados Unidos,15,6°C e 15,6°C. A partir dos valores de densidade podem ser definidas outras grandezas que relacionam massa e volume. Na indústria do petróleo é muito comum a utilização da escala grau API como medida de densidade (FARAH, 2012). Esta pode ser definida a partir da seguinte equação:

$$grau API = \frac{141,5}{d_{15,6/15,6}} - 131,5$$
 (equação 2.10)

Na qual $d_{15,6/15,6}$ é a densidade relativa do petróleo a 15,6°C referido à água a 15,6°C.

A escala grau API permite uma classificação rápida e direta do petróleo com relação ao seu teor de frações leves, podendo classificá-los em extraleve, leve, médio, pesado, extrapesado e asfáltico (em ordem decrescente de grau API), como mostrado na tabela 2.1.

Densidade (°API)	Classificação
API ≥ 40	Extraleve
40 > API ≥ 33	Leve
33 > API ≥ 27	Médio
27 > API ≥ 19	Pesado
19 > API ≥ 15	Extrapesado
API < 15	Asfáltico

Tabela 2.1 - Classificação dos petróleos segundo densidade API (fonte: FARAH, 2012)

O conhecimento do grau API pode auxiliar na definição de parâmetros de projeto na área de garantia de escoamento, como, por exemplo, as temperaturas de projeto para linhas de transporte de petróleo.

reologia – os ensaios reológicos realizados em petróleos parafínicos geralmente têm por objetivo conhecer sua viscosidade em diferentes temperaturas aplicando-se diferentes taxas de cisalhamento. As condições termodinâmicas do ensaio devem tentar reproduzir ao máximo as condições de campo. Esses dados são utilizados em projeto de linhas de escoamento (CARNAHAN, 2007). Atualmente são utilizados viscosímetros rotacionais para esse tipo de estudo, devido à sua conveniência e facilidade de operação (MISRA et al, 1995).

A viscosidade de um fluido representa a resistência deste a qualquer mudança irreversível dos elementos de seu volume, sendo a viscosidade dinâmica a relação entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento e sua unidade é o Pascal.segundo [Pa.s]. A equação 2.11 apresenta essa relação:

 $\tau = \eta. \gamma$ (equação 2.11)

, onde τ é a tensão de cisalhamento, η é a viscosidade e γ é a taxa de cisalhamento.

Para um melhor entendimento do significado de viscosidade deve-se definir taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento. A figura 2.3, a qual mostra o modelo de placas paralelas de Newton, auxilia no entendimento de suas definições:



Figura 2.3 – Representação do modelo de placas paralelas (fonte: SCHRAMM, 2006)

A tensão de cisalhamento (equação 2.12) corresponde à uma força F aplicada tangencialmente a uma área A gera um fluxo na camada líquida. Esta área corresponde à interface entra a placa superior e o líquido imediatamente abaixo. A velocidade do fluxo, mantida por essa força constante, é controlada pela resistência interna do líquido – sua viscosidade.

$$\tau = \frac{F}{A} = \frac{N (Newton)}{m^2} = Pa [Pascal] \qquad (equação 2.12)$$

Observando-se ainda a figura 2.3, pode-se dizer que a tensão de cisalhamento conduz o líquido para um perfil de fluxo especial. A velocidade máxima do fluido (Vmáx) encontra-se na camada superior. A velocidade diminui ao longo do eixo y até chegar a zero na camada próxima a placa estacionária. Considerando-se um fluxo laminar, é razoável admitir que uma camada infinitamente fina de líquido desliza por sobre a outra. O gradiente de velocidade na amostra é chamado de taxa de cisalhamento e é definido como a razão da velocidade pela distância y (equação).

Desta forma, a equação 2.12 pode ser expandida à:

$$au = \eta . rac{dv}{dy} = \eta . \dot{\gamma}$$
 (equação 2.13)

A taxa de cisalhamento é descrita como $\dot{\gamma}$. O ponto acima do γ indica que a taxa de cisalhamento é derivada do tempo da deformação causada pela ação da tensão de cisalhamento sobre a lâmina de um líquido.

Os reômetros rotacionais aliados à sistemas de medição do tipo cilindro coaxial, cone-placa e placas paralelas permitem o desenvolvimento e a fabricação de reômetros absolutos de elevada qualidade e versatilidade. Reômetros absolutos são aqueles em que os resultados são expressos em unidade absolutas da física: força em newton (N); dimensões do sistema de sensores em metros (m); intervalos de tempo em segundos (s) e a viscosidade em Pascal.segundos (Pa.s). Para a medida de viscosidade absoluta, a amostra deve ser submetida a um dos seguintes padrões de fluxo: fluxo entre duas placas paralelas; fluxo circular no espaço anular entre dois cilindros coaxiais; fluxo através de capilares, orifícios, tubos e canais; fluxo entre um cone e uma placa ou entre placas. Todas as medidas de tensão e taxa de cisalhamento nas paredes do sistema de medição ou em pontos representativos da amostra devem ser acessíveis para cálculos exatos. Os resultados obtidos por reometria absoluta são independentes do tipo de equipamento utilizado, sendo esse fator fundamental para a medida de líquidos nãonewtonianos, os quais as tensões tangenciais não são proporcionais às taxas de deformação (SCHRAMM, 2006).

O uso de sistemas medição do tipo cilindros coaxiais acoplados a reômetros e viscosímetros rotacionais (mais utilizados em ensaios com petróleos parafínicos) promove a dobra de ambos os pratos do modelo de placas de Newton (figura 2.4, b) formando um cilindro interno e outro externo. A amostra de petróleo preenche o espaço anular entre os dois cilindros e é submetida a um cisalhamento por tempo determinado, resultando em fluxos laminares, e permitem que os dados resultantes de testes de tensão de cisalhamento, taxas de cisalhamento e viscosidade sejam tratados matematicamente em unidades físicas apropriadas. A transformação desses sistemas em reômetros/viscosímetros absolutos dá-se pela existência de um controlador que impõe a tensão controlada, ou de um controlador que impõe a taxa de cisalhamento resultante, denominado reômetro de tensão de (SCHRAMM, 2006).



Figura 2.4 - Fluxo dos sistemas de medição (fonte: SCHRAMM, 2006)

teor total de parafinas – A determinação do teor total de parafinas representa um dado importante para o desenvolvimento de projetos de dutos de escoamento de petróleo. Pode-se através dessa informação, por exemplo, avaliar o potencial de deposição de parafinas, em conjunto com o perfil termo-hidráulico de escoamento.

Ao se utilizar um método de separação, a composição parafínica resultante ao final do procedimento pode variar a depender do objetivo da separação. Pode-se gerar, por exemplo, uma fração enriquecida em parafinas de todos os tipos (n-parafinas, cicloalcanos, isoparafinas) quando o objetivo é somente determinar o teor total de parafinas presentes. Quando o método de separação visa a alimentação de simuladores de deposição do tipo composicionais, tenta-se obter ao máximo uma fração parafínica enriquecida em n-parafinas pois, não só a sua quantidade, mas também a distribuição por átomos de carbono dessa fração são dados de alimentação nos modelos utilizados a fim de se obter a curva de solubilidade de parafinas (FOGLER et al., 2010).

É importante destacar que para a determinação do teor total de parafinas por métodos de separação, normalmente a amostra é levada à condições muito baixas de temperatura, em uma faixa entre -20 e -30°C, portanto a quantidade de parafina obtida não é representativa das condições de campo quando essas apresentam temperaturas diferentes do ensaio de laboratório (CARNAHAN, 2007).

Os procedimentos mais comuns para se determinar o teor de parafinas presente no petróleo são aqueles que levam em conta procedimentos de separação física, valendo-se do uso de solventes favoráveis à separação das parafinas de solução ou dos demais componentes presentes no petróleo e da variação das condições de temperatura do meio, além da utilização de técnicas de separação bem estabelecidas, como extração líquido-líquido, cromatografia líquida, entre outras.

Um procedimento de determinação do teor de parafinas há anos utilizado na indústria do petróleo é o método UOP 46-85, que é um método padronizado, o qual consiste na eliminação dos componentes polares do petróleo (asfaltenos e resinas) através de extração com ácido sulfúrico, seguido da dissolução da amostra livre dos componentes polares em cloreto de metileno quente e posterior resfriamento dessa solução a -30°C e filtração da mesma. Recolhe-se o sólido filtrado em solvente hexano a quente e a massa de parafina é pesada após evaporação do hexano. O que é usualmente verificado na literatura são procedimentos adaptados similares ao UOP 46-85, que visam isolar frações parafínicas de petróleo para a determinação do seu teor e posterior caracterização, atendendo a objetivos diferenciados.

No trabalho de Burger et al. (1981) em petróleos do Alaska – que tinha por objetivo investigar os mecanismos de deposição, natureza dos depósitos parafínicos formados em oleodutos da Trans Alaska e espessura de depósito gerado em função do tempo e distância – o autor propôs a separação das parafinas do petróleo adicionando a 5g do mesmo os solventes éter de petróleo e acetona, resfriando a solução a -20°C e filtrando-a a vácuo. O resíduo de filtração (cristais de parafinas) foi lavado com tolueno, e, após evaporação do solvente, o material foi caracterizado por cromatografia gasosa.

Fuhr et al. (1999) desenvolveram uma metodologia de separação visando quantificar e caracterizar parafinas e asfaltenos presentes em um mesmo petróleo. O método consistia no fracionamento de asfaltenos por filtração a 50°C, ao se adicionar à amostra o solvente metiletilcetona na temperatura citada em uma razão 10:1 (m/v). Nessas condições os asfaltenos eram mantidos insolúveis e removidos por filtração; em seguida era realizada a recuperação da fração de parafinas em temperatura mais baixa também com filtração. Utilizou-se somente o solvente metil etil cetona. A fração chamada parafínica foi posteriormente caracterizada por

cromatografia gasosa e o petróleo livre de asfaltenos e parafinas foi caracterizado por espectrometria de massas e cromatografia líquida.

Espada et al. (2010) avaliaram duas metodologias que se propunham a extrair a fração parafínica em quatro diferentes petróleos. Os métodos apresentavam diferenças significativas na etapa de separação das parafinas dos asfaltenos. No primeiro método, os petróleos foram dissolvidos em éter de petróleo e agitados por 30 minutos. Em seguida uma mistura 3:1 em volume de acetona/n-pentano era adicionada à mistura e esta resfriada por 24h a -20°C. A fase sólida gerada foi separada do petróleo por filtração a vácuo e redissolvida em n-hexano a fim de promover a separação dos asfaltenos. A fração parafínica era obtida e quantificada após evaporação do solvente. No segundo método, efetuou-se uma cromatrografia em coluna tendo como fase estacionária a alumina. Aproximadamente 1g de petróleo dissolvido em tolueno foi percolado na coluna. Em seguida realizou-se uma extração sólido-líquido da fração solúvel em tolueno, tendo como fase sólida a alumina utilizada. Efetuada a extração, evaporou-se o solvente e obteve-se uma fração enriquecida em parafinas. Após a obtenção das frações enriquecidas em parafinas para as duas metodologias, estas passaram por um processo idêntico de separação utilizando-se cloreto de metileno e n-hexano e percolação em coluna de cromatografia líquida que possuía sílica gel e alumina como fases estacionárias. Verificou-se por caracterização posterior que o primeiro método permitiu a separação de parafinas mais pesadas, porém com teor de impurezas elevado. O segundo método apresentou foi mais eficiente na remoção das impurezas mas ao custo de se perder parte das parafinas mais pesadas.

Goual et al. (2008) promoveram a separação das frações parafínicas e asfaltênicas de petróleos e resíduos de vácuo através de um aparato automatizado que permitia a precipitação e redissolução dessas frações em coluna. O método baseia-se somente em critérios de solubilidade e permite a detecção das frações em minutos. O princípio do método consistia na precipitação de asfaltenos e parafinas simultaneamente em uma coluna empacotada com PTFE (politetrafluoretileno) utilizando-se metil etil cetona a -20°C seguido da redissolução do precipitado com solventes de polaridade diferenciada em diferentes temperaturas. As parafinas obtidas no solvente n-heptano apresentaram em sua grande parte cadeias lineares com mais de 20 átomos de carbono. O percentual de parafinas obtido foi

determinado após evaporação do solvente e correlacionados com resultados de teor de parafinas obtido por calorimetria diferencial de varredura, apresentando resultados satisfatórios.

Devido à complexidade dos procedimentos de separação utilizados para a determinação do teor de parafinas, historicamente essa determinação também é realizada, quando não existe a necessidade de caracterização físico-química adicional, utilizando-se técnicas analíticas já estabelecidas, como calorimetria diferencial de varredura e cromatografia gasosa em alta temperatura (LETOFFÉ et al., 1995; COTO et al., 2012), espectroscopia em infravermelho (ROEHNER et al., 2001) e ressonância magnética nuclear de baixa resolução (PEDERSEN et al., 1991).

Análise por cromatografia gasosa em alta temperatura (HTGC) – a análise por cromatografia gasosa em alta temperatura em petróleos parafínicos é muito utilizada para gerar dados de entrada em simuladores preditivos de deposição de parafinas conhecidos como composicionais (CARNAHAN, 2007; FOGLER et al., 2010). Os resultados de distribuição por átomos de carbono obtidos por cromatografia são usados em modelos termodinâmicos de precipitação de parafinas os quais, por sua vez, fornecem informações para os modelos cinéticos, que estimam a taxa de deposição e espessura do depósito formado (COTO et al., 2012; RODGERS; MACKENNA, 2011), mas também podem ser utilizados na determinação do teor de parafinas (LETOFFÉ et al., 1995; COTO et al., 2012).

O termo cromatografia engloba uma série de técnicas de separação baseadas em partição, ou distribuição, dos analitos entre duas fases em um sistema dinâmico. Na cromatografia gasosa (CG) pode-se ter fase móvel gasosa e um líquido (cromatografia gás-líquido) ou sólido (cromatografia gás-sólido) como fase estacionária. As substâncias a serem analisadas são vaporizadas e eluem por uma coluna através da passagem da fase móvel gasosa. A fase móvel consiste apenas em um gás de carreamento, de maneira que a interação entre a fase móvel e os analitos são praticamente insignificantes. A cromatografia gás-sólido, ou de adsorção, em que uma substância sólida serve como fase estacionária, é especialmente importante para a análise de amostras gasosas. O uso de um líquido como fase estacionária é preponderante para a análise de substâncias orgânicas (cromatografia gás-líquido ou simplesmente cromatografia gasosa). O princípio de separação, neste caso, é a partição de substâncias entre uma fase estacionária líquida ou um filme polimérico e a fase gasosa (KELLNER et al., 2004).

As técnicas de cromatografia gasosa são indicadas, usualmente, para a análise de compostos voláteis e termicamente estáveis, e analitos não polares, como, por exemplo, hidrocarbonetos, ou que podem ser convertidos em não polares através de reações adequadas (KELLNER et al., 2004). Um detector por ionização de chama (*flame ionization detector*, FID) é usualmente utilizado para detectar e medir os compostos hidrocarbônicos.

O desenvolvimento de colunas capilares que são capazes de operar em elevadas temperaturas estendeu consideravelmente os limites de aplicação da cromatografia gasosa, em particular na capacidade de expansão de análise de uma série de amostras pouco voláteis. Na verdade, o fator limitante para a utilização de cromatógrafos em faixas elevadas de temperatura consistia na volatilidade da fase estacionária. Porém, com o avanço na área de fabricação de colunas cromatográficas empacotadas, temperaturas de trabalho de 325°C (colunas capilares com fase apolar quimicamente ligadas a estas) e 230°C (com fase polar) foram alcançadas, estabelecendo a técnica cromatografia gasosa de alta resolução em temperaturas maiores.

Atualmente uma série de fabricantes já oferece colunas apolares ou levemente polares que conseguem chegar a temperaturas em torno de 480°C. Esse sistema aliado ao uso de injetores em coluna, os quais evitam possíveis zonas de degradação da amostra e efeitos de espalhamento, permitiram estender a aplicação da técnica de cromatografia gasosa para a análise de compostos de elevado peso molecular e sabidamente pouco voláteis, como, por exemplo, parafinas, petróleos ricos em frações pesadas, oligômeros, entre outros (FOWLIS, 1995).

Algumas limitações ainda são encontradas para a determinação da distribuição por átomos de carbono em petróleos e parafinas como uma relação sinal/ruído baixa, eluição incompleta das parafinas mais pesadas e mudanças na linha base do cromatograma devido à presença de componentes polares (RODGERS; MACKENNA, 2011). O número de possíveis componentes de uma certa faixa de peso molecular aumenta consideravelmente com o aumento do peso molecular, além de um decréscimo na diferença das propriedades físicas entre as

29

estruturas isoméricas. Isso torna muito difícil, em alguns casos praticamente impossível separar, identificar e quantificar constituintes em frações mais pesadas de petróleo e resíduos, incluindo-se nesses casos as parafinas de mais alto peso molecular.

Esses efeitos podem ser minimizados pela obtenção de uma fração rica em parafinas lineares por técnicas de separação em laboratório (para análise específica de parafinas lineares), no caso da análise de petróleos, mas também podendo ser aplicado na quantificação de n-parafinas, o uso de duas metodologias (HTGC e destilação simulada) visando minimizar os efeitos no cálculo da volatilização deficiente da amostra (OLIVEIRA et al., 2012).

Destilação simulada por cromatografia gasosa- A destilação simulada é um método cromatografia gasosa que separa os componentes hidrocarbônicos individualmente por ordem de ponto de ebulição. Sua utilização permite simular o procedimento de destilação física em escala de laboratório, também conhecido como destilação de ponto de ponto de ebulição verdadeiro (PEV), a qual é grande consumidora de tempo de análise.

A separação dos componentes é conseguida através de uma coluna revestida de material não-polar como fase estacionária, e usando-se um cromatógrafo a gás equipado com um forno e injetor cujas temperaturas podem ser programadas. Os tempos de eluição e retenção dos componentes são dependentes de sua pressão de vapor e afinidade com a fase estacionária, podendo variar com os diferentes tipos de hidrocarbonetos: compostos aromáticos e cicloalcanos usualmente eluem antes dos n-alcanos de mesmo ponto de ebulição. Os tempos de eluição cromatográfica dos componentes hidrocarbônicos são calibrados em relação ao ponto de ebulição equivalente atmosférico dos n-alcanos utilizando-se um material de referência (nparafinas). Descrevendo de forma resumida, realiza-se a integração dos incrementos de área total do cromatograma e estes são relacionados com o ponto de ebulição dos componentes dentro de cada incremento, os quais são calculados através dos tempos de retenção das n-parafinas de pontos de ebulição bem conhecidos, produzindo, assim, dados de ponto de ebulição simulados (SPEIGHT, 2006). No que diz respeito ao detector, sua resposta deve estar relacionada à massa ou ao volume dos componentes da amostra, o que é feito através do uso de *softwares* específicos. Os dois detectores mais comumente utilizados são o detector por condutividade térmica (DCT) e o detector por ionização de chama (do inglês, FID). No que tange ao mecanismo de introdução da amostra, os injetores mais utilizados na destilação simulada são os em coluna a frio e o de vaporização com temperatura programável, pois diminuem significativamente a discriminação, na agulha de componentes mais pesados na transferência da amostra da seringa para o cromatógrafo (FERREIRA; NETO, 2015).

A análise por destilação simulada fornece, portanto, o rendimento em percentual em massa (%m/m) dos componentes hidrocarbônicos de uma amostra em função de seus pontos de ebulição. Através dos dados obtidos por essa análise, assim como no caso da destilação física direta, pode-se conhecer as faixas de ebulição de um petróleo e seus derivados e rendimento dessas frações. Essas informações são de grande valia para a tomada de decisões em processos de refino, visando um aumento do rendimento e da qualidade dos produtos, permitindo a seleção de petróleos que forneçam maior economicidade ao processo. Modelagens computacionais que visam a construção e/ou a otimização de unidades também usam essas informações como dados de entrada (VILLALANTI et al., 2000).

As condições de análise da destilação simulada não permitem uma eficiência de coluna e resolução comuns a outras técnicas de cromatografia gasosa, que geralmente buscam maior eficiência e conseguem a separação de componentes com alta resolução. Entretanto, as condições de análise em resolução mais baixa permitem uma boa correlação com os métodos de destilação física direta (VILLALANTI et al., 2000).

Alguns métodos de destilação simulada foram adotados como metodologias de teste ASTM (*American Society for Testing and Materials*). O método *ASTM D2887-14* abrange a determinação da distribuição da faixa de ebulição de produtos de petróleo e é aplicável a produtos e frações de petróleo com ponto final de ebulição de 583°C ou menores a pressão atmosférica, sendo limitado a amostras com faixa de ebulição inicial de 55,5°C. O método *ASTM D5307-97* abrange a determinação da faixa de ebulição petróleos livres de água até 538°C, sendo que o material que entra em ebulição após 538°C é reportado como

resíduo. O método *ASTM D7213-14* abrange a determinação da distribuição da faixa de ebulição de produtos de petróleo e é aplicável a destilados de petróleo com ponto inicial de ebulição maior que 100° C e final menor 615° C a pressão atmosférica. O método *ASTM D7169-11* abrange a determinação da distribuição do ponto de ebulição e intervalos de ponto de corte de petróleos e resíduos até 720°C a pressão atmosférica (correspondente ao hidrocarboneto C₁₀₀), utilizando-se cromatografia gasosa em alta temperatura, estendendo-se, dessa forma, a aplicação da destilação simulada para amostras que não eluem completamente na coluna.

O avanço tecnológico de colunas capilares e fases estacionárias, aliadas à evolução de técnicas de vaporização em temperatura programa e injeção em colunas, permitem separações mais adequadas de n-parafinas na faixa de C₅ a C₁₂₀, e a caracterização de produtos de petróleo em temperaturas extremamente elevadas. como compostos de craqueamento, hidrotratamento, resíduos atmosféricos e de vácuo, óleo desasfaltados, entre outros. A cromatografia gasosa em alta temperatura pode ser também utilizada na caracterização de hidrocarbonetos presentes em contaminantes de solo e água, em processos de mapeamento e remoção (VILLALANTI et al., 2000).

A avaliação de petróleos e depósitos parafínicos, gerados por precipitação seletiva em baixa temperatura, também já foram realizadas valendo-se de uma metodologia em que a técnica de destilação simulada foi utilizada juntamente com a análise por distribuição por átomos de carbono. As amostras foram avaliadas pelas duas técnicas, sob as mesmas condições analíticas, gerando um detalhamento composicional mais preciso (OLIVEIRA et al., 2010, 2012)

Análise por calorimetria diferencial de varredura (do inglês, DSC) – a análise por calorimetria diferencial por varredura em petróleos possui extensa aplicação. Atualmente é a principal técnica utilizada para se determinar a temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC), parâmetro que indica a temperatura na qual se dará início a precipitação de parafina no petróleo, juntamente com dados de entalpia em função da temperatura também obtida por DSC e TIAC, é de fundamental importância para a definição da temperatura de projeto de sistemas de escoamento de petróleo. Além disso, pode ser utilizada para a determinação da

curva de precipitação de parafinas, informação que serve como dado de entrada em simuladores de deposição.

A calorimetria diferencial de varredura faz parte de um grupo de métodos e/ou técnicas denominadas análise térmica, em que uma propriedade física da substância é medida em função da temperatura, enquanto essa substância é sujeita a um programa controlado de temperatura. Sempre que um material sofre uma mudança em seu estado físico, como fusão, cristalização ou transição entre formas cristalinas, ou sempre que reage quimicamente, calor é absorvido ou liberado.

Entre todas as técnicas de análise térmica, a DSC constitui-se na mais versátil, possuindo um amplo campo de aplicações: mineralogia, ciência de polímeros e estudos de compostos farmacêuticos, petróleos e seus derivados, estudos cinéticos, entre outras (CHARSLEY et al., 1992).

No caso da DSC, a propriedade física que se mede é a entalpia. A área compreendida pela curva do sinal do equipamento diz respeito à variação de energia com a variação do tempo de análise, observando-se o fluxo de calor diferencial necessário para manter uma amostra do material e outra da referência, a uma mesma temperatura. A amostra e a referência são mantidas em pequenos fornos separados, os quais possuem unidades de aquecimento e sensores de temperatura individuais, os quais permitem utilizar o princípio do equilíbrio nulo. O sistema atua como se fosse dividido em dois circuitos de controle (representados nas figuras 2.5a e 2.5b). O primeiro circuito controla a temperatura média, e permite que as temperaturas da amostra e da referência possam ser elevadas a uma temperatura pré-determinada. O segundo circuito garante que, se alguma diferença de temperatura se desenvolver entre a amostra e o material de referência, esta diferença será eliminada por um ajuste na entrada de potência. Desta forma, a temperatura do suporte da amostra e do material de referência serão sempre mantidas iguais, pelo ajuste contínuo e automático da potência do aquecedor. As representações do sistema de fornos individuais e do circuito de controle de um equipamento de DSC estão na figura 2.5.



Figura.2.5.. – Esquema do sistema de fornos individuais (a) e circuito de controle do DSC(b) (fonte: VIEIRA, 2002)

Um sinal proporcional à diferença entre as taxas de fluxo de calor fornecidas para a amostra e a referência (dH/dt) é registrado em função da temperatura média da amostra e da referência, como mostrado na figura 2.6 (VIEIRA, 2002; BROWN, 1998).



Figura 2.6 - Termograma obtido por análise de DSC (fonte: VIEIRA, 2002)

A TIAC é determinada como sendo o início do pico exotérmico correspondente à transição de fases sólido-líquido. No caso específico do uso do DSC para se determinar o potencial de formação de depósitos parafínicos em petróleos, a metodologia utilizada baseia-se na determinação do calor desenvolvido na cristalização das parafinas (entalpia de cristalização) existentes nos petróleos, entre a temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC) e uma temperatura T pré-determinada, durante o processo de resfriamento. A entalpia de cristalização é

determinada por meio do termograma e corresponde à área compreendida entre o prolongamento da linha base e a curva de fluxo de calor. Deve-se registrar que para petróleos nacionais é comum verificar, pela análise por DSC, a existência de dois eventos de cristalização (LIMA et al, 2014). A TIAC é determinada através da avaliação do primeiro pico (1º evento de cristalização), gerado em temperatura mais elevado.

Os valores de entalpia podem ser convertidos em valores de massa através de uso de dados de entalpia obtidos a partir de curva de calibração com n-parafinas puras, determinando-se, desta forma, a quantidade de parafinas precipitada no petróleo em função da temperatura. Usualmente o valor utilizado é de 200 J/g. A linha de base é determinada assumindo-se que a amostra comporta-se como um líquido em temperatura acima da TIAC e como um sólido em temperaturas muito baixas e que um sistema de duas fases pode ser obtido ao se impor a continuidade da capacidade calorífica e a primeira derivada (MARTOS et al., 2010; LÉTOFFÉ et al., 1994; LÉTOFFÉ et al., 1995). A soma cumulativa dos valores de massa de parafina precipitada em função da temperatura gera a curva de precipitação de parafinas.

Ressonância Magnética Nuclear - a técnica de ressonância magnética nuclear baseia-se na medida de energia absorvida por certos elementos em uma determinada região do espectro eletromagnético, a região de radiofrequência. Alguns átomos possuem núcleos que giram em torno do próprio eixo, tendo, desta forma, um momento angular e gerando um dipolo magnético. Quando submetidos a um campo magnético, estes núcleos podem orientar-se paralelamente ao campo aplicado, em menor estado energético, ou antiparalelamente, em maior estado de energia. Quando o estado de equilíbrio é alcançado entre as populações de núcleos, existe um número ligeiramente maior de núcleos em um estado de menor energia. Nesse momento, ao se fornecer uma radiação eletromagnética de frequência específica, ou seja, com energia quantizada, a população em excesso de núcleos alinhados a favor do campo magnético absorve essa energia e orienta-se contra o campo magnético. A quantidade de energia absorvida pode ser registrada em um gráfico, dando origem a um espectro de RMN. A grande aplicação da técnica de ressonância magnética nuclear na área de química reside no fato de que o ambiente químico onde está presente o núcleo irá influenciar a forma deste absorver a radiação eletromagnética e que este efeito pode ser correlacionado com a estrutura molecular (SKOOG et al., 2007). Em ambientes químicos diferentes, o efeito de blindagem da nuvem de elétrons que está envolvida na formação de ligações com outros átomos da molécula pode variar e gerar absorções diferenciadas para cada tipo de núcleo. A diferença na posição de absorção de um próton relativamente à de um próton de referência é denominado deslocamento químico. Pelos deslocamentos dos momentos magnéticos dos núcleos dos átomos de interesse, é possível descobrir-se o ambiente químico onde cada um se encontra, e daí obter-se os grupos funcionais ou uma proporção atômica para cada funcionalidade considerada, sendo estes registrados em um espectro em que estão presentes os deslocamentos dos momentos magnéticos dos átomos de interesse (TEIXEIRA, 1998).

O uso da técnica de RMN para o estudo da composição e análise estrutural de petróleos é frequente. Há uma variada gama de aplicações, como, por exemplo, a determinação da composição química do carbono presentes em querogênio de diferentes tipos de matéria orgânica (KELEMEN et al., 2007), determinação da curva de precipitação de parafinas de um petróleo (MARTOS et al., 2008), estudos relacionados a agregação asfaltênica (ZIELINSKI et al., 2010) e determinação do grau de condensação e de substituição alquílica em anéis aromáticos de asfaltenos de diferentes origens com foco em sua estrutura química (CALEMMA et al., 2005).

O uso combinado das técnicas de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹H) e carbono (¹³C) é capaz de fornecer informações detalhadas a respeito da estrutura de um petróleo e suas frações em termos de parâmetros estruturais médios, que não são possíveis de se obter por outras metodologias. Destacam-se nesse tipo de caracterização os trabalhos de Hasan et al. (1983), que caracterizou amostras de petróleo pesado árabe e suas frações de destilação; Hasan et al. (1985) para petróleos árabes médios e suas frações; e Hasan et al. (1989) para petróleos árabes leves e extra leves e suas frações. Em todos esses estudos foram determinados parâmetros estruturais como percentuais de carbonos alifáticos, aromáticos, n-alcanos, naftênicos, alcanos ramificados, tamanho médio de cadeias parafínicas, hidrogênios aromáticos, saturados, entre outras informações.

A utilização de experimentos de RMN com variação da temperatura em estudos de hidrocarbonetos tem sido em geral voltada para a quantificação do teor de sólidos ou a análise do comportamento dos tempos de relaxação. Os tempos de relaxação podem ser descritos como T1, para a relaxação longitudinal, e T2, para a relaxação transversal. A relaxação longitudinal corresponde à troca de energia entre os spins nucleares e o meio após a aplicação de um campo magnético, já a relaxação transversal corresponde à transferência de energia de um núcleo excitado para outros núcleos. T1 e T2 são os tempos necessários para que os processos ocorram (PALOMINO, 2015).

Em um estudo de amostras de betume na faixa de temperatura de 8 a 90 °C, Yang e Hirasaki (2008) utilizaram experimentos de RMN de 1H em baixa resolução para determinar as distribuições do tempo de relaxação transversal (T2) e alcançar informações sobre propriedades físico-químicas, como viscosidade e índice de hidrogênio do material. Em relação aos problemas ligados à cristalização e deposição de ceras parafínicas, Pedersen et al. (1991) utilizaram também RMN de ¹H em baixa resolução para analisar a evolução com a temperatura do teor de sólidos em 17 petróleos crus contendo diferentes teores de parafinas.

Em estudos específicos com depósitos parafínicos gerados em diferentes temperaturas, o uso do teor de hidrogênio aromático obtido a partir de análise por RMN por determinação de parâmetros estruturais médios auxilia no cálculo da porosidade dos depósitos (MARTOS et al., 2008; COTO et al., 2011; COTO et al., 2012).

2.5.2 Caracterização de depósitos parafínicos

A caracterização de petróleos parafínicos e suas parafinas é de extrema importância para que se compreenda e se preveja seus comportamentos, evitando problemas durante a produção, transporte e processamento de petróleo. O efeito de uma característica composicional do depósito parafínico, como, por exemplo, o teor de n-parafinas, pode alterar muitas propriedades do depósito, como a dureza, rigidez e estrutura cristalina. É, portanto, fundamental obter informações confiáveis a respeito da natureza do depósito utilizando-se uma combinação de técnicas analíticas, pois não existe uma técnica que sozinha consiga fornecer uma ideia

37

completa da natureza física e química do depósito. Uma técnica que merece destaque especial na caracterização de depósitos parafínicos é a cromatografia gasosa em alta temperatura (do inglês, HTGC), pois estende significativamente a faixa de hidrocarbonetos detectáveis quando comparado com a cromatografia gasosa convencional. Atualmente, não existe um método padronizado para a análise de depósitos parafínicos, mas alguns métodos foram desenvolvidos por empresas da indústria de petróleo; sendo mantidos em sigilo (ZENGH et al.; 2012).

A seguir são apresentados alguns trabalhos que se valeram da caracterização de depósitos parafínicos.

Jayalakshmi et al. (1999) utilizaram as técnicas de cromatografia gasosa em alta temperatura (HTGC) e DSC a fim de comparar o teor de n-parafinas obtidos por ambas a partir de 6 amostras de parafina (duas parafinas de referência internacional, mistura de parafinas árabe, parafina indiana e duas parafinas obtidas de destilados do golfo pérsico). A distribuição por átomos de carbono determinada por HTGC valeu-se de calibração com uma mistura de padrões de n-parafinas. A entalpia de transição sólido-sólido obtida pelo termograma de DSC foi correlacionada com o teor de n-parafinas, pois apresentou melhores resultados quando comparado à entalpia de transição sólido-líquido. A comparação dos valores de n-parafinas obtidos pelas técnicas de calorimetria diferencial de varredura e cromatografia gasosa apresentaram excelente correlação.

Roehner et al. (2002) realizaram análises em diversos petróleos, depósitos obtidos em campo (em tanques e por remoção com uso de pigs) do oleoduto do sistema Trans Alasca (TAPS) e depósitos parafínicos gerados em laboratório por centrifugação. Foi desenvolvida uma técnica de avaliação de óleo ocluído nos depósitos por cromatografia gasosa de alta temperatura (HTGC) que estabelece uma relação entre n-alcanos/não alcanos a partir da distribuição por átomos de carbono (até 60 carbonos) e permite calcular a quantidade de parafinas no depósito. Foi possível realizar uma comparação entre os diferentes depósitos e concluir que os depósitos de campo apresentam quantidade de óleo ocluído significativa e que a época e condições termodinâmicas de formação do depósito impactam nesse parâmetro.

Martos et al. (2008) realizaram testes com dois petróleos (um de característica parafínica e outro naftênica) utilizando um aparato que permitia a

geração de frações parafínicas em diferentes temperaturas sem a utilização de solvente. As frações parafínicas obtidas foram quantificadas e caracterizadas por diferentes técnicas analíticas, como ressonância magnética nuclear de hidrogênio, DSC, microscopia óptica, análise elementar e espectrometria de massas. Os resultados obtidos mostraram diferentes componentes presentes nas frações e que remetiam ao tipo de petróleo utilizado em cada ensaio. Verificou-se, por análise elementar, um aumento do teor de parafinas nas frações com a diminuição da temperatura. A porosidade (teor de petróleo nas frações) foi estimada por ressonância magnética nuclear de hidrogênio e espectrometria de massas e observou-se sua diminuição com o decréscimo da temperatura. Os valores de porosidade foram utilizados para se corrigir a quantidade de parafinas determinada experimentalmente e comparar esses dados com os da curva de precipitação de parafinas obtida por DSC, mostrando boa concordância após a correção.

Alghanduri et al. (2010) caracterizaram 5 petróleos provenientes da Líbia e suas respectivas parafinas extraídas utilizando-se a metodologia UOP-46 seguida de purificação em coluna cromatográfica. A determinação da TIAC dos petróleos foi realizada por DSC e microscopia de luz polarizada. As frações parafínicas extraídas foram caracterizadas por ressonância magnética nuclear, cromatografia gasosa e difração de raios-x. A distribuição por átomos de carbono foi determinada por cromatografia gasosa com detector de chama de hidrogênio (FID). Os teores de parafinas dos petróleos variaram de 8 a 24%m/m e a TIAC entre 22,5 e 68,17°C. Todas as parafinas extraídas apresentaram característica macrocristalina e estrutura ortorrômbica.

Alcazar-Vara e Buenrostro-Gonzalez (2011) realizaram a caracterização termodinâmica e reológica de diversos petróleos mexicanos, como o objetivo de avaliar o impacto do teor de parafinas e asfaltenos no comportamento reológico dos petróleos. As parafinas dos petróleos foram separadas e caracterizadas quimicamente por cromatografia gasosa e espectrometria de massas. A TIAC dos petróleos foi determinada por DSC, reometria e densitometria. A curva de precipitação de parafinas foi obtida por espectroscopia no infravermelho, através aquisição sucessiva de espectros a cada 2°C, em uma faixa de 50 a 0°C; o teor de sólidos foi obtido pela integração da área do pico de absorbância entre 735 e 715 cm⁻¹, os quais são atribuídos aos grupos metileno de longa cadeia. O ponto de

39

fluidez dos petróleos foi avaliado pelo método ASTM-D97, enquanto a temperatura de gelificação foi determinada em um reômetro de tensão controlada. A presença de asfaltenos mostrou ter um grande impacto na cristalização e fenômeno de gelificação. Os autores propuseram que os asfaltenos inicialmente podem atuar como agentes de nucleação, entretanto em um estágio seguinte promovem interferência estérica entre as moléculas de parafina, causando a formação de uma estrutura cristalina fragilizada, que reflete em uma quantidade menor de parafina precipitada e no retardo do processo de gelificação. A avaliação da quantidade e distribuição das parafinas no petróleo mostrou que estes parâmetros tem um grande impacto na reologia dos petróleos em temperaturas abaixo da TIAC.

Bai e Zhang (2013) estudaram as características térmicas, macroscópicas e microscópicas depósitos de campo provenientes de cinco diferentes oleodutos. Parte dos oleodutos foram cortados e os depósitos amostrados em diferentes distâncias radias do centro à parede. Utilizou-se DSC na investigação das propriedades térmicas dos depósitos e dos petróleos e os resultados obtidos mostraram que a TIAC e o teor de parafinas são muito maiores nos depósitos do que nos petróleos e os dois parâmetros aumentam com a distância radial. Para todos os depósitos a concentração de parafinas aumenta significativamente com o decréscimo de temperatura em faixa próxima à TIAC, enquanto aumenta linearmente em temperaturas 25°C abaixo da TIAC. A estrutura macroscópica dos depósitos parafínicos foi observada, apresentando aspectos completamente diferenciados sob aquecimento. A estrutura mais "frágil" do depósito original apresentou valores pequenos de tensão limite de escoamento e que este valor aumentava com o aumento da distância radial na direção da parede. Por microscopia óptica foi possível observar que o tamanho médio e a dimensão fractal dos cristais do depósito eram maiores que as dos cristais presentes no petróleo. Verificou-se também que a tensão limite de escoamento dos depósitos de parafina é bastante afetada pela estrutura macroscópica, que é associada com a questão de formação dos depósitos. A macroestrutura dos depósitos originais apresentou-se muito mais frágil do que do que a dos depósitos que sofreram tratamento (aquecimento do depósito e retomada da temperatura a 25°C).

2.6 SIMULADORES FÍSICOS DE DEPOSIÇÃO DE PARAFINAS

A simulação física de deposição de parafinas é a tentativa de reprodução, através do uso de um aparato experimental e em escala reduzida, do fenômeno que ocorre em campo durante a produção de petróleo.

Os aparatos de simulação física podem ser úteis para auxiliar na avaliação da severidade de deposição, no fornecimento de dados para entrada em simuladores de deposição, no estudo de eficiência de inibidores de parafinação, e no entendimento dos parâmetros envolvidos nos fenômenos de deposição, entre outras aplicações.

Os equipamentos mais utilizados para a simulação física de deposição de parafinas são o dedo-frio e o *loop* de parafinas.

O dedo-frio consiste, em geral, em um cilindro metálico de temperatura controlada. Este entra em contato com o óleo em estudo, o qual normalmente está em agitação, e há a formação de depósito parafínico nas paredes do cilindro em função da diferença de temperatura existente entre o óleo e o dedo. A diferença de temperatura, e as temperaturas do dedo e do óleo podem ser ajustadas de acordo com as características físico-químicas do óleo assim como os objetivos específicos do estudo de deposição. Um desenho esquemático de um dedo-frio é apresentado na figura 2.7.



Figura 2.7 - Desenho esquemático de um sistema de dedo-frio

Embora os equipamentos de dedo-frio forneçam uma simulação razoável da deposição em linhas, eles certamente não são uma representação direta de linhas de escoamento de petróleo. Com diferentes geometrias e campos de escoamento, o dedo-frio pode apresentar regimes diferenciados de transferência de calor e de cisalhamento quando comparados ao fluxo em linha. Para algumas condições de escoamento, esses regimes podem ser consideravelmente diferentes.

O *loop* de deposição de parafinas é o sistema que mais se assemelha às condições encontradas em um campo de produção. Ele consiste geralmente em um sistema contendo linhas para o desenvolvimento do escoamento do óleo, zonas de troca térmica em que ocorre a deposição de parafinas (contendo trocadores de calor), tanques de armazenamento de óleo, sistema de bombeamento e acessórios para controle (registros de temperatura e pressão). Na figura 2.8 é apresentada uma figura descritiva de um loop de parafinas.



Figura 2.8 - Desenho esquemático de um loop de parafina

Na literatura são encontrados muitos estudos com aparatos de simulação física confeccionados de maneira diferenciada e que podem prestar-se a múltiplos propósitos. No trabalho de Zougari et al. (2006) uma excelente revisão é feita a respeito dos diferentes aparatos utilizados para estudos de deposição, contendo seus objetivos e resultados obtidos. Observa-se que em geral os estudos são realizados em aparatos de *loop* de parafinas, o que é esperado, já que estes são realizados em fluxo de escoamento de óleo e em condições mais próximas da realidade de produção em campos de petróleo. Aparatos de dedo-frio e adaptações destes são também muito utilizados. Entretanto, nesses casos, não há um regime de

escoamento, sendo o petróleo agitado dentro de um recipiente com dimensões definidas com uso de um agitador magnético ou por movimentação de alguma peça do sistema, como o próprio dedo. As aplicações e temas de estudo utilizando-se aparatos de simulação física são variados, a saber: estudos em *loop* de parafinas para verificação da taxa de deposição em escoamento transitório entre laminar e turbulento (JESSEN ; HOWEL, 1958 apud ZOUGARI, 2006); em aparatos de temperatura controlada para avaliação da rugosidade do material no conteúdo e distribuição de parafinas do depósito gerado e influência da taxa de deposição com a diferença de temperatura imposta (JORDA, 1966apudZOUGARI, 2006; PATTON;CASAD, 1970apud ZOUGARI, 2006); efeitos do cisalhamento e fluxo de calor na espessura do depósito durante o escoamento em *loop* de parafinas (BOTT; GUDMUNDSON, 1977apudZOUGARI, 2006); investigações sobre os prováveis mecanismos responsáveis pelo fenômeno de deposição em aparatos de *loop* e de dedo-frio em alta pressão (BURGER et al, 1981apud ZOUGARI, 2006; BROWN et al, 1993apudZOUGARI, 2006)

Zougari et al. (2006) desenvolveram um aparato em escala de laboratório que permite verificar o potencial e severidade de problemas relacionados com deposição de sólidos orgânicos a partir de hidrocarbonetos fluidos em condições realísticas de transporte e produção. O aparato, conhecido como "controle e deposição de sólidos orgânicos" (OSDC, em inglês), é uma célula de cisalhamento baseada no fluxo entre dois cilindros concêntricos que giram, também conhecido como sistema Couette-Taylor (figura 2.9). É composto por um cilindro central que gira e um cilindro estacionário externo, com o fluido a ser estudado ocupando o espaço anular (figura 2.10).



Figura 2.9 – Representação esquemática de um esquema de cilindro de Couette-Taylor (fonte: ZOUGARI et al., 2006)

Apesar da aparente diferença entre a geometria desse sistema e um oleoduto, existe similaridade entre os fluxos obtidos pelos dois sistemas. Em analogia com o fluxo em linhas, o cilindro central que gira age como uma bomba, permitindo o fluxo em um *loop* fechado, e a parede estacionária age como a parede do oleoduto.



Figura 2.10 - Representação esquemática do sistema OSDC (fonte: ZOUGARI et al., 2006)

Os parâmetros geométricos do aparato são otimizados de maneira a proporcionar a maximização do número de Reynolds, sendo também capaz de reproduzir as condições de temperatura, pressão, composição, turbulência, taxa de cisalhamento, tipo de superfície (rugosidade das condições reais de fluxo). Estes

parâmetros podem ser controlados de maneira independente e precisa, de forma que os testes podem ser realizados em uma faixa grande de condições. Foram realizados testes com 2 petróleos parafínicos, um do golfo do México e outro da Tailândia, em amostras de tanque de armazenamento e no próprio petróleo vivo, e os depósitos gerados no aparato apresentaram resultados bem próximos aos obtidos em testes paralelos em um *loop* de parafinas, tanto em termos de taxa de deposição, quanto teor de parafinas e de petróleo ocluído no depósito.

Singh et al. (2001b), utilizando um equipamento de dedo-frio e de loop de parafinação, realizaram experimentos com sistemas modelo formado por parafinas com diferentes tamanhos de cadeia e solventes parafínicos. Foram avaliados os efeitos de envelhecimento do gel de parafina e aumento do teor de parafinas nesse gel durante o processo de resfriamento ao longo do tempo, a fim de confirmar a existência de um número de carbono crítico, o qual dependeria da concentração de parafinas na mistura modelo e da temperatura da parede do simulador físico utilizado. Moléculas com número de carbono maior que este difundiam para dentro do depósito e com números de carbono menores difundiam para fora do depósito.

Jennings e Weispfennig (2005) avaliaram o efeito dos parâmetros temperatura e taxa de cisalhamento em depósitos parafínicos obtidos em dedo-frio a partir de petróleos do golfo do México. Observou-se que um aumento da taxa de cisalhamento promove uma diminuição na quantidade de depósito gerada, fundamentalmente pela redução da porosidade nos depósitos, cujo teor foi medido indiretamente, pela determinação do teor de parafinas nos depósitos através da quantificação dos picos dos n-alcanos por cromatografia gasosa em alta temperatura. A quantidade de parafinas no depósito manteve-se constante dentro de cada faixa de variação de cisalhamento estudada. Contudo, o aumento da taxa de cisalhamento promoveu o aumento da concentração de parafinas no depósito, devido à redução do teor de óleo no mesmo. O aumento da diferença de temperatura entre o seio do petróleo e a superfície de deposição ocasionou um aumento na massa total depositada. Ambos os valores de teor de parafina e quantidade de óleo ocluído aumentaram. Este último aumentou consideravelmente com o aumento do diferencial de temperatura. Dos mesmos autores, em trabalho posterior (JENNINGS; WEISPFENNIG, 2006), utilizaram quatro petróleos do Golfo do México para a realização de testes com inibidores e avaliaram o efeito do cisalhamento na eficiência dos mesmos. Observou-se uma maior eficiência na diminuição do percentual de depósito parafínico aderido ao dedo com o aumento da taxa de cisalhamento. No caso do depósito total, com petróleo ocluído, nem sempre o aumento do cisalhamento promoveu um aumento da eficiência de inibição, já que o cisalhamento influencia bastante na variação da porosidade.

Mehrotra e Bidmus (2009) realizaram experimentos em *loop* de parafinas em fluxo frio, ou seja, abaixo da TIAC e acima do ponto de fluidez. Esse tipo de experimento é bem útil, pois em diversos projetos de escoamento de petróleo em linhas submarinas, cogita-se o escoamento abaixo da TIAC, a fim de tornar o projeto viável economicamente. Foram utilizados sistemas modelo com misturas de parafina de petróleo de 3 e 6% em massa solubilizadas em um solvente parafínico com faixa de átomos de carbono ente C₉ e C₁₆. Diferentes temperaturas de mistura foram utilizadas, assim como duas vazões, em um tempo de deposição de 1 hora. A massa de depósito formada nos testes diminui, como a diminuição da temperatura das misturas. Resfriar a mistura a temperatura próxima à TIAC do líquido, tornandoa próxima ao líquido de resfriamento da linha do loop minimiza os efeitos de deposição. Um aumento do número de Reynolds não afetou a quantidade de massa depositada. A quantidade de massa depositada aumentou com o aumento da concentração de parafinas na mistura. Foi observado que um decréscimo de temperatura na parede da linha do *loop*, promovida pela redução de temperatura do líquido de resfriamento, requer resfriamento da mistura modelo para que a deposição seja evitada. A análise composicional dos depósitos formados mostrou um enriquecimento da fração de parafinas mais pesadas.

Garner et al. (2011) conduziram experimentos em petróleo da Bacia de Campos (Brasil) e seus depósitos parafínicos de campo e os gerados em dedo- frio. Apesar do petróleo em estudo apresentar, historicamente, baixas taxas de deposição, os depósitos de campo dele provenientes eram de elevada dureza e de natureza viscosa. Realizando análises de TIAC por DSC, ensaios de ponto de fluidez, HTGC e testes de deposição em dedo-frio no petróleo, além de análises por espectrometria de massas e HTGC nos depósitos, chegou-se à conclusão de que os depósitos obtidos em campo possuem uma distribuição por átomos de carbono bimodal com grande enriquecimento de componentes de alto peso molecular. A análise por espectrometria de massas indicou uma alta concentração de ácidos carboxílicos e componentes polares os quais podem contribuir para o aumento da viscosidade do petróleo. A avaliação por HTGC dos depósitos gerados em dedo-frio com e sem o uso de inibidores mostraram que há uma grande redução da distribuição de componentes de mais elevado peso molecular quando tratados com inibidor. Os resultados combinados de HTGC e espectrometria de massas mostraram que também há uma redução da presença de componentes polares, o que promove uma redução do aspecto viscoso e "pegajoso" do depósito.

Hoffmann et al. (2012) realizaram experimentos com um *loop* de parafinação utilizando sistemas bifásicos, contendo petróleo e água, e verificaram que em baixas vazões o fluxo multicomponente é praticamente estratificado. Contudo com o aumento da vazão e da fração de água na mistura, existe a incorporação de água ao petróleo e uma diminuição da concentração de componentes mais pesados de parafinas nos depósitos formados ao longo do sistema. Devido, provavelmente, à diminuição da viscosidade do meio e da tensão de cisalhamento aplicada.

A partir do que foi relatado anteriormente, verifica-se que o uso de aparatos de simulação física é imprescindível para que se entenda a fenomenologia de formação de depósitos parafínicos e sua relação com possíveis variações das condições termo-hidráulicas de escoamento. Além disso, informações obtidas nesses dispositivos podem auxiliar na escolha de métodos de prevenção e auxiliar na otimização das respostas de simulações numéricas de deposição.

A determinação da porosidade nos depósitos parafínicos pode auxiliar na compreensão dos fenômenos de deposição em simuladores físicos e em amostras reais. Uma revisão do tema porosidade e de estudos com ele relacionados encontrase no próximo item

2.7 POROSIDADE

O termo porosidade, quando associado a um depósito parafínico, significa o teor de óleo presente neste depósito. Quando gerado em campo, durante a produção de petróleo, um depósito parafínico não é formado somente por n-parafinas. Outras moléculas podem estar presentes, como cicloalcanos, parafinas ramificadas, asfaltenos, e inorgânicos. Além disso, uma quantidade significativa de óleo pode estar presente na estrutura do depósito, que juntamente com os cristais

estáveis de parafinas formados em baixas temperatura, constitui um gel de complexa morfologia (SINGH et al., 2000). Uma definição também comum de ser encontrada na literatura é a de que a porosidade é o espaço entre os cristais de parafinas que podem ser ocupados pelo óleo aprisionado. Um maior valor de porosidade significaria uma maior quantidade de óleo "capturado" ou ocluído entre os cristais de parafina (RAHMAN; CHACKO, 2013).

O conhecimento do valor da porosidade em um depósito parafínico pode atender a diversos objetivos, podendo ser citados: conhecimento da natureza do depósito (BURGER et al., 1981; TOMA et al., 2004), fornecer dados de entrada para simuladores de deposição (LABES-CARRIER et al., 2002; RAHMAN; CHACKO, 2013), avaliar a eficiência de procedimentos de remoção mecânica de depósitos (WANG; CHEN, 2001), corrigir distorções em curvas de precipitação de parafinas, cujos dados são usados em simuladores de deposição (FOGLER et al., 2010). A seguir são citados diferente trabalhos em que o conhecimento da porosidade foi importante para o desenvolvimento dos mesmos.

Burger et al. (1981) obtiveram, a partir de um óleo oriundo do oleoduto Trans Alasca, por precipitação seletiva com acetona em baixa temperatura (-20°C), teores de parafina entre 14 e 17%, com teores de óleo variando então entre 86 e 83%. Os depósitos obtidos claramente não representavam um depósito real de campo. Porém, à época, os autores propuseram uma estrutura de depósito em que os espaços entre os cristais de parafinas depositados em momentos diferentes eram preenchidos por óleo. Estudos de centrifugação em diferentes temperaturas foram realizados com os objetivos de se determinar a solubilidade das parafinas no óleo, os tamanhos de cristais de parafina obtidos e a taxa de deposição gravitacional esperada para uma camada de óleo. Os autores utilizaram a mesma metodologia de precipitação seletiva com acetona para a obtenção das parafinas presentes nos resíduos de centrifugação.

Toma et al. (2004) verificaram, através de experimentos em loop de parafinação utilizando óleo "vivo" recombinado com parafina como amostra, em escoamento turbulento, o efeito da tensão de cisalhamento da parede na deposição e na remoção seletiva de componentes n-parafínicos, em especial os de menores números de carbono. O aparato permitia a observação direta dos depósitos, além de sua amostragem detalhada e quantificação. Nos experimentos em escoamento

turbulento, duas camadas distintas de depósitos parafínicos foram observadas, amostradas e analisadas separadamente através do uso de cromatografia gasosa em alta temperatura. A camada presente mais próxima à parede apresentou uma maior concentração de componentes parafínicos de maior número de carbono e uma menor concentração de componentes com menor número de carbono. A camada mais afastada da parede apresentou um maior enriquecimento de componentes parafínicos de número de carbono mais baixos. A porosidade foi determinada por cromatografia gasosa em alta temperatura (do inglês, HTGC), considerando que esta seria a soma das concentrações dos componentes com número de carbono abaixo de 20, e verificou-se que, em condições de escoamento em baixas velocidades, o depósito parafínico apresentou na média maiores valores de porosidade. Em regimes turbulentos, onde observou-se a formação de duas camadas, a mais próxima à parede chegou a apresentar valor de porosidade em torno de 38% enquanto a camada mais afastada apresentou valor de 70%.

Roehner et al. (2002), com o objetivo de compreender a composição de depósitos encontrados em oleodutos e tanques no sistema de produção do oleoduto Trans Alasca e identificar sua origem, realizou análises por cromatografia gasosa e avaliou a relação n-alcano/não n-alcano dos depósitos. Segundo a metodologia adotada, o teor de óleo ocluído seria o % em massa dos componentes abaixo do número de carbono em que se começa a verificar um aumento drástico da relação. Fogler et al. (2010) utilizaram o critério adotado no trabalho de Roehner et al. (2002) para a determinação de um número de carbono crítico, em que abaixo dele todos os componentes parafínicos estariam solubilizados. Com o uso da técnica de centrifugação em diferentes temperaturas e valendo-se de um balanço de massa, ele determinou a curva de solubilidade em um petróleo eliminando influências dos componentes não cristalizados (porosidade depósitos obtidos por centrifugação). Ele comparou os resultados com curvas obtidas por simulação e DSC, e o resultado foi satisfatório.

Tratando-se especificamente da importância do conhecimento da porosidade em depósitos obtidos por simulação física, podem ser citados os trabalhos de Jennings e Weispfennig (2005) e Jennings e Weispfennig (2006), em que a composição dos depósitos gerados em diferentes condições de temperatura e submetidos a diferentes condições de cisalhamento foram avaliadas. Os autores
determinaram a fração de depósito, que nada mais é que a diferença entra massa do depósito e do petróleo ocluído, por cromatografia gasosa, a partir da avaliação inicial da distribuição por átomos de carbono dos depósitos obtidos e considerando o teor de parafinas no depósito como sendo a soma dos teores dos componentes acima dos quais se inicia aparecimento intenso de pico de n-parafinas. Frações de C20+ e C35+ foram utilizadas para tal avaliação. Os autores descrevem que pelos possíveis erros de quantificação inerentes à técnica de cromatografia gasosa, os dados deveriam ser encarados como um teor mínimo de parafinas. Mesmo assim chegou-se a conclusões a respeito da eficiência de inibidores de parafinas, variação da composição dos depósitos com as condições de ensaio (maior ou menor quantidade de petróleo ocluído, porosidade, a depender da composição) e variação da composição do depósito na superfície do dedo em diferentes regiões do mesmo.

Hoffmann e Amudsen (2010) em estudos com *loop* de parafinas utilizaram um procedimento de integração da área dos cromatogramas dos depósitos a fim de se obter a fração de parafinas dos mesmos e eliminar os efeitos da porosidade nas inferências realizadas a respeito das mudanças composicionais dos depósitos gerados ao se variarem as condições termodinâmicas dos ensaios. O método usado consistiu em ajustar uma curva de declínio exponencial baseado em medidas entre C_{10} e C_{20} , onde, segundo os autores, seria uma região em que não haveria parafina sólida formada. Assume-se que essa curva descreve o petróleo puro. Apenas a área acima desta curva é considerada parafina sólida. Portanto, o conteúdo de parafinas em um depósito seria calculado pela integração da região entre os picos de parafinas e o ajuste exponencial.

Na literatura podemos encontrar alguns trabalhos em que houve um maior interesse na determinação direta da porosidade para fins de interpretação de resultados de experimentos de deposição de parafinas. Destacam-se os trabalhos desenvolvidos por Martos et al. (2008), Coto et al. (2009), Martos et al. (2010), Coto et al. (2011b), e Coto et al. (2012).

Martos et al. (2008) promoveram a caracterização de depósitos parafínicos gerados a partir de dois óleos de natureza química diferenciada (um naftênico e um parafínico), em diferentes temperaturas, por um aparato que permitia a precipitação fracionada em multiestágios. No procedimento utilizado, uma porção de 50g de óleo foi resfriada em um criostato em temperatura levemente mais alta que sua TIAC

durante 24h. O óleo foi então filtrado utilizando-se um filtro de fibra de vidro por 2h. Lavou-se a fase sólida com acetona para redução do excesso de óleo embebido e esta foi recuperada em uma solução de diclorometano. Os depósitos obtidos foram caracterizados por microscopia óptica, análise elementar, ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e espectrometria de massas. Verificou-se um aumento do teor de parafinas com a diminuição da temperatura de precipitação através do aumento da relação hidrogênio/carbono obtida por análise elementar e o decréscimo de componentes aromáticos obtidos por RMN¹H. O trabalho mostrou que a porosidade dos depósitos obtidos era muito grande, sendo necessário estimar a porosidade para posterior comparação da curva de solubilidade de parafinas obtida pela precipitação seletiva utilizando-se o aparato (% em massa de parafina depositada em função da temperatura) com a curva de solubilidade obtida por DSC. A porosidade foi estimada por duas metodologias: cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-MS) e RMN ¹H. Para a quantificação da porosidade nos depósitos por CG-MS assumiu-se que n-parafinas com número de carbono até 15 (C₁₅) estariam presentes somente no óleo e então a contribuição de n-parafinas com número de carbono menor que C₁₅ foi subtraída de cada mistura precipitada. A premissa utilizada para a determinação da porosidade por RMN¹H foi a de que a quantidade de átomos de hidrogênio aromático no depósito de parafina é desprezível. Ao se comparar a quantidade de hidrogênio aromático em cada fração precipitada com a do óleo cru, foi possível determinar quantidade de óleo ocluído, a partir da equação 2.14, assumindo-se que todos os átomos de hidrogênio aromático estão relacionados com o óleo ocluído

$$P(\%m/m) = 100 - \left(\frac{H_{ao} - H_{am}}{H_{ao}}.100\right)$$
 (equação 2.14)

Onde P(%m/m) é a porosidade, H_{ao} é o teor de hidrogênios aromáticos no óleo, e H_{am} é o teor de hidrogênio aromático em cada fração precipitada.

Nos trabalhos de Coto et al. (2009) e Martos et al. (2010), o aparato de precipitação fracionada descrito no estudo de Martos et al. (2008), assim como as metodologias definidas para a determinação nos depósitos parafínicos, foram utilizadas para a correção da curva de precipitação de parafinas, importante dado de

entrada de simuladores de deposição. Os resultados obtidos comparados pelos gerados por modelos termodinâmicos e por outras técnicas analíticas, como calorimetria diferencial de varredura.

Coto et al. (2011b) apresentaram um novo método baseado na técnica de calorimetria diferencial de varredura, a fim de determinar a porosidade de misturas precipitadas em diferentes temperaturas a partir de diferentes óleos, pois a curva de precipitação de parafinas obtida pelo método proposto por Martos et al. (2008), que utiliza um aparato em temperatura controlada, é superestimada com relação ao teor de parafina precipitada devido à porosidade. A obtenção do valor de porosidade deu-se a partir da análise por DSC de cada amostra de mistura precipitada e do seu óleo gerador. Do termograma puderam ser obtidos os dados de fração total de parafinas em cada mistura precipitada considerando a temperatura de -20°C (y_i), fração de parafina total do óleo (x_0) e fração de parafina do óleo na temperatura de precipitação (z_i .). Considerando que:

 $P_i. y_i := P_i(1 - \varepsilon_i) + P_i. \varepsilon_i. x_i$ (equação 2.15)

Onde P_i é a massa de fração precipitada, ε_i é a porosidade do depósito e x_i é a fração de parafinas do óleo ocluído na temperatura de precipitação e que pode ser determinado por:

$$x_i := x_0 - z_i \tag{equação 2.16}$$

Da equação 2.15, pode-se obter:

$$\varepsilon_i = \frac{1 - y_i}{1 - x_i} \tag{equação 2.17}$$

Para os casos em que o teor de parafinas no petróleo é baixo, a equação pode ser resumida a $\varepsilon_i = 1 - y_i$.

A metodologia definida por Coto et al. (2011b) para a determinação da porosidade de depósitos foi utilizada no trabalho de Coto et al. (2012). Nele foram avaliadas as técnicas de cromatografia gasosa, RMN e precipitação seletiva de parafinas na determinação do teor total de parafinas no petróleo (no artigo descrito como fração C₂₀₊). O teor de parafinas é um importante dado de entrada utilizado em modelos termodinâmicos que auxiliam na previsão do fenômeno de deposição. A determinação da porosidade nesse estudo foi útil para a determinação correta da fração de parafinas dos depósitos obtidos por precipitação seletiva.

Como já dito o conhecimento da porosidade no depósito é de extrema importância, e o uso incorreto de seu valor pode, por exemplo, gerar resultados equivocados de espessura de depósitos obtidos por simuladores de deposição de parafinas, pois a porosidade constitui parâmetro de entrada nesses simuladores. Isso pode impactar a correta avaliação das medidas de mitigação e tratamento para remoção de depósitos durante a produção de petróleo.

Wang e Chen (2001) realizaram experimentos em uma unidade para testes (que consistia em um duto de 21 pés de comprimento e 3 polegadas de diâmetro interno) construída para avaliar a eficiência de remoção de depósitos parafínicos com diferentes características composicionais e utilizando diferentes tipos de pig. Amostras modelo de depósitos de parafina, formadas por parafina comercial em óleo mineral, com diferentes espessuras e teores de óleo foram utilizadas durante os experimentos. Verificou-se que a diminuição do teor de óleo no depósito dificulta muito a remoção por pigagem. Depósitos com porosidade da ordem de 35% proporcionaram falhas durante os primeiros 10 pés de duto. A força para a quebra dos depósito caiu de 75% para 35%, provavelmente devido ao aumento da fricção entre a interface da camada de depósito a ser removida e o plug de parafina acumulado. Para teores de óleo na faixa de 75%, a força para quebra dos depósitos foi desprezível. A porosidade dos depósitos foi determinada por HTGC, através da soma dos percentuais dos componentes mais leves do depósito.

Labes-Carrier et al. (2002) compararam resultados de deposição de parafinas gerados por um simulador com dados reais de campo para dois óleos do Mar do Norte. Amostras de depósito conseguidas em campo por processo de pigagem foram submetidas à precipitação seletiva de parafinas com acetona a -28°C. Obteve-se uma fração rica em parafinas da ordem de 45% do depósito, estimando-se uma porosidade de 55% o qual, segundo os autores, encontrava-se bem próximo do valor de porosidade usado como dado de entrada em seu simulador de deposição, que seria de 60%. Simulações foram realizadas variando-se o valor de porosidade entre 60 e 90%, e verificou-se que, para valores mais elevados de porosidade, maiores eram os valores obtidos para a espessura do depósito em função do tempo. Havendo, consequentemente, um aumento da previsão de frequência do procedimento de remoção do depósito por pigagem.

Rosvold (2008) comparou os resultados obtidos de deposição de parafina ao longo do tempo para experimentos em loop de uma amostra de condensado com simulações realizadas como *OLGA* nas mesmas condições. Utilizando o modelo de Matzain, verificou-se que para um ensaio com diferencial de temperatura igual a 10° C, com vazão de condensado a 21 m³/h, em um tempo de 98h, o simulador subestimou a taxa de deposição para todos os valores de porosidade utilizados (0,2; 0,4; 0,6 e 0,8). Em todos os casos a taxa de deposição aumentou com o aumento do valor da porosidade. Valendo-se do modelo RRR, foram testadas diferentes condições de Δ T, vazão e tempo. Observou-se que para ensaios em condições de mais baixo Δ T (em torno de 5°C) e mais baixas vazões (5 e 10 m³/h) houve subestimação da taxa de deposição, quando comparados com os valores obtidos experimentalmente, considerando-se valores de porosidade entre 0,2 e 0,8. Para ensaios com maior Δ T (em torno de 10°C) e vazões entre 15 e 21 m³/h, houve superestimação da taxa de deposição para valores de porosidade de 0,8. A taxa de deposição neste caso também aumentou com o aumento da porosidade.

Rahman e Chacko (2013) realizaram uma abordagem numérica para estimar o perfil de deposição e seus efeitos com parâmetros relacionados ao escoamento. Os resultados obtidos por simulação foram comparados com os obtidos por uma unidade de produção do Mar do Norte. O estudo também visava a revisão de métodos e melhoria de práticas de garantia de escoamento. Os autores realizaram simulações através do software *OLGA*, utilizando o modelo de precipitação e deposição de parafinas RRR, correspondentes a 90 dias de operação, em um estudo que reproduzia as condições de produção em uma plataforma do Mar do Norte. Através de um teste de sensibilidade onde variou-se o valor da porosidade em 60, 70, 80 e 90%, os autores demonstraram que a espessura do depósito aumentava com o aumento do valor da porosidade. Entretanto os autores destacaram que o aumento no teor de óleo pode ser benéfico, resultando em um depósito mais "leve" e de fácil remoção por pigagem. Ou seja, apesar do aumento do volume de depósito, haveria uma redução na frequência de pigagem, gerando redução de custo operacional.

2.8 CONCLUSÕES PARCIAIS

A tabela 2.2 apresenta um resumo do que foi descrito nos itens anteriores da revisão bibliográfica com relação aos estudos relacionados à determinação da porosidade em depósitos parafínicos, e busca correlacionar a importância de sua determinação com as propriedades avaliadas do depósito e o objetivo de cada trabalho.

A pesquisa bibliográfica realizada mostrou como é importante a etapa de caracterização de um depósito parafínico. Juntamente com a caracterização do petróleo, constitui peça fundamental para o entendimento do fenômeno de deposição, seja em campo ou em simuladores físicos. Em todos os trabalhos avaliados, envolvendo aparatos de dedo-frio ou loop, a etapa de caracterização esteve presente, fornecendo informações sobre a natureza e composição do depósito. A avaliação dos resultados a partir das condições de ensaio utilizadas não seria satisfatória somente com os dados de massa ou espessura de depósito obtidos. Sendo assim, para o presente estudo, considerou-se fundamental a caracterização dos petróleos utilizados e dos depósitos gerados nos ensaios de simulação física.

Tratando-se especificamente da porosidade, verificou-se que os estudos que levam em consideração a avaliação desse parâmetro possuem objetivos variados, como a compreensão de um fenômeno de deposição; conhecimento da composição de um depósito obtido por simulação física (dedo-frio ou loop); entendimento da composição de um depósito de campo, a fim de auxiliar na seleção de um método para sua remoção; e melhoria da qualidade de dados de entrada em simuladores termodinâmicos e numéricos de deposição de parafinas. Confirmou-se que não existe um método padrão para a determinação da porosidade, com cada autor utilizando um ou mais métodos próprios para a obtenção de seu valor. As técnicas comumente utilizadas para tal são a cromatografia gasosa (CG), ressonância magnética nuclear (RMN) e calorimetria diferencial de varredura (do inglês, DSC). A extração com solvente também é usada, mas com menor frequência. Para o atual estudo julgou-se conveniente considerar todas as técnicas analíticas anteriormente citadas.

Uma das lacunas verificadas foi a de que não existe nenhum trabalho realizado visando à avaliação da eficiência das técnicas utilizadas para a determinação da porosidade de um depósito, no máximo comparações dos resultados obtidos entre diferentes técnicas. Portanto, julgou-se necessário efetuar inicialmente essa avaliação antes que essas técnicas analíticas servissem de instrumento para a determinação da porosidade em depósitos obtidos em ensaios de dedo-frio e loop. Esta avaliação poderia ser efetuada utilizando-se sistemas modelo (que buscam mimetizar um depósito parafínico), com valores conhecidos de porosidade.

A revisão bibliográfica evidenciou as diferentes funções de simuladores físicos de deposição de parafinas, que são de grande valia para o entendimento de fenômenos e resolução de problemas na área de garantia de escoamento de petróleo. Por estes gerarem dados de massa ou espessura de depósitos a partir de uma condição de ensaio controlada, considerou-se importante correlacionar os dados obtidos em ensaios de loop e dedo-frio com a caracterização dos depósitos e seus valores de porosidade, pois esse tipo de avaliação poderia auxiliar na verificação de quão próximo estariam os dados de porosidade obtidos pelas diferentes técnicas a partir do que seria esperado mediante uma condição específica de ensaio.

Por fim, constatou-se, pela avaliação dos trabalhos presentes na literatura, que o valor da porosidade utilizado em simulações de deposição de parafinas em geral não são fruto de uma determinação experimental, e sim de uma estimativa que considera como premissa que um depósito gerado durante a produção de petróleo contém um teor elevado de óleo (normalmente entre 60 e 80% em volume). O presente estudo procurou atuar na lacuna existente com relação à utilização de dados de porosidade obtidos experimentalmente na alimentação de simuladores de deposição.

Autor	Objetivo	Determinação da Porosidade	Aparato	1) Conclusões/ 2)Importância da Porosidade
Wang e Chen (2001)	Avaliar a eficiência de remoção de depósitos parafínicos com diferentes características composicionais e utilizando diferentes tipos de pig	HTGC	Loop	 Quanto menor a porosidade do depósito, maior deve ser a força aplicada pelo pig para remover o depósito 2) Avaliação da composição do depósito para contribuir com seleção do método de remoção
Labes-Carrier et al. (2002)	Comparação de resultados de deposição de parafinas gerados por um simulador com dados reais de campo para dois óleos do Mar do Norte	Valores sugeridos (entre 60 e 90% em volume)	Simulador de deposição	1)Quanto maior a porosidade, maior a espessura de depósito estimada com o tempo 2) Fornecer dados de entrada para a previsão de deposição
Roehner et al. (2002)	Estudo de depósitos de campo em termos de composição	HTGC - relação entre n- alcanos/não alcanos a partir da distribuição por átomos de carbono	-	 Depósitos de campo podem apresentam porosidade significativa e época e condições termodinâmicas de formação do depósito impactam nesse parâmetro 2) Avaliação da composição do depósito para contribuir com seleção do método de remoção
Toma et al. (2004)	Efeito da tensão de cisalhamento da parede da linha de escoamento na deposição e na remoção seletiva de componentes n-parafínicos em regime turbulento	HTGC considerando a soma das concentrações dos componentes com número de carbono abaixo de 20	Loop de parafinas	 Em regimes turbulentos, há a formação de duas camadas de depósito, uma mais próxima à parede chegou a apresentar valor de porosidade em torno de 38% enquanto a camada mais afastada apresentou valor de 70%/ 2) Avaliação da composição do depósito em diferentes regiões do duto

Tabela Z.Z = Resultio uos estudos telacionados a porosidade	Tabela 2.2 -	Resumo	dos estudos	relacionados à	porosidade
---	--------------	--------	-------------	----------------	------------

Autor	Objetivo	Determinação da Porosidade	Aparato	1)Conclusões/ 2)Importância da Porosidade
Jennings e Weispfennig (2005)	Avaliação da temperatura e taxa de cisalhamento na composição dos depósitos	Cromatografia Gasosa soma dos teores dos componentes acima dos quais se inicia aparecimento intenso de pico de n-parafinas (frações de C_{20+} e C_{35+})	Dedo-frio	 1)Maior taxa de cisalhamento, maior a quantidade de parafinas no depósito (menor a porosidade). Maior ΔT do ensaio, maior quantidade de depósito (teor de parafina e porosidade)/ 2) Avaliação da composição do depósito ao se variaras condições de ensaio
Jennings e Weispfennig (2006)	Testes com inibidores e avaliação do efeito do cisalhamento na eficiência dos mesmos para inibir a formação de depósitos	Cromatografia Gasosa	Dedo-frio	 Observou-se que nem- sempre o aumento do cisalhamento promoveu um aumento da eficiência de inibição, já que o cisalhamento influencia bastante na variação da porosidade 2) Avaliação da composição do depósito ao se variar as condições de ensaio
Martos et al. (2008)	Correção de curva de precipitação de parafinas	RMN (relação de hidrogênio aromático no depósito e petróleo) e Espectrometria de massas	Equipamento de circulação de petróleo, precipitação fracionada e filtração do depósito gerado	 Após correção com dados de porosidade obtidos, a curva de precipitação apresentou boa concordância com a curva obtida por DSC 2) Melhoria na qualidade de dados de entrada em simuladores
Rosvold (2008)	Comparou os resultados obtidos de deposição de parafina ao longo do tempo para experimentos em loop de uma amostra de condensado com simulações	Valores sugeridos (entre 20 e 90% em volume)	Loop de parafinas/Simulador de deposição	 Simulador subestima a espessura de depósito. Somente em vazões mais altas e maior ΔT há superestimação. Fornecimento de dados de entrada para previsão de deposição

Autor	Objetivo	Determinação da Porosidade	Aparato	1)Conclusões/ 2)Importância da Porosidade
Coto et al. (2009) e Martos et al. (2010)	Correção de curva de precipitação de parafinas	RMN (relação de hidrogênio aromático no depósito e petróleo)	Equipamento de circulação de petróleo, precipitação fracionada e filtração do depósito gerado	 Os resultados obtidos para a curva de precipitação de parafinas por RMN foram comparados com os gerados por modelos termodinâmicos e por outras técnicas analíticas, como calorimetria diferencial de varredura e mostraram-se concordantes 2) Melhoria na qualidade de dados de entrada em simuladores
Fogler et al. (2010)	Obtenção de curva de solubilidade de parafinas por ensaios de centrifugação em temperaturas variadas	HTGC	Centrífuga	 Curvas obtidas por centrifugação foram comparadas com as obtidas por simulação e DSC, e o resultado foi satisfatório/2) Correção da curva de solubilidade
Hoffmann e Amudsen (2010)	Avaliação da composição de depósitos e correlação com as condições experimentais em que foram gerados	HTGC - a partirdocromatogramaconsiderou-se aáreacompreendidaacima de umacurva de declínioexponencialentre C10 e C20	Loop de parafinas	Avaliação da composição do depósito ao se variar as condições de ensaio
Coto et al. (2011b)	Correção de curva de precipitação de parafinas	DSC – metodologia que considera a precipitação da parafina do petróleo ocluído	Equipamento de circulação de petróleo, precipitação fracionada e filtração do depósito gerado	1) A correção da porosidade por DSC para a curva de precipitação de parafinas foram melhores que a feita por RMN 2) Melhoria na qualidade de dados de entrada em simuladores
Rahman e Chacko (2013)	Comparação de dados de campo e simulação	Valores sugeridos (60 e 90% em volume)	Simulador de deposição	 1)Quanto maior a porosidade, maior a espessura de depósito estimada com o tempo 2) Fornecer dados de entrada para a previsão de deposição

3 PARTE EXPERIMENTAL

No presente capítulo são descritos, de maneira detalhada, a abordagem proposta para o desenvolvimento do estudo realizado, assim como os materiais (amostras, solventes, equipamentos e aparatos) e métodos utilizados para tal. Dá-se também destaque aos procedimentos realizados para o atingimento dos objetivos específicos sugeridos.

3.1 ABORDAGEM DO ESTUDO PROPOSTO

A partir do que foi descrito no item referente à motivação do presente estudo, objetivos iniciais propostos mencionados no primeiro capítulo, e da confirmação das lacunas existentes sobre o tema porosidade, definiu-se uma abordagem que auxiliasse na realização dos objetivos específicos.

Como ponto de partida realizou-se a caracterização físico-química dos petróleos, conhecendo dessa forma sua composição e principal propriedades, e assim obtendo subsídios para a seleção dos que seriam utilizados para os demais ensaios.

A avaliação da eficiência de diferentes técnicas analíticas para a determinação a porosidade consistiu nas etapas de preparação de sistemas modelo contendo misturas de petróleo e parafina comercial que visavam mimetizar depósitos parafínicos reais, e a determinação da porosidade destes por DSC, RMN e cromatografia gasosa em alta temperatura. A metodologia utilizada, que utiliza a técnica de cromatografia gasosa, é inovadora e representa uma das principais contribuições deste trabalho.

Após avaliadas as técnicas analíticas, sentiu-se mais segurança para a aplicação destas na determinação da porosidade dos depósitos obtidos em simuladores físicos (dedo-frio e loop) e posterior correlação dos valores obtidos com as condições experimentais em que foram gerados. Os depósitos parafínicos foram caracterizados por cromatografia gasosa em alta temperatura (HTGC) e DSC, a fim de se obter dados adicionais de composição e propriedades físicas para auxiliar na interpretação dos resultados.

A avaliação do impacto do dado de porosidade em simulações, as quais procuram estimar a taxa de deposição para um determinado petróleo, foi realizada com o uso de valores de porosidade obtidos experimentalmente para os depósitos gerados em ensaio de loop de parafina, cujas condições de ensaio foram reproduzidas na simulação numérica. As taxas de deposição obtidas foram comparadas.

A seguir é apresentado um maior detalhamento das principais etapas da abordagem.

Caracterização físico-química dos petróleos estudados:

Essa etapa foi realizada nos laboratórios das gerências de elevação e escoamento e de química do centro de pesquisas da Petrobras (Cenpes) e consistiu na avaliação físico-química dos petróleos utilizados no estudo. Foram determinados parâmetros como a densidade a 20/4°C, °API, ponto de fluidez, teor de água, teor de parafinas lineares, análise cromatográfica, e avaliação reológica (variação da viscosidade com a temperatura a diferentes taxas de cisalhamento).

Para os petróleos considerados parafínicos, também foram determinadas, por calorimetria diferencial de varredura, a temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC) e a temperatura de seu segundo evento de cristalização, além disso foi determinada a curva de entalpia de cristalização em função da temperatura.

Para a realização do presente estudo foram selecionados cinco petróleos brasileiros: três do pólo pré-sal da Bacia de Santos (identificados como A, B e C), um da região nordeste (identificado como petróleo D) e um da bacia de Campos (identificado como petróleo E). Os petróleos da bacia de Santos e do nordeste brasileiro apresentam características composicionais predominantemente parafínicas e já haviam evidenciado propensão à formação de depósito através de eventos ocorridos em campo. O petróleo da bacia de Campos apresenta característica composicional de um petróleo pesado, sem histórico de deposição em campo, com densidade API mais baixa que os demais e viscosidade mais elevada.

Para a amostragem dos petróleos, antes da realização de qualquer ensaio ou procedimento, estes eram submetidos a um processo de aquecimento em

61

temperatura de 80°C durante 1 hora, com o objetivo de eliminar seu histórico térmico e garantir a solubilização total das parafinas presentes.

Preparação de misturas de parafinas com petróleos previamente selecionados (sistemas modelo) e avaliação da eficiência de diferentes técnicas analíticas na determinação da porosidade

A partir dos resultados de caracterização dos petróleos, dois deles (A de característica parafínica e E, pesado) foram selecionados para serem misturados, em diferentes proporções, com uma parafina comercial da marca VETEC, com ponto de fusão entre 58-60°C. Realizou-se a caracterização da parafina comercial através do ensaio de distribuição por átomos de carbono, pela técnica de cromatografia gasosa, a fim de se obter informações sobre sua composição.

As diferentes misturas consistiam em sistemas modelo de depósitos parafínicos, gerados pela mistura de quantidades conhecidas de petróleo e parafina, ou seja, sabendo-se o valor de sua porosidade, em %m/m. Estes foram caracterizados pela técnica de cromatografia gasosa. A entalpia de cristalização para cada depósito foi determinada por calorimetria diferencial de varredura. O cálculo da porosidade dos depósitos foi realizado utilizando-se as técnicas de cromatografia gasosa, ressonância magnética nuclear e calorimetria diferencial de varredura. Uma avaliação da eficiência das técnicas para a determinação desse parâmetro foi realizada.

Geração de depósitos parafínicos por simulação física direta

Depósitos parafínicos foram gerados em simuladores físicos de deposição e parafinas, dedo-frio e *loop*, em diferentes condições experimentais.

No caso do ensaio do dedo-frio, depósitos foram obtidos variando-se a temperatura do petróleo e do dedo, mas a diferença entre essas temperaturas foi mantida (Δ T). Nos ensaios realizados em *loop* de parafinas variou-se tanto a temperatura da parede da tubulação quanto do petróleo que escoava.

Nos ensaios de dedo-frio foram utilizados os petróleos A, B e C, além de sobrenadantes de cada petróleo obtidos por centrifugação em temperaturas

específicas. Os sobrenadantes foram gerados para a realização de ensaios com um objetivo diferente do apresentado para o presente estudo, que foi a obtenção e avaliação de parafinas pesadas (LIMA et al., 2014). Entretanto, julgou-se interessante a presença dos sobrenadantes a fim de aumentar a gama de amostras a serem avaliadas.

Os depósitos obtidos nos ensaios com dedo-frio foram caracterizados por cromatografia gasosa (distribuição por átomos de carbono) e sua entalpia de cristalização foi determinada por calorimetria diferencial de varredura. Nos sobrenadantes dos petróleos foi realizada a determinação por átomos de carbono por cromatografia gasosa, além da avaliação reológica em diferentes temperaturas a uma taxa de cisalhamento específica.

Os petróleos utilizados nos ensaios de *loop* foram o C e o D. Os depósitos parafínicos obtidos foram caracterizados por cromatografia gasosa (distribuição por átomos de carbono) e sua entalpia de cristalização foi obtida pelo ensaio de calorimetria diferencial de varredura.

Determinação da porosidade em depósitos parafínicos

A porosidade foi determinada para todos os depósitos dos sistemas modelo e os gerados por simulação física. A porosidade dos depósitos parafínicos obtidos em dedo-frio foi determinada utilizando-se as técnicas de cromatografia gasosa e DSC; e por CG, DSC e RMN para as amostras de loop.

Cabe ressaltar que a metodologia utilizada por cromatografia gasosa é inovadora e não antes vista na literatura. Esta será melhor descrita no item determinação da porosidade por diferentes técnicas analíticas. As demais técnicas utilizadas contaram com metodologias já estabelecidas na literatura.

Análise de sensibilidade a partir da alteração do valor da porosidade, em simulador de deposição, na espessura do depósito parafínico formado em função do tempo.

Realizou-se, através do simulador de deposição OLGA wax, uma análise do impacto na espessura do depósito parafínico com o tempo em função da utilização

de dados de porosidade determinados por cromatografia gasosa, RMN e DSC para os depósitos obtidos em ensaios no loop para o petróleo C. Os dados de entrada no simulador de deposição reproduziram as condições de ensaio do loop. O valor padrão utilizado para a porosidade durante as simulações é de 80% em volume. Este foi alterado pelos valores obtidos experimentalmente para a porosidade do depósito e o impacto dos resultados da simulação com essas mudanças foi avaliado. Mais informações a respeito da forma como a simulação é realizado pelo *OLGA*, as premissas e parâmetros utilizados encontram-se no anexo 2.

A figura 3.1 apresenta os fluxogramas das etapas da abordagem proposta para o presente estudo e as caracterizações realizadas nas amostras avaliadas.



Figura 3.1 – Fluxograma da abordagem proposta para o estudo (a) e caracterizações realizadas nas amostras (b)

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os petróleos que fizeram parte do estudo, como já descrito anteriormente, foram identificados como A, B, C, D e E. Todos os solventes e precipitantes possuíam grau analítico e foram usados como recebidos.

A seguir são apresentados, de forma detalhada, os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento do trabalho.

3.2.1 Procedimentos de Caracterização

3.2.1.1 Caracterização dos petróleos

3.2.1.1.1 Ponto de fluidez

O ponto de fluidez foi determinado utilizando-se o analisador de ponto de fluidez automático, modelo PCA-70X, da marca Phase Tecchnology, e se dá através da emissão de um pulso de ar sobre a amostra de petróleo, efetuando-se a leitura automática da vibração da superfície da amostra de 3 em 3°C. A temperatura chamada de "no-flow point" é registrada quando a amostra deixa de fluir. O ponto de fluidez é a temperatura do "no-flow point" acrescida de 3°C.

3.2.1.1.2 Determinação do teor de água (Karl Fischer)

A determinação do teor de água em petróleo foi realizada utilizando-se um titulador Karl Fischer, da marca Metrohm, modelo Ti-Touch 915, seguindo-se a metodologia descrita na norma ASTM D 1744 (Standard Test Method for Determination of Water in Liquid Petroleum Products by Karl Fischer Reagent), na qual a amostra de petróleo é titulada com solução Karl Fischer até seu ponto final potenciométrico. Os resultados são expressos em percentual de água em função da massa de petróleo.

3.2.1.1.3 Densidade

A densidade relativa foi determinada utilizando-se um densímetro digital da marca Anton Paar, modelo DMA 4500, seguindo-se a metodologia descrita pela norma ASTM D 4052/96 (Método de determinação da densidade e densidade relativa de líquidos pelo densímetro digital), na qual um pequeno volume de aproximadamente 1 ou 2 mL de uma amostra líquida é adicionada a um tubo oscilante e a mudança na frequência de oscilação causada pela mudança de massa do tubo é usada conjuntamente com dados de calibração a fim de se determinar a densidade. Os resultados podem ser expressos nas unidades de g/cm³ ou em ^oAPI.

3.2.1.1.4 Reologia

A determinação da viscosidade dinâmica foi realizada utilizando-se um reômetro, com sensor de geometria de cilindro coaxial (modelo CC-17), da marca Anton Paar, modelo MCR301. Utilizou-se aproximadamente 5 mL de amostra e as medidas foram feitas nas temperaturas de 4, 10, 20, 30, 40, 50 e 60°C, aplicando-se taxas de cisalhamento, em cada temperatura, de 10, 50 e 120 s⁻¹. O resultado é reportado em um gráfico de viscosidade dinâmica em função da temperatura, considerando os resultados de viscosidade, para cada taxa de cisalhamento, em cada temperatura.

3.2.1.1.5 Teor total de parafinas

A fração rica em parafinas foi obtida a partir de metodologia própria desenvolvida na gerência de química do centro de pesquisas da Petrobras (CENPES), a qual é inspirada no método UOP 46-85 (teor de parafinas em petróleo e asfalto). Dissolve-se aproximadamente 1g de petróleo em iso-octano e percolando essa solução em uma coluna recheada com alumina ativada (30 cm de leito fixo x 1 cm de diâmetro) a fim de remover os componentes polares. Em seguida, uma extração soxhlet (sólido-líquido) é realizada tendo como sólido a extrair a alumina impregnada com os componentes polares e como fase líquida a solução de iso-octano obtida após percolação da coluna, com o intuito de recuperar qualquer componente apolar que por ventura estivesse ocluído na alumina. Após a extração,

procede-se a evaporação do solvente iso-octano e a 500 mg da fração obtida (denominada maltenos) adiciona-se uma mistura de 22 mL de acetona e 7 mL de éter de petróleo a uma temperatura de aproximadamente -20 °C. A nova mistura é posta em equipamento de ultrassom por aproximadamente 30 minutos e depois resfriada em uma temperatura de aproximadamente -20 °C por 2 horas, assim como todo o aparato de filtragem Millipore. Em seguida, realiza-se a filtração a vácuo, e o precipitado obtido é lavado com 500 mL de uma mistura de acetona e éter de petróleo (3:1 em volume). O material solúvel na mistura de acetona e éter de petróleo, chamada de não - parafinas, é recuperada por evaporação do solvente. A fração rica em n-parafinas, retida na membrana de politetrafluoretileno (PTFE) de 0,45 µm, é recuperada por lavagem da membrana com iso-octano em ebulição. O resultado é expresso em termos de percentual em massa de parafinas lineares é posteriormente encaminhada para análise por cromatografia gasosa em alta temperatura.

3.2.1.1.6 DSC (calorimetria diferencial de varredura)

A análise foi realizada em microcalorímetro diferencial de varredura da marca Setaram Instrumentation, modelo Micro DSC VII, obedecendo as seguintes condições, de forma sequencial:

1) aquecimento do petróleo por 1h a 80 °C para eliminar o efeito do histórico térmico na amostra;

2) Passo 1: aquecimento do petróleo de 30 a 80 °C com uma razão de aquecimento de 0,8 °C /min

3) Passo 2: resfriamento do petróleo de 80 a -10 °C com uma razão de resfriamento de 0,8 °C /min

4) Passo 3: aquecimento do petróleo de -10 a 30 °C com uma razão de aquecimento de 0,8 °C /min

A massa de amostra utilizada foi de aproximadamente 300 mg.

As temperaturas da TIAC e segundo evento de cristalização foram determinados pela intersecção entre a linha base ou prolongamento desta e a tangente no ponto de inflexão do pico exotérmico. As entalpias de cristalização para

as diversas temperaturas foram determinadas por meio da integração da área compreendida entre o sinal gerado pelo evento e o prolongamento da linha base.

3.2.1.1.7 Cromatografia gasosa em alta temperatura

Para a caracterização do petróleo por cromatografia gasosa, fez-se uso de uma metodologia para a determinação da distribuição por átomos de carbono utilizando-se cromatografia gasosa em alta temperatura (HTGC – high temperature gas chromatography) e destilação simulada em alta temperatura (HTSD – high temperature simulated distillation). Para tal, utiliza-se um cromatógrafo da marca Agilent, modelo CG7890, a injeção da amostra solubilizada em solvente é feita diretamente na coluna (*on-column*), e o detetor é por ionização de chama (FID). Aproximadamente 0,5 µL da mistura da amostra com solvente é utilizado em cada análise.

Para a realização de cada análise, pesa-se aproximadamente 0,2 g de amostra e prepara-se uma solução com 7,8g de dissulfeto de carbono (CS₂). A concentração final da amostra deve apresentar valor próximo a 2% em massa. A amostra é analisada duas vezes, por HTSD e por HTGC (em um método de distribuição por átomos de carbono). As duas rotinas de cálculo são aplicadas individualmente, usando as mesmas condições de análise. Os resultados obtidos em ambas as análises são comparados e a composição completa da amostra recalculada. Os dados de análise são trabalhados no software *chemstation* e o programa de cálculos *AC* permitem a determinação da curva de ponto de ebulição verdadeiro. O resultado é expresso em termos de percentual em massa por número de átomos de carbono.

3.2.1.2 Caracterização dos sobrenadantes dos petróleos

3.2.1.2.1 Cromatografia gasosa em alta temperatura

O procedimento realizado é o mesmo descrito no item 3.2.1.1.7.

3.2.1.2.2 Reologia

A determinação da viscosidade dinâmica foi realizada utilizando-se um reômetro, com sensor de geometria de cilindro coaxial (modelo CC-17), da marca Anton Paar, modelo MCR301. Utilizou-se aproximadamente 5 mL de amostra e as medidas foram nas temperaturas de 4, 10, 20, 30, 40, 50 e 60°C, aplicando-se a taxa de cisalhamento, em cada temperatura, de 10 s⁻¹. O resultado é reportado em um gráfico de viscosidade dinâmica em função da temperatura, considerando os resultados de viscosidade, para cada taxa de cisalhamento, em cada temperatura de teste.

3.2.1.3 Caracterização dos depósitos parafínicos

3.2.1.3.1 Cromatografia gasosa em alta temperatura

O procedimento realizado é o mesmo descrito no item 3.2.1.1.7.

3.2.1.3.2 DSC (calorimetria diferencial de varredura)

Para a caracterização dos depósitos gerados nos ensaios de simulação física utilizou-se o calorímetro diferencial de varredura da marca METTLER, modelo Star 920. As seguintes condições foram empregadas:

- 1) Aquecimento da amostra de 25 °C até 110 °C a uma taxa de 10 °C/min
- 2) Resfriamento da amostra de 110 °C até -20 °C a uma taxa de -10 °C/min
- Novo aquecimento da amostra de -20 °C até 110 °C a uma taxa de 10 °C/min

Usou-se para a análise da amostra uma cápsula de alumínio de 40 µL da marca METTLER e como referência uma cápsula da mesma natureza vazia.

A massa de amostra utilizada foi de aproximadamente 10 mg.

As entalpias de cristalização para as diversas temperaturas foram determinadas por meio da integração da área compreendida entre o sinal gerado pelo evento e o prolongamento da linha base.

3.2.1.4 Caracterização da parafina comercial

A parafina comercial é caracterizada por análise de distribuição por átomos de carbono por cromatografia gasosa, utilizando-se um cromatógrafo da Marca Agilent, modelo 6890N, com injeção em temperatura programada e detecção por ionização de chama. O volume de amostra solubilizada em dissulfeto de carbono (CS₂) injetado é de 1µL.

3.3 AVALIAÇÃO DA POROSIDADE POR DIFERENTES TÉCNICAS ANALÍTICAS

3.3.1 Preparação de depósitos parafínicos modelo (mistura de petróleos com parafina comercial)

Com o intuito de simular depósitos parafínicos contendo diferentes valores de porosidade, os petróleos A, de característica composicional parafínica, e o petróleo E, mais pesado, com teores mais baixos de parafinas, foram misturados, em diferentes proporções, a uma parafina comercial com ponto de fusão entre 58-60°C.

A identificação das amostras, as massas de petróleo e parafina utilizadas, e seus reais valores de porosidade são apresentados na tabela 3.1, para o sistema 1, contendo o petróleo A, e 3.2, para o sistema 2, contendo o petróleo E.

Procurou-se pesar em balança analítica os petróleos e parafina utilizados em quantidades que gerassem misturas contendo 10g de depósito cada, e de maneira que o valor real da porosidade não se afastasse muito do desejado.

O seguinte procedimento foi realizado na preparação de cada mistura:

Em um mesmo frasco de vidro adicionou-se a quantidade de parafina e petróleo desejados. O petróleo foi previamente aquecido em estufa a 80°C, por 1 hora. O frasco foi fechado com tampa plástica e colocado em estufa a 80°C até total solubilização das parafinas, procedimento que durou em torno de 30 minutos. Em seguida o frasco foi retirado e seu conteúdo misturado com espátula, valendo-se de agitação manual vigorosa, até que fosse atingida a temperatura ambiente e formação de um gel consistente.

Amostra	Massa de petróleo (g)	Massa de parafina (g)	Valor real de Porosidade (% m/m)
80% petróleo A + 20%			
parafina P.F. 58-60°C	8,5269	2,0925	80,3
70% petróleo A +30% parafina P.F. 58-60°C	7,4942	3,0430	71,1
50% petróleo A + 50% parafina P.F. 58-60°C	5,3739	5,0363	51,6
30% petróleo A + 70% parafina P.F. 58-60°C	3,1591	7,0151	31,1
20% petróleo A + 80% parafina P.F. 58-60°C	2,0590	8,0289	20,4

Tabela 3.1 - Amostras modelo do petróleo A misturado à parafina comercial em diferentes proporções

Tabela 3.2 - Amostras modelo do petróleo E misturado à parafina comercial em diferentes proporções

Amostra	Massa de petróleo (q)	Massa de parafina (g)	Valor real de Porosidade (% m/m)
95% petróleo E + 5% parafina PF 58-60°C	9,5350	0,5028	95,0
80% petróleo E + 20% parafina P.F. 58-60°C	8,6090	2,0633	80,7
70% petróleo E +30% parafina P.F. 58-60°C	7,0516	3,0642	69,7
50% petróleo E + 50% parafina P.F. 58-60°C	4,9976	5,0136	49,9
30% petróleo E + 70% parafina P.F. 58-60°C	3,0097	7,0011	30,1
20% petróleo E + 80% parafina P.F. 58-60°C	2,0118	8,0034	20,1

3.3.2 Caracterização dos depósitos

Os depósitos parafínicos dos sistemas modelo foram caracterizados por cromatografia gasosa como já descrito no item 3.2.1.1.7. A entalpia de cristalização foi determinada como descrito no item 3.2.1.3.2.

3.3.3 Determinação da porosidade dos depósitos por diferentes técnicas analíticas

A porosidade dos depósitos foi determinada pelas técnicas de cromatografia gasosa, calorimetria diferencial de varredura e ressonância magnética nuclear. O detalhamento dos procedimentos realizados para o cálculo da porosidade para cada técnica é descrito a seguir. É importante destacar que o procedimento para a determinação da porosidade pelas técnicas de DSC e RMN foram retiradas da literatura (LETOFFÉ et al., 1995; MARTOS et al., 2008; COTO et al., 2011a). Entretanto a obtenção deste parâmetro por cromatografia gasosa, da forma como foi realizada no presente estudo não encontra paralelo, sendo esta uma das contribuições deste trabalho.

3.3.3.1 Cromatografia gasosa

As análises cromatográficas foram realizadas nos petróleos A e E e em todos os depósitos segundo procedimento descrito no item 3.2.1.1.7. A estimativa da porosidade foi realizada através de duas relações: entre o teor do componente C_{14} (%m/m) obtido na análise cromatográfica do depósito e do petróleo original (usado para a preparação da mistura) e pela relação entre o teor do componente C_{15} (%m/m) do depósito e do petróleo, como mostrado nas equações 3.1 e 3.2 respectivamente.

Porosidade (%m/m) =
$$\frac{\%C14 \text{ no depósito}}{\%C14 \text{ no petróleo}} \times 100$$
 (equação 3.1)

Porosidade (%m/m) =
$$\frac{\%C15 \text{ no depósito}}{\%C15 \text{ no petróleo}} x 100$$
 (equação 3.2)

Os cálculos partem da premissa de que esses componentes ($C_{14} e C_{15}$) não estariam no depósito na forma sólida e sim na forma líquida no petróleo ocluído. Portanto, a variação de sua concentração estaria atrelada à variação da concentração dos demais componentes do depósito, como, por exemplo, incrementos nos teores de n-parafinas pela maior ou menor presença destas no depósito, na forma sólida, devido às condições termodinâmicas em que o depósito foi gerado.

3.3.3.2 Calorimetria diferencial de varredura

Determinou-se a porosidade dos depósitos por DSC através da equação 3.3.

Porosidade (%m/m)= 100 – [teor total de parafinas no depósito em % m/m] (equação 3.3)

A diferença entre a curva obtida por análise de calorimetria diferencial de varredura e a linha base é uma medida direta do calor envolvido na mudança de fase (cristalização das parafinas), que pode ser convertido em massa utilizando-se o valor de 200 J/g, o qual é um valor médio característico para alcanos lineares. Na prática o que se faz é dividir por 2 o valor da entalpia, obtendo-se assim o percentual em massa de parafinas. Considera-se o restante da amostra como sendo a porosidade em base mássica (%m/m).

É importante destacar que o valor de parafinas obtido para o depósito em uma temperatura final de análise de -20°C é razoável em estudos relacionados à garantia de escoamento, visto que em n-parafinas em temperaturas mais baixas que essas não seriam responsáveis pela formação de depósitos parafínicos nas condições normalmente observadas em campo (COTO et al., 2009; COTO et al., 2011). Também pode-se dizer que diversos trabalhos citados na literatura que visam a quantificação de n-parafinas totais em petróleo utilizam condições de precipitação em torno de-20°C, como os de Burger et al. (1981),

3.3.3.3 Ressonância magnética nuclear

Os espectros de RMN de ¹H e de ¹³C das amostras de petróleo foram integrados nas regiões de interesse, obtendo-se os parâmetros moleculares médios (método combinado), efetuando-se os cálculos, de forma similar ao descrito na literatura (HASAN et al, 1983; HASAN et al, 1985; HASAN et al, 1989).

Os espectros de RMN de ¹H foram adquiridos no aparelho Agilent 400MR (9,40T de campo magnético), na concentração de aproximadamente 5% p/p em solução de CDCl₃: Tetracloroetileno 1:1, à temperatura de 27°C. Utilizou-se sonda para tubos de 5mm de diâmetro externo e as seguintes condições experimentais para aquisição: janela espectral de 6,4 KHz, pulso de 45°, intervalo entre pulsos de 1 s, tempo de aquisição de 2,05 s e 128 *scans*. Para o processamento do espectro utilizou-se *line broadening* de 0,3 Hz.

Os espectros de RMN de ¹³C foram adquiridos no aparelho Agilent INOVA300 (7,05T de campo magnético), na concentração de aproximadamente 20% p/p em solução de CDCl₃ contendo 0,05M de acetilacetonato de cromo III (Cr(acac)₃) à temperatura de 27°C ou 50°C. Utilizou-se sonda para tubos de 10mm de diâmetro externo e as seguintes condições experimentais: janela espectral de 20,0 KHz, pulso de 90°, intervalo entre pulsos de 6 s, tempo de aquisição de 1,3 s e 5000 *scans*. Para suprimir o efeito nuclear *Overhauser* (NOE) e garantir uma análise quantitativa, o desacoplador foi desligado durante o pulso e o intervalo entre pulsos e ligado durante a aquisição. Para o processamento do espectro utilizou-se *line broadening* de 5,0 Hz.

As condições de análise para a obtenção dos espectros de RMN de hidrogênio e carbono encontram-se resumidas na tabela 3.3.

¹ H (Agilent 400MR – 5mm)	¹³ C (Agilent INOVA300 – 10mm)
Freqüência: 399,822 MHz	Freqüência: 75,438 MHz
Janela espectral: 6,4 kHz	Janela espectral: 20,0 kHz
Tempo de aquisição: 2,05 s	Tempo de aquisição: 1,3s
Pulso: 7,90µs (45°)	Pulso: 9,40 μs (90°)
Intervalo entre pulsos: 1,0 s	Intervalo entre pulsos: 6,0s
Número de transientes: 128	Núcleo desacoplado: ¹ H
	Número de transientes: 5000
Processamento:	Modo do desacoplador: NNY
Line broadening: 0,30 Hz	
	Processamento :
	Line broadening: 5,0 Hz

Tabela 3.3- Representação esquemática das determinações experimentais por RMN

Para a determinação da porosidade por ressonância magnética nuclear, levou-se em consideração a premissa que depósitos parafínicos não contêm compostos aromáticos, e que estes estariam diretamente relacionados à quantidade de petróleo ocluída no depósito (MARTOS et al, 2008; COTO et al, 2009; COTO et al, 2011). Desta forma, os teores de hidrogênio aromáticos contabilizados seriam exclusivamente oriundos do petróleo e sua quantidade variaria a partir das diferentes proporções de petróleo e parafina precipitada presentes. Comparando-se os teores de hidrogênio aromático presentes no depósito e petróleo original pode-se realizar uma estimativa da porosidade segundo a equação 3.4.

Porosidade (%) =
$$\frac{Har_d}{Har_p} \times 100$$
 (equação 3.4)

, onde Har_d é o teor de hidrogênio aromático no depósito e Har_p é o teor de hidrogênio aromático no petróleo.

Os valores de porosidade obtidos por RMN são em base molar, sendo necessária a conversão destes para base mássica a fim de compará-los com os resultados obtidos pelas técnicas de cromatografia gasosa e DSC. Para isso realizou-se análise elementar dos petróleos e depósitos (sistemas modelo) e determinou-se seus teores em massa de hidrogênio. O valor obtido pela relação entre o teor em massa de hidrogênio de cada depósito e do petróleo original gerador desse depósito multiplicou o valor de porosidade obtido em base molar.

Para a análise de CHN (análise elementar), seguiu-se o método ASTM D5291 - Método D, que consiste na combustão da amostra, conversão/separação cromatográfica dos gases gerados, e detecção por condutividade térmica. O equipamento empregado foi o Flash 2000, da marca Thermo Scientific.

3.4 EXPERIMENTOS EM SIMULADORES FÍSICOS DE DEPOSIÇÃO

3.4.1 Dedo Frio

3.4.1.1 Descrição do aparato e condições de ensaio

O simulador físico de deposição (dedo-frio) utilizado é composto por um vaso externo onde ocorre a circulação de um fluido quente (banho). O depósito é gerado na superfície externa de um cilindro de aço removível, chamado de dedo-frio, o qual é imerso em um frasco contendo o petróleo a ser estudado. Normalmente a massa de petróleo utilizada em cada frasco é de 200g, quando há disponibilidade de amostra. O conjunto frasco-dedo é imerso no banho. A rotação do dedo-frio é controlada para manter uma taxa de cisalhamento constante durante o ensaio de deposição. A temperatura do dedo-frio é ajustada através da circulação de um fluido refrigerado em seu interior. A diferença de temperatura entre o banho e o dedo-frio é escolhida com base nas características do óleo, na condição esperada de escoamento na linha de produção (para reproduzir uma condição real de campo) e/ou para se maximizar a quantidade de depósito (maiores diferenciais de temperatura costuma gerar mais massa de depósito, o que facilita a caracterização do mesmo). Após o tempo estipulado de ensaio, o dedo-frio é removido do sistema, colocado num bécher tarado e posteriormente em estufa a 60°C para fusão do depósito parafínico aderido no dedo-frio. A massa de depósito é então quantificada. Ao todo 6 ensaios são realizados em paralelo. A figura 3.2 apresenta imagens do dedo-frio usado para a realização dos ensaios, que foi desenvolvido e fica localizado na gerência de elevação e escoamento do centro de pesquisas da Petrobras (CENPES).



Figura 3.2 - Imagens do simulador físico de deposição (dedo-frio)

As temperaturas de ensaio do dedo-frio são obtidas a partir da avaliação do desenvolvimento da entalpia do petróleo a ser analisado em função da temperatura por DSC. São selecionadas, normalmente, temperaturas que se aproximam de condições mais severas de deposição e que estão próximas da TIAC e do segundo evento de cristalização. O ensaio de reologia também auxilia na escolha da temperatura do ensaio.

As amostras utilizadas em ensaios de dedo-frio foram: petróleo original A, sobrenadante do petróleo A a 20°C, petróleo original B, sobrenadante do petróleo B a 25°C e petróleo original C e sobrenadante do petróleo C a 19°C.

Foram realizados dois ensaios para cada amostra, chamados aqui de ensaio 1 e 2. O ensaio 1 consistiu em uma temperatura de petróleo de 35°C e de dedo-frio

de 20°C (representado pela notação 35/20°C), uma rotação do dedo de 200 rpm e a duração do ensaio foi de 24 horas, procurando-se fazer 6 replicatas por amostra. O ensaio 2 consistiu em uma temperatura de petróleo de 20°C e de dedo-frio de 5°C (representado pela notação 20/5°C), a rotação do dedo, duração do ensaio e número de replicatas feitas por amostras foram as mesmas do ensaio 1.

3.4.1.2 Caracterização dos depósitos gerados

Os depósitos foram caracterizados por cromatografia gasosa segundo o procedimento descrito no item 3.2.1.1.7. A entalpia de cristalização foi determinada por ensaio de DSC como descrito no item 3.2.1.3.2.

3.4.1.3 Determinação da porosidade

A porosidade dos depósitos foi determinada através dos dados de cromatografia gasosa (a partir da relação %m/m C_{15} do depósito/%m/m C_{15} do petróleo gerador do depósito) e DSC seguindo-se os procedimentos descritos nos itens 3.3.3.1 e 3.3.3.2, respectivamente.

3.4.2 Loop de parafinas

3.4.2.1 Descrição do aparato e condições de ensaio

O *loop* de deposição de parafinas utilizado no presente estudo consiste basicamente nas seguintes partes:

- tanque de 60 litros para armazenamento, agitação e aquecimento do óleo (1);
- bomba para circulação do óleo (2);
- chiller para resfriamento e circulação de fluido refrigerado (3);
- zona de desenvolvimento do escoamento (4);
- duas zonas de troca térmica (zonas de deposição) (5).

• 12 termopares (6 em cada zona de deposição) (6).

Um esquema básico da montagem pode ser visualizado na figura 3.3, apresentada a seguir. O referido equipamento foi desenvolvido e está localizado na gerência de elevação e escoamento do CENPES.



Figura 3.3 - Esquema do loop de parafinas utilizado

Cada zona de deposição consiste em um trocador de calor de tubos concêntricos. No tubo externo circula fluido de resfriamento (solução aquosa 25% de etilenoglicol) e no tubo interno circula, em contra-corrente, o óleo a ser testado. Obtém-se desta forma diferencial de temperatura necessário entre o óleo e a parede interna da tubulação, força motriz para a ocorrência da deposição.

As zonas de deposição são constituídas cada uma por dez seções menores, unidas entre si por conexões de topo tipo rosca, o que permite uniformidade de espessura ao longo de toda a zona.

Com esta configuração consegue-se desmontar toda a zona de deposição em seções menores, cada uma com aproximadamente 16,5 cm, permitindo a visualização direta do depósito formado, sua retirada e posterior análise (pesagem, cromatografia, reologia, entre outras). O recondicionamento do sistema é realizado reaquecendo-se o petróleo, a 60°C, reintroduzindo a parafina depositada no último teste com este mesmo petróleo e deixando o sistema circular em vazão máxima por no mínimo 3 horas, mantendo aquecido.

O *loop* é instrumentado com medidores de vazão, diferencial de pressão e temperatura. Os dados medidos são gravados em *software* de aquisição de dados, de forma que a evolução destas variáveis no período de teste pode ser analisada.

Ressalta-se que o entendimento dos resultados obtidos por simulação física, em particular no *loop* de deposição, poderia ser comprometido com a presença elevada de água, que, mesmo não formando emulsão com o petróleo, pode levar a uma redução da viscosidade da mistura em temperaturas mais baixas e um menor impacto com relação a remoção de óleo por cisalhamento no depósito. Desta forma faz-se importante um baixo teor de água no petróleo a ser testado (abaixo de 1% m/m).

A metodologia empregada no *loop* consiste na medição direta da massa de depósito formado em cada seção e posterior cálculo da espessura correspondente a esta massa. Como já descrito, após o período de teste as seções individuais podem ser desacopladas permitindo a avaliação direta do depósito, conforme mostrado na Figura 3.4.



Figura 3.4 – Exemplo de depósito formado em seção do loop de parafinas.

Coloca-se cada seção contendo depósito em bécheres previamente tarados. O conjunto é levado à estufa e fica submetido à temperatura de 60°C. A parafina depositada funde nesta temperatura e é recolhida nos bécheres, como mostrado na figura 3.5. Os mesmos são pesados, obtendo-se por diferença a massa de depósito em cada seção.



Figura 3.5 – Depósitos parafínicos recolhidos em bécher para pesagem.

A espessura do depósito é calculada segundo equação 3.5.

$$e = \frac{D}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{D^2 - \frac{4m}{\rho L \pi}}$$
 (equação 3.5)

, onde *m* é a massa de depósito (kg); ρ a massa específica do depósito (kg/m³); *L* o comprimento da seção (m); *D* o diâmetro interno da seção (m) e **e** a espessura do depósito (m). Os valores de L e D são fixos e valem, respectivamente, 1, 48 m e 0,019 m.

Assume-se para efeito de cálculo que a massa específica do depósito é igual à do óleo. Esta é uma boa aproximação visto que os depósitos apresentam alta porosidade, constituindo-se majoritariamente por óleo aprisionado nestes poros.

Para os ensaios de loop foram utilizados os petróleos C e D. As condições dos ensaios estão descritas nas tabelas 3.4 e 3.5. Em todos os ensaios o regime de escoamento foi laminar (baixos valores de número de Reynolds).

Petróleo	Depósito	Vazão do petróleo (kg/min)	Duração do teste(h)	Temperatura parede (ºC)	Temperatura petróleo (ºC)	delta T (°C)
Petróleo C1	C1	9	72	16,00	28,00	12
Petróleo C2	C2	9	72	19,00	31,00	12

Tabela 3.4- condições de ensaio no loop para o petróleo C

Tabela 3.5- Condições de ensaio no loop para o petróleo D

Petróleo	Depósito	Vazão do petróleo (kg/min)	Duração do teste(h)	Temperatura parede (ºC)	Temperatura petróleo (⁰C)	delta T (°C)
Petróleo D1	D1	9	24	28,8	46,0	17,2
Petróleo D2	D2	9	24	25	25	0

Nos ensaios denominados 1 e 2 são descritas diferentes identificações para os petróleos (C1 e C2; D1 e D2), pois estes foram caracterizados de forma independente, já que os ensaios de loop foram realizados em dias distintos. Os depósitos obtidos a partir destes possuem identificação que remetem aos seus petróleos geradores.

3.4.2.2 Caracterização dos depósitos

Os depósitos foram caracterizados por cromatografia gasosa segundo o procedimento descrito no item 3.2.1.1.7. A entalpia de cristalização foi determinada por ensaio de DSC como descrito no item 3.2.1.3.2.

3.4.2.3 Determinação da porosidade

A porosidade dos depósitos foi determinada através dos dados de cromatografia gasosa (utilizando a relação do % em massa de C_{15} no depósito e no petróleo), DSC e RMN seguindo-se os procedimentos descritos nos itens 3.3.3.1, 3.3.3.2 e 3.3.3.3, respectivamente.

3.5 ESTUDO DE SENSIBILIDADE DA ESPESSURA DE DEPÓSITO PARAFÍNICO FORMADO EM FUNÇÃO DO TEMPO UTILIZANDO-SE VALORES DE POROSIDADE OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE

A simulação foi realizada através do software *OLGA* no módulo *OLGAwax*. Os dados de caracterização e propriedades físicas das parafinas foram obtidos através do simulador *PVTSim* e importados para o *OLGA*. O modelo de deposição utilizado foi o de Matzain.

Os valores de porosidade dos depósitos parafínicos obtidos experimentalmente pelas técnicas de cromatografia gasosa, DSC e RMN utilizados no ensaio de sensibilidade foram os referentes aos ensaios de *loop* para o petróleo C, cujas condições são descritas na tabela 3.4 do presente estudo (depósitos C1 e C2). Os dados referentes às condições termodinâmicas e de escoamento usados na simulação foram os mesmos do ensaio de *loop* que gerou os depósitos.

Os principais parâmetros utilizados na simulação estão descritos na tabela 3.6. Uma melhor descrição a respeito da metodologia, premissas e cálculos dos parâmetros utilizados para a determinação da espessura de depósito em função do tempo estão no anexo 2.

Modelo	Matzain
Parâmetro	Valor utilizado
Multiplicador Coeficiente de difusão (C1) opção DIFFCOEFFMULT	1
Rugosidade da parafina (m)	0
Condutividade Parafina	0,242
(W/m.K)	
Efeito do cisa	Ihamento
Multiplicador de C2 –	1
opção SHEARMULTC2	
Multiplicador de C3 –	1
opção SHEARMULTC3	
Coeficiente de	0
Cisalhamento (kg/m2)	

Tabela 3.6 - Modelo e valores dos parâmetros utilizados na simulação

O valor padrão da porosidade normalmente utilizado nas simulações é de 0,8. Comparou-se o resultado da simulação da espessura de depósito parafínico em função do tempo utilizando o valor de porosidade igual a 0,8 com as simulações obtidas utilizando-se valores de porosidade obtidos experimentalmente e que serão apresentados no capítulo referente aos resultados.

O dado de porosidade deve ser alimentado no simulador em base volumétrica. Nas simulações realizadas no presente estudo considerou-se a massa específica do depósito igual a do petróleo que o gerou, uma aproximação que também é realizada durante a simulação.

Os dados de porosidade foram adicionados ao simulador como uma constante trocando-se a opção INSTPOROSITYOPT para MANUAL e inserindo-se o valor da porosidade na opção WAXPOROSITY.
4 RESULTADOS

O presente capítulo é destinado à apresentação dos resultados obtidos e às discussões pertinentes a estes. É mostrada a discussão sobra avaliação das diferentes técnicas analíticas para a determinação da porosidade, fazendo uma comparação entre elas. São apresentados os dados de caracterização físico-química dos petróleos e depósitos obtidos nos ensaios de simulação física direta (dedo-frio e *loop*) e a determinação da porosidade desses depósitos pelas diferentes técnicas analíticas propostas. Também são mostradas as informações obtidas a partir ensaio de sensibilidade realizado em simulador de deposição de parafinas, o qual visou avaliar o impacto do valor da porosidade determinado experimentalmente nos resultados da espessura de depósito parafínico obtidos em função do tempo.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PETRÓLEOS

O presente estudo se dispõe a avaliar a porosidade em depósitos gerados em simuladores físicos e sua relação com a composição destes, além do impacto dos valores obtidos de porosidade, em testes de sensibilidade em simuladores de deposição. Para isso, a caracterização dos petróleos é de fundamental importância pois, através do conhecimento de sua composição e propriedades físicas, o entendimento dos fenômenos de deposição são mais facilmente compreendidos e ocorrências não esperadas podem ser melhor explicadas. A seguir são apresentados os resultados da caracterização dos petróleos utilizados tanto na composição dos depósitos que compunham os sistemas modelo quanto nos ensaios de simulação física direta

4.1.1 Propriedades físicas e composicionais

A tabela 4.1 apresenta os resultados das principais propriedades físicas dos petróleos, que são comumente usadas para estudos específicos de deposição de deposição de parafinas, assim como o teor total de parafinas.

	Propriedades					
Petróleo	Densidade 20/4ºC	°API	Ponto de fluidez (ºC)	Teor de Água (%m/m)	Teor total de parafinas (%m/m)	
A	0,8774	28,9	18	0,32	7,0	
В	0,8832	27,9	12	1,45	5,8	
С	0,8589	32,4	-3	0,07	5,2	
D	0,8409	35,9	12	0,02	12,5	
E	0,9367	19,6	-27	0,76	2,5	

Tabela 4.1- Propriedades físicas e teor de parafinas lineares dos petróleos estudados

Os resultados da densidade a 20/4°C dos petróleos A, B,C e D são mais próximos entre si e menores do que o petróleo E, o qual pode ser considerado um petróleo pesado pela classificação de °API. Os petróleos A, B, C e D apresentam °API mais próximos ou superiores a 30, sendo considerado médios ou leves, e possuindo elevadas concentrações de alcanos lineares e iso-alcanos e baixo teor de aromáticos.

Com relação ao ponto de fluidez, os petróleos A, B, C e D, de características parafínicas, possuem ponto de fluidez bem mais elevados que o petróleo E, classificado como um petróleo pesado. Entretanto, todos eles podem ser considerados petróleos de baixo ponto de fluidez, já que os valores encontram-se mais baixos que a temperatura ambiente.

O teor de água apresenta-se acima de 1% em massa para o petróleo B e abaixo deste valor para os demais petróleos. O conhecimento da quantidade de água nos petróleos faz-se importante pois a presença elevada de água poderia causar alterações significativas na viscosidade do meio, caso houvesse formação de emulsões, podendo também impactar na avaliação reológica dos petróleos. Estudos recentes para petróleos parafínicos de baixa viscosidade mostram que parar percentuais de água acima de 50% em massa há formação de emulsões de estrutura gelificada, as quais podem impactar a produção de petróleo e impedir a repartida de linhas (OLIVEIRA et al, 2010).

O teor total de parafinas representa um bom indicativo composicional dos petróleos. Em geral petróleos com teores de parafinas mais elevados são mais propensos à deposição, contudo as condições termo-hidráulicas de escoamento devem também ser avaliadas. É importante ressaltar que o ensaio em que se realiza a quantificação das parafinas lineares cria condições termodinâmicas favoráveis à sua deposição, mas não garante total seletividade, podendo haver co-precipitação de outros alcanos e até mesmo compostos aromáticos. Os petróleos B e C apresentaram teores total de parafinas próximos, em torno de 5%m/m, e o petróleo A possui um teor um pouco mais elevado, em torno de 7%m/m. O petróleo E, como esperado, por ser um petróleo pesado apresenta um menor teor de parafinas lineares, em torno de 2,5% m/m. O petróleo D foi o que apresentou um maior teor de parafinas.

4.1.2 Análise cromatográfica

Como já dito anteriormente, a cromatografia gasosa representa a técnica analítica mais utilizada para o detalhamento composicional de petróleos considerados parafínicos. Contudo ela apresenta conhecidas limitações, como já citadas no capítulo 2: com o aumento do número de carbonos, o número de componentes para uma certa faixa de peso molecular aumenta consideravelmente, sendo, desta forma, muito difícil separar e quantificar os componentes das frações mais pesadas. Ainda há o problema da baixa volatilização dos componentes mais pesados. O uso da cromatografia gasosa em alta temperatura procura minimizar esse efeito, porém o atingimento de altas temperaturas impacta a estabilidade da fase estacionária.

No presente estudo utilizou-se a cromatografia gasosa de alta temperatura para a determinação do % em massa, por átomos de carbono, dos componentes dos petróleos. Apesar de picos de n-parafinas despontarem no cromatograma para petróleos e depósitos parafínicos até certo número de átomos de carbono, principalmente nas frações mais leves, a quantificação dos componentes lineares é prejudicada a partir do momento em que não se observa distinção clara entre os picos de n-parafinas e os demais componentes (frações mais pesadas), tornando difícil a delimitação das áreas por estes ocupadas. Optou-se, portanto, pela quantificação dos componentes dos petróleos e depósitos, por átomos de carbono, sem realizar a distinção entre n-parafinas e demais componentes para a mesma faixa. Deve-se ressaltar que a cromatografia gasosa é capaz de fornecer importantes informações sobre as características do petróleo e depósitos avaliados, porém os resultados devem ser avaliados com cautela, e, com o aumento do número de átomos de carbono, deve prevalecer a avaliação qualitativa e comparativa.

A figura 4.1 apresenta a distribuição cromatográfica para os petróleos A, B e C, todos de características parafínicas. Observa-se uma distribuição bem similar entre os petróleos, com distribuição bimodal entre os componentes C_{10} e C_{20} , com teores mais altos, e entre C_{25} e C_{34} , com teores mais baixos. Há claramente um despontar de picos das frações mais leves. Para o petróleo B, há o despontar de picos na região até C_{10} , que pode ter sido causado pela diferença no tratamento térmico deste petróleo com relação aos demais.

Somente foi possível realizar a quantificação dos componentes até 34 átomos de carbono para os petróleos A, B e C. Acima de 34 átomos de carbono torna-se praticamente impossível atribuir um número de átomos de carbono pela dificuldade de separação entre as áreas dos componentes. Então identifica-se essa fração eluída e não especiada como sendo uma única fração, denominada de C_{34+} . Avaliando-se a tabela 4.2, percebe-se que os valores de C_{34+} são similares para os três petróleos.



Figura 4.1 – Distribuição cromatográfica dos petróleos A, B e C

89

A distribuição cromatográfica do petróleo D é apresentada na figura 4.2. O cromatograma apresenta uma fração de leves mais elevada do que as dos petróleos A, B e C, com teores mais altos de componentes com até 20 átomos de carbono. Foi possível realizar a quantificação dos componentes até 52 átomos de carbono e a fração mais pesada não quantificável, C_{52+} , representou somente 14% da amostra deste petróleo, como pode ser verificado na tabela 4.2.



Figura 4.2 - Distribuição cromatográfica do petróleo D

O petróleo E apresenta claramente uma menor concentração de componentes mais leves (figura 4.3). Foi possível realizar a quantificação dos componentes até 34 átomos de carbono, como nos casos dos petróleos A, B e C, contudo a fração C_{34+} foi bem maior, em torno de 47%, o que corrobora os resultados obtidos para as propriedades físicas desse petróleo, com maior densidade relativa e baixa densidade API, em torno de 19,6, portanto classificado como petróleo pesado.



Figura 4.3 – Distribuição cromatográfica do petróleo E

Tabela 4.2 - Frações eluídas e não quantificadas para os petróleos avaliados

Petróleo	Fração C ₃₄₊ (%m/m)
A	37
В	31
С	36
D	26
E	47
Petróleo	Fração C ₅₂₊ (%m/m)
D	14

4.1.3 Reologia

Em geral o petróleo comporta-se como um fluido newtoniano, ou seja, a sua viscosidade não varia ao se variar a taxa de cisalhamento, em uma determinada temperatura. No caso de petróleos parafínicos, em temperaturas abaixo da TIAC, há a formação de uma dispersão de cristais no meio, a qual pode evoluir para uma estrutura gelificada. A ocorrência desse fenômeno promove um aumento acentuado da viscosidade do meio. O petróleo, então, passa a se comportar como um fluido não-newtoniano e sua viscosidade passa a variar com a variação da taxa de cisalhamento aplicada para uma mesma temperatura.

As figuras 4.4, 4.5 e 4.6 apresentam respectivamente a variação da viscosidade dos petróleos A, B e C, em função da temperatura, para diferentes taxas de cisalhamento. Em temperaturas mais altas verifica-se que os três petróleos apresentam viscosidade relativamente baixa, e esta não varia com a variação da taxa de cisalhamento. Com o abaixamento da temperatura do ensaio para valores menores que 20°C verifica-se um aumento acentuado da viscosidade dos petróleos, devido à formação intensa de cristais de parafina nessa faixa de temperatura. Na mesma faixa de temperatura também é verificado o comportamento não newtoniano desses fluidos, cujas viscosidades variam com a variação da taxa de cisalhamento.

Em temperaturas mais baixas, a viscosidade do petróleo A foi maior que a do B, que, por sua vez, foi maior que a do petróleo C. Para os três petróleos o aumento da taxa de cisalhamento promoveu a redução da viscosidade.



Figura 4.4- Viscosidade do petróleo A em função da temperatura em diferentes taxas de cisalhamento



Figura 4.5 – Viscosidade do petróleo B em função da temperatura em diferentes taxas de cisalhamento



Figura 4.6- Viscosidade do petróleo C em função da temperatura em diferentes taxas de cisalhamento

A avaliação reológica do petróleo D (figura 4.7) também permite dizer que este é um petróleo de características parafínicas. Em temperaturas mais elevadas verifica-se valores de viscosidade relativamente baixos. Contudo abaixo de 20°C há um aumento considerável da viscosidade, a qual, nessa faixa de temperatura, também varia com a taxa de cisalhamento. A imposição de taxas de cisalhamento mais elevadas promove a redução da viscosidade nessa faixa.

Os valores de viscosidade apresentados pelo petróleo D são bem maiores que os petróleos A, B e C em temperaturas abaixo de 20°C. Como já visto anteriormente, o petróleo D possui elevado grau API e características composicionais mais parafínicas. Neste caso, o abaixamento da temperatura pode criar condições termodinâmicas para a formação de cristais parafínicos de maneira mais intensa, proporcionando um incremento significativo no valor da viscosidade.



Figura 4.7 - Viscosidade do petróleo D x temperatura em diferentes taxas de cisalhamento

A avaliação reológica do petróleo E, representada na figura 4.8, mostra o que já foi evidenciado pelos resultados de suas propriedades físicas: é um petróleo considerado pesado, e possui elevada viscosidade quando comparado aos demais petróleos avaliados, em toda a faixa de temperatura. Não apresenta características de petróleo parafínico, já que em baixas temperatura a sua viscosidade não varia com a taxa de cisalhamento.



Figura 4.8 - Viscosidade do petróleo E em função da temperatura em diferentes taxas de cisalhamento

4.1.4 Avaliação por calorimetria diferencial de varredura (DSC)

O ensaio de calorimetria diferencial de varredura é capaz de avaliar o fluxo de calor em função da temperatura ou tempo para uma amostra. Possíveis variações de energia (calor) ocorridas por transformações físicas, como, por exemplo, o fenômeno de cristalização de um petróleo parafínico, são facilmente identificadas e a temperatura e calor envolvidos no processo medidos.

Os petróleos nacionais possuem usualmente dois eventos de cristalização. Os termogramas dos petróleos A, B, C, D e E são apresentados na figura 4.9, onde se verifica a presença de dois picos gerados pela entalpia envolvida no processo de cristalização desses petróleos. A temperatura do primeiro evento de cristalização é denominada TIAC.



Figura 4.9 – Termogramas dos petróleos parafínicos avaliados: (a) Petróleo A, (b) Petróleo B, (c) Petróleo C, (d) Petróleo D, (e) Petróleo E

As temperaturas dos dois eventos de cristalização para os petróleos avaliados são apresentadas na tabela 4.3. Percebe-se que as temperaturas iniciais de aparecimento de cristais são relativamente elevadas quando comparadas à temperatura ambiente e a diferença torna-se maior ainda quando comparadas às temperaturas de operação, em particular de campos *offshore*. Contudo, não somente a TIAC de um petróleo deve ser levada em consideração para a definição da temperatura de projeto para escoamento de um petróleo parafínico. Sua 96 densidade e avaliação da evolução da entalpia de cristalização em função da redução da temperatura do petróleo também são levadas em consideração na definição de um critério para escolha de uma temperatura de projeto, a qual balizará a seleção das facilidades de produção e determinação do isolamento em linhas submarinas de produção.

and a first state of the second second because						
Petróleo	TIAC (°C)	2º Evento de cristalização				
A	38,3	19,6				
В	37,7	19,1				
С	31,6	17,6				
D	35,7	22,8				
E	38,9	17,1				

Tabela 4.3 – Temperaturas de TIAC e 2º evento de cristalização obtidas por DSC

As figuras 4.10, 4.11, 4.12, 4.13 e 4.14 correspondem aos gráficos de entalpia de cristalização em função da temperatura, obtidos por DSC, para os petróleos A,B, C, D e E respectivamente. Em geral, como critério de ensaio a avaliação é feita até a temperatura de 0°C. Para o petróleo B a análise foi realizada somente até 5°C.

Verifica-se em todos casos um aumento acentuado da entalpia de cristalização dos petróleos abaixo da temperatura de 20°C, com excessão do petróleo E, no qual o aumento da entalpia ocorre em temperatura próxima a 15°C. Como já descrito anteriormente, existe a possibilidade da conversão dos valores de entalpia de cristalização para massa de parafina cristalizada, utilizando-se o valor de entalpia de 200J/g, e gerando-se uma curva de solubilidade de parafinas em função da temperatura. Pode-se inferir, portanto, que na faixa de temperatura abaixo de 20°C há um incremento significativo de formação de cristais. O petróleo E, já sabidamente menos parafínico, apresentou valores de entalpia de cristalização menores em temperaturas mais baixas, quando comparado aos demais petróleos.



Figura 4.10 - Entalpia de cristalização de petróleo A em função da temperatura



Figura 4.11 - Entalpia de cristalização de petróleo B em função da temperatura



Figura 4.12 - Entalpia de cristalização de petróleo C em função da temperatura



Figura 4.13 – Entalpia de cristalização de petróleo D em função da temperatura



Figura 4.14 - Entalpia de cristalização de petróleo E em função da temperatura

Os dados obtidos pelos ensaios de reologia e por calorimetria diferencial de varredura permitem selecionar de forma mais criteriosa as temperaturas dos ensaios realizados nos simuladores físicos de deposição. As temperaturas do dedo-frio utilizadas foram as de 20 e 5°C permitindo a avaliação da formação de depósitos em faixas de temperatura com e sem formação significativa de cristais parafínicos. Os ensaios de loop foram realizados em temperaturas de parede de sua linha de escoamento em torno ou abaixo de 20°C.

4.2 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE DIFERENTES TÉCNICAS ANALÍTICAS NA DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE

4.2.1 Sistemas Modelo

A opção por realizar a determinação da porosidade em sistemas modelo deveu-se à necessidade de verificação da aplicabilidade de diferentes técnicas analíticas para esse propósito. Realizou-se então o preparo de misturas de um petróleo de características parafínicas, A, e de natureza similar aos utilizados no ensaio de dedo-frio (B e C). Também foram avaliadas misturas do petróleo E, um petróleo pesado com característica composicional diferente dos demais, com a parafina comercial, com o objetivo de se verificar a resposta dos valores de porosidade pelas diferentes técnicas para um petróleo pouco parafínico.

Em geral os valores de porosidade usados como dados de entrada em simuladores de deposição apresentam valores próximos a 80% em volume. No presente trabalho procurou-se utilizar concentrações de parafina nos sistemas modelo nas concentrações de 20, 30, 50, 70 e 80% em base mássica para o petróleo A e para o petróleo E utilizou-se as concentrações de parafina de 5, 20, 30, 50, 70 e 80. O uso de uma ampla faixa de concentração de parafinas teve por função garantir uma interpretação mais segura dos resultados obtidos nos ensaios de simulação física, pois a realização destes em condições termodinâmicas diferenciadas podem gerar resultados bem diferentes do que os normalmente usados como dados de entrada em simuladores.

4.2.1.1 Aspecto das misturas

A mistura dos petróleos com a parafina comercial de ponto de fusão entre 58-60°C gerou depósitos com aspecto visual e consistência diferentes de acordo com a proporção de cada componente na mistura. A figura 4.15 mostra os depósitos gerados pelas misturas do petróleo A com a parafina, enquanto na figura 4.16 estão descritas as misturas do petróleo E com a parafina.

Para as misturas com os dois petróleos observa-se que o aspecto da amostra evolui de um material de característica sólida, parecendo grumos, para um gel consistente. Mesmo para concentrações mais baixas, com 20% de parafinas, e até mesmo com somente 5, percebe-se a formação de uma mistura gelificada.





Figura 4.15 – Misturas do petróleo A com a parafina comercial: (a) 80% m/m de parafina, (b) 70% m/m de parafina, (c) 50% m/m de parafina, (d) 30% m/m de parafina, (e) 20% m/m de parafina

(d)



Figura 4.16 – Misturas do petróleo B com a parafina comercial: (a) 5% m/m de parafina, (b) 80% m/m de parafina, (c) 70 %m/m de parafina, (d) 50% m/m de parafina, (e) 30% m/m de parafina, (f) 20% m/m de parafina

4.2.1.2 Caracterização da parafina comercial

A distribuição por átomos de carbono por cromatografia gasosa está representada na figura 4.17. Por conter em sua composição somente n-parafinas e parafinas com ramificações, com número de carbono até 44, há a eluição completa dos componentes durante a análise, sendo possível a quantificação de todos eles.



Figura 4.17 – Distribuição por átomos de carbono da parafina comercial

A distribuição das n-parafinas concentrou-se entre 20 e 40 átomos, o que é comumente visto em amostras de depósitos parafínicos obtidos em campo e até mesmo em ensaios de simulação física direta. Portanto, o uso da parafina comercial com essas características gera misturas com o petróleo (sistema modelo) de composição consistente com a de um depósito real.

A distinção entre a quantidade de n-parafinas e parafinas ramificadas na parafina comercial encontra-se na figura 4.18. Verifica-se que a classe de n-parafinas é muito maior que a de parafinas ramificadas.



Figura 4.18 – Percentuais de parafinas normais e ramificadas na parafina comercial

4.2.2 Determinação da porosidade por diferentes técnicas analíticas

A avaliação da porosidade nas misturas contendo os petróleos A e E com parafinas comerciais de ponto de fusão entre 58-60°C, em diferentes proporções, foi realizada pelas técnicas analíticas de cromatografia gasosa, RMN e DSC. Os

resultados obtidos, seguindo as metodologias de cálculo inerente a cada técnica, já descritas no capítulo 3, e sua comparação com os valores reais de porosidade, são descritos a seguir.

4.2.2.1 Cromatografia gasosa

As figuras 4.19 e 4.20 apresentam, respectivamente, as distribuições por átomos de carbono obtidas por análise cromatográfica dos petróleos A e E e suas misturas com parafinas, as quais simulam depósitos. A distribuição da parafina comercial também se encontra presente nos dois gráficos.

Avaliando-se a figura 4.19 observa-se que, com o aumento do percentual de parafinas na composição dos depósitos estudados, há um abaixamento gradual do teor dos componentes mais leves, e um aumento, como esperado, da concentração dos componentes entre C_{20} e C_{40} . Essa tendência fica mais clara quando as distribuições são confrontadas com a composição do petróleo e da parafina utilizados para gerar os depósitos.



Figura 4.19 - Distribuição por átomos de carbono do petróleo A e suas misturas com parafina

Os cromatogramas obtidos para as misturas com o petróleo E apresentam o mesmo comportamento observado para as misturas do petróleo A, como pode ser visto na figura 4.20. Destaca-se em particular a distribuição cromatográfica da

mistura contendo 95% de petróleo, a qual é bem similar à do petróleo original, havendo somente uma pequena elevação da concentração dos componentes de número de carbono entre C_{20} e C_{40} devido ao baixo teor de parafinas sólidas presentes na mistura.



Figura 4.20 – Distribuição por átomos de carbono do petróleo E e suas misturas com parafina

Pelos dados obtidos de caracterização dos depósitos a partir das análises por cromatografia gasosa, pode-se concluir, por uma comparação qualitativa dos cromatogramas, que esta técnica capta razoavelmente bem possíveis variações composicionais entre petróleo e parafina nas misturas.

Os cálculos de porosidade determinados a partir dos dados de cromatografia gasosa são mostrados nas tabelas 4.4 e 4.5, utilizando-se os teores de C₁₄ e C₁₅, respectivamente. Uma comparação com os valores reais de porosidade das misturas dos sistemas modelo também foi realizada e o erro absoluto calculado

A determinação quantitativa é fundamental para a confirmação da premissa utilizada para a determinação da porosidade por cromatografia gasosa: a de que os componentes mais leves não estariam depositados como parafina na mistura, além de sua composição total ser constante no petróleo, mas não em uma mistura com parafinas, sendo possível, portanto, avaliar a variação do teor de petróleo no depósito pela mudança do teor de um componente leve, como o C_{14} ou C_{15} .

Amostra	%m/m C ₁₄ mistura	%m/m C ₁₄ petróleo	Porosidade (% m/m)	Valor Real (%m/m)	Erro Absoluto (%m/m)
80% petróleo A + 20% parafina	2,80	3,57	78,4	80,3	-1,9
70% petróleo A +30% parafina	2,44	3,57	68,3	71,1	-2,8
50% petróleo A + 50% parafina	1,65	3,57	46,2	51,6	-5,4
30% petróleo A + 70% parafina	1,02	3,57	28,6	31,1	-2,5
20% petróleo A + 80% parafina	0,55	3,57	15	20,4	-5
95% petróleo E + 5% parafina	2,57	2,58	99,6	95,0	4,6
80% petróleo E + 20% parafina	1,86	2,58	72,1	80,7	-8,6
70% petróleo E +30% parafina	1,52	2,58	58,9	69,7	-10,8
50% petróleo E + 50% parafina	1,07	2,58	41,5	49,9	-8,4
30% petróleo E + 70% parafina	0,73	2,58	28	30,1	-2
20% petróleo E + 80% parafina	0,46	2,58	18	20,1	-2

Tabela 4.4 – Determinação da porosidade por cromatografia gasosa a partir dos teores de C₁₄ no depósito e no petróleo e comparação com os valores reais das misturas dos sistemas modelo

Amostra	%m/m C ₁₅ mistura	%m/m C ₁₅ petróleo	Porosidade (% m/m)	Valor Real (%m/m)	Erro Absoluto (%m/m)
80% petróleo A + 20% parafina	2,66	3,24	82,1	80,3	1,8
70% petróleo A +30% parafina	2,33	3,24	71,9	71,1	0,8
50% petróleo A + 50% parafina	1,58	3,24	48,8	51,6	-2,8
30% petróleo A + 70% parafina	0,97	3,24	30	31,1	-1
20% petróleo A + 80% parafina	0,51	3,24	16	20,4	- 4
95% petróleo E + 5% parafina	2,37	2,53	93,7	95,0	-1,3
80% petróleo E + 20% parafina	1,96	2,53	77,5	80,7	-3,2
70% petróleo E +30% parafina	1,73	2,53	68,4	69,7	-1,3
50% petróleo E + 50% parafina	1,23	2,53	48,6	49,9	-1,3
30% petróleo E + 70% parafina	0,69	2,53	27	30,1	-3
20% petróleo E + 80% parafina	0,44	2,53	17	20,1	-3

Tabela 4.5 – Determinação da porosidade por cromatografia gasosa a partir dos teores de C₁₅ no depósito e no petróleo e comparação com os valores reais das misturas dos sistemas modelo

Observa-se pela avaliação dos dados presentes nas tabelas 4.4 e 4.5 que os erros relativos correspondentes à determinação da porosidade pela relação entre os valores de C₁₅ dos depósitos e do petróleo, obtidos por cromatografia gasosa, foram menores quando comparados com os gerados pela relação com C₁₄. Numa avaliação inicial, transportando essa avaliação para sistemas reais, poder-se-ia imaginar que os hidrocarbonetos alifáticos com número de carbono igual a 15 estariam precipitados em determinadas condições de ensaio, como, por exemplo, na qual o dedo-frio encontra-se a 5°C, já que o ponto de fusão do nC₁₅ é de aproximadamente 10°C. Entretanto, estudos conduzidos por Roehner et al. (2002) e Fogler et al. (2010) mostram que hidrocarbonetos com número de carbonos mais altos que estes podem ainda estar presentes em solução em baixas temperaturas como as mínimas encontradas nos ensaios de simulação física realizados. Efeitos de solubilização do meio solvente (petróleo) associado ao fenômeno de super-

resfriamento decorrente da subsaturação do meio com a diminuição da temperatura são justificativas razoáveis para tal fato (HANSEN et al., 1991).

No caso do presente trabalho, para a quantificação dos componentes de 14 e 15 átomos de carbono, a questão da razão sinal/ruído não se apresenta como um problema, já que na faixa dos componentes mais leves os sinais das n-parafinas são mais intensos, facilitando a integração desses componentes.

A presença dos demais componentes presentes que coeluem na mesma faixa das n-parafinas com 14 e 15 átomos de carbono, gerando possíveis problemas de integração dos picos e quantificação, são muito importantes nesse caso. Entretanto, a integração das regiões correspondentes a cada átomo de carbono nos cromatogramas obtidos no presente estudo é feita de forma a agrupar todos os componentes presentes com o mesmo número de átomos de carbono e assim realizar a integração e quantificação dos componentes.

Os erros apresentados para os sistemas modelo contendo o petróleo A foram, em geral, menores quando comparados ao sistema que utilizou o petróleo E, com exceção para os sistemas com baixo teor de petróleo. Há uma menor concentração de C₁₅ no petróleo E devido à sua característica menos parafínica, onde não se observa o despontar de forma mais intensa de picos referentes aos n-alcanos, como já verificado na figura 4.3, podendo originar dificuldades quantificação. O aumento do teor de parafinas nos sistemas modelo (amostras de depósito) diminui a concentração relativa dos componentes mais leves, causando uma diminuição do tamanho do pico e também dificultando sua quantificação.

Como se verifica o despontar intenso dos picos de n-alcanos, pelo menos até C_{20} , não foi considerado um problema a utilização da relação C_{15} depósito/ C_{15} petróleo para a quantificação da porosidade dos depósitos gerados nestes ensaios.

No caso da porosidade determinada através dos dados de C_{14} são observados erros maiores, principalmente para as misturas com o petróleo E. Estes erros maiores concentram-se na faixa de maior teor de óleo, entre 50 e 80%, que são os valores normalmente considerados em simulação e obtidos em estudos da literatura para amostras de campo e simulação física.

Não se deve desconsiderar problemas relativos à manipulação e homogeneidade das amostras nas diferenças de resultados obtidos entre os valores reais de porosidade e os determinados pela técnica de cromatografia gasosa.

A determinação da porosidade dos depósitos por cromatografia gasosa possui outras vantagens: pode-se trabalhar com quantidades menores de amostra (em torno de 200 mg), e o cromatograma obtido permite o detalhamento composicional por átomo de carbono, que, como já dito anteriormente, permite a realização de inferências sobre o fenômeno de deposição e correlação com estudos de interesse específico.

4.2.2.2 Ressonância Magnética Nuclear

A tabela 4.6 apresenta os resultados obtidos para a determinação da porosidade dos depósitos dos sistemas modelo pela técnica de ressonância magnética nuclear.

Os resultados de porosidade dos sistemas modelo apresentados pelo uso da técnica de ressonância magnética nuclear não foram muito distantes dos obtidos por cromatografia gasosa a partir da relação com o componente C₁₅. Para os depósitos que continham o petróleo E os erros foram maiores nos sistemas com maiores teores de petróleo. É sabido que depósitos contendo mistura de petróleo e parafinas podem apresentar razões de sinal/ruído baixas para alguns picos, resultando em erros de quantificação, e impactando a determinação do percentual de hidrogênio aromático (MARTOS et al., 2008). Os erros poderiam também aumentar para ambos os sistemas modelo com o aumento do teor de parafinas e conseguente redução do teor de óleo nos depósitos, pois há uma redução da quantidade de hidrogênio aromático presente no meio, podendo gerar maior dificuldade na integração dos picos do espectro de RMN, tendo por consequência uma maior dificuldade em sua quantificação. Todavia isso não foi observado. Os erros apresentados considerandose o sistema modelo contendo o petróleo A, com depósitos apresentando concentração de petróleo na faixa entre 50 e 80%, foram em geral menores, quando comparados ao sistema contendo o petróleo E.

109

Amostra	Har (%molar)	Porosidade (%molar)	Porosidade (%m/m)	Valor Real (%m/m)	Erro Absoluto (%m/m)
Petróleo A	3,3				
80% petróleo A + 20% parafina	2,6	79	80	80,3	-0,3
70% petróleo A +30% parafina	2,3	70	73	71,1	2
50% petróleo A + 50% parafina	1,6	48	52	51,6	0,4
30% petróleo A + 70% parafina	0,9	30	33	31,1	2
20% petróleo A + 80% parafina	0,6	20	22	20,4	2
Petróleo B	4,8				
95% petróleo E + 5% parafina	4,6	96	98	95	3
80% petróleo E + 20% parafina	3,5	73	77	80,7	-4
70% petróleo E +30% parafina	3,3	69	75	69,7	5
50% petróleo E + 50% parafina	2,2	46	52	49,9	2
30% petróleo E + 70% parafina	1,2	25	29	30,1	-1
20% petróleo E + 80% parafina	0,7	15	18	20,1	-2

Tabela 4.6 – Determinação da porosidade por RMN e comparação com os valores reais das misturas dos sistemas modelo

4.2.2.3 Calorimetria diferencial de Varredura

A tabela 4.7 apresenta os resultados obtidos na determinação da porosidade para os depósitos dos sistemas modelo contendo os petróleos A e E.

Amostra	Entalpia de cristalização (J/g)	Teor de parafinas (%m/m)	Porosidade (% m/m)	Valor Real (% m/m)	Erro Absoluto (%m/m)
80% petróleo A + 20% parafina	45,7	22,8	77,2	80,3	-3,1
70% petróleo A +30% parafina	74,7	37,3	62,7	71,1	-8,4
50% petróleo A + 50% parafina	107,1	53,5	46,5	51,6	-5,1
30% petróleo A + 70% parafina	154,9	77,4	22,6	31,1	-8,5
20% petróleo A + 80% parafina	174,4	87,2	12,8	20,4	-7,6
95% petróleo E + 5% parafina	8,0	4,0	96,0	95,0	1,0
80% petróleo E + 20% parafina	35,4	17,7	82,3	80,7	1,6
70% petróleo E +30% parafina	53,9	26,9	73,1	69,7	3,4
50% petróleo E + 50% parafina	105,6	52,8	47,2	49,9	-2,7
30% petróleo E + 70% parafina	153,1	76,5	23,5	30,1	-6,6
20% petróleo E + 80% parafina	168,8	84,4	15,6	20,1	-4,5

Tabela 4.7 – Determinação da porosidade por DSC e comparação com os valores reais das misturas dos sistemas modelo

A determinação da porosidade por calorimetria diferencial de varredura apresentou, para os dois sistemas, erros que superaram os obtidos por RMN e por cromatografia gasosa a partir da relação com C₁₅. Somente observou-se erros mais baixos para os depósitos dos sistemas contendo o petróleo E em teores mais elevados.

Algumas dificuldades experimentais são encontradas quando se deseja realizar a quantificação das parafinas precipitadas por calorimetria diferencial de varredura em amostras contendo óleo: os sinais obtidos são largos e com baixa intensidade, a determinação da linha base é em geral complexa, e a integração do termograma pode não ser bem definida (COTO et al., 2011b). Ademais, a quantidade de amostra utilizada para a realização do ensaio de DSC é a menor entre as técnicas avaliadas (em torno de 10 mg), podendo a questão da homogeneidade da amostra afetar a qualidade dos resultados obtidos.

Para a determinação da porosidade por DSC negligenciou-se possíveis contribuições das parafinas presentes no petróleo ocluído. Essa aproximação é razoável para sistemas em que não se espera um grande teor de parafinas final do petróleo em temperaturas muito baixas (COTO et al., 2011b; COTO et al., 2012).

Considerações também devem ser feitas sobre o valor utilizado de entalpia de cristalização para a obtenção da massa de parafina no depósito e consequentemente o cálculo, por diferença, do valor da porosidade. Utilizou-se o valor de 200 J/g baseado em trabalho realizado por Letoffé et al. (1995). Nesse estudo os autores encontraram valores de entalpia de cristalização próximos a 200J/g para misturas de petróleo de baixo teor parafínico com parafinas puras em concentração que variava de 2 a 4% m/m. No caso das amostras dos sistemas modelo, estas apresentam valores mais elevados de parafina do que no estudo citado, representando um sistema diferente daquele contendo petróleo em maior quantidade, de maneira que que o valor da entalpia de cristalização utilizado possa estar sendo conservador.

4.2.2.4 Conclusões sobre os resultados obtidos pelas diferentes técnicas

A tabela 4.8 apresenta um resumo dos erros obtidos para a determinação da porosidade por cada técnica analítica utilizada em comparação aos valores reais dos sistemas modelo utilizados.

	Erro absoluto (%m/m)				
Amostra	CG relação C ₁₄	CG relação C ₁₅	RMN	DSC	
80% petróleo A + 20% parafina	-1,9	1,8	-0,3	-3,1	
70% petróleo A +30% parafina	-2,8	0,8	2	-8,4	
50% petróleo A + 50% parafina	-5,4	-2,8	0,4	-5,1	
30% petróleo A + 70% parafina	-2,5	-1	2	-8,5	
20% petróleo A + 80% parafina	-5	- 4	2	-7,6	
95% petróleo E + 5% parafina	4,6	-1,3	3	1,0	
80% petróleo E + 20% parafina	-8,6	-3,2	-4	1,6	
70% petróleo E +30% parafina	-10,8	-1,3	5	3,4	
50% petróleo E + 50% parafina	-8,4	-1,3	2	-2,7	
30% petróleo E + 70% parafina	-2	-3	-1	-6,6	
20% petróleo E + 80% parafina	-2	-3	-2	-4,5	

Tabela 4.8 – Comparação entre os erros absolutos na determinação da porosidade em sistemas modelo por diferentes técnicas analíticas

Avaliando-se os valores obtidos na tabela 4.8 percebe-se que em depósitos com concentrações mais altas de petróleo, como se espera encontrar em ensaios de simulação física ou até mesmo em amostras de campo para os petróleos utilizados no presente estudo, os erros obtidos comparando-se os valores experimentais com os reais não foram muito discrepantes.

Optou-se pelo uso preferencial da técnica de cromatografia gasosa para a determinação dos depósitos obtidos em ensaios de simulação física, em particular realizando-se o cálculo pela determinação da relação entre a concentração componente C_{15} no depósito/ C_{15} no petróleo. A mesma relação utilizando o componente C_{14} não mostrou a mesma eficiência para a análise nos sistemas modelo. Como já descrito anteriormente, a cromatografia gasosa é capaz de fornecer importante detalhamento composicional para amostras de depósito

parafínicos. Apesar de ter apresentado erros um pouco maiores que as demais técnicas para o petróleo A, que é mais representativo em termos composicionais dos petróleos do presente estudo, a técnica de DSC também foi utilizada pois necessita de uma quantidade bem pequena de amostra.

A técnica de RMN também apresentou bons resultados para os valores de porosidade de depósitos com concentrações mais altas de petróleo, entretanto, por necessitar de uma quantidade maior de amostras para sua execução, só pôde ser utilizada na determinação da porosidade em ensaios de *loop*, já que os ensaios de dedo-frio geraram pouca quantidade de material para análise.

4.3 ENSAIOS DE SIMULAÇÃO FÍSICA

A seguir são apresentados os resultados obtidos por simulação física, através dos ensaios de dedo-frio e *loop*. O primeiro passo consistiu na obtenção dos depósitos parafínicos. Em seguida eles foram caracterizados, para que houvesse um detalhamento composicional dos mesmos e pudessem ser realizadas inferências qualitativas e quantitativas no que cerne à formação dos depósitos.

A determinação da porosidade foi realizada a partir de dados obtidos pelos ensaios de cromatografia gasosa e DSC para os ensaios de dedo-frio. No caso dos depósitos do *loop* também foi obtida a porosidade por dados de RMN, pois a quantidade de massa gerada foi maior e permitiu a realização deste ensaio.

4.3.1 Dedo-frio

4.3.1.1 Geração dos depósitos e caracterização

Os resultados obtidos em termos de massa de depósito gerada para os diferentes ensaios de dedo-frio realizados encontram-se reportados na tabela 4.9. Eles representam a média dos valores de 6 replicatas, com incerteza associada calculada a partir do desvio padrão com nível de confiança de 95% segundo o guia para expressão de incerteza de medição (INMETRO, 2012).

Os valores de massa depositada no dedo para ensaios em que a temperatura do mesmo encontrava-se a 20°C foram baixos. Já havia sido verificado, por ensaios de avaliação por entalpia de cristalização e reologia para os petróleos em estudo, que a essa temperatura não há a cristalização de parafinas de forma mais severa.

Já os ensaios realizados com o dedo-frio a 5°C mostraram claramente um aumento da massa de depósito, corroborando com os dados de caracterização do petróleo de que esta temperatura estaria em uma faixa crítica para formação de cristais parafínicos.

Como a diferença de temperatura entre o petróleo e o dedo-frio era a mesma para os dois ensaios, esse parâmetro não pôde ser levado em consideração para a interpretação dos resultados com relação à quantidade de massa depositada.

Amostro	Massa de depósito (g)			
Amostra	35/20°C	20/5°C		
Petróleo Original A	0,24 ± 0,07	1,03 ± 0,11		
Sobrenadante do petróleo A a 20 °C	$0,22 \pm 0,03$	1,22 ± 0,12		
Petróleo Original B	$0,20 \pm 0,03$	0,89 ± 0,12		
Sobrenadante do petróleo B a 25 °C	0,13 ± 0,02	1,60 ± 0,06		
Petróleo Original C	$0,28 \pm 0,07$	$1,10 \pm 0,09$		
Sobrenadante do petróleo C a 19 °C	0,21 ± 0,10	1,68 ± 0,04		

Tabela 4.9 - Massa depositada para os ensaios de dedo-frio nas duas condições estabelecidas

As figuras 4.21, 4.22 e 4.23 mostram os depósitos de dedo-frio obtidos após a realização dos ensaios nas duas condições pré-estabelecidas para os petróleos A, B e C, respectivamente. Nota-se que, em uma condição de temperatura de petróleo a 35°C e do dedo a 20°C, há a formação de uma fina película levemente amarronzada, que não se assemelha a um depósito parafínico. Já em condições de experimento com o petróleo a 20°C e dedo a 5°C observa-se a formação de um depósito mais viscoso e endurecido, de coloração enegrecida.



Figura 4.21- Dedo-frio após ensaio com petróleo original A, nas condições: (a) 35/20°C e (b) 20/5°C



Figura 4.22- Dedo-frio após ensaio com petróleo original B, nas condições: (a) 35/20°C e (b) 20/5°C



Figura 4.23 – Dedo-frio após ensaio com petróleo original C, nas condições: (a) 35/20°C e (b) 20/5°C

A caracterização dos depósitos obtidos em ensaio de dedo-frio foi realizada a fim de se obter mais informações composicionais do depósito e realizar inferências a respeito das condições do ensaio na formação dos mesmos.

As figuras 4.24 e 4.25 apresentam, respectivamente, as distribuições cromatográficas dos depósitos obtidos a partir da realização dos ensaios em dedofrio para as duas condições pré-estabelecidas e sua comparação com o petróleo A e sobrenadante a 20°C do petróleo A. Pela análise da figura 4.24 pode-se verificar que no ensaio em temperaturas mais elevadas, onde não se esperaria condições severas de deposição, a distribuição por cromatografia gasosa assemelha-se bastante à do petróleo, dando a entender que a fina película de amostra obtida nessa condição de ensaio seria um filme de petróleo. Nota-se que os componentes leves desse depósito estão em concentrações menores; provavelmente houve perda desses componentes durante o tratamento térmico utilizado em sua amostragem a partir do dedo-frio. No caso da distribuição do depósito obtido na condição de ensaio 20/5°C verifica-se uma considerável diminuição dos componentes leves e um acentuado aumento da concentração dos componentes entre 20 e 40 átomos de carbono. Esta faixa de temperatura está dentro da região mais severa de formação de cristais, esperando-se, portanto, uma deposição mais intensa, como verificado pela análise da tabela 4.9, onde a massa obtida no ensaio de dedo-frio foi consideravelmente maior que em temperaturas mais elevadas. A distribuição por cromatografia obtida para este depósito é compatível com as verificadas na literatura para depósitos parafínicos gerados em condições mais severas de deposição, como podemos verificar nos trabalhos de Jennings e Weispfennig (2005, 2006).



Figura 4.24 – Distribuição por átomos de carbono do petróleo A e depósitos obtidos em ensaios de dedo-frio nas duas condições pré-estabelecidas

Avaliando-se a figura 4.25 pode-se afirmar que a composição do sobrenadante a 20°C do petróleo A assemelha-se muito com a do petróleo A. Ademais, os depósitos gerados a partir do sobrenadante a 20°C do petróleo A apresentaram comportamento similar aos depósitos obtidos a partir do petróleo A: na condição de 35/20°C a distribuição do depósito assemelha-se muito a do sobrenadante que a gerou, e, na condição de 20/5°C, há uma maior concentração de componentes entre 20 e 40 átomos de carbono e uma redução significativa dos componentes leves.



Figura 4.25– Distribuição por átomos de carbono do sobrenadante do petróleo A a 20°C e depósitos obtidos em ensaios de dedo-frio nas duas condições pré-estabelecidas

Avaliando-se a distribuição cromatográfica do petróleo B e dos depósitos a partir dele gerados (figura 4.26), percebe-se uma maior similaridade composicional do petróleo B com o depósito gerado na condição de 35/20°C, e que mais uma vez há uma drástica redução dos componentes leves. Desta vez percebe-se um discreto aumento da concentração dos componentes entre 20 e 40 átomos de carbono. Na condição de ensaio de 20/5°C, a caracterização do depósito mostra, como também já havia sido visto para o depósito obtido a partir do petróleo A, um abaixamento do teor de componentes leves e um acentuado aumento dos componentes na faixa entre 20 e 40 átomos de carbono.



Figura 4.26 – Distribuição por átomos de carbono do petróleo B e depósitos obtidos em ensaios de dedo-frio nas duas condições pré-estabelecidas

A avaliação dos cromatogramas da figura 4.27 permite concluir que o sobrenadante do petróleo B a 25°C apresentou distribuição por átomos de carbono similar à obtida pelo petróleo original B. Entretanto percebe-se uma redução da concentração dos componentes mais leves e um aumento da concentração na faixa entre 20 e 30 átomos de carbono. A caracterização dos depósitos obtidos para o a partir do sobrenadante do petróleo B nos ensaios de dedo-frio nas condições de 35/20°C e 20/5°C mostrou uma distribuição por átomos de carbono praticamente idêntica, o que não era esperado a partir da avaliação dos resultados obtidos para o s demais petróleos. Cogitou-se a possibilidade de má identificação da amostra e análise duplicata de um dos depósitos, provavelmente o gerado na condição de 20/5°C, visto que essa distribuição, a qual mostra a concentração de componentes na faixa entre 20 e 40 carbonos é compatível com depósitos gerados em condições mais severas de formação de cristais.





A figura 4.28 apresenta os cromatogramas para o petróleo C e os depósitos gerados nas duas condições de análise. Mais uma vez verifica-se que a distribuição do depósito obtida na condição de $35/20^{\circ}$ C apresenta similaridade com a distribuição do petróleo, contudo há uma drástica redução da concentração dos componentes mais leves até C₁₃, que poderia estar relacionada ao tratamento térmico dado na

amostragem do depósito formado no dedo-frio ou até mesmo pode condições diferenciadas de precipitação específicas para esse petróleo em temperaturas mais elevadas, concentrando menos os compostos de número de carbono mais baixos, por estes estarem ainda solúveis. Além disso, como somente uma fina película de depósito é formada, os efeitos de cisalhamento podem ser mais efetivos nesse caso.

Na condição de ensaio de 20/5°C observa-se uma redução da concentração dos componentes leves e aumento da concentração dos componentes entre 20 e 40 átomos de carbono.



Figura 4.28 – Distribuição por átomos de carbono do petróleo C e depósitos obtidos em ensaios de dedo-frio nas duas condições pré-estabelecidas

Na figura 4.29 são mostrados os cromatogramas do petróleo C, seu sobrenadante a 19°C, e os depósitos por ele gerados no ensaio de dedo-frio. Verifica-se grande similaridade composicional entre o petróleo C e seu sobrenadante a 19°C. O depósito gerado na condição de ensaio de 20/5°C apresentou uma distribuição por átomos de carbono como as vistas para os depósitos gerados pelos demais petróleos avaliados nas mesmas condições: concentração baixa dos componentes leves e aumento da concentração dos componentes entre 20 e 40 átomos de carbono. Na condição de ensaio de 35/20°C, o depósito obtido apresentou redução significativa dos componentes leves e concentração mais elevada dos componentes entre 17 e 34 átomos de carbono, assim como já havia
sido verificado para o depósito gerado a partir do petróleo original C nessa mesma condição de ensaio.



Figura 4.29 – Distribuição por átomos de carbono do sobrenadante do petróleo C a 19°C e depósitos obtidos em ensaios de dedo-frio nas duas condições pré-estabelecidas

As figuras 4.30, 4.31 e 4.32 apresentam a viscosidade dos petróleos avaliados por ensaio de dedo-frio e seus sobrenadantes em diferentes temperaturas e a uma taxa de 10s⁻¹. Pode-se verificar que as viscosidades dos sobrenadantes obtidos por centrifugação são bem mais baixas que as do petróleo original quando o ensaio é realizado em temperaturas iguais ou abaixo de 20°C. Esse fato pode ter contribuído para o aumento da massa depositada em ensaio de dedo-frio com os sobrenadantes na condição de 20/5°C, como mostrado na tabela 4.9, visto que o principal mecanismo considerado para a deposição de parafina é a difusão molecular, e o coeficiente de difusão utilizado para o cálculo da massa depositada em função do tempo leva em consideração a viscosidade do petróleo, como pode ser verificado na equação 2.5.



Figura 4.30 – Viscosidade do petróleo original A e seu sobrenadante a 20°C a uma taxa de 10s⁻¹



Figura 4.31 – Viscosidade do petróleo original B e seu sobrenadante a 25ºC a uma taxa de 10s⁻¹



Figura 4.32 – Viscosidade do petróleo original C e seu sobrenadante a 19°C a uma taxa de 10s⁻¹

4.3.1.2 Determinação da Porosidade

A tabela 4.10 apresenta os resultados por cromatografia gasosa e DSC da porosidade dos depósitos obtidos nos ensaios de dedo-frio, em diferentes temperaturas, dos petróleos e sobrenadantes. É importante destacar que o efeito de cisalhamento nos ensaios foi o mesmo, visto que estes foram realizados com o dedo-frio mantido na mesma rotação.

Amostra de depósito	Condição do ensaio de dedo- frio	Porosidade CG (%m/m C15 depósito/%m/m C15 petróleo)	Porosidade DSC (%m/m)
Potrólog Original A	35/20°C	92,5	96,7
	20/5°C	45,2	54,9
Sobrenadante do	35/20°C	73,4	97,5
petróleo A a 20 °C	20/5°C	49,4	71,4
Potrólog Original B	35/20°C	55,2	93,3
Fetroleo Original B	20/5°C	51,3	50,7
Sobrenadante do	35/20°C	51,9	64,5 ^{*1}
petróleo B a 25 °C	20/5°C	63,8	64,5
Potrólog Original C	35/20°C	29,8	*2
Felloleo Original C	20/5°C	30,8	48,1
Sobrenadante do	35/20°C	5,4	94,8
petróleo C a 19 °C	20/5°C	57,5	55.0

Tabela 4.10 - Resultados da porosidade dos depósitos de dedo-frio obtidos por DSC

^{*1} suspeita de utilização da mesma amostra nos dois ensaios/² análise não realizada devido a pouca quantidade de amostra

Para os ensaios de simulação física em dedo-frio, como descrito no item anterior do presente trabalho, e evidenciado pelas massas obtidas e pela caracterização por cromatografia dos depósitos gerados, verifica-se que, em condições menos brandas de ensaio em termos de formação e cristais de parafina (ensaio a 35/20°C, como dedo a 20°C), há uma precipitação incipiente ou somente a presença de uma fina camada de óleo por adesão ao dedo, mesmo com a presença de um diferencial de temperatura entre o petróleo e o dedo. Já no ensaio na condição de 20/5°C, o dedo encontra-se a 5°C, temperatura na qual existe cristalização efetiva de parafinas. Sendo assim, valores de porosidade elevados são

esperados para a condição de ensaio de 35/20°C e valores mais baixos são esperados para a condição de 20/5°C.

Ao se analisar os dados da tabela 4.10 observa-se que os valores de porosidade obtidos por DSC na condição de 35/20°C seguem a tendência esperada para praticamente todas as amostras. São observados altos valores de porosidade, praticamente todos acima de 90% em massa. Nessa condição mais branda na qual os depósitos foram gerados não é esperado um processo intenso de cristalização na superfície ou em regiões próximas ao dedo frio, para que fosse assim criado um gradiente radial de solubilidade e difusão das moléculas de parafina para a parede do dedo, o que diminuiria a porosidade do depósito. Tanto que ao se avaliar a tabela 4.9 não são observadas massas significativas no ensaio nessas condições de temperatura. Há provavelmente predominância de um depósito formado somente pela resiliência do petróleo na parede do dedo-frio, em que se espera uma composição de depósito próxima do petróleo, como visto no estudo realizado por Hoffmann et al. (2012). Este fato pode ser confirmado avaliando-se os resultados de cromatografia obtidos para os depósitos na condição de 35/20°C; em geral os cromatogramas dos depósitos assemelham-se aos petróleos que lhe deram origem.

Os resultados de porosidade obtidos por CG para a condição de 35/20°C, com exceção do petróleo A, foram bem diferentes dos obtidos por DSC e abaixo do esperado. Inicialmente pensou-se na questão do tratamento térmico durante a amostragem do depósito a partir do dedo-frio. Na verdade, ao se avaliar todos cromatogramas obtidos nessa condição de ensaio, pode-se verificar que depósito obtido para o petróleo A ainda apresenta um teor de componentes leves detectável, abaixo de C₁₃ (figuras 4.24 e 4.25). No entanto, para os demais petróleos estudados não foram detectados componentes com número de carbono menores que C₁₃ (figuras 4.26, 4.27, 4.28 e 4.29). Os valores de percentual em massa de C₁₅ obtidos foram abaixo do esperado para depósitos em que se supunha conter quantidades significativas de petróleo. Devido à pouca quantidade de amostra obtida durante os ensaios e ,consequentemente, dificuldades de manipulação, é grande a possibilidade de maiores erros de quantificação, tanto com relação à integração dos picos do cromatograma, quanto nos dados de entrada de massa de amostras, os quais são usados nos cálculos para se obter os teores dos componentes. Um outro fator que poderia influenciar nos resultados obtidos seria a amostragem. Um estudo

de Jennings e Weispfennig (2005) mostra que a depender da posição do depósito no dedo-frio (topo, meio ou fundo) a concentração de parafinas pode apresentar valores diferenciados. Essa possibilidade seria mais remota, pois no caso do presente estudo a amostragem é realizada a partir da fusão das parafinas a 60°C em um bécher onde são colocados todos os dedos-frios simultaneamente, de maneira que há a mistura de todos os depósitos gerados nas replicatas para um mesmo ensaio.

Os valores de porosidade obtidos, por CG e DSC, para os depósitos na condição 20/5°C foram mais próximos entre si e mais consistentes quando se avalia as condições em que foram gerados. Pelas caracterizações já realizadas nos petróleos utilizados para o ensaio de dedo-frio, pode-se inferir que uma temperatura de dedo igual a 5°C promove uma cristalização bem mais intensa das parafinas em sua parede ou região próximas, originando um gradiente de concentração e promovendo a difusão molecular das parafinas para a superfície do dedo-frio. Portanto, nesse caso, menores valores de porosidade são esperados, pela maior fração de parafinas que poderia estar contida no depósito.

A figura 4.33 apresenta os depósitos obtidos a partir de ensaios de dedo-frio no petróleo original B após amostragem com utilização de estufa a 60°C. O aspecto do depósito gerado na condição de 20/5°C (a) é de um sólido endurecido (onde se poderia esperar um menor valor de porosidade), enquanto o depósito gerado na condição de 35/20°C (b) possui aspecto fluido, similar ao petróleo.



Figura 4.33 – Depósitos obtidos em ensaio de dedo-frio utilizando-se o petróleo original B: (a) condição de 20/5°C, (b) condição de 35/20°C

4.3.2 Loop

4.3.2.1 Geração dos depósitos, caracterização e determinação da porosidade

Petróleo C

Os dados obtidos para a espessura média de depósito e porosidade para os ensaios no *loop* nas duas condições com o petróleo C encontram-se na tabela 4.11. Os dois ensaios foram realizados em condições praticamente idênticas de temperatura de parede e de petróleo, e com valores iguais de Δ T, vazão e duração do teste. Efeitos como remoção por cisalhamento e de vazão podem ser descartados para se explicar possíveis diferenças obtidas entre os resultados.

Tabela 4.11 – Dados de espessura de depósito e porosidade obtidas pelo ensaio de loop com o petróleo C nas duas condições

		Condições de ensaio								
Petróleo	Depósito	Vazão do petróleo (kg/min)	Duração do teste(h)	Temperatura parede (ºC)	Temperatura petróleo (ºC)	delta T (°C)	Espessura (mm)	Porosidade CG (%m/m)	Porosidade DSC (% m/m)	Porosidade RMN (% m/m)
Petróleo C1	C1	9	72	16,00	28,00	12	0,60	53,8	56	59
Petróleo C2	C2	9	72	19,00	31,00	12	0,51	48,2	57,1	63

Os resultados mostram pouca variação entre as espessuras de depósito obtidas, o que é plenamente compatível com a literatura para ensaios em loop com a mesma diferença entre a temperatura do fluido quente e o fluido frio (CREEK et al., 1999; LASHKARBOLOOKI et al., 2010; NAZAR; VALINEJAD, 2013).

De uma maneira geral, os estudos relacionados ao fenômeno de deposição parafínica convergem para o entendimento de que o processo de deposição é altamente dependente da diferença de temperatura entre o petróleo estudado e do fluido frio utilizado para simular os efeitos de variação do ambiente externo em linhas de escoamento. Deve-se destacar que, em ambos os ensaios, a temperatura da parede encontra-se abaixo da TIAC do petróleo C, que é 31,6°C, havendo condições para a formação de cristais de parafina próximas à parede e subsequente

diminuição da concentração de parafinas dissolvidas na mesma região, sendo este um dos fatores fundamentais para que o fenômeno de difusão molecular ocorra.

Considerando o mecanismo de difusão molecular como sendo o mais importante para o fenômeno de deposição, e avaliando-se a equação 2.2, percebese que uma maior diferença de temperatura entre o fluido quente e frio proporcionaria um aumento do termo dT/dr e, consequentemente, uma maior quantidade de massa depositada ao longo do tempo. Como o ΔT para os dois ensaios é o mesmo, não há surpresa em se obter espessuras de depósitos com valores próximos.

A temperatura do petróleo também pode influenciar no mecanismo de deposição. Um aumento na temperatura do petróleo promoveria uma redução da viscosidade do meio, aumentando o valor do coeficiente de difusão. Um aumento no gradiente radial de concentração também é esperado devido à elevação da solubilidade das parafinas no seio do petróleo (LASHKARBOLOOKI, 2010; NAZAR; VALINEJAD, 2013). Esses fatores em conjunto poderiam aumentar a taxa de deposição. Entretanto, para os dois ensaios com o petróleo C, os dados de temperatura de parede eram bem similares entre si, o que também ocorreu para as temperaturas do petróleo. Portanto, os valores desses parâmetros não influenciariam tanto no fenômeno de deposição de maneira a se justificar grandes diferenças de espessura de depósito.

Os valores de porosidade obtidos pelas diferentes técnicas para os depósitos C1 e C2 foram relativamente próximos, entre 50 e 60% em massa. A similaridade nos valores de porosidade pode ser justificada pelas condições de ensaio parecidas, usando-se mesmo petróleo. Como já descrito anteriormente, os ensaios possuíam uma variação de temperatura entre o seio do petróleo que escoava e a parede, condição fundamental para que o mecanismo dominante seja a difusão molecular. Um depósito formado por difusão molecular consiste em uma maior fração de componentes mais pesados quando comparado ao petróleo do qual foi gerado (HOFFMANN et al., 2012). Isso é evidenciado observando-se as figuras 4.34 e 4.35, onde são apresentados os cromatogramas dos depósitos e dos petróleos utilizados nos ensaios no loop para o petróleo C.

128



Figura 4.34 – Distribuição por átomo de carbono do petróleo C e depósito gerado no ensaio de condição 1



Figura 4.35 – Distribuição por átomo de carbono do petróleo C e depósito gerado no ensaio de condição 2

Os cromatogramas dos depósitos nas duas condições de ensaio apresentaram distribuições por átomos de carbono bem similares, com baixa concentração dos componentes mais leves e aumento da concentração dos componentes entre 20 e 40 átomos de carbono. Esses resultados são similares aos verificados em estudos da literatura para depósitos obtidos em *loop* em escoamento laminar, como no caso do presente estudo, e para sistemas modelo e contendo amostras reais de petróleo, como os que podem ser vistos nos trabalhos de Mehrotra e Bidmus (2004), Parthasarathi e Mehrotra (2005), Hoffmann e Amundsen (2010), e Zhengh et al. (2013). Deve-se ressaltar que os valores de porosidade são compatíveis com o fenômeno de deposição avaliado pelos ensaios com o petróleo C, onde se espera a presença efetiva de parafinas no depósito e dessa forma um teor de petróleo mais baixo nos mesmos, e auxiliam em sua compreensão.

Petróleo D

Os resultados obtidos para a espessura dos depósitos nos ensaios de loop para o petróleo D, e seus valores de porosidade são apresentados na tabela 4.12. Neste os valores de temperatura de parede e do petróleo são bem diferentes para os dois ensaios. Efeitos como remoção por cisalhamento e de vazão podem ser descartados para se explicar possíveis diferenças obtidas entre os resultados.

Tabela 4.12 – Dados de espessura de depósito e porosidade obtidas pelo ensaio de loop com o petróleo D nas duas condições

		Condições de ensaio								
Petróleo	Depósito	Vazão do petróleo (kg/min)	Duração do teste(h)	Temperatura parede(ºC)	Temperatura petróleo (ºC)	delta T (°C)	Espessura (mm)	Porosidade CG (%m/m)	Porosidade DSC (% m/m)	Porosidade RMN (% m/m)
Petróleo D1	D1	9	24	28,8	46,0	17,2	0,51	75,5	76,6	83
Petróleo D2	D2	9	24	25	25	0	0,10	98,6	96,5	97

No ensaio 1, a diferença de temperatura entre o petróleo e a parede é de aproximadamente 17°C, criando condições propícias para a deposição de parafinas. Existe um valor considerável de dT/dr, termo este que, pela equação do mecanismo de difusão, promove um aumento da deposição em função do tempo quando levado a valores maiores. A temperatura elevada do petróleo, em torno de 46°C, valor 11°C acima da TIAC, possui o efeito de diminuir a viscosidade, impactando o valor do coeficiente de difusão e podendo contribuir para uma maior taxa de deposição. Entretanto, a temperatura da parede também é elevada. Pelo ensaio de entalpia de cristalização em função da temperatura para esse petróleo não é verificada

cristalização severa a 28,8°C. Dessa forma a solubilidade das parafinas próximas à parede poderia ser maior e a difusão de parafinas dissolvidas diminuída. O valor de porosidade obtido pelas três técnicas (entre 75 e 83%em massa) para o depósito D1 é elevado e mostra que para esse ensaio a deposição de parafinas em si pode não ter sido tão intensa. Avaliando-se o cromatograma para esse depósito, figura 4.36, observa-se que há um abaixamento da concentração dos componentes mais leves e um enriquecimento dos componentes acima de 39 átomos de carbono. A temperatura do petróleo encontra-se bem acima de sua TIAC, e a temperatura da parede apresenta valor mais elevado que nos demais testes. Estudos com petróleo e sistema modelo em loop e dedo-frio já mostraram que um aumento da temperatura da parede ou do óleo pode deslocar a região onde há um enriquecimento da concentração de parafinas para números de carbono maiores, podendo ser citados os trabalhos de Singh et al. (2001a, 2001b), Hoffmann e Amudsen (2010) e Zheng et al. (2013). Em temperaturas mais altas de parede, os componentes mais leves podem não formar cristais próximos a ela, diminuindo desta forma sua participação no depósito formado (HOFFMANN; AMUNDSEN, 2010).



1

Figura 4.36 – Distribuição por átomo de carbono do petróleo D e depósito gerado no ensaio de condição

Na segunda condição de ensaio não há diferença de temperatura entre a parede e o petróleo, sendo dT/dr igual a zero, e não havendo fluxo de calor. A falta de um gradiente de temperatura entre o seio do petróleo e a parede faz com que não haja diferença radial de solubilidade e, pelos mecanismos de deposição, não

pode haver formação de depósito. Mesmo assim observa-se uma espessura de depósito mínima, em torno de 0,10 mm. Diversos estudos na literatura realizados em *loop* de parafinação e aparatos similares mostram que a deposição de parafinas é limitada ou inexistente em condições de fluxo de calor igual a zero, podendo ser citados os trabalhos de Burger et al. (1981), Singh et al. (2000), Mehrotra e Bidmus (2004), e Merino-Garcia e Correra (2008). A distribuição por átomos de carbono para o depósito D2, apresentada na figura 4.37, é bem próxima a do petróleo avaliado, não sendo verificado aumento significativo de componentes com número de carbono mais elevado, o que justificaria a presença de parafinas neste depósito. Nessa condição o que existe é a formação de um depósito por gelificação do petróleo, e a distribuição por átomos de carbono para esse depósito é idêntica ao do petróleo que o gerou (HOFFMANN et al., 2012). Esse fato é corroborado pelos valores de porosidade obtidos para esse depósito pelas diferentes técnicas, todos próximos a 100% em massa, indicando alto teor de petróleo no mesmo.



Figura 4.37. – Distribuição por átomo de carbono do petróleo D e depósito gerado no ensaio de condição 2

Para efeito de ilustração, as figuras 4.38 e 4.39 mostram, respectivamente, os depósitos obtidos nos ensaios em loop para o petróleo C (condição 2) e petróleo D (condição 1). Percebe-se que o depósito do petróleo C é mais endurecido, com consistência mais sólida. Este aspecto físico é compatível com o obtido para os depósitos dos sistemas modelo com teores de petróleo similares, como pode ser

verificado na figura 4.16 (c). O depósito obtido a partir do petróleo D possui uma consistência mais fluida, com aspecto mais parecido com petróleo, e compatível com o depósito do sistema modelo com maior teor de petróleo, como mostrado na figura 4.16 (f). Pela avaliação da porosidade, este depósito apresentou um elevador teor de petróleo, que pode ser atestado pela visualização de seu aspecto físico.



Figura 4.38 – Depósito gerado em ensaio de loop com o petróleo C na condição 2



Figura 4.39 - Depósito gerado em ensaio de loop com o petróleo D na condição 1

4.4 ESTUDO DE SENSIBILIDADE DA ESPESSURA DE DEPÓSITO PARAFÍNICO FORMADO EM FUNÇÃO DO TEMPO UTILIZANDO-SE VALORES DE POROSIDADE OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE

A tabela 4.13 apresenta os resultados obtidos para a espessura do depósito parafínico em função do tempo para o petróleo C, em simulação realizada no software *OLGA*. Os gráficos mostrando a variação da espessura do depósito com o tempo são apresentados no anexo 3 do presente estudo.

Tabela 4.13 – Comparação entre as espessuras obtidas experimentalmente e por simulação utilizando as porosidades obtidas por diferentes técnicas analíticas

Petróleo C1 (ensaio condição 1/tempo:72h)									
Metodologia	Porosidade (%m/m)	Espessura de	Espessura obtida						
		depósito calculada	experimentalmente						
		(mm)	no <i>Loop</i> (mm)						
valor padrão de	0.8	0.50							
simulação	0,0	0,00	0.60						
CG	0,538	0,33	0,00						
DSC	0,560	0,34							
	Petróleo C2 (ensaio condição 2/tempo:72h)								
Metodologia	Porosidade (%m/m)	Espessura de	Espessura obtida						
		depósito calculada	experimentalmente						
		(mm)	no <i>Loop</i> (mm)						
valor padrão de	0.8	0.34							
simulação	0,0	0,04							
CG	0,482	0,21	0,51						
DSC	0,571	0,23							
RMN	0,625	0,25							

Avaliando-se os resultados obtidos, pode-se verificar que para o petróleo C nas duas condições de ensaio, nas simulações em que foi usado o valor de porosidade padrão, igual a 0,8, a espessura de depósito foi menor do que a obtida experimentalmente pelo ensaio de *loop*. Utilizando-se os valores de porosidade

obtidos por cromatografia gasosa, DSC e RMN, todos eles menores que 0,8, observou-se valores mais baixos de espessura de depósito. Quanto menor o valor da porosidade, menor o valor da espessura.

Esses resultados são esperados quando se considera o modelo de Matzain e a forma como o dado de porosidade é usado no modelo (equações 2.4 e 2.6). Ele está contido no parâmetro Π_1 , que é um termo de ajuste que tem por função aumentar a taxa de deposição a partir de dados obtidos experimentalmente. Ao se diminuir a porosidade obtêm-se valores cada vez menores para Π_1 , e consequentemente valores mais baixos da taxa de deposição.

Pode-se concluir que o uso da porosidade obtida experimentalmente não permitiu um bom ajuste aos dados experimentais, gerando valores para espessura de depósito mais distantes dos obtidos no ensaio de *loop*. Observa-se que ao se assumir valores elevados de porosidade para a simulação, em torno de 0,8 ou maiores, pode-se eventualmente se obter melhores ajustes para a simulação sem necessariamente esse valor de porosidade corresponder à realidade. Isso é mais uma demonstração da fragilidade dos softwares utilizados para a previsão de deposição de parafinas.

É importante destacar que existem algumas fontes em potencial de erros e incertezas ao se utilizar o módulo de deposição de parafinas do *OLGA*. Propriedades do fluido como TIAC, teor de parafinas e viscosidade, propriedades das parafinas perfis de temperatura, coeficientes de difusão, rugosidade da parafina, entre outros (ROSVOLD, 2008).

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O presente trabalhou objetivou a realização de um estudo abrangente sobre a porosidade de depósitos parafínicos da indústria do petróleo. Inicialmente efetuou-se uma avaliação de diferentes técnicas analíticas para a determinação da porosidade. Para isso preparou-se dois sistemas modelo, com petróleos de características diferentes, com composição conhecida de petróleo e parafinas. Os resultados obtidos por cromatografia gasosa (utilizando a relação do % em massa de C₁₅ no depósito e no petróleo) e RMN para a porosidade dos sistemas modelo apresentaram os menores desvios quando comparados com os valores reais de porosidade para toda faixa de teor de petróleo dos depósitos. A técnica de DSC apresentou erros maiores para a maioria dos depósitos avaliados, entretanto para depósitos com porosidade mais elevada, o que é esperado para amostras reais, foram obtidos resultados razoáveis. Portanto, considerou-se sua utilização para efeito de comparação com as demais técnicas. Ademais, a calorimetria diferencial de varredura possui a vantagem de se poder trabalhar com pouca massa. Cabe ressaltar que esta é uma abordagem inicial de avaliação das técnicas e que carece de um banco de dados mais robusto. Entretanto, caso fosse necessária a recomendação de uma técnica analítica para a determinação da porosidade de depósitos parafínicos, esta seria a cromatografia gasosa, pois, além ter apresentado resultados satisfatórios no sistema modelo, fornece dados de caracterização mais completos.

Os valores de porosidade obtidos para as amostras dos ensaios de dedo-frio e loop foram compatíveis com o esperado para as condições operacionais em que foram gerados. Os ensaios de caracterização dos depósitos constituíram importante ferramenta para auxílio no entendimento não só da composição, mas também da fenomenologia de formação dos depósitos e porosidade obtida para estes. Exceção feita para os resultados obtidos por cromatografia gasosa no dedo-frio em condições de temperatura mais elevadas, onde pouca massa foi gerada e, provavelmente por esse motivo, a quantificação dos componentes parafínicos necessária para o cálculo da porosidade foi prejudicada.

Pode-se concluir que o presente trabalho obteve sucesso no desenvolvimento de uma metodologia por cromatografia gasosa, não observada em literatura

revisada, para a determinação da porosidade de depósitos parafínicos. A técnica de cromatografia possui a vantagem de fornecer informações adicionais, como a composição dos petróleos e depósitos, além de deslocar a quantificação dos componentes para uma região de menor incerteza (componente C₁₅). Como desvantagem pode ser citada a questão da manipulação da amostra, que pode impactar a quantificação de seus componentes quando há perdas. Particularmente quando se trabalha com pequenas quantidades de massa.

O uso dos valores de porosidade obtidos experimentalmente como parâmetro de entrada em simuladores de deposição de parafina resultou em espessuras de depósitos em função do tempo menores (menos conservadoras) que as obtidas pelo ensaio de *loop* e pelas simulações realizadas com o valor utilizado usualmente (0,8 em fração volumétrica). Esse fato evidencia que não somente esforços devem ser realizados no sentido de se melhorar a obtenção de valores mais próximos dos reais com relação às propriedades usadas como dados de entrada em simuladores; mas também as modelagens em si, tanto do equilíbrio sólido-líquido de formação de parafinas como do fenômeno de deposição, devem ser mais bem estudadas e aprimoradas.

Como sugestões de trabalho futuro na mesma linha de pesquisa, pode-se recomendar:

 Avaliar novas possibilidades de determinação da porosidade por metodologias analíticas, como, por exemplo, estudos utilizando RMN em estado sólido ou a técnica de espectroscopia ordenada por Difusão (DOSY), em aparelhos de RMN de alto campo;

 Novos estudos em simuladores físicos em condições operacionais diferenciadas, a fim de se avaliar efeitos como os da vazão, do cisalhamento, de temperaturas específicas, entre outros, na formação do depósito parafínico e correlacionando com os valores de porosidade obtidos;

 Determinação da porosidade em diferentes posições radiais e/ou com a evolução temporal de formação de depósitos gerados em loop e/ou de campo;

 Correlação dos valores de porosidade de depósitos parafínicos com métodos utilizados para remoção dos mesmos, como, por exemplo, efeito de solubilização por solventes.

137

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHN, S.; Wang, K.S; SHULER, P.J.; CREEK, J.L.; TANG, Y.. Paraffin crystal and deposition control by emulsification. In: Annual Technical Conference of the Society Petroleum Engineers, The Woodlands, SPE 93357, 2005.

AHMED, T. Equations of state and PVT analysis: applications for improved reservoir modeling. 1. ed. Houston: Gulf publishing modelling, 2007. 458p.

AIYEJINA, A.; CHAKRABARTI, D.P.; PILGRIM, A. SASTRY, M.K.S. Wax formation in oil pipelines: A critical review. International Journal of Multiphase Flow. 37, 671-694, 2011.

ALGHANDURI, L.M.; ELGARNI, M.M.; DARIDON, J.L.; COUTINHO, J.A.P. Characterization of Libyan waxy crude oils. Energy and Fuels. 24, 3101-3107, 2010.

ALCAZAR-VARA, L.A.; BUENROSTRO-GONZALEZ, E. Characterization of the wax precipitation in Mexican crude oils. Fuel Processing Technology. 92, 2366-2374, 2011.

AZEVEDO, L.F.A.; TEIXEIRA, A.M. A critical review of the modeling of wax deposition mechanisms. Petroleum Science & Technology. 21, 393-408, 2003.

ASTM D 1744-13. Standard Test Method for Determination of Water in Liquid Petroleum Products by Karl Fischer Reagent. 2013.

ASTM D 4052 -11. Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter. 2011.

ASTM D721-06. Standard Test Method for Oil Content of Petroleum Waxes. 2011.

ASTM D2887-14. Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography. 2014.

ASTM D7213-14. Boiling Range Distribution of Petroleum Distillates in the Boiling Range from 100°C to 615°C by Gas Chromatography. 2014.

ASTM D5307-97. Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Crude Petroleum by Gas Chromatography. 2007.

ASTM D7169-11. Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography. 2011.

BAI, C.; ZHANG, J. Thermal, macroscopic, and microscopic characteristics of wax deposits in field pipelines. Energy and Fuels. 27, 752–759, 2013.

BELTRAO, R.L.C.; SOMBRA, C.L.; LAGE, A.C.V.M.; NETTO, J.R.F.; HENRIQUES, C.C.D. Pre-salt Santos basin – challenges and new Technologies for the development of the pre-salt cluster, Santos basin, Brazil. In: Offshore Technology Conference, Houston, OTC 19880, 2009.

BRASIL, N.I.; ARAÚJO, M.A.S.; SOUSA, E.C.M. Processamento de petróleo e gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente. 1ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 266p.

BROWN, M.E. Handbook of thermal analysis and calorimetry. Vol 1: principles and practice. 1.ed. Netherlands: Elsevier Science B.V., 1998. 691p.

CALEMMA, V.; IWANSKI, P.;NALI, M.; SCOTTI, R.; MONTANARI, L. Structural characterization of asphaltenes of different origins. Energy and Fuels. 9, 225-230, 1995.

CARDOSO, C.B.; ALVES, I.N.; RIBEIRO, G.S. Management of flow assurance constraints. In: Offshore Technology Conference, Houston, OTC 15222, 2003.

CARNAHAN, N.F. Wax properties and behaviour in offshore production and transportation systems. In: Offshore Technology Conference, Houston, OTC 18997, 2007.

CHARSLEY E.L.; WARRINGTON, S.B. Thermal analysis – techniques and applications. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1992. 296p.

COLE, R.J.; JESSEN, F.W. Paraffin deposition. Oil and Gas Journal. 58, 38-87, 1960

COTO, B.; COUTINHO, J.A.P.; MARTOS,C.; ROBUSTILLO, M.D.; ESPADA, J.J.; PEÑA, J.L. Assessment and improvement of n-paraffin distribution obtained by HTGC to predict accurately crude oil cold properties. Energy and Fuels. 25, 1153–1160, 2011.

COTO, B.; MARTOS, C.; ESPADA, J.J.; ROBUSTILLO, M;D.; MERINO-GARCIA, D.; PEÑA, J.L. A new DSC-based method to determine the wax porosity of mixtures precipitated from crude oils. Energy and Fuels. 25, 1707-1713, 2011.

COTO, B.; ROBUSTILLO, M.D.; MARTOS, C.; ESPADA, J.J. Assessment of diferent methods to determine the total wax content of crude oils. Energy and Fuels. 26, 6352-6357, 2012.

CREEK, J. L.; LUND, H.J.; BRILL, J.P.; VOLK, M. Wax deposition in single phase flow. Fluid Phase Equilibria. 158-160, 801-811, 1999.

EKWERIBE, C.K.; CIVAN, F.; LEE, H.S.; SINGH, P. Interim report on pressure effect on waxy-crude pipeline-restart conditions investigated by a model system. SPE Projects, Facilities & Construction. 61-74, 2009. ESPADA, J.J.; COUTINHO, J.A.P.; PEÑA, J.L. Evaluation of methods for the extraction and characterization of waxes from crude oils. Energy and Fuels. 24, 1873-1843, 2010.

ESPADA, J.J.; FERNÁNDEZ, S.; VELASCO, L.; COTO, B. Evaluation of different methodologies to determine the n-paraffin distribution of petroleum fractions. Fuel. 109, 470-475, 2013.

FARAH, M.A. Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificação, características de qualidade. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 226p.

FERREIRA, A.A.; NETO, F.R.A. A destilação simulada na indústria do petróleo. Química Nova. v.28, 03, 478-482, 2005.

FOGLER, H.S.; HAN, S.; HUANG, Z.; SENRA, M.; HOFFMANN, R. Method to determine the wax solubility curve in crude oil from centrifugation and high temperature gas chromatography measurements. Energy and Fuels. 44, 1753–1761, 2010.

FOWLIS, I.A. Gas chromatography. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 1995. 258p.

FUHR, B.J.; HOLLOWAY, L.R. Analytical considerations related to asphaltenes and waxes in the same crudes. Energy and Fuels.13, 336-339, 1999.

GARNER, S.; JUYAL, P.; HART, C.; PODGORSKI, D.; MACKENNA, A.M.; ZIGKIO, C.; RODGERS, R.P.; ALLENSON, F.; MARSHALL, A.G. Analysis and comparison of paraffinic field deposits to cold finger deposits on a Brazilian Campos basin crude oil. In: Offshore Technology Conference, Houston, OTC 22660, 2011.

GOUAL, L.; SHABRON, J.F.; TURNER, T.F.; TOWLER, B.F. On-column separation of wax and asphaltenes in petroleum fluids. Energy and Fuels. 22, 4019-4028, 2008.

GUIA PARA EXPRESSÃO DE INCERTEZA DE MEDIÇÃO – GUM-INMETRO, 2012.Disponívelem:<*http://www.inmetro.gov.br/inovacao/publicacoes/gum_final.pdf>*. Acesso em 25/08/2015.

GUO, B.; SONG, S.; GHALAMBOR, A.; LIN, T.R. Offshore pipelines: design, installation and maintenance. 2. ed. Oxford: Elsevier, 2013. 400p.

HANSEN, A.B.; LARSEN, E.; PEDERSEN, W.B.; NIELSEN, A.B. Wax precipitation from North Sea crude oils.3. Precipitation and dissolution of wax studied by differential scanning calorimetry. Energy and Fuels. 5, 914-923, 1991.

HASAN, M. U.; ALI, M. F; BUKHARI, A.; Structural characterization of saudi arabian heavy crude oil by NMR spectroscopy. FUEL. 62, 518 – 523, 1983.

HASAN, M. U.; BUKHARI, A.; ALI, M. F. Structural characterization of saudi arabian medium crude oil by NMR spectroscopy, FUEL. 64, 839 – 841, 1985.

HASAN, M. U.; ALI, M. F.; ARAB, M. Structural characterization of saudi arabian extra light and light crudes oil by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. FUEL. 68, 801 – 803, 1989.

HAYDUK, W.; MINHAS, B. S. Correlations for prediction of molecular diffusivities in liquids. Journal of Chemistry and Chemical Engineering. 60, 295-299, 1982.

HOFFMANN, R.; AMUNDSEN, L. Single-phase wax deposition experiments. Energy and Fuels. 24, 1069-1080, 2010.

HOFFMANN, R.; AMUNDSEN, L.; HUANG, Z.; ZHENG, S.; FOGLER, H.S. Wax deposition in stratified oil/water flow. Energy and Fuels. 26, 3416-3423, 2012.

HUANG, Z.; LU, Y.; HOFFMANN, R.; AMUNDSEN, L.; FOGLER, H.S. The effect of operating temperatures on wax deposition. Energy and Fuels. 25, 5180-5188, 2011.

HUANG, Z.J. Summary of assumptions and adjustable parameters for wax models. Deepstar CTR 11205, Houston, 2014.

HUNT, E.B. Laboratory study of paraffin deposition. AIME. 225, 1259-1269, 1962

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Key World Energy Statistics. Paris, França, 2014.

JAMALUDDIN, A. K. M.; NIGHSWANDER, J.; JOSHI, N. A systematic approach in deepwater flow assurance fluid characterization. In: Annual Technical Conference of the Society Petroleum Engineers, New Orleans, SPE 71546, 2001.

JAYALAKSHMI, V.; SELVAVATHI, V.; SEKAR, M. S.; SAIRAM, B. Characterization of paraffin waxes by DSC and high temperature GC. Petroleum Science and Technology. 17, 843–856, 1999.

JENNINGS, D.W.; WEISPFENNIG, K. Effect of shear and temperature on wax deposition: coldfinger investigation with a gulf of Mexico crude oil. Energy and Fuels. 19, 1376-1380, 2005.

JENNINGS, D.W.; WEISPFENNIG, K. Effect of shear on the performance of paraffin inhibitors: coldfinger investigation with gulf of Mexico crude oils. Energy and Fuels. 20, 2457-2464, 2006.

JORDA, R. M., Paraffin deposition and prevention in oil wells. Journal of Petroleum Technology. 18, 1605-1612, 1966

KELEMEN, S.R.; AFEWORKI, M.; GOBARTY, L.; SANSONE, M.; KWIATEK, J.; WALTERS, C.C. Direct characterization of kerogen by X-ray and solid-State 13C nuclear magnetic resonance methods. Energy and Fuels. 21, 1548–1561, 2007.

KELLNER, R.; MERMET, J.M.; OTTO, M.; VALCÁRCEL, M.; WIDMER, H.M. Analytical Chemistry: a modern approach to analytical Science. 2. ed. Weinheim: WYLEY-VCH, 2004. 1209p. KILPATRICK, P.K.; SPIECKER, P.M.; GAWRYS, K.L. Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions. Journal of Colloid and Interface Science. 267, 178-193, 2003.

LABES-CARRIER, C.; RONNINGSEN, H.P.; KOLNES, J.; LEPORCHER, E. Wax deposition in North Sea gas condensate and oil systems: comparison between operational experience and model prediction. In: Annual Technical Conference of the Society Petroleum Engineers, San Antonio, SPE 77573, 2002.

LASHKARBOLOOKI, M.; SEYFAEE, A.; ESMAEILZADEH, F.; MOWLA, D. Experimental investigation of wax deposition in Kermanshah crude oil through a monitored flow loop apparatus. Energy and Fuels. 24, 1234-1241, 2010.

LÉTOFFÉ, J.M., CLAUDY, P., KOK, M.V., GARCIN, M.; VOLLE, J.L. Crude oils: characterization of waxes precipitated on cooling by d.s.c and thermomicroscopy. Fuel. 74, 810-817, 1994

LETOFFÉ, J.M.; CLAUDY, P.; GARCIN, M.; VOLLET, J.L. Evaluation of crystallized fractions of crude oils by differential scanning calorimetry. Fuel. 74, 92-95, 1995.

LIMA, G.S.V.; FLEMING, F.P.F.; GONÇALVES, M.A.L. Ajuste da simulação transiente de parafinação com base em dados experimentais obtidos com óleo do pré-sal no simulador físico de deposição de parafinas. Petrobras, Relatório Interno, Rio de Janeiro, 2013.

LIMA, G.S.V.; FLEMING, F.P.F.; COUTO, B.C.; VIEIRA, L.C. Avaliação da deposição de parafinas em diferentes faixas de temperatura a partir de experimentos de simulação física direta, calorimetria e caracterização química. Petrobras, Relatório Interno, Rio de Janeiro, 2014.

LIRA-GALEANA, C.; HAMMAMI, A. Wax precipitation from petroleum fluids: A review. In: YEN, T.F.; CHILINGARIAN, G.V. Asphaltenes and asphalts 2. Amsterdam: Elsevier Science, 2000. cap. 21.

MARTOS, C.; COTO, B.; ESPADA, J.J.; ROBUSTILLO, M.D.; GÓMEZ, S.; PEÑA, J.L. Experimental determination and characterization of wax fractions precipitated as a function of temperature. Energy and Fuels. 22, 708-714, 2008.

MARTOS, C.; COTO, B.; ESPADA, J.J.; ROBUSTILLO, M.D.; PEÑA, J.L.; MERINO-GARCIA. Characterization of brazilian crude oil samples to improve the prediction of wax precipitation in flow assurance problems. Energy and Fuels. 24, 2221–2226, 2010.

MATZAIN, A.; APTE, M.S.; ZHANG, H.Q. Multiphase flow wax deposition modeling. In: ETCE 17114, 2001.

MCMULLEN, N.D. Flow assurance fiel solutions (keynote). In: Offshore Technology Conference, Houston, OTC 18381, 2006.

MEHROTRA, A.K.; BIDMUS, H.O. Heat-transfer analogy for wax deposition from paraffinic mixtures. Energy and Fuels. 43, 791-803, 2004.

MEHROTRA, A.K.; BIDMUS, H.O. Solid deposition during "cold flow" of wax-solvent mixtures in a flow-loop apparatus with heat transfer. Energy and Fuels. 23, 3184-3194, 2009.

MERINO-GARCIA, D.; MARGARONE, M.; CORRERA, S. Kinetics of waxy gel formation from batch experiments. Energy and Fuels.21, 12287-1295, 2007.

MERINO-GARCIA, D.; CORRERA, S. Cold flow: a review of a technology to avoid wax deposition. Petroleum Science and Technology. 26, 446-459, 2008.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Balanço Energético Nacional. 2014 (Ano Base 2013).

MISRA, S.; BARUAH, S.; SINGH, K. Paraffin problems in crude oil production and transportation: a review. SPE Productions & Facilities. 50-54, 1995.

NAZAR, A.R.S; VALINEJAD, R. An experimental design approach for investigating the effects of operating factors on the wax deposition in pipelines. Fuel. 106, 843-850, 2013.

OLIVEIRA, M.C.K.; CARVALHO, R.M.; CARVALHO, A.B.M.; COUTO, B.C; FARIA, F.R.D.; CARDOSO, R.L.P. Waxy crude oil emulsion gel: impact on flow assurance. Energy and Fuels. 24, 2287-2293, 2010.

OLIVEIRA, M.C.K.; TEIXEIRA, A.; VIEIRA, L.C.; CARVALHO, R.M.; CARVALHO, A.B.M.; COUTO, B.C. Flow assurance study for waxy crude oils. Energy and Fuels. 26, 2688-2695, 2012.

PALOMINO, D.K. Estudo de cristalização de parafinas por espectroscopia de RMN em temperaturas variadas. 2015. 79f. Dissertação de Mestrado – Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória. 2015.

PARTHASARATHI, P.; MEHROTRA, A.K. Solids deposition from multicomponent wax-solvent mixtures in a benchscale flow loop apparatus with heat transfer. Energy and Fuels.19, 1387-1398, 2005.

PASO, K. SENRA, M., YI, Y.; SASTRY, A.M., FOGLER, H.S. Paraffin polydispersity facilitates mechanical gelation. Ind. Eng. Chem. Res. 44, 7242-7254, 2005.

PASO, K.; KOMPALLA, T; ASKE, N.; PETTER, RONNINGSEN, H. P.; OYE, G.; SJOBLOM, J. Novel surfaces with applicability for preventing wax deposition: A review. Journal of Dispersion Science Tecnology. 30, 757-781, 2009.

PATTON, C.C.; CASAD, B.M. Paraffin deposition from refined wax solvent systems. SPE 2503, 1970.

PEDERSEN, K.S.; CHRISTENSEN, P.L. Phase behavior of petroleum reservoir fluids. 1ed. Boca Raton: CRC Press, 2007. 406p.

PEDERSEN, W.B.; HANSEN, A.B.; LARSEN, E.; NIELSEN, A.B. Wax precipitation from North Sea crude oils.2. Solid-phase content as a function of temperature determined by pulsed NMR. Energy and Fuels. 5, 908-913, 1991.

PIMENTEL, D.M. Estudo experimental de deposição de parafina sobre superficies revestidas. 2012. 140f. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica (PUC), Rio de Janeiro. 2012.

RAHMAN, S.M.S.; CHACKO, S. Improved paraffin deposition profile estimation in hydrocarbon pipelines and effective mitigation review. SPE Oil and Gas Facilities (165933). 78-85, 2013

RODGERS, R.P.; MCKENNA, A.M. Petroleum analysis. Analytical Chemistry. 83, 4665-4687, 2011.

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 and Fuels. 15, 756-763, 2001.

ROEHNER, R.M.; FLETCHER, J.V.; HANSON, F.V. Comparative compositional study of crude oil solids from the Trans Alaska pipeline system using high-temperature gas chromatography. Energy and Fuels. 16, 211-217, 2002.

ROSVOLD, K. Wax deposition models. 2008. 104f. Master Thesis – Faculty of Engineering Science and Technology, Norwegian University of Science and Technology, Stavanger, 2008.

SCHRAMM, G. Reologia e reometria: fundamentos teóricos e práticos. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006. 232p.

SINGH, P.; VENKATESAN, R.; FOGLER, H.S. Formation and aging of incipient thin film wax-oil gels. AIChE Journal. 46, 1058-1074, 2000.

SINGH, P.; VENKATESAN, R.; FOGLER, H.S. Morphological evolution of thick wax deposits during aging. AIChE Journal. 47, 06-18, 2001a.

SINGH, P.; YOUYEN, A.; FOGLER, H.S. Existence of a critical carbon number in the aging of a wax-oil gel. AIChE Journal. 47, 2111-2124, 2001b.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. Principles of instrumental analysis. 6ed. Belmont: Thomson Brooks/Cole, 2007. 1039p.

SOLOMONS, T.W.G.; FRYHLE, C.B. Química orgânica volume 1. 7. ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2000. 679p.

SPEIGHT, J. The chemistry and technology of petroleum. 4. ed. Boca Raton: CRC Press, 2006. 980p.

TEIXEIRA, M.A.G. Solubilização de depósitos orgânicos da indústria do petróleo. 1998. 161f. Tese de Doutorado – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1998.

TINSLEY, J.; JAHNKE, J.; DETTMAN, H.; PRUD'HOME, R. Waxy gels with asphaltenes 1: Characterization of precipitation, gelation, yeld stress, and morphology. Energy and Fuels. 23, 2056-2064, 2009.

TOMA, P.; IVORY, J.; KORPANY, G.; DEROCCO, M.; GOSS, C.; HOLLOWAY, L. IBRAHIM, J.; OMAR, I. A two-layer paraffin deposition structure used to improve the assessment of laboratory and field observations. In: Offshore Technology Conference, Houston, OTC 16128, 2004.

UOP Method 46-85. Paraffin wax content of petroleum oils and asphalts.1985

VIEIRA, L.C. Avaliação da metodologia de determinação do potencial de formação de depósitos parafínicos no petróleo por calorimetria diferencial de varredura. Petrobras, Relatório Interno, Rio de Janeiro, 2002.

VILLALANTI, D.C.; RAIA, J.C.; MAYNARD, J.B. High temperature simulated distillation applications in petroleum characterization. In: Encyclopedia of Analytical Chemistry. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2000, pp. 6727-6741.

WADE JR., L.G. Organic Chemistry. 7. ed. New Jersey: Prentice-Hall, 2009. 1320p.

WANG, Q.; CHEN, T.X. An experimental study on mechanics of wax removal in pipeline. In: Annual Technical Conference of the Society Petroleum Engineers, New Orleans, SPE 71544, 2001.

WEST, R.C. Handbook of chemistry and physics. 67. ed. Boca Raton: CRC Press, 1986.

WILKE, C.R.; CHANG, P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions, AIChE. Journal.1, 264-270, 1955.

YANG, Z.; HIRASAKI, G. J. NMR measurement of bitumen at different temperatures. Jounal of Magnetic Resonance. 192, 280-293, 2008.

YI, S.; ZHANG. J. Relationship between waxy crude oil composition and change in the morphology and structure of wax crystals Induced by Pour-Point-Depressant Beneficiation. Energy and Fuels. 25, 1686-1696, 2011.

ZENGH; ZOU, F.; LEHNE, E.; ZUO, J.Y.; ZHANG, D. Gas Chromatograph -Applications in Petroleum Hydrocarbon Fluids. In: Advanced Gas Chromatography -Progress in Agricultural,Biomedical and Industrial Applications. Rijeka: InTech, 2012, pp. 363-388. ZHENG, S.; ZHANG, F.; HUANG, Z.; FOGLER, H.S. Effects of operating conditions on wax deposit carbon number distribution: theory and experiment. Energy and Fuels. 27, 7379-7388, 2013.

ZIELINSKI, L.; SAHA, I.; FREED, D.E.; HURLIMANN, M.D. Probing asphaltene aggregation in native crude oils with low-field NMR. Langmuir. 26, 5014-5021, 2010.

ZOUGARI, M.; JACOBS, S.; RATULOWSKI, J.; HAMMAMI, A. Novel organic solids deposition and control device for live-oils: design and applications. Energy & Fuels. 20, 1656-1663, 2006.

ZOUGARI, M.I.; SOPKOW, T. Introduction to crude oil wax crystallization kinetics: Process modeling. Ind. Eng. Chem. Res. 46, 1360-1368. 2007.

ANEXO 1 – DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE ATRAVÉS DO USO DO SOLVENTE MIBK (METIL ISOBUTIL CETONA)

Realizou-se um teste com o solvente MIBK a fim de se avaliar a viabilidade do mesmo na determinação da porosidade de depósitos parafínicos. O MIBK é um solvente no qual as parafinas apresentam baixa solubilidade, principalmente quando o meio é levado a temperaturas muito baixas. O objetivo era criar um meio pouco solúvel para as parafinas, precipitando-as, seguido da remoção da fração do petróleo solúvel em MIBK por filtração e obtenção de um depósito enriquecido com as parafinas. Os testes foram realizados nos depósitos modelo gerados para o petróleo A, de característica parafínicas e maior grau API, e do petróleo E, pesado.

O procedimento consistiu na adição de aproximadamente 500 mg de depósito a um erlenmeyer tarado, e posterior adição de 30 mL de MIBK a -20°C. O erlenmeyer foi submetido a um banho de ultrassom por 30 minutos para garantir que nenhuma parafina ficasse aderida à superfície da vidraria. Em seguida o erlenmeyer foi deixado em repouso em temperatura criogênica (em câmara com gelo seco) por aproximadamente 2 horas, assim como todo aparado de filtração millipore. Passado esse tempo, procedeu-se a filtração a vácuo, e o depósito obtido foi lavado com 300 mL de MIBK a -20°C. A fração rica em n-parafinas, retida na membrana de politetrafluoretileno (PTFE) de 0,45 µm, foi recuperada por lavagem da membrana com iso-octano em ebulição e sua massa quantificada após evaporação do solvente.

A porosidade foi calculada a partir da diferença entre a massa inicial do depósito e a massa gerada de parafina em relação à massa inicial de depósito. Os resultados de porosidade obtidos para os depósitos modelo dos petróleos A e E, sua comparação com os valores reais e os erros absolutos das medidas encontram-se nas tabelas A1.1 e A2.2.

Depósitos do Petróleo A	massa da amostra inicial (g)	massa do resíduo de filtração (g)	Porosidade do teste com MIBK (%m/m)	Porosidade real da amostra (%m/m)	Erro Absoluto (%m/m)
95% petróleo + 5% de parafina	0,4969	0,0267	94,6	95,0	-0,4
80% petróleo + 20% de parafina	0,5279	0,0695	86,8	80,7	6,1
50% petróleo + 50% de parafina	0,5109	0,1997	60,9	49,9	11,0
20% petróleo + 80% de parafina	0,5203	0,4321	17,0	20,1	-3,1

Tabela A1.1 - Valores de porosidade obtidos para os depósitos modelo do petróleo A no teste com MIBK

Tabela A1.2 - Valores de porosidade obtidos para os depósitos modelo do petróleo E no teste com MIBK

Depósitos do Petróleo E	massa da amostra inicial (g)	massa do resíduo de filtração (g)	Porosidade do teste com MIBK (%m/m)	Porosidade real da amostra (%m/m)	Erro Absoluto (%m/m)
80% petróleo + 20% de parafina	0,5396	0,1903	64,7	80,3	-15,6
70% petróleo + 30% de parafina	0,5153	0,1271	75,3	71,1	4,2
50% petróleo + 50% de parafina	0,5485	0,3290	40,0	51,6	-11,6
20% petróleo + 80% de parafina	0,5292	0,5180	2,12	20,4	-18,3

Avaliando-se as tabelas A1.1 e A1.2 pode-se observar que erros maiores foram obtidos no ensaio com os depósitos gerados pelo petróleo E, de característica mais pesada, com maior viscosidade e mais difícil manipulação. Os valores obtidos para a porosidade foram, em geral, subestimados. Esse fato deve-se provavelmente à presença não só de parafinas no resíduo de filtração, mas também outras

substâncias presentes no petróleo que por ventura tenham co-precipitado, originando uma massa maior no resíduo que a esperada. A causa para os valores superestimados de porosidade pode ter sido a perda de material durante a execução do ensaio.

As figuras A1.1 e A1.2 ilustram que parte do petróleo continua presente nos depósitos parafínico após a realização do teste com MIBK, pois, caso a remoção do petróleo fosse completa, não seria observada coloração escurecida (até mesmo enegrecida), mas sim frações enriquecidas de parafina produto, as quais são incolores.

Optou-se pela não utilização desse método na determinação da porosidade dos depósitos obtidos por simulação física, pois, além de mais trabalhoso, apresentou erros maiores.





Figura A1.1 – Resíduos de filtração após teste com MIBK a partir de depósitos de parafina modelo contendo o petróleo A: (a) com 5%m/m de parafinas, (b) com 20%m/m de parafinas, (c) com 50%m/m de parafinas(d) com 80%m/m de parafinas

(d)

(c)





Figura A1.2 – Resíduos de filtração após teste com MIBK a partir de depósitos de parafina modelo contendo o petróleo E: (a) com 20%m/m de parafinas, (b) com 30%m/m de parafinas, (c) com 50%m/m de parafinas(d) com 80%m/m de parafinas

ANEXO 2 – RESUMO DA METODOLOGIA DE SIMULAÇÃO DE DEPOSIÇÃO DE PARAFINAS PELO *OLGA WAX*

O simulador OLGA é um programa de simulação termo-hidráulica utilizado para avaliar fluxos multifásicos em linhas de escoamento. Ele incluiu modelos de deposição, os quais são capazes de prever a precipitação e deposição de parafinas na parede dos dutos.

Quando simulações relacionadas a deposição de parafinas são realizadas, primeiramente utiliza-se o software *PVTsim*, que é um simulador termodinâmico capaz de associar procedimentos confiáveis de caracterização de fluidos com algoritmos robustos a fim de promover o ajuste de dados às informações obtidas por ensaio de PVT e de caracterização de parafinas. Os arquivos com os parâmetros obtidos para o petróleo e fração de parafinas são então exportados para o simulador *OLGA*. Os arquivos fornecem informações com relação à solubilidade da fração de parafinas em função da pressão e temperatura, além de suas propriedades físicas (ROSVOLD, 2008).

Os modelos normalmente utilizados no OLGA são o RRR e o modelo de Matzain. No presente trabalho, para o estudo de sensibilidade realizado com a variação dos valores de porosidade obtidos pela determinação por cromatografia gasosa, RMN e DSC, utilizou-se o modelo de Matzain.

O modelo leva em consideração os efeitos termo-hidráulicos nos depósitos de parafina da seguinte forma (KENNY, 2013):

Equações de conservação de massa são solucionadas para a parafina dissolvida no petróleo, precipitada e dispersa do petróleo e depositada na parede;

O diâmetro do duto de escoamento e a rugosidade é ajustada para cada seção dependendo da espessura do depósito parafínico da parede;

Balanço de energia para a precipitação, deposição e fusão das parafinas;

Mudança de volume devido à precipitação, deposição e fusão das parafinas;

A transferência de calor na parede do duto é ajustada levando-se em consideração o depósito de parafina formado;

A viscosidade de petróleo é ajustada levando-se em consideração qualquer parafina suspensa (dispersa).

A precipitação e fusão de parafinas dispersas são calculadas a partir das variações de solubilidade dos componentes parafínicos com a pressão e temperatura. As variações de solubilidade são obtidas da tabela de propriedades de parafinas geradas no *PVTsim*.

Com relação aos mecanismos de transporte de parafinas do seio do petróleo à parede, o modelo considera que a deposição pode ocorrer de duas formas: pela difusão molecular de parafinas dissolvidas pela diferença de temperatura existente entre o fluido e a parede, ou por transferência de parafina precipitada devido ao cisalhamento.

A taxa de deposição devido à difusão molecular pode ser descrita pela equação:

$$G = -D_{wax} \frac{dC}{dr} = D_{wax} \rho_{\delta leo} \frac{(mfr_{bulk} - mfr_{wall})}{L}$$
(Equação A2.1)

onde G é a taxa de deposição de parafinas (kg/cm²s); D_{wax} é o coeficiente de difusão de parafinas (cm²/s); póleo é a massa específica do óleo (kg/cm³); mfrbulk é fração mássica de parafinas dissolvidas no seio do óleo; mfrwall é a fração mássica de parafinas dissolvidas na parede (ou na interface do depósito) e L é a espessura da sub-camada laminar (cm).

O modelo de Matzain utiliza a correlação de Wilke & Chang (1955) para o coeficiente de difusão e usa a camada laminar térmica e uma constante de ajuste para aumentar o efeito da difusão. Assume-se que a taxa de precipitação na parede é muito mais rápida que a taxa de parafina transportada para a parede, desta forma considera-se que toda a parafina transportada do seio do petróleo para a parede precipita imediatamente. É possível realizar o ajuste do valor do coeficiente de difusão. Para isso utiliza-se a opção *DIFFCOEFFMULT* no *OLGA*. O coeficiente de difusão calculado nos modelos será multiplicado diretamente pelo valor inserido.

A porosidade do depósito parafínico, φ, é levado em consideração no cálculo da espessura do depósito parafínico. Normalmente utiliza-se um valor padrão de 0,8.

A remoção de depósitos por cisalhamento (shear stripping) pode ser considerada nos modelos MATZAIN e Heat Analogy limitando a taxa de deposição $\frac{d\delta}{dt}$, como descrito na equação a seguir:

157
$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{1}{1 + C_2 N_{SR}^{C_3}} \left(\frac{d\delta}{dt}\right)_{difusão}$$
(Equação A2.2)

As constantes C2 e C3 são parâmetros de ajuste obtidos por Matzain com valores iguais a 0,055 e 1,4 respectivamente. Uma constante de valor igual a 15,0 é embutida de forma implícita no modelo de Matzain. NSR é uma expressão do número de Reynolds dependente do regime de escoamento.

No OLGA é possível ajustar as constantes C2 e C3 através das opções SHEARMULTC2 e SHEARMULTC3. As constantes são multiplicadas diretamente pelos valores inseridos.

O cálculo da viscosidade da dispersão petróleo/parafinas é feito utilizando-se um modelo fornecido pela empresa *CALSEP A/S*, quando se utiliza a opção *VISCOPTION = CALSEP*. O atual modelo é o mesmo usado no software *PVTSim* e a viscosidade aparente do óleo com sólidos suspensos de parafinas é calculado pela seguinte equação:

$$\eta = \eta_{liq} \left[\exp(D.\Phi_{wax}) + \frac{E.\Phi_{wax}}{\sqrt{\frac{dv_x}{d_y}}} + \frac{F.\Phi_{wax}^4}{\frac{dv_x}{d_y}} \right]$$
(Equação A2.3)

Onde η_{liq} é a viscosidade do óleo, em Pa.s, sem considerar a presença de sólidos de parafina e Φ_{wax} é a fração em volume de parafinas precipitadas na suspensão com o petróleo. $\frac{dv_x}{d_y}$ é a taxa de cisalhamento, em s⁻¹ Os parâmetros D, E e F apresentam os seguintes valores respectivamente: 18,12, 405,1 e 7,876.10⁶.

No software PVTsim existe a possibilidade de ajustar o modelo de viscosidade da dispersão petróleo/parafinas a valores experimentais. Os parâmetros ajustados resultantes podem ser adicionados como dados de entrada diretamente ao simulador *OLGA* através das opções: *VISCMULTD*, *VISCMULTE* e *VISCMULTF*. Estes serão multiplicadores dos parâmetros D, E e F respectivamente.

A taxa de cisalhamento usada é limitada a 10 s⁻¹ ou maior a fim de evitar divisão por zero. A viscosidade resultante, η , é limitada ao valor de η_{liq} ou maior.

Tratando-se especificamente das propriedades da camada de parafinas, pode-se fornecer como dado de entrada valores para a porosidade da camada de

parafina, rugosidade devido ao depósito de parafina depositada (através das opções *WAXROUGHNESS* e *MAXROUGHNESS*) e a condutividade térmica de parafina pura. A condutividade pode ser ajustada manualmente nos arquivos de entrada utilizando-se *CONDUCTOPT* = *MANUAL* e ajustando-se a opção *CONDUCTIVITY*, ou pode ser obtida das tabelas de propriedades de parafinas (*CONDUCTOPT* = *TABLE*).

A porosidade instantânea do depósito parafínico pode ser ajustada como uma constante (código *INSTPOROSITYOPT* = *MANUAL*, e no código *WAXPOROSITY* admitir valores entre 0 e 1), ou pode ser calculado pelo código *INSTPOROSITY* = *AUTOMATIC*, com limites mínimo e máximo dados por *MINPOROSITY* e *MAXPOROSITY*). A equação da porosidade instantânea usada pelo código é:

$$C_{\delta leo} = \left[1 - \frac{N_{Re,f}^{0.15}}{8}\right]$$
(Equação A2.4)
$$N_{Re,f} = \frac{\rho_o v_L d_w}{\mu_{o,f}}$$
(Equação A2.5)

Onde $C_{\acute{o}leo}$ é a porosidade do petróleo, ρ_o é a massa específica do petróleo [kg/m3], v_L é a velocidade do líquido [m/s], d_w é o diâmetro interno do duto incluindo a camada de parafina [m] e $\mu_{o,f}$ é a viscosidade do petróleo em kg/(m s).

AGEINGTIME, INITPOROSITY and HARDPOROSITY são opções usadas para determinar a derivada da porosidade com o tempo. A porosidade obtida é uma média da nova camada de parafina e a antiga, dando o resultado para a camada envelhecida com o tempo.

A porosidade da camada de parafina é levada em consideração quando se calcula a condutividade térmica da camada de parafinas. A condutividade é obtida utilizando-se a equação:

$$K_{dep} = \frac{\left[2 K_{wax} + K_{\delta leo} + (K_{wax} - K_{\delta leo})F_{w}\right]}{\left[2 K_{wax} + K_{\delta leo} - 2 (K_{wax} - K_{\delta leo})F_{w}\right]} K_{\delta leo}$$
(Equação A2.6)

Onde K_{dep} é a condutividade térmica global do filme de parafinas, K_{wax} é a condutividade térmica da parafina pura (=*CONDUCTIVITY* como opção para entrada), $K_{\delta leo}$ é a condutividade do petróleo, e F_w é a fração mássica da parafina sólida no filme de parafinas.

ANEXO 3 – GRÁFICOS DE ESPESSURA DE DEPÓSITO EM FUNÇÃO DO TEMPO GERADAS PELO SIMULADOR *OLGA*

A3.1 PETRÓLEO C1





Figura A3.1– Gráficos de espessura do depósito parafínico formado em função do tempo para o petróleo C1 (tempo: 72h): (a) porosidade de 0,8 (fração em volume); (b) porosidade de 0,538 (fração em volume); (c) porosidade de 0,560 (fração em volume)

A3.2 PETRÓLEO C2











(c)



Figura A3.2– gráficos de espessura do depósito parafínico formado em função do tempo para o petróleo C2 (tempo: 72h): (a) porosidade de 0,8 (fração em volume); (b) porosidade de 0,482 (fração em volume); (c) porosidade de 0,571 (fração em volume); (d) porosidade de 0,625 (fração em volume);

ANEXO 4– DADOS OBTIDOS POR ANÁLISE ELEMENTAR DAS MISTURAS (SISTEMA MODELO) E DEPÓSITOS DOS ENSAIOS DE LOOP PARA CÁLCULO DA POROSIDADE EM BASE MÁSSICA POR RMN

Tabela A4.1 – valores do percentual molar de hidrogênio aromático para os petróleos A e E e suas misturas, percentual em massa de hidrogênio obtido por análise elementar e porosidade em base mássica

F			1	
			Análise Elementar	
AMOSTRA	H _{ar} (%molar)	Porosidade (%molar)	H (%m/m)	Porosidade (%m/m)
Petróleo A	3,3		13,0	
Mistura (80% petróleo A + 20% parafina PF 58-60°C)	2,6	79	13,1	80
Mistura (70% petróleo A + 30% parafina PF 58-60°C)	2,3	70	13,5	73
Mistura (50% petróleo A+ 50% parafina PF 58-60°C)	1,6	48	14,1	52
Mistura (30% petróleo A + 70% parafina PF 58-60°C)	0,9	30	14,4	33
Mistura (20% petróleo A + 80% parafina PF 58-60°C)	0,6	20	14,6	22
Petróleo E	4,8		11,8	
Mistura (95% petróleo E + 5% parafina PF 58-60°C)	4,6	96	12,0	98
Mistura (80% petróleo E + 20% parafina PF 58-60°C)	3,5	73	12,5	77
Mistura (70% petróleo E + 30% parafina PF 58-60°C)	3,3	69	12,9	75
Mistura (50% petróleo E + 50% parafina PF 58-60°C)	2,2	46	13,4	52
Mistura (30% petróleo E + 70% parafina PF 58-60°C)	1,2	25	13,9	29
Mistura (20% petróleo E + 80% parafina PF 58-60°C)	0,7	15	13,9	18

Amostra	Análise Elementar (% m/m)					
	С	Н	N	S		
Petróleo						
C1	86,0	12,7	0,6	<0,3		
C2	85,7	12,8	0,4	0,3		
D1	86,6	13,4	0,3	<0,3		
D2	86,0	13,2	< 0,3	< 0,3		
Depósito						
C1	85,7	13,3	0,3	<0,3		
C2	85,8	13,2	0,4	<0,3		
D1	86,3	13,2	<0,3	<0,3		
D2	86,0	12,9	<0,3	<0,3		

Tabela A4.2 – resultados de análise elementar para os petróleos e depósitos gerados em loop de parafinas

Tabela A4.3 – condições de ensaio de ensaio de geração de depósitos obtidos por loop, percentual em massa de hidrogênio aromático dos depósitos e petróleos utilizados no teste e porosidade em base molar e mássica

	Condições de Ensaio						
Depósito	Temperatura da parede (°C)	Temperatura do petróleo (°C)	delta T (°C)	H _{ar} depósito (%m/m)	H _{ar} petróleo (%m/m)	Porosidade (%molar)	Porosidade (%m/m)
C1	16	28	12	2,2	3,7	59	59,5
C2	19	31	12	2,0	3,2	63	62,5
D1	28,8	46	17,2	2,5	3,0	83	83,3
D2	25	25	0	2,9	3,0	97	96,7