

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PEQ-UFS)

CARLOS WAGNER LOBO SIQUEIRA

AVALIAÇÃO DE ADITIVO INIBIDOR DE PRECIPITAÇÃO DE PARAFINA NA
PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

SÃO CRISTÓVÃO (SE) - BRASIL

JULHO DE 2014

CARLOS WAGNER LOBO SIQUEIRA

**AVALIAÇÃO DE ADITIVO INIBIDOR DE PRECIPITAÇÃO DE PARAFINA NA
PRODUÇÃO DE PETRÓLEO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Gisélia Cardoso

SÃO CRISTÓVÃO (SE), BRASIL

JULHO DE 2014

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

S619a Siqueira, Carlos Wagner Lobo
Avaliação de aditivo inibidor de precipitação de parafina na
produção de petróleo / Carlos Wagner Lobo Siqueira ; orientadora
Gisélia Cardoso. – São Cristóvão, 2014.
118 f. : il.

Dissertação (mestrado em Engenharia Química) –
Universidade Federal de Sergipe, 2014.

1. Engenharia química. 2. Processos químicos. 3. Petróleo –
Derivados. 4. Petróleo – Aditivos. I. Cardoso, Gisélia, orient. II.
Título.

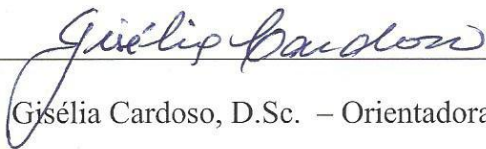
CDU 66.022.3:665.61

CARLOS WAGNER LOBO SIQUEIRA

AVALIAÇÃO DE ADITIVO INIBIDOR DE PRECIPITAÇÃO DE PARAFINA NA
PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

Dissertação de Mestrado aprovada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
da Universidade Federal de Sergipe em 10 de Julho de 2014.

BANCA EXAMINADORA



Gisélia Cardoso, D.Sc. – Orientadora
(PEQ/UFS)



Carmen Gilda Barroso Tavares Dias, D.Sc.
(ITEC- FEM/UFPA)



Luanda Gimeno Marques, D.Sc.
(PEQ/UFS)

Dedico esta dissertação aos meus pais,
Antonio Carlos Siqueira e Marilene Lobo Siqueira
pela lição de vida que me passam a cada dia.

À minha esposa,
Elza Cespedes Ramos Siqueira
pelo conforto e compreensão constantes.

Aos meus amados filhos Matheus (*in memorian*) e Camila,
por fazerem parte da minha vida.

Aos meus irmãos Luiz Carlos e Ana Carla,
pelo companheirismo e amizade

AGRADECIMENTOS

À Petróleo Brasileiro S.A. por acreditar e investir nos sonhos dos seus colaboradores.

À Universidade Federal de Sergipe pela contribuição inestimável para o desenvolvimento pessoal e profissional de seus alunos.

À professora Dr^a Gisélia Cardoso, orientadora e amiga, pelos aconselhamentos, orientações e dedicação durante todas as etapas do Mestrado.

A todos os professores do Mestrado pelo vasto conhecimento transmitido.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Sergipe pela gentileza, responsabilidade e atenção a todos os alunos.

Aos colegas do curso pelos momentos que passamos juntos.

Não basta ensinar ao homem uma especialidade, porque se tornará assim uma máquina utilizável e não uma personalidade. É necessário que adquira um sentimento, um senso prático daquilo que vale a pena ser empreendido, daquilo que é belo, do que é moralmente correto.

Albert Einstein

RESUMO

A produção de petróleo apresenta sérias dificuldades operacionais, dentre as quais se destaca a possibilidade de obstrução das linhas de escoamento ou linhas de produção. O aparecimento de depósitos orgânicos nas paredes internas de tubulação é governado por três eventos bem definidos, a saber: precipitação de parafina, difusão do precipitado da fase líquida do petróleo para a parede da tubulação e deposição de parafina. A precipitação de parafina depende da composição do petróleo e das condições de temperatura e pressão ao longo do seu escoamento. Este trabalho procurou entender, através de uma extensa revisão bibliográfica, a origem e composição do petróleo, o mecanismo de deposição orgânica e os modelos matemáticos de previsibilidade e cinética de cristalização mais utilizados, além das formas de atuação de agentes que atuam como surfatantes. O objetivo deste estudo é avaliar o comportamento cinético de precipitação de parafinas na presença de surfatante advindo de análise comparativa da composição de petróleos parafínicos com e sem histórico de parafinação. Para tal, foram selecionadas duas amostras de petróleo parafínico, com e sem histórico de parafinação, da bacia Sergipe-Alagoas, e realizados os seguintes estudos: identificação de substância natural com potencial surfatante na composição do petróleo parafínico sem histórico de parafinação; seleção de substâncias de origem mineral e vegetal com potencial surfatante; estudo da cinética de cristalização de parafina e do comportamento reológico do petróleo; determinação da temperatura inicial de aparecimento de cristal de parafina (TIAC) e caracterização morfológica por difratometria de raio-X do óleo parafínico com histórico de deposição severa, antes e após a adição de substância surfatante natural. Os resultados mostraram que as substâncias identificadas como surfatantes naturais presentes no óleo sem histórico de parafinação não apresentaram efetividade na inibição da precipitação de parafina e nem favoreceram a facilitação do escoamento do óleo 2, e que as substâncias surfatantes de origem mineral e vegetal não promovem a inibição da precipitação da parafina, mas facilitam o escoamento do óleo 2 nas temperaturas de poço e de superfície, o que pode ser atribuído à solvatação da fração sólida presente na amostra. Portanto, adição destas substâncias em óleos parafínicos da Bacia Sergipe-Alagoas pode reduzir os problemas de obstrução de linhas de produção e facilitar o escoamento do petróleo.

PALAVRAS-CHAVES: petróleo; aditivos; escoamento.

ABSTRACT

Oil production has serious operational difficulties, where stands out the possibility of obstruction of the flow lines or production lines. The appearance of organic deposits on the inner walls of pipe is governed by three main events: paraffin precipitation, the precipitate diffusion of the liquid phase of oil to the pipe wall and wax deposition. The precipitation of paraffin depends on the composition and conditions of temperature and pressure along of flowing. This study sought to understand, through an extensive literature review, the origin and composition of the oil, the organic deposition mechanism and the most used mathematical models of predictability and crystallization kinetics, besides the forms of agents's actions who act as surfactants. The aim of this study is to evaluate the kinetic behavior of paraffin's precipitation in the presence of surfactant selected from comparative analysis of the paraffinic oil's composition with and without a history of wax deposition. To this end, two samples of paraffinic oil were selected, with and without a history of wax deposition, from Sergipe-Alagoas basin, and were performed the following studies: identification of natural substance with potential surfactant in the composition of paraffinic oil with no history of wax deposition, selection of use of substances of mineral and vegetal's origin with potential surfactant; study of the kinetics of crystallization; study of rheological behavior of paraffinic oil; determination of wax appearance temperature (WAT); and morphological characterization by X-ray difratometry (DRX) of paraffinic oil before and after the addition of natural surfactant; The results showed that the substances identified as natural surfactants present in the oil without wax deposition had not effectiveness in inhibiting wax deposition nor facilitates the flow of paraffinic oil, and substances of mineral and vegetal origin had not effectiveness in inhibiting wax deposition too, but showed a significant shift to facilitate the flow of paraffinic oil at surface and wellhead's temperatures, what can be due the solvation of the solid fraction present in the sample.

Therefore, the addiction of these substances at paraffinic oil of Sergipe-Alagoas Basis can reduce the problems of flowlines's obstructions and facilitate the flowing of oil.

KEYWORDS: petroleum; additives; flow.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características físico-químicas do petróleo pesado terrestre da Bacia Sergipe-Alagoas.	10
Tabela 2 – Composição química básica de água produzida na extração do petróleo pesado terrestre da Bacia Sergipe-Alagoas.	11
Tabela 3– Características físico-químicas das amostras de petróleo.	36
Tabela 4 – Condições da realização da análise PVT das amostras de óleo.	39
Tabela 5 – Concentrações dos aditivos utilizados nos ensaios reológicos	43
Tabela 6- Formulação teórica do cálculo da viscosidade [Manual Brookfield].	44
Tabela 7 – Características paramétricas dos <i>spindle</i> 21 e RV7 - viscosímetro Brookfield DV-III Ultra	45
Tabela 8 – Propriedades da fase óleo na liberação diferencial a 376,15 K da amostra de óleo 1.	48
Tabela 9 – Composições molares e propriedades físico-químicas dos fluidos na liberação flash a 313,15 K da amostra do óleo 1.	50
Tabela 10 – Propriedades da fase óleo na liberação diferencial a 316,15 K da amostra de óleo 2.	51
Tabela 11 – Composições molares e propriedades físico-químicas dos fluidos na liberação flash a 323,15 K da amostra de óleo 2.	55
Tabela 12 – Análise SARA do óleo 2.	56
Tabela 13 – Teor de água emulsionada nas amostras em estudo (análise Karl Fisher)	57
Tabela 14 – Temperatura inicial de aparecimento de cristais de parafina (TIAC) da amostra de óleo 2 com adição de aditivos.	59
Tabela 15– Temperatura inicial de aparecimento de cristais de parafina (TIAC) da amostra de óleo 2 com adição de aditivos.	65
Tabela 16– Valores característicos das propriedades físico-químicas das amostras obtidas por DSC	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema simplificado do escoamento da produção de poço de petróleo em ambiente de águas profundas.	2
Figura 2 – Representação gráfica da evolução das reservas provadas de petróleo no Brasil.....	4
Figura 3– Fotografia de petróleo com viscosidade elevada.....	5
Figura 4 – Fotografia de formação de gel em tubulação.	5
Figura 5 – Fotografia de deposição de parafina nas paredes da tubulação.	6
Figura 6 – Representação esquemática das rochas geradora, reservatório e capeadora de petróleo.....	8
Figura 7– Estrutura de redes de cristais de parafina: (a) macrocristalina; (b) microcristalina; (c) depósito de cristais de parafina.	12
Figura 8 – Esquema da estrutura de uma molécula de asfaleno.	13
Figura 9 - Diagrama esquemático da análise SARA	14
Figura 10 – Difratogramas de amostras de petróleo do campo de Dom João sem e com adição de LCO.....	26
Figura 11 – Curvas de fluxo de alguns tipos de fluidos.....	33
Figura 12 – Fluxograma da sequência de atividades do desenvolvimento experimental do estudo.	36
Figura 13 – Principais componentes fenólicos do LCC.	38
Figura 14– Comportamento da viscosidade da amostra do óleo 1 com a pressão absoluta obtido por ensaio PVT a 376,15 K.	49
Figura 15– Comportamento da massa específica da amostra do óleo 1 com a pressão absoluta obtido por ensaio PVT a 376,15 K.....	49
Figura 16– Comportamento da viscosidade da amostra do óleo 2 com a pressão absoluta obtido por ensaio PVT a 316,15 K.	53
Figura 17– Comportamento da massa específica da amostra do óleo 2 com a pressão absoluta obtido por ensaio PVT a 316,15 K.....	53
Figura 18 – Comportamento da viscosidade da amostra do óleo 2 com a adição de pentano e heptano, hexano a 298,15 K.	58
Figura 19– Comportamento da tensão de cisalhamento do óleo 2 puro e aditivado com LCC e LCO nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% com a taxa de cisalhamento a 298,15 K.	61

Figura 20– Comportamento da tensão de cisalhamento do óleo 2 puro e aditivado com LCC e LCO nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% com a taxa de cisalhamento a 318,15 K.	61
Figura 21– Comportamento da tensão de cisalhamento do óleo 2 puro e aditivado com LCC e LCO nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% com a taxa de cisalhamento a 338,15 K.	62
Figura 22 – Comportamento da viscosidade aparente do óleo 2 puro e aditivado com LCC e LCO nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% com a taxa de cisalhamento a 298,15 K.	63
Figura 23– Comportamento da viscosidade aparente do óleo 2 puro e aditivado com LCC e LCO nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% com a taxa de cisalhamento a 318,15 K.	63
Figura 24 – Comportamento da viscosidade aparente do óleo 2 puro e aditivado com LCC e LCO nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% com a taxa de cisalhamento a 338,15 K.	64
Figura 25 – Gráficos da determinação dos parâmetros de Osawa ($K(T)$, n): (a) Óleo 2 puro; (b) e (c) Óleo 2 com 5 mL de LCC ambos nas taxas de aquecimento de 1 e 5 °C/min; (d) e (e) Óleo 2 com 5 mL de LCO ambos nas taxas de aquecimento de 1 e 5 °C/min.	67
Figura 26 – Difrátogramas: (a) Óleo 2 puro; (b) Óleo 2 com 2,5 mL de LCC; (b) Óleo 2 com 10 mL de LCC; (c) Óleo 2 com 2,5 mL de LCO; (d) Óleo 2 com 10 mL de LCO	69
Figura 27– Comportamento da viscosidade aparente da amostra do óleo 2 com a variação da temperatura	79
Figura 28– Comportamento da viscosidade aparente da amostra do óleo 2 aditivada com 2,35 % molar de pentano com a variação da temperatura.....	80
Figura 29 – Comportamento viscosidade aparente da amostra do óleo 2 aditivada com 2,70 % molar de pentano com a variação da temperatura.	80
Figura 30 – Comportamento da viscosidade aparente da amostra do óleo 2 aditivada com 5,51 % molar de heptano com a variação da temperatura.....	81
Figura 31 – Comportamento da viscosidade aparente da amostra do óleo 2 aditivada com 1,89 % molar de heptano com a variação da temperatura.....	81
Figura 32 – Comportamento da viscosidade aparente da amostra do óleo 2 aditivada com 2,35 % molar de pentano e 5,51 % molar de heptano com a variação da temperatura	82
Figura 33 – Comportamento da viscosidade aparente da amostra do óleo 2 aditivada com 2,70 % molar de pentano e 1,89 % molar de heptano com a variação da temperatura.	82
Figura 34 – Comportamento da tensão de cisalhamento do óleo 2 puro e aditivado com LCO nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% com a taxa de cisalhamento a 298,15 K.	83
Figura 35 – Comportamento da tensão de cisalhamento do óleo 2 puro e aditivado com LCO nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% com a taxa de cisalhamento a 318,15 K.	84
Figura 36 – Comportamento da tensão de cisalhamento do óleo 2 puro e aditivado com LCO nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% com a taxa de cisalhamento a 338,15 K.	84

Figura 37 – Comportamento da tensão de cisalhamento do óleo 2 puro e aditivado com LCC nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% com a taxa de cisalhamento a 298,15 K.	85
Figura 38 – Comportamento da tensão de cisalhamento do óleo 2 puro e aditivado com LCC nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% com a taxa de cisalhamento a 318,15 K.	85
Figura 39 – Comportamento da tensão de cisalhamento do óleo 2 puro e aditivado com LCC nas concentrações 2,5%, 5,5% e 7,5% com a taxa de cisalhamento a 338,15 K.	86
Figura 40 – Comportamento da viscosidade aparente do óleo 2 puro e aditivado com LCO nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% com a taxa de cisalhamento a 298,15 K.	87
Figura 41– Comportamento da viscosidade aparente do óleo 2 puro e aditivado com LCO nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% com a taxa de cisalhamento a 318,15 K.	88
Figura 42– Comportamento da viscosidade aparente do óleo 2 puro e aditivado com LCO nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% com a taxa de cisalhamento a 338,15 K.	88
Figura 43 – Comportamento da viscosidade aparente do óleo 2 puro e aditivado com LCC nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% com a taxa de cisalhamento a 298,15 K.	89
Figura 44 – Comportamento da viscosidade aparente do óleo 2 puro e aditivado com LCC nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% com a taxa de cisalhamento a 318,15 K.	89
Figura 45– Comportamento da viscosidade aparente do óleo 2 puro e aditivado com LCO nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% com a taxa de cisalhamento a 338,15 K.	90
Figura 46– Comportamento da viscosidade aparente da amostra do óleo 2 com a variação da temperatura	91
Figura 47 - Comportamento da viscosidade aparente da amostra do óleo 2 aditivado com LCC na concentração de 0,5% em massa com a variação da temperatura.....	92
Figura 48 - Comportamento da viscosidade aparente da amostra do óleo 2 aditivado com LCC na concentração de 2,5% em massa com a variação da temperatura.....	92
Figura 49 - Comportamento da viscosidade aparente da amostra do óleo 2 aditivado com LCC na concentração de 7,5% em massa com a variação da temperatura.....	93
Figura 50 – Comportamento da viscosidade aparente da amostra do óleo 2 aditivado com LCC na concentração de 10,0% em massa com a variação da temperatura.....	93
Figura 51 – Comportamento da viscosidade aparente da amostra do óleo 2 aditivado com LCO na concentração de 0,5% em massa com a variação da temperatura.....	94
Figura 52 – Comportamento da viscosidade aparente da amostra do óleo 2 aditivado com LCO na concentração de 2,5% em massa com a variação da temperatura.....	94
Figura 53 – Comportamento da viscosidade aparente da amostra do óleo 2 aditivado com LCO na concentração de 10,0% em massa com a variação da temperatura.....	95
Figura 54 – Termograma de DSC - óleo 2 aditivado com 5 ml de LCC – Resfriamento 1 K/min.....	96

Figura 55 – Termograma de DSC - óleo 2 aditivado com 5 ml de LCC – Resfriamento 3 K/min.....	97
Figura 56 – Termograma de DSC - óleo 2 aditivado com 5 ml de LCC – Resfriamento 5 K/min.....	97
Figura 57 – Termograma de DSC - óleo 2 aditivado com 5 ml de LCO – Resfriamento 1 K/min.....	98
Figura 58– Termograma de DSC - óleo 2 aditivado com 5 ml de LCO – Resfriamento 3 K/min.....	98
Figura 59 – Termograma de DSC - óleo 2 aditivado com 5 ml de LCO – Resfriamento 5 K/min.....	99
Figura 60 – Termograma de DSC - óleo 2 aditivado com 5 ml de LCC – Aquecimento 1 K/min.....	99
Figura 61 – Termograma de DSC - óleo 2 aditivado com 5 ml de LCC – Aquecimento 3 K/min.....	100
Figura 62– Termograma de DSC - óleo 2 aditivado com 5 ml de LCC – Aquecimento 5 K/min.....	100
Figura 63 – Termograma de DSC - óleo 2 aditivado com 5 ml de LCO – Aquecimento 1 K/min.....	101
Figura 64 – Termograma de DSC - óleo 2 aditivado com 5 ml de LCO – Aquecimento 3 K/min.....	101
Figura 65 – Termograma de DSC - óleo 2 aditivado com 5 ml de LCO – Aquecimento 5 K/min.....	102

LISTA DE ABREVIATURAS

API – American Petroleum Institute

ASTM – American Society for Testing and Materials

DSC – Differential Scanning Calorimetry

SGN – Sistema Gerador de Nitrogênio

SMEWW – Standard Methods for Examination of Water and Wastewater

TIAC – Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais

US EPA – United States Environmental Protection Agency

ITPS – Instituto de Tecnologia e Pesquisas de Sergipe

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
1.1	Objetivo Geral	3
1.2	Objetivos Específicos.....	3
1.3	Justificativa	4
2.	REVISÃO DA LITERATURA	6
2.1	Definições e terminologia	7
2.2	Origem e composição.....	8
2.3	Deposição orgânica.....	11
2.3.1	Parafinas.....	11
2.3.2	Asfaltenos e resinas.....	12
2.3.3	Inibição de deposição orgânica.....	14
2.4	Estabilidade termodinâmica e físico-química do petróleo.....	15
2.5	Precipitação e deposição de parafinas	16
2.5.1	Aparecimento de depósitos orgânicos.....	17
2.5.2	Deposição da parafina	17
2.5.3	Estrutura cristalina	18
2.5.4	Previsibilidade e cinética de cristalização.....	19
2.5.5	Caracterização morfológica do petróleo.....	25
2.6	Substâncias surfatantes e mecanismos de ação no escoamento de petróleo.....	26
2.6.1	Mecanismo de atuação dos surfatantes.....	27
2.6.2	Adsorção de surfatantes nas interfaces.....	28

2.7	Modificação de interfaces	30
2.8	Análise reológica de petróleo	32
3	MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1	Materiais.....	35
3.1.1	Óleo de circulação leve reciclado (LCO):	37
3.1.2	Líquido de castanha de caju (LCC)	37
3.2	Métodos	38
3.2.1	Caracterização físico-química das amostras de petróleo em estudo.....	38
3.2.2	Processo de aditivação do óleo 2.....	42
3.2.3	Caracterização reológica da amostra de óleo 2 sem e com aditivo	43
3.2.4	Estudo da cinética de cristalização de parafina na amostra de óleo 2 sem e com aditivo.....	46
3.2.5	Caracterização morfológica das amostras de óleo 2 sem e com aditivos.....	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1	Caracterização química do óleo 1 e 2 por PVT.....	47
4.2	Análise SARA do óleo 2	55
4.3	Identificação dos agentes surfatantes naturais	56
4.4	Determinação do teor de água produzida nas amostras de petróleo em estudo....	56
4.5	Comportamento reológico do petróleo	57
4.6	Cinética de cristalização de parafina na amostra de óleo 2 com aditivo	66
4.7	Caracterização morfológica das amostras do óleo 2 sem e com aditivos	68
5	CONCLUSÕES	70
6	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	72

REFERÊNCIAS	73
APÊNDICE A - Comportamento da viscosidade aparente do óleo 2 puro e aditivado com pentano e heptano, com a temperatura.	79
APÊNDICE B - Comportamento da tensão de cisalhamento do óleo 2 puro e aditivado com LCO e LCC com a taxa de cisalhamento.	83
APÊNDICE C - Comportamento da viscosidade aparente do óleo 2 puro e aditivado com LCO e LCC com a taxa de cisalhamento.	87
APÊNDICE D - Comportamento da viscosidade aparente do óleo 2 puro e aditivado com LCC e LCO, com a temperatura.	91
APÊNDICE E – Termogramas de DSC do óleo 2 aditivado com LCC e LCO.	96

1. INTRODUÇÃO

A sociedade moderna vive a era do petróleo e a dependência humana dos compostos derivados do mesmo aumenta a cada dia, justificando os crescentes esforços para desenvolvimento de tecnologias e equipamentos que possibilitem incrementar a disponibilidade deste produto no mercado.

A indústria do petróleo inicia com a pesquisa, passando por inúmeras etapas até alcançar o usuário final, através de produtos ou bens de consumo. Em cada uma das etapas, vários especialistas utilizam seus conhecimentos e experiências de forma a desenvolver processos mais seguros, menos poluentes e mais produtivos e rentáveis.

No entanto, a produção de petróleo apresenta sérias dificuldades operacionais, dentre as quais se destaca a possibilidade de obstrução das linhas de escoamento ou linhas de produção. Durante o escoamento do petróleo através de tubulações, ocorre a troca térmica do petróleo com o meio externo e há a possibilidade de cristalização de algumas frações pesadas do óleo.

Este problema torna-se mais intenso em linhas instaladas em ambiente de águas profundas, devido às mesmas encontrarem-se em permanente contato com a água do mar a temperaturas muito baixas, o que provoca um rápido declínio da temperatura dos fluidos.

A Figura 1 apresenta o esquema simplificado da produção de um poço de petróleo em ambiente de água profunda onde a aglutinação das frações separadas mencionadas antes pode provocar a obstrução de linhas, causando perda de energia e redução da vazão dos fluidos.

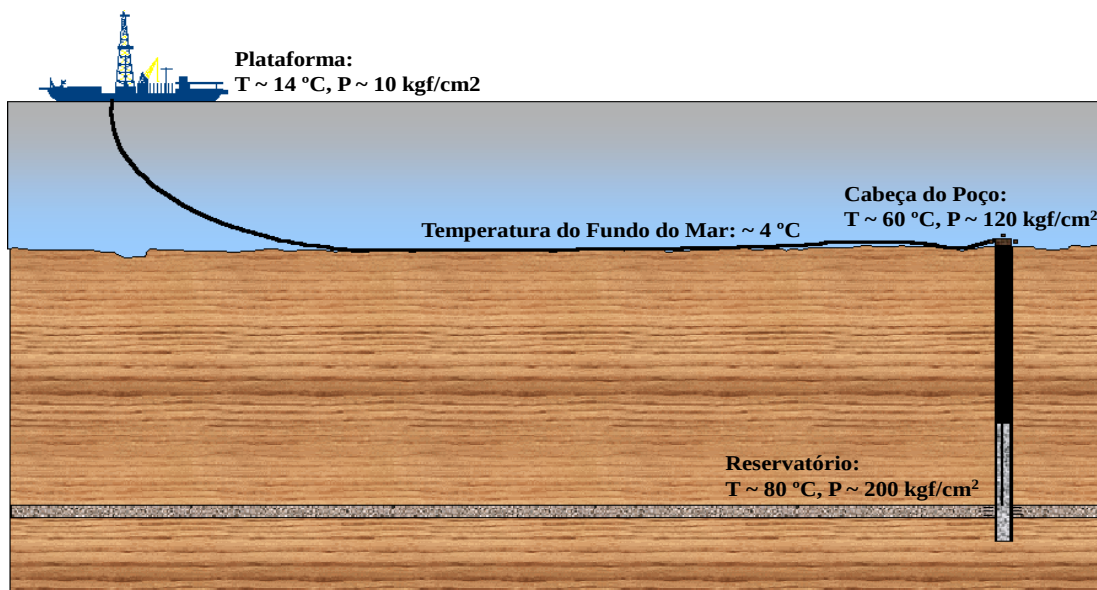


Figura 1 – Esquema simplificado do escoamento da produção de poço de petróleo em ambiente de águas profundas.

As estratégias utilizadas para remover obstrução das linhas de produção por parafinas vão desde a limpeza periódica das mesmas até a realização de operações de SGN (Sistema Gerador de Nitrogênio). Estas intervenções, além de envolverem altos custos, provocam a redução ou suspensão da produção, acarretando perda de receita.

A abordagem mais racional é atuar no sentido de evitar a precipitação, o que implica em manter condições favoráveis de solubilidade da parafina. Para isso, é necessário garantir que a temperatura do fluido permaneça acima da TIAC (temperatura inicial de aparecimento de cristais), o que pode ser obtido por isolamento térmico da linha ou aquecimento artificial da mesma. Alternativamente, é possível utilizar aditivos que alteram as condições de equilíbrio da mistura de hidrocarbonetos, o que geralmente representa altos consumos e custos elevados.

Atualmente, são utilizados vários modelos de previsão de deposição de parafina. No entanto, estes ainda não apresentam boa exatidão e, quando utilizados como base de projeto de instalações de produção, geralmente conduzem a sistemas de escoamento e diretrizes operacionais conservadoras, tais como: projetos de linhas de escoamento de petróleo com isolamento térmico superdimensionado, frequências elevadas de limpeza de linhas, injeção de produtos químicos, entre outros. De modo geral, esses modelos não consideram que alguns componentes do petróleo atuam como surfatantes naturais inibindo a deposição de parafina, que se apresenta menos severa no campo do que na prevista pelos referidos modelos.

Esta dissertação insere-se na etapa de garantia de escoamento do petróleo e busca desenvolver estudos sobre a parafinação e avaliar o comportamento cinético de precipitação de parafinas na presença de surfatantes advindos de compostos naturais, de forma a contribuir com o aprimoramento das previsões de deposição de parafina, visando elaboração de projetos de escoamento de petróleo e diretrizes operacionais mais realistas.

1.1 Objetivo Geral

Avaliar o comportamento cinético de precipitação de parafinas na presença de surfatantes naturais e advindo de análise comparativa de composição de petróleos parafínicos com e sem histórico de parafinação.

1.2 Objetivos Específicos

- 1 – Selecionar amostras de petróleo parafínico que, no campo, não registram histórico de parafinação, e de petróleo parafínico com registros de deposição de parafinas;
- 2 – Determinar a composição molar de amostras de petróleo parafínico com e sem o histórico de parafinação;
- 3 – Identificar substâncias naturais na composição do petróleo parafínico sem histórico de parafinação e substâncias de origem vegetal e mineral que apresentam potencial surfatante;
- 4 – Estudar a cinética de cristalização e determinar a TIAC de amostras de petróleo parafínico com registros de deposição de parafina antes e após a adição da substância selecionada;
- 5 – Efetuar a caracterização reológica do petróleo parafínico que apresenta histórico de parafinação, antes e após a adição da substância selecionada; e,
- 6 – Comparar os valores de TIAC obtidos por DSC em amostras de petróleo parafínico com histórico de parafinação antes e após a adição da substância selecionada; e,
- 7 – Efetuar a caracterização morfológica da amostra de petróleo parafínico que apresenta histórico de parafinação, antes e após a adição da substância selecionada.

1.3 Justificativa

As maiores reservas de petróleo no Brasil localizam-se em bacias *offshore* e as grandes descobertas de acumulações de petróleo estão ocorrendo, cada vez mais em águas profundas. Associado a esse fato, o petróleo produzido em águas profundas geralmente apresenta uma composição molar com fração de pesados elevada. A deposição destes componentes pesados durante a produção, o escoamento e o armazenamento é um sério problema na indústria petrolífera. A Figura 2 mostra de forma ilustrativa a evolução das reservas provadas de petróleo no Brasil, no período de 2003 a 2012, em terra e no mar.

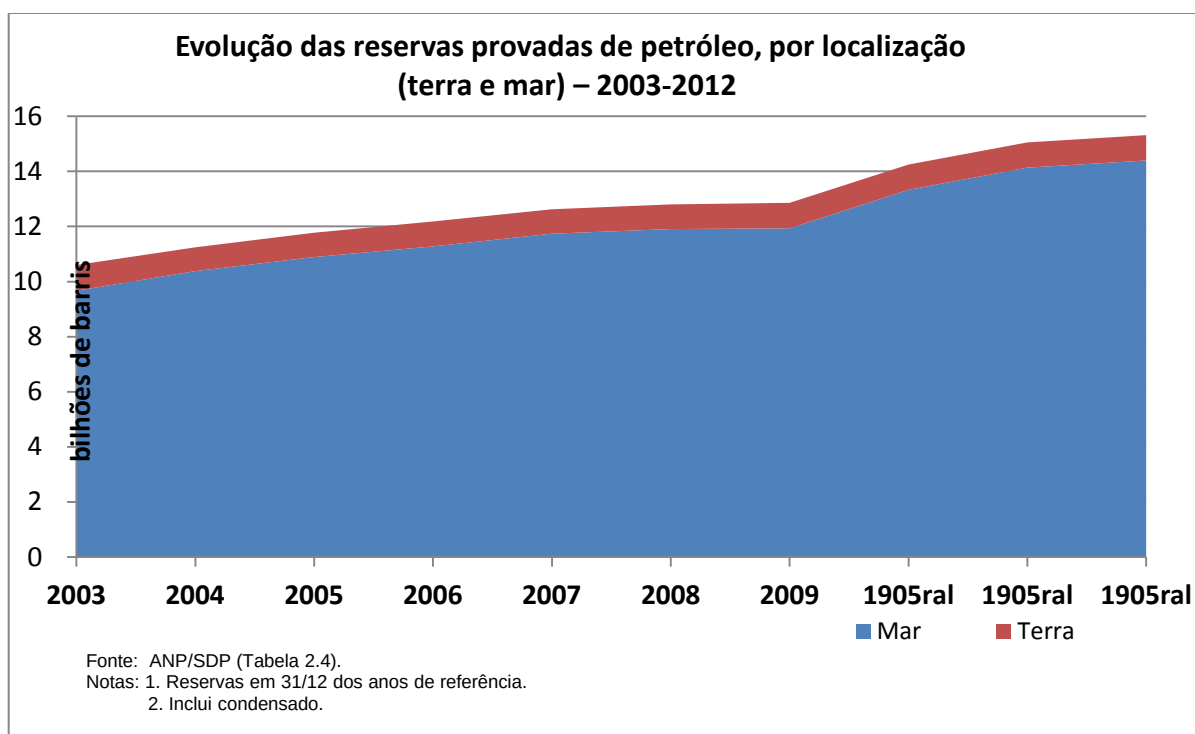


Figura 2 – Representação gráfica da evolução das reservas provadas de petróleo no Brasil.

Fonte: www.anp.gov.br (ANP/SDP - 2013)

O estudo do equilíbrio de sistemas de produção de petróleo contendo frações elevadas de componentes pesados é uma das linhas de pesquisa prioritárias na indústria de petróleo. No reservatório, o petróleo encontra-se em equilíbrio e durante as intervenções para extração do mesmo, o estado de equilíbrio é modificado, provocando precipitação e deposição de frações orgânicas pesadas presentes no petróleo. São descritos, na literatura, casos nos quais a queda de pressão e/ou temperatura no reservatório é suficiente para iniciar o processo de deposição de frações orgânicas no petróleo (SPEIGHT, 1998; BORDALO e OLIVEIRA, 2007).

A precipitação ocorre durante as etapas de recuperação de petróleo, nas quais são injetadas correntes gasosas ou líquidas nos poços para aumentar a quantidade de óleo extraída (CARVALHO *et al.*, 2003). É comum se observar também a precipitação de componentes pesados do petróleo em linhas de escoamento, causando a redução da produção devido ao aumento da viscosidade do petróleo, formação de gel e, em alguns casos, a total obstrução da linha com consequente interrupção da produção.

As Figuras 3, 4 e 5 mostram problemas em linhas de escoamento de petróleo causados por precipitação de componentes pesados do petróleo nas mesmas.



Figura 3– Fotografia de petróleo com viscosidade elevada.

Fonte: acervo PETROBRAS



Figura 4 – Fotografia de formação de gel em tubulação.

Fonte: acervo PETROBRAS



Figura 5 – Fotografia de deposição de parafina nas paredes da tubulação.

Fonte: Azevedo e Teixeira (2003)

A deposição destes componentes também se observa durante o transporte e armazenamento do petróleo, causando problemas operacionais e prejuízos elevados.

Assim sendo, o estudo de deposição orgânica e dos meios para evitar a sua ocorrência, dentre eles, a utilização de surfatantes, é imprescindível para redução dos custos e aumento da disponibilidade de petróleo no mercado.

Diante desse cenário, o estudo proposto se justifica por contribuir, através da avaliação e utilização dos componentes presentes no próprio petróleo ou de substâncias de origem mineral e vegetal, para a minimização dos problemas causados pela deposição de parafina, promovendo a elaboração de projetos de escoamento mais adequados e práticas operacionais mais econômicas.

2. REVISÃO DA LITERATURA

O petróleo é provavelmente o mais importante recurso consumido pela sociedade moderna. Ele fornece não apenas uma linha de materiais para plásticos e outros produtos presentes em todos os lugares, mas também combustível para energia, indústria, aquecimento e transporte. A palavra petróleo, derivada do latim *petra* e *oleum*, significa literalmente pedra de óleo e se refere a hidrocarbonetos que ocorrem largamente nas rochas sedimentares na forma de gases, líquidos, semissólidos ou sólidos (SPEIGHT, 1998).

Do ponto de vista químico, o petróleo é uma mistura extremamente complexa de hidrocarbonetos, normalmente com quantidades pequenas de componentes contendo nitrogênio, oxigênio e enxofre, bem como componentes contendo traços de metais (SPEIGHT, 1998).

Segundo Henry (1873), Abraham (1945), Forbes (1958a, b), e James e Thorpe (1994) *apud* Speight (1998) o uso de petróleo e seus derivados foi praticado na era antes de Cristo e é largamente conhecido através do uso histórico em muitas das civilizações antigas. Assim, o uso do petróleo e o desenvolvimento da tecnologia relacionada não são tão modernos como somos inclinados a acreditar. Todavia, a moderna indústria de petróleo começou em 1859 com a descoberta, e subsequente comercialização do petróleo na Pensilvânia (BELL, 1945 *apud* SPEIGHT, 1998).

2.1 Definições e terminologia

A definição de petróleo tem variado ao longo do tempo e influenciado profundamente a percepção deste material pela comunidade técnica e o público em geral.

Bestougeff (1967), Colombo (1967), Thornton (1977) e Speight (1991) *apud* Speight (1998) definiram o petróleo como uma mistura de hidrocarbonetos sólidos, líquidos e gasosos que ocorrem em rochas sedimentares no mundo, e também contêm compostos contendo nitrogênio, oxigênio e enxofre, bem como componentes contendo pequena quantidade de constituintes metálicos.

Já a ASTM (1995) define o petróleo como uma mistura de hidrocarbonetos de ocorrência natural, geralmente na fase líquida, que pode também conter compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais e outros elementos.

Para o propósito de terminologia, Speight (1998) prefere subdividir o petróleo e os materiais relacionados em três grandes classes:

- . Materiais de origem natural: petróleo, óleo pesado, parafina mineral, betume, asfaltite, asfaltóide, migrabetume, rocha betuminosa, areia betuminosa, querogênio e gás natural;
- . Materiais que são manufaturados: parafina, resíduo, asfalto, piche, coque, óleo sintético; e,

. Materiais que se apresentam como frações integrais derivadas de produtos naturais ou manufaturados: óleos, resinas, asfaltenos, carbenos, carbóides.

2.2 Origem e composição

De acordo com Speight (1998), o petróleo é oriundo de plantas e animais aquáticos que viveram e morreram há centenas de milhões de anos. Seus resíduos misturados com lama e areia foram depositados em camadas por milênios e foram geologicamente transformados em rocha sedimentar. Gradualmente a matéria orgânica foi decomposta, e eventualmente formou o petróleo, que migrou da rocha geradora para rochas mais permeáveis e porosas onde, finalmente é aprisionada na rocha reservatório, como mostra a Figura 6.

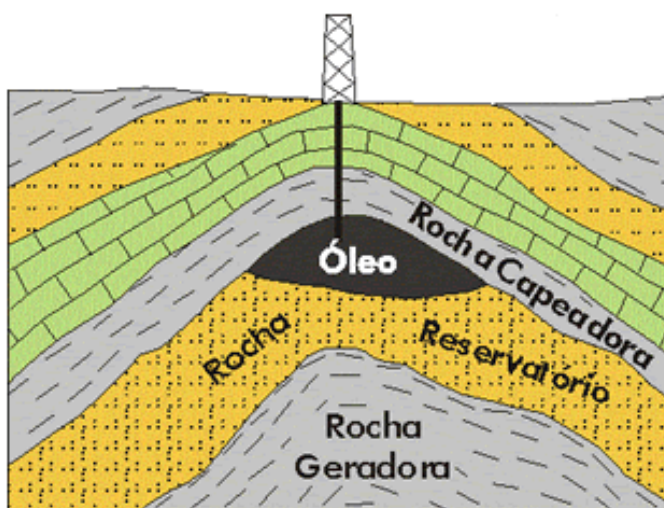
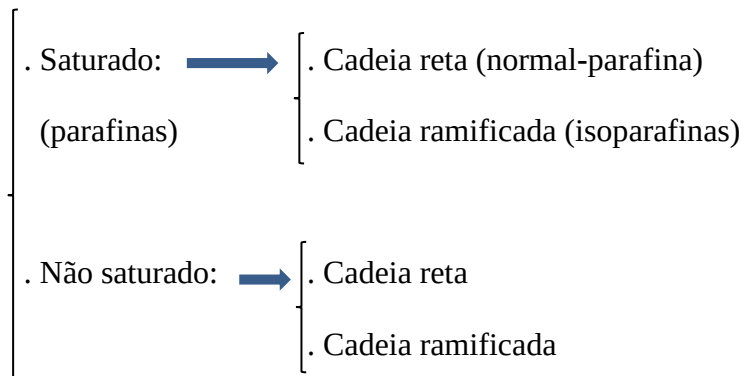


Figura 6 – Representação esquemática das rochas geradora, reservatório e capeadora de petróleo.

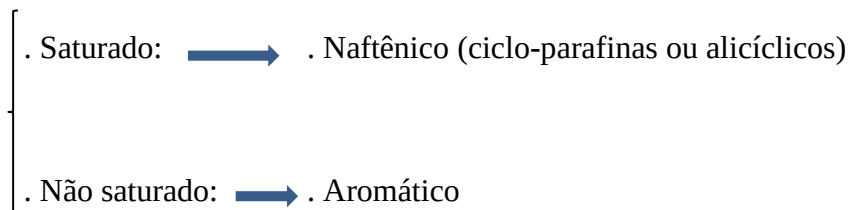
Fonte: <http://petrogasnews.wordpress.com/2011/03/14/geologia-do-petroleo>

Os componentes principais do petróleo são os hidrocarbonetos, compostos de hidrogênio e carbono, que apresentam grande variação nas suas estruturas moleculares, a saber:

. Hidrocarbonetos de cadeia aberta:



. Hidrocarbonetos de cadeia fechada:



Os constituintes do petróleo que não são hidrocarbonetos incluem derivados orgânicos de nitrogênio, oxigênio, enxofre e de metais como níquel e vanádio.

As diversas técnicas geológicas disponíveis podem determinar apenas a existência de formações rochosas que são favoráveis ao acúmulo de óleo, porém o único meio capaz de garantir que há presença do óleo é a perfuração. Uma vez encontrado, o óleo pode fluir até a superfície devido à própria pressão do reservatório criada pelo gás natural ou água presente no mesmo (SPEIGHT, 1998). Neste caso, o poço produz por surgência natural e a recuperação do petróleo é chamada primária. Atualmente, tão logo o poço inicie a produção, é prática recomendada a injeção de água, vapor ou gás natural no reservatório para aumentar a pressão do reservatório artificialmente ou a injeção de substâncias como o dióxido de carbono, polímeros e solventes para reduzir a viscosidade do óleo. Nestes casos, a recuperação do petróleo é definida como secundária. Métodos térmicos de recuperação do petróleo também são utilizados para aumentar a produção de óleos pesados cuja extração é prejudicada devido à resistência viscosa na temperatura do reservatório.

O petróleo produzido é transportado para refinarias através de tubulações ou por navios petroleiros.

Nas refinarias, o processo básico é a destilação, que separa o petróleo em frações de diferentes volatilidades. Outros métodos físicos são utilizados para separar misturas, tais como, absorção, adsorção, extração com solvente e cristalização. Após a separação física, as frações de petróleo podem ser submetidas a processos de conversão, como o craqueamento (SPEIGHT, 1998).

O petróleo pesado terrestre da Bacia Sergipe-Alagoas, em geral, apresenta as características físico-químicas descritas na Tabela 1:

Tabela 1 – Características físico-químicas do petróleo pesado terrestre da Bacia Sergipe-Alagoas.

Massa específica g/cm ³ (ASTM D 5002)	0,9607
Grau API, a 60 °F (ASTM D 5002)	15,50
Teor de Água (%) (Karl Fischer)	20,00
Água por centrifugação - BSW (%)	3,20
Salinidade da Água (mg/L)	10.674,00
Sólidos (%) – NBR 14697	4,00
Saturados (%)	43,80
Aromáticos (%)	22,90
Resinas (%)	26,70
Asfaltenos (%)	6,50

Fonte: Laboratório da Petrobrás / UN-SEAL (2010)

Resultados de análise da composição da água produzida da supracitada bacia petrolífera, obtidos pelo Instituto de Tecnologia e Pesquisa do Estado de Sergipe (ITPS), utilizando os métodos estabelecidos pela SMEWW – 4500 B e H⁺ B (*Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*) para determinação de Cloretos e pH, respectivamente, e US EPA 300.7 (*United States Environmental Protection Agency*) para determinação de Cálcio, Magnésio, Sódio, Potássio e Sulfatos apresentados na Tabela 2 mostra a existência de relevante concentração de sais dos referidos elementos químicos.

Tabela 2 – Composição química básica de água produzida na extração do petróleo pesado terrestre da Bacia Sergipe-Alagoas.

Substância química presente	Concentração (mg/L)
Cloretos	1933,20
Cálcio	29,42
Magnésio	25,25
Dureza Total	177,00
pH	7,53
Potássio	42,24
Sódio	1752,44
Sulfatos	23,45

Fonte: Silva W. L. (2010)

A condutividade elétrica resultante da análise realizada pelo Instituto de Tecnologia e Pesquisas de Sergipe (ITPS) para a água produzida na extração do petróleo pesado terrestre da Bacia Sergipe-Alagoas foi de 8.049 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (SILVA, 2010).

2.3 Deposição orgânica

Problemas associados à deposição orgânica podem ser encontrados em qualquer estágio no processo de produção de petróleo, desde o reservatório até a refinaria e diversos estudos são desenvolvidos para identificação de parafinas, asfaltenos e resinas, além do desenvolvimento de métodos de inibição de deposição orgânica (COUTINHO *et al.*, 2000; ZUO *et al.*, 2001; BRANCO *et al.*, 2001; HONGFU *et al.*, 2002; MONTEAGUDO *et al.*, 2002; MONTEAGUDO *et al.*, 2003; MAYTI *et al.*, 2003; BOUKADI *et al.*, 2005).

2.3.1 Parafinas

A deposição da fase parafínica do petróleo resulta de um processo de cristalização, ou seja, do surgimento de uma estrutura ordenada a partir de uma fase completamente desordenada. O processo de cristalização da parafina pode ser dividido em três etapas. Na primeira etapa ocorre a nucleação, ou seja, os primeiros núcleos cristalinos de parafina

começam a aparecer. A etapa seguinte é o crescimento do cristal, que ocorre se a temperatura permanecer abaixo da temperatura de nucleação, favorecendo a junção de mais cadeias parafínicas aos núcleos de parafinas anteriormente formados, aumentando a massa. A terceira etapa do processo de cristalização é a aglomeração, no qual os cristais de parafina se unem formando a rede tridimensional de parafina que impede o escoamento do petróleo (SANTOS *et al.*, 2004; BOUKADI *et al.*, 2005). A Figura 7 mostra uma representação de redes macrocristalinas, microcristalinas e de depósitos de cristais de parafina.

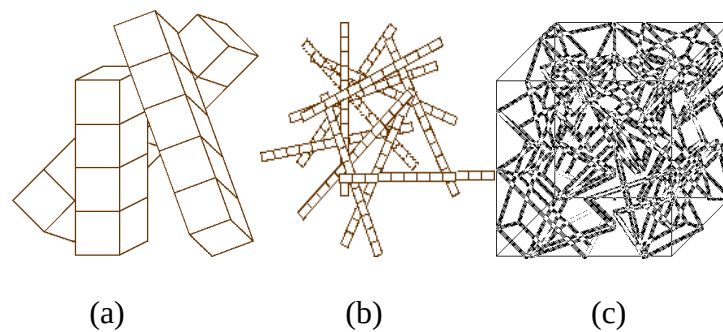


Figura 7– Estrutura de redes de cristais de parafina: (a) macrocristalina; (b) microcristalina; (c) depósito de cristais de parafina.

Fonte: Alves (1999)

2.3.2 Asfaltenos e resinas

Os asfaltenos e resinas compõem o resíduo, fração não volátil, do petróleo. A principal diferença entre eles é que a resina é solúvel, principalmente, em solventes alifáticos de baixa massa molar, enquanto os asfaltenos não são (ARSO e LINO, 2004; WANDAS e CHRAPEK, 2004; SJOBLÖM *et al.*, 2005). Enquanto as resinas são completamente solúveis no petróleo, os asfaltenos não são solúveis e encontram-se dispersos como partículas coloidais (THOMAS *et al.*, 2004).

Devido à sua maior polaridade em relação às demais frações do petróleo, os asfaltenos apresentam uma maior tendência à associação e formação de depósitos. Portanto, alterações na temperatura, pressão e composição do petróleo desde o reservatório até o refino podem comprometer a estabilidade dos asfaltenos promovendo a sua deposição (SANTOS *et al.*, 2004; GUEDES *et al.*, 2003).

A flocculação ocorre através da associação de partículas de asfaltenos com consequente crescimento até atingir um tamanho no qual ocorre a flocculação e a precipitação. Os asfaltenos podem ser considerados como surfatantes naturais do petróleo (BAGINSKA e GAWEL, 2004; SANTOS *et al.*, 2004). Já as resinas apresentam estruturas semelhantes às dos surfatantes e também são capazes de estabilizar emulsões de água em óleo, sendo, da mesma forma, considerados surfatantes naturais do petróleo. Segundo Chia e Yeung (2004), devido à natureza química, as resinas podem estabilizar as moléculas em meios mais apolares. A Figura 8 apresenta o esquema da estrutura de uma molécula de asfalto.

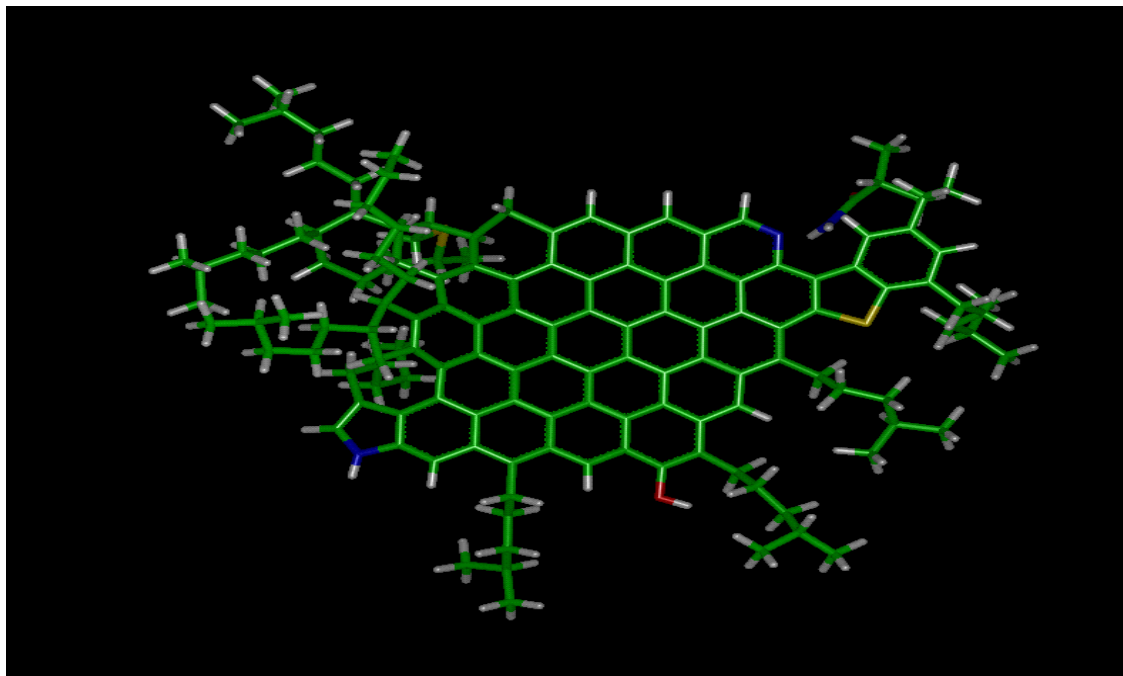


Figura 8 – Esquema da estrutura de uma molécula de asfalto.

Fonte: www.uic.edu

A análise para determinação da quantidade de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA) tem grande importância na caracterização do petróleo.

As resinas e os asfaltenos são moléculas grandes, com alta relação carbono/hidrogênio e presença de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais. As estruturas básicas das resinas e asfaltenos são semelhantes, porém há importantes diferenças.

Os asfaltenos puros são sólidos escuros e não voláteis, insolúveis em alcanos e solúveis em tolueno, enquanto as resinas puras são líquidos pesados ou sólidos pastosos, mais

polares e apresentam volatilidade semelhante à de um hidrocarboneto do mesmo tamanho. Os asfaltenos não se encontram dissolvidos no petróleo e sim dispersos na forma coloidal estabilizada por resinas e são facilmente solúveis.

Conforme apresentado na Figura 9 a separação das quatro classes de compostos é realizada em estágios diferentes. Inicialmente, asfaltenos são precipitados por n-heptano, e o óleo de-asfaltado, chamado malteno, é submetido à cromatografia líquida, que é similar, em princípio, à cromatografia gasosa. Na cromatografia líquida, os compostos são eluídos por meio de uma coluna recheada com um suporte, neste caso um líquido em vez de um gás.

Seguindo o padrão ASTM D4124, os hidrocarbonetos saturados são eluídos por n-heptano, os aromáticos por uma mistura de volume 2:1 de n-heptano e tolueno, e as resinas por uma mistura de volume igual de diclorometano, tolueno e metanol.

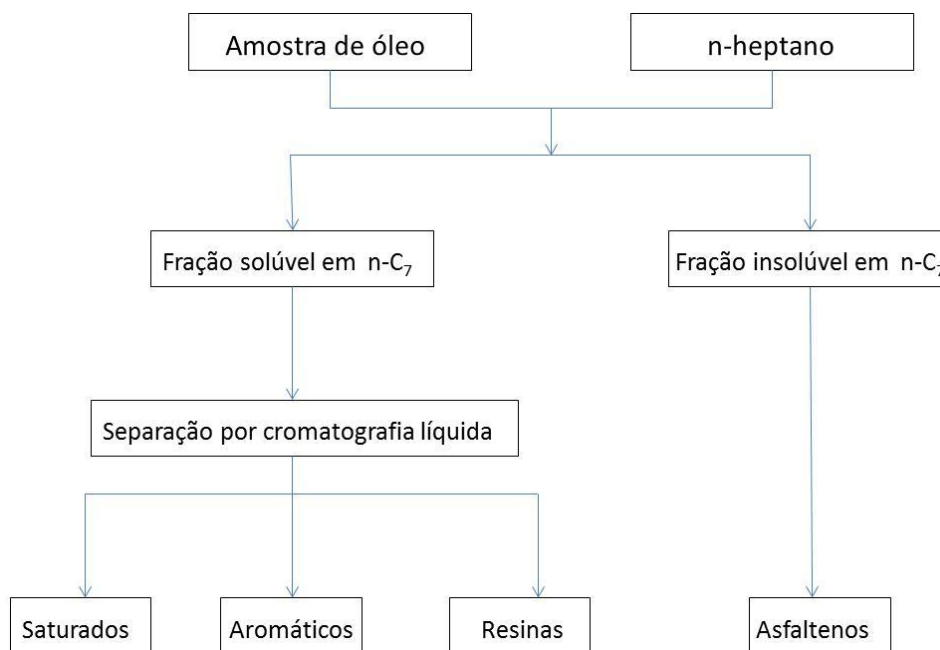


Figura 9 - Diagrama esquemático da análise SARA

2.3.3 Inibição de deposição orgânica

De acordo com Khallil (2000 a, b, c), Neumam (2000) e Soares (1998), no ambiente industrial algumas técnicas são utilizadas para prevenir ou remover os depósitos orgânicos, dentre as quais se destacam:

- _ Remoção mecânica dos depósitos utilizando-se raspadores pelas linhas de produção;
- _ Utilização do sistema gerador de calor (SGN - sistema gerador de nitrogênio), que promove uma reação exotérmica entre o NaNO_2 e o NH_3Cl , com o objetivo de gerar calor “*in situ*” de modo a solubilizar os depósitos;
- _ Injeção de bactérias que se alimentam de parafinas;
- _ Injeção de solventes aromáticos puros ou em misturas;
- _ Injeção de detergentes visando reduzir o tamanho dos depósitos, para possibilitar o transporte através das linhas de escoamento. Os detergentes reduzem a tensão interfacial do sistema água-parafina propiciando que os cristais de parafina sejam solvatados;
- _ Isolamento térmico das linhas de produção; e,
- _ Utilização de dispersantes e inibidores de deposição orgânica.

2.4 Estabilidade termodinâmica e físico-química do petróleo

O petróleo pode ser considerado como um sistema delicadamente balanceado com as diferentes frações que contêm hidrocarbonetos, bem como os heteroátomos constituintes. Os heteroátomos tendem a se concentrar nas frações de massa molar maior. Já os asfaltenos são uma complexa mistura de espécies de massa molar e polaridades variáveis.

No reservatório, a incompatibilidade do asfaleno pode causar bloqueios dos poros e canais através do qual o óleo deve se mover durante as operações de recuperação (LEONTARITIS, 1996).

Além disso, os asfaltenos agregados podem servir como cristal núcleo para precipitação de parafina (LEI *et al.*, 2014).

Todos estes incidentes causam problemas nos sistemas de petróleo. Todavia, quando uma perturbação ocorre, são os constituintes de mais alto peso molecular que são mais seriamente afetados, liderando a incompatibilidade (precipitação, formação de sedimentos, formação de borra) a depender das circunstâncias. Portanto, a dispersabilidade dos constituintes de mais alto peso molecular aparece como uma questão que necessita de atenção.

Segundo Kawanaka *et al.* (1989), Islam (1994) e Park *et al.* (1994) *apud* Oliveira (2006), dois diferentes modelos foram propostos para explicar o comportamento do petróleo e o potencial de deposição de sólidos durante as operações de recuperação.

O modelo termodinâmico contínuo, que utiliza a teoria das soluções poliméricas heterogêneas, é utilizado para prevê o ponto e a quantidade de depósitos orgânicos do petróleo, e o modelo coloidal estérico, que é capaz de prever o início da deposição.

No modelo termodinâmico contínuo o grau de dispersão dos constituintes no petróleo depende da composição química do petróleo. A precipitação do material de peso molecular elevado pode ser explicada por uma mudança no equilíbrio molecular que existe no petróleo através de uma mudança no balanço da composição do petróleo. Além disso, o processo de precipitação é considerado reversível.

A razão de moléculas polares e não polares e a razão de moléculas de alto e baixo peso molecular em uma mistura complexa como o petróleo são os dois fatores primeiramente responsáveis pela manutenção da relação de solubilidade.

No modelo coloidal estérico, os materiais de alto peso molecular no petróleo são considerados partículas sólidas de diferentes dimensões suspensas coloidalmente no óleo e estabilizada por outro constituinte do petróleo (resina, por exemplo), adsorvidas nas suas superfícies (SPEIGHT, 1998).

2.5 Precipitação e deposição de parafinas

Os alcanos normais (n-parafinas), tais como os isoalcanos (isoparafinas) são moléculas de hidrocarbonetos flexíveis e, conseqüentemente, tendem a se agrupar e precipitar como parafinas sólidas. As isoparafinas demoram a formar o núcleo e os sólidos formados são instáveis. Os aromáticos, por outro lado, são conhecidos como bons solventes das parafinas. Já os naftenos tendem a nuclear, ocorrendo o processo de crescimento cristalino (HAMMAMI e RAINES, 1997).

As parafinas de grande peso molecular apresentam-se, nos reservatórios de petróleo (temperaturas elevadas), solubilizadas na fase líquida do óleo e em equilíbrio. À medida que o óleo é produzido e escoado, as moléculas de parafina tendem a se aproximar uma das outras por atrações intermoleculares fracas (atrações de van der Waals entre os grupos metil) e, à medida que a temperatura vai decrescendo, as interações entre essas moléculas aumentam até

alcançarem valores maiores que as interações entre o solvente (hidrocarbonetos leves) e a parafina, fazendo com que as moléculas se combinem para formar um núcleo cristalino (ALVES, 1999).

A cristalização da parafina depende da composição do petróleo e das condições de temperatura e pressão. A temperatura na qual o primeiro cristal aparece, chamada temperatura inicial de aparecimento de cristal (TIAC), é um importante parâmetro (MACHADO *et al.*, 2001).

2.5.1 Aparecimento de depósitos orgânicos

O aparecimento de depósitos orgânicos nas paredes internas da tubulação é governado por três eventos bem definidos, a saber: precipitação, difusão de hidrocarbonetos da fase líquida do petróleo para a parede da tubulação e deposição.

De acordo com Coutinho *et al* (1996), o fenômeno da deposição de compostos orgânicos pode ser dividido em três etapas:

- _ A nucleação, que consiste da etapa onde surgem os primeiros núcleos, a partir dos quais irão crescer os cristais de sólidos orgânicos;
- _ A etapa de crescimento, onde ocorre o transporte de massa da solução em direção aos núcleos formados na etapa de nucleação; e,
- _ A aglomeração, onde ocorre a junção de precipitados, dando origem ao depósito.

2.5.2 Deposição da parafina

Os mecanismos de deposição da parafina mais citados são a difusão molecular, a difusão browniana, a dispersão por cisalhamento e a deposição gravitacional.

A difusão molecular é considerada por vários autores o principal mecanismo responsável pela deposição de parafinas. O fenômeno ocorre quando há o resfriamento do óleo em um duto e um gradiente radial de temperatura se estabelece, de modo que a temperatura do fluido junto à parede é menor que a temperatura do fluido na região central do duto. Como a solubilidade da parafina cresce com a temperatura, o gradiente de temperatura estabelecido produzirá uma maior concentração de parafina dissolvida na região mais quente,

o que ocasiona um transporte por difusão molecular da parafina na direção da parede do duto (SANTOS, 2009).

A difusão browniana é um mecanismo pouco aceito pelos pesquisadores e ocorre quando, ocasionalmente, a contínua colisão entre partículas sólidas em suspensão forma um gradiente de população destas partículas, fazendo com que elas se movimentem em direção a parede da tubulação, similarmente ao que ocorre na difusão molecular.

A dispersão por cisalhamento considera que em um escoamento laminar a viscosidade produz um perfil de velocidade que apresenta uma velocidade máxima no centro do duto, uma velocidade nula nas paredes do tubo e nas regiões intermediárias, as partículas sólidas em suspensão ganham uma velocidade angular, devido ao gradiente de velocidade entre as camadas. Por essa teoria, não há necessidade de um fluxo de calor entre o duto e o ambiente para que ocorra este mecanismo de deposição. No entanto, resultados experimentais de trabalhos realizados por Leiroz (2004) e Azevedo (2003), não mostram deposição parafínica sob a ausência de fluxo de calor, de onde se conclui que este mecanismo é pouco responsável pela deposição de parafinas.

A deposição por gravidade considera que, por serem mais densos que o óleo, os cristais de parafina tenderiam a depositar-se no fundo das linhas de transporte. No entanto, testes realizados pelo método de centrifugação para amostras de óleo apresentaram resultados que demonstram a pouca relevância deste mecanismo para a deposição de parafina (SANTOS, 2009).

2.5.3 Estrutura cristalina

Em termos de estrutura cristalina, observa-se que a parafina cristalizada apresenta estrutura predominantemente ortorrômbica, e a adição de substâncias redutoras do ponto de névoa é um dos métodos existentes para melhorar as propriedades do óleo em baixas temperaturas.

A adição de redutor do ponto de névoa promove a transformação da estrutura do cristal de parafina de ortorrômbica para hexagonal, interrompendo ou evitando a formação de redes de parafina tridimensional e, com isso, reduzindo o ponto de fusão da parafina (CHEN *et al.*, 2010).

No entanto, de acordo com Sharma *et al.* (2014), existe uma concentração ótima de redutor do ponto de névoa. Após este ponto, ocorre a interação entre os cristais do próprio redutor do ponto de névoa com os de parafina reduzindo a solubilidade e o desempenho do mesmo.

2.5.4 Previsibilidade e cinética de cristalização

De acordo com Cardoso *et al.* (2005), nas condições normais e estacionárias do reservatório de petróleo, as frações de parafinas se encontram em estado de equilíbrio no óleo cru. No entanto, quando ocorrem intervenções humanas que provocam alterações na pressão e/ou temperatura do reservatório, o equilíbrio é modificado, promovendo fenômenos conhecidos como “cristalização” e precipitação de parafina. O efeito da pressão sobre a solubilidade das parafinas não é muito significativo, no entanto, a volatilização dos hidrocarbonetos de cadeia menor leva a uma diminuição da solubilidade da fração parafínica no óleo cru. Por outro lado, a temperatura atua fortemente sobre o fenômeno de precipitação, pois com a redução da mesma, atinge-se o ponto de névoa, que é a temperatura em que há o início do processo da “cristalização”, também conhecido como temperatura de aparecimento de cera (WAT - *Wax Appearance Temperature*).

Atualmente, a abordagem para a previsão de estratégias de controle de deposição de parafina é definida na fase de projeto de um campo produtor de petróleo, a partir da combinação de experimentos e modelagem para prever potenciais problemas relacionados à parafina e determinar possíveis soluções para o controle da deposição da mesma.

Muitos pesquisadores (HAMMAMI *et al.*, 1992; AZEVEDO, 2003; HELALIZADEH *et al.*, 2004; BANKI *et al.*, 2008) têm desenvolvido modelos de deposição de parafina mais robustos, com o objetivo de evitar diretrizes operacionais ou projetos de escoamento conservadores, e com isso reduzir custos em termos de isolamento, operações de limpeza de linhas através de deslocamento de raspadores e injeção de produtos químicos.

Entretanto, segundo Labes-Carrier *et al.* (2002), a deposição de parafina nas condições de campo parece ser menos severa do que a prevista por modelos de deposição. A justificativa para esse comportamento pode ser atribuída à presença em alguns petróleos de quantidade considerável de surfatantes naturais, que atuam inibindo a precipitação de compostos orgânicos.

Estudo desenvolvido por Singh *et al.* (2014) demonstra que à medida que a fração de condensado aumenta na mistura do petróleo ocorre uma redução na deposição de parafina e na temperatura de gelificação do petróleo.

Dentre os modelos matemáticos que descrevem o processo de cristalização de hidrocarbonetos com o tempo, o proposto por Avrami é o mais utilizado, e representa a cinética de cristalização isotérmica. No entanto, devido às simplificações para derivação da equação, os valores obtidos pela equação de Avrami e aqueles experimentais apresentam pouca concordância para determinados mecanismos de cristalização, sobretudo quando se refere à taxa de crescimento radial de cristais (CARDOSO *et al.*, 2005).

A equação geral de Avrami é a seguinte:

$$1 - X(t) = \exp(-Kt^n) \quad (1)$$

O termo $X(t)$ é fração de material cristalizável no tempo t ; K e n são os parâmetros de Avrami, sendo que K é a constante da taxa de cristalização, que é dependente da temperatura, e n é o expoente de Avrami, que contém informação sobre a geometria de crescimento e nucleação do cristal (DI LORENZO e SILVESTRE, 1999).

Aplicando-se o logaritmo neperiano por duas vezes em ambos os lados da igualdade da equação (1), para uma temperatura T constante, obtemos:

$$\ln[-\ln(1 - X(t))] = \ln(K) + n\ln(t) \quad (2)$$

Portanto, da equação (2) é possível determinar o expoente de Avrami e a constante da taxa de cristalização, plotando-se um gráfico de $\ln[-\ln(1 - X(t))]$ em função de $\ln(t)$, onde a inclinação da reta é o expoente de Avrami e o ponto no qual a reta intercepta o eixo $\ln[-\ln(1 - X(t))]$ é igual a $\ln(K)$ (XUE *et al.*, 2004).

De acordo com Xue *et al.* (2004), é possível calcular a fração de material cristalizado em função da temperatura, a partir da área do pico da isoterma de cristalização, obtida por DSC, que em termos de equação matemática é representada por:

$$X(t) = \frac{\int_{T_i}^{T_c} \left(\frac{dH}{dT}\right) dT}{\int_{T_i}^{T_f} \left(\frac{dH}{dT}\right) dT} \quad (3)$$

T_i é a temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC), T_f é a temperatura final de cristalização, T_c é a temperatura de cristalização no tempo t e $\frac{dH}{dT}$ a variação da entalpia.

No entanto, o modelo de Avrami, que era aplicado apenas para cristalização isotérmica, foi ampliado por Ozawa, para utilização em processos de cristalização em regime não isotérmico. De acordo com Hammami e Mehrotra (1992), a teoria de Ozawa estabelece que a fração de material cristalizável $X(t)$ em uma temperatura T e uma taxa de resfriamento λ é dada pela seguinte relação:

$$1 - X(t) = \exp\left(\frac{-K(T)}{|\lambda|^n}\right) \quad (4)$$

O símbolo n é o expoente de Avrami ou índice de Ozawa, que representa o tipo de nucleação e a dimensão de crescimento do cristal de parafina, e $K(T)$ é a função de Ozawa para cristalização por resfriamento (HAMMAMI e MEHROTRA, 1992). Aplicando-se o logaritmo neperiano por duas vezes em ambos os lados da igualdade da equação (4), para uma temperatura constante, obtém-se:

$$\ln[-\ln(1 - X(t))] = \ln(K(T)) + n\ln|\lambda|^{-1} \quad (5)$$

Desse modo, da equação (5) é possível determinar os parâmetros de Ozawa, $K(T)$ e n , em função da fração de material cristalizável e da taxa de resfriamento da amostra, plotando-se um gráfico de $\ln[-\ln(1 - X(t))]$ versus $\ln|\lambda|^{-1}$. Obtém-se uma relação linear, na qual a inclinação da reta é o índice de Ozawa e o ponto no qual a reta intercepta o eixo $\ln[-\ln(1 - X(t))]$ é igual a $\ln(K(T))$ (HAMMAMI e MEHROTRA, 1992).

De acordo com Hammami e Mehrotra (1992), Ozawa negligenciou a cristalização secundária lenta e a largura de dobra da cadeia polimérica durante a derivação da equação (4). No entanto, a cristalização secundária lenta é desprezível, uma vez que o processo de cristalização ocorre em condições não isotérmicas e o efeito da largura de dobra das cadeias poliméricas também pode ser considerado irrelevante, uma vez que não se observa a cristalização por dobra de cadeias em n-parafinas com cadeias menores que $C_{150}H_{302}$.

No entanto, em 1992, Hammami e Mehrotra propuseram um modelo que combinava o modelo de Ozawa para cristalização não isotérmica como uma função de cristalização por resfriamento. Foram propostas as seguintes relações:

$$\Psi(T) = C_1 \Delta T \exp\left(\frac{-C_2}{T(\Delta T)^2}\right) \quad (6.a)$$

$$K(T) = C_1 (\Delta T)^{m+1} \exp\left(\frac{-C_2}{T\Delta T^2}\right) \quad (6.b)$$

O termo $\Psi(T)$ é a função da cristalização modificada, C_1 é uma constante levemente dependente da temperatura, C_2 é uma constante associada com a energia livre de nucleação e ΔT é o grau de super-resfriamento, ou seja, a diferença entre a temperatura de equilíbrio de fusão do componente puro T_m° e a temperatura T .

Segundo Hammami e Mehrotra (1992), a equação como função de cristalização (6.a) é normalmente aplicada para polímeros e outros compostos não parafínicos. Já a equação (6.b) é utilizada para as n-parafinas.

Dividindo-se ambos os lados da equação (6.a) por ΔT e aplicando o logaritmo neperiano em ambos os lados das equações (6.a.) e (6.b) obtém-se:

$$\ln[\Psi'(T)] = \ln C_1 - \frac{C_2}{T(\Delta T)^2} \quad (7.a)$$

$$\ln[K(T)] = \ln C_1 + (m + 1) \ln(\Delta T) - \frac{C_2}{T(\Delta T)^2} \quad (7. b)$$

$$\text{Sendo: } \Psi'(T) = \Psi(T)/\Delta T = K(T) / (\Delta T)^{n+1} \quad (7. c)$$

Assim, conforme descrito por Hammami e Mehrotra (1992), as equações (7.a), (7.b) e (7.c) somente são válidas se for obtida uma relação linear a partir dos resultados experimentais entre $\ln[\Psi'(T)]$ e $\frac{1}{T(\Delta T)^2}$. Desse gráfico, é possível calcular os coeficientes cinéticos de Hammami-Mehrotra, C_1 e C_2 , partindo-se dos valores que interceptam o eixo $\ln[\Psi'(T)]$ e da inclinação da reta, respectivamente.

O modelo proposto por Hammami e Mehrotra,

$$1 - X(t) = \exp\left(\frac{-\Psi(T)}{|\lambda|^n}\right) \quad (8)$$

foi validado para várias n-parafinas puras: n-C₂₃H₄₈; n-C₂₅H₅₂; n-C₂₈H₅₈; n-C₃₀H₆₂; n-C₃₄H₇₀; n-C₄₄H₉₀; n-C₅₀H₁₀₂; n-C₃₃H₆₈; n-C₃₇H₇₆ e n-C₄₁H₈₄ (HAMMAMI e MEHROTRA, 1992, 1993) e, após adaptação, foi validado para algumas misturas binárias de n-parafinas puras: n-C₂₅H₅₂ + n-C₂₈H₅₈ e n-C₄₄H₉₀ + n-C₅₀H₁₀₂ (HAMMAMI e MEHROTRA, 1995).

Conforme define Garcia (2005), cristais de diferentes espécies são isomórficos quando possuem o mesmo tipo de ligação química, dimensões de unidade celular semelhante e são macroscopicamente idênticos.

Segundo Hammami e Mehrotra (1995), quando duas ou mais n-parafinas estão presentes em uma mistura isomórfica, a fração de material cristalizável $\bar{x}(t)$ de uma mistura pode ser descrita na forma da equação similar à de Ozawa (equação (4)), onde a barra acima dos termos $\bar{x}(t)$, $\bar{\chi}(T)$ e $\bar{m}$ indica que são propriedades referentes a uma parafina isomórfica.

$$1 - \bar{x}(t) = \exp\left(\frac{-\bar{\chi}(T)}{|\lambda|^{\bar{m}}}\right) \quad (9)$$

$\bar{\chi}(T)$ e $\bar{m}$ são os parâmetros da equação e $\bar{\chi}(T)$ pode ser descrito como sendo o somatório das frações molares e funções de cristalização por resfriamento individuais de cada componente da mistura isomórfica (HAMMAMI e MEHROTRA,1995).

$$\ln[\bar{\chi}(T)] = \sum_{j=1}^{N_c} s_j \ln[\chi_j(T)] \quad (10)$$

N_c representa o número de componentes presentes na mistura isomórfica.

Desse modo, a equação (7.b) para uma n-parafina isomórfica assume a forma:

$$\ln[\bar{\chi}(T)] = \ln \bar{C}_1 + (\bar{m} + 1) \ln(\Delta \bar{T}) - \frac{\bar{C}_2}{T(\Delta \bar{T})^2} \quad (11)$$

Para uma situação multicomponente não isomórfica, a equação (7.b) mantém a mesma forma:

$$\ln[\chi_j(T)] = \ln(C_1)_j + (m_j + 1) \ln(\Delta T) - \frac{(C_2)_j}{T(\Delta T)^2} \quad (12)$$

$$\ln[\bar{\chi}(T)] = \sum_{j=1}^{N_c} \ln(C_1)_j + \sum_{j=1}^{N_c} (m_j + 1) \ln(\Delta T) - \sum_{j=1}^{N_c} \frac{(C_2)_j}{T(\Delta T)^2} \quad (13)$$

Comparando os termos do lado direito da igualdade na equação (13) com os termos da equação (11), para uma mistura isomórfica de n-parafinas, obtêm-se seus parâmetros cinéticos:

$$\bar{C}_1 = \prod_{j=1}^{N_c} (C_1)_j^{s_j} \quad (14)$$

$$\overline{C_2} = \sum_{j=1}^{N_c} s_j (C_2)_j \quad (15)$$

$$\overline{m} = \sum_{j=1}^{N_c} s_j m_j \quad (16)$$

Desse modo, segundo Hammami e Mehrotra (1995), o modelo cinético para cristalização não isotérmica de uma mistura isomórfica de n-parafinas é formado pelas equações (9), (11), (14), (15) e (16) e os parâmetros $\overline{C_1}$, $\overline{C_2}$ e $\overline{m}$ são obtidos a partir de dados térmicos de calorimetria diferencial de varredura (DSC).

2.5.5 Caracterização morfológica do petróleo

A difração de raios-X permite realizar estudos morfológicos em materiais cristalinos e a sua fração percentual cristalina através de relações simples entre as áreas dos picos e o halo amorfo do difratograma.

A caracterização da morfologia e determinação da fração percentual cristalina em amostras de petróleo do Recôncavo Baiano (campos de Dom João e São Sebastião do Passé) foram realizadas e avaliadas quanto à influência da adição de diferentes quantidades de óleo de circulação leve reciclado (LCO), substância de origem mineral com potencial surfactante, na cristalinidade das referidas amostras, assim como, o estudo cinético da sua cristalinidade (GPDCMat, 2007). A figura 10 mostra os difratogramas de amostras de petróleo do campo de Dom João, onde foi observado que não houve modificação na conformação cristalina da parafina precipitada com o tempo de coleta e nem com a adição de LCO, pois, o difratograma das amostras, sem e com o LCO apresentam os dois picos de difração, nas mesmas posições do ângulo de Bragg (2θ) em 21° e 24° relativos aos planos 110 e 200, respectivamente, da parafina cristalizada e um halo amorfo com um máximo de intensidade em torno de 19° .

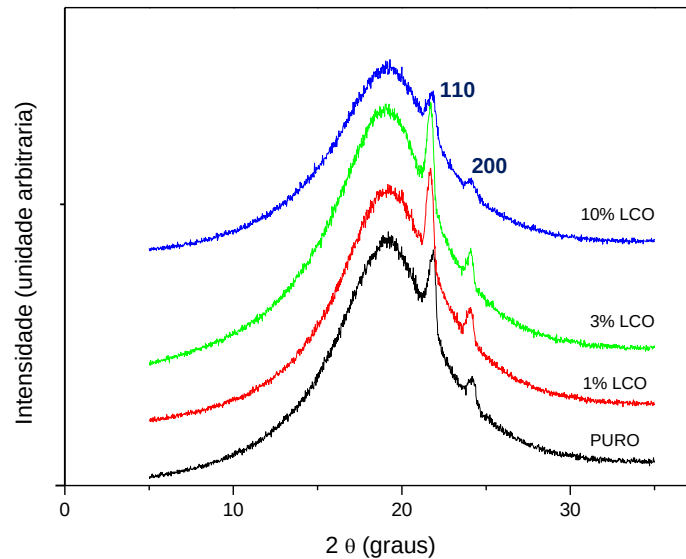


Figura 10 – Difratogramas de amostras de petróleo do campo de Dom João sem e com adição de LCO.

Fonte: CARDOSO, G. (2007)

Dantas, T. S. (2008) estudou a cinética de parafinação por meio do modelo de Osawa e observou uma boa concordância entre os dados, empíricos e simulados, de cristalinidade relativa e TIAC para a amostra de óleo parafínico do recôncavo baiano. Contudo, no seu estudo não foi identificado quais n-parafinas e em que quantidade, ou compostos parafínicos insaturados, cíclicos ou aromáticos integram a composição das amostras em estudo.

Da literatura o grau de cristalinidade pode ser determinado a partir da integração da intensidade (área) do halo amorfo e dos planos de reflexão (GUPTA e AGRAWAL, 2000; MO e ZHANG, 1995).

2.6 Substâncias surfatantes e mecanismos de ação no escoamento de petróleo

As substâncias surfatantes são constituídas por porção molecular hidrofóbica e hidrofílica denominadas de moléculas anfifílicas. A porção apolar é frequentemente uma

cadeia hidrocarbonada enquanto a porção polar pode ser iônica (aniônica ou catiônica), não iônica ou anfotérica.

Em função da presença de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos na mesma molécula, os surfatantes tendem a se distribuir nas interfaces entre fases fluidas com diferentes graus de polaridade (óleo/água e água/óleo) e a formação de um filme molecular, ordenado nas interfaces, reduz a tensão interfacial e superficial, sendo responsável pelas propriedades únicas dos surfatantes (CHISTYAKOV, 2001).

Devido à sua estrutura química e propriedades, os surfatantes se adsorvem nas interfaces: líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido, reduzindo a tensão interfacial (MITTAL, 1979 *apud* CURBELO, 2006).

Dentre os grupos apolares presentes nos surfatantes, as cadeias carbônicas com mais de 10 átomos e os anéis aromáticos são os que mais se destacam. Os grupos polares dos surfatantes podem ser iônicos (carboxilas, sulfatos, quaternários de amônio e grupos sulfônicos) e não iônicos (hidroxilas, aminas e cadeias alcoxiladas). O grupo polar classifica o surfatante em iônicos, não iônicos e anfóteros.

Os surfatantes iônicos são caracterizados em aniônicos (amino-compostos e compostos sulfatados, sulfonados e fosfatados) e catiônicos (sais quaternários de amônio) a depender da carga na superfície ativa do mesmo quando estão dissociados em água.

De acordo com Attwood e Florence (1983) *apud* Curbelo (2006), os surfatantes não iônicos apresentam-se como moléculas não dissociadas em solução aquosa e sua solubilidade média se deve à presença de grupos hidróxi ou polioxietilênicos contidos na estrutura. Esta classe de surfatante é compatível quimicamente com a maioria dos demais surfatantes e suas propriedades são pouco afetadas pelo pH.

Os surfatantes anfóteros apresentam duplo caráter iônico, sendo que em pH elevados possuem propriedades aniônicas e a baixos valores de pH propriedades catiônicas.

2.6.1 Mecanismo de atuação dos surfatantes

Quando em baixas concentrações, os surfatantes se concentram na interface de um sistema, onde a parte hidrofílica da molécula permanece voltada para a fase aquosa e a parte hidrofóbica para o ar ou outra substância com pouca afinidade com a água. Por outro lado,

quando os surfatantes estão em altas concentrações, saturam a interface e se encontram também na solução, na forma de monômeros ou monômeros e micelas, que são agregados moleculares.

Em um agregado iônico, a parte hidrofóbica do surfatante se agrupa no interior da micela de forma a reduzir a superfície em contato com a água, enquanto que as extremidades polares dirigem-se para o meio aquoso, formando uma estrutura chamada micela direta. Quando a parte polar encontra-se voltado para o centro e o apolar para o meio, a estrutura é denominada de micela inversa.

Em uma determinada temperatura, a concentração do surfatante a partir da qual ocorre o processo de micelização é chamada de concentração micelar crítica (c. m. c.) e é característica de cada surfatante.

Anacker em 1971 e Jacobs em 1976 realizaram estudos sobre o efeito da natureza do grupo polar de surfatantes iônicos nas propriedades das micelas e concluíram que as interações com o solvente e a distância entre a região elétrica que circunda o contra íon e a carga do surfatante se constituem nos principais fatores que controlam o tamanho da micela (CURBELO, 2006).

O ponto de Kraft é a temperatura a partir da qual a solubilidade dos surfatantes iônicos cresce exponencialmente. Somente acima da temperatura de Kraft é que se inicia o processo de micelização (ROUVIERE e FAUCOMPRES, 1983, KRAFT e WIGLOW, 1985 *apud* CURBELO, 2006).

Contrariamente aos surfatantes iônicos, os não iônicos não exibem o ponto de Kraft e a solubilidade dos mesmos diminui com o aumento da temperatura, podendo perder suas propriedades surfatantes a partir de uma determinada temperatura, denominada temperatura de turbidez ou ponto de turbidez (SCHRAMM, 2000 *apud* CURBELO, 2006).

2.6.2 Adsorção de surfatantes nas interfaces

Devido à natureza anfifílica, os surfatantes tendem a adsorver nas interfaces de forma convenientemente orientadas, reduzindo a tensão interfacial.

a. Adsorção em interfaces fluidas

O estudo de adsorção de surfatantes em interfaces fluidas baseia-se na equação de adsorção de Gibbs (ATTWOOD e FLORENCE, 1983, SHAW, 1992 *apud* CURBELO, 2006). A equação representa a extensão da adsorção em uma superfície líquida, a partir de dados de tensão superficial. Desse modo, pode-se estimar a adsorção por unidade de área em termos de excesso de concentração superficial, Γ . A equação de Gibbs que fornece essa relação é:

$$d\gamma = - \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (17)$$

$d\gamma$ é a variação da tensão superficial ou interfacial da solução e $d\mu_i$ é a variação do potencial químico do componente i do sistema.

Integrando-se a equação (17) para soluções de surfatantes binárias diluídas, demonstra-se que o excesso superficial do soluto, em mol/m^2 , é dado pela equação:

$$\Gamma_2 = \frac{1}{2,303 RT} \left(\frac{d\gamma}{d \ln C_2} \right) \quad (18)$$

γ é a tensão superficial em mN/m , RT em J/mol e $d\gamma/d(\ln C)$ é a inclinação da reta antes da c.m.c.

A partir do valor de Γ_2 , pode-se estimar a área superficial limitante por molécula de surfatante, denominada por A e dada pela equação:

$$A = \frac{1}{(N_{av} \Gamma_2)} \quad (19)$$

Sendo N_{av} o número de Avogadro.

b. Adsorção em superfícies sólidas

Segundo Curbelo (2006), a adsorção a partir de soluções aquosas diluídas sobre superfícies sólidas, tais como paredes, sólidos depositados, partículas em suspensão, envolve

uma interação química entre o adsorvido e o adsorvente. As interações de adsorção envolvendo sólidos incluem processos de troca iônica em que os contra íons do substrato são substituídos por íons dos surfatantes de carga similar, formando ligações entre as moléculas do adsorvente e do adsorvido e interações de emparelhamento de íons, nas quais os íons do surfatante são adsorvidos sobre sítios opostamente carregados não ocupados pelos contra íons.

Os fatores que influenciam a extensão da adsorção em superfícies sólidas são:

_ Estrutura do surfatante: para os surfatantes iônicos, quanto maior a cadeia carbônica maior será a quantidade adsorvida na saturação. Já para os surfatantes não iônicos, a extensão da adsorção se reduz com o aumento das cadeias polioxietilênicas e cresce com o aumento das cadeias alquílicas (PETHICA, 1954 *apud* CURBELO, 2006);

_ Eletrólitos: para um surfatante iônico de carga similar à da superfície, a adição de um eletrólito inerte aumenta a adsorção. Porém, se a carga do surfatante for oposta à da superfície, a presença de um eletrólito inerte reduz a adsorção. Para surfatantes não iônicos, a adsorção diminui com a quebra da água pelos ânions presentes no meio (RUPPRECHT, 1978 *apud* CURBELO, 2006);

_ pH: as características de adsorção na superfície do adsorvente e o grau de ionização do surfatante são modificados pela variação do pH. Para surfatantes não iônicos, há um aumento da adsorção para baixos valores de pH quando a superfície está carregada positivamente e para altos valores de pH quando a superfície está carregada negativamente (SOMASUNDARAN e FOUERSTENAU, 1968 *apud* CURBELO, 2006);

_ Temperatura: para surfatantes iônicos, o aumento de temperatura reduz a adsorção. No caso de surfatantes não iônicos polioxietilados, a adsorção cresce para algumas espécies e decresce para outras (CORKILL, 1966 *apud* CURBELO, 2006) e

_ Natureza do adsorvente: a porosidade e a natureza dos grupos de superfície influenciam a capacidade adsortiva do surfatante.

2.7 Modificação de interfaces

Os três tipos gerais de interfaces modificadas por surfatantes são:

_ Líquido-gás, na qual o efeito principal da adsorção do surfatante é a mudança substancial da pressão interfacial de uma dada interface;

_ Líquido-líquido, na qual as estruturas dos surfatantes determinam consideravelmente seus comportamentos na interface entre dois líquidos imiscíveis que diferem nas suas polaridades. Na prática, água ou solução aquosa eletrolítica é frequentemente considerada como fase polar, e hidrocarbonetos ou suas misturas, como fase apolar. Uma das distinções principais entre as interfaces líquido-líquido e líquido-gás é a possibilidade de se alcançar tensões interfaciais muito baixas (próximo a zero) nas interfaces líquido-líquido. Essa possibilidade é obtida pela adição de surfatantes solúveis nas fases aquosas e de hidrocarbonetos, como também usando misturas binárias de surfatantes solúveis em água e em óleo. Esse fenômeno é muito importante para a formação de emulsões e micro emulsões, na remoção de resíduos e no aumento da recuperação de óleo; e,

_ Líquido-sólido, na qual os processos de adsorção podem provocar uma forte mudança na natureza da superfície, ou seja, hidrofilição ou oleofilição. Um critério importante da natureza da superfície é o ângulo de contato da molhabilidade. Quando uma gota de líquido é aplicada numa superfície sólida, três diferentes interfaces são formadas, com as correspondentes tensões interfaciais: sólido-gás, líquido-gás e sólido-líquido. O ângulo entre as interfaces líquido-gás e sólido-líquido é chamado ângulo de contato.

A depender do ângulo de contato, podem-se ter os seguintes fenômenos de molhabilidade:

_ Molhabilidade parcial da interface pelo líquido: ocorre quando o ângulo de contato é inferior a 90 graus. Neste caso, a superfície é hidrofílica (oleofóbica);

_ Não-molhabilidade da interface pelo líquido: ocorre quando o ângulo de contato é superior a 90 graus. Nessa situação, a superfície é hidrofóbica (oleofílica); e,

_ Molhabilidade completa da interface pelo líquido: ocorre quando o ângulo de contato se aproxima de zero (ou nenhum ângulo de contato existe), e o líquido se espalha em um filme fino.

De acordo com Zhang *et al.* (2014), inibidores de parafina podem atuar no material das tubulações de escoamento de petróleo, normalmente aço, reduzindo o ângulo de contato entre a água e o referido material, alterando a sua molhabilidade e tornando a sua superfície desfavorável para a deposição de parafina. Segundo este autor, as moléculas de surfatantes

presentes no inibidor de parafina são absorvidas pela superfície do material e formam um filme polar, modificando a molhabilidade e, dificultando a deposição de hidrocarbonetos.

Segundo Ashrafizadeh *et al.* (2012), a tensão interfacial do sistema água/óleo é muito afetada pela concentração do sal carbonato de sódio (Na_2CO_3) na fase aquosa. A tensão interfacial é reduzida com a concentração de Na_2CO_3 , até que valores muito baixos são alcançados em concentrações de Na_2CO_3 entre 1000 e 2000 ppm. Acima dessa concentração ocorre o aumento da tensão interfacial.

Outra variável importante na avaliação de tensão interfacial é o pH do sistema água/óleo. Quando os valores pH do fluido são superiores a nove (9), os asfaltenos ou resinas e algumas parafinas são ativados e passam a atuar como surfatantes. Eles ajudarão a fazer emulsões estáveis pela redução da tensão interfacial (ACEVEDO *et al.*, 2001).

2.8 Análise reológica de petróleo

A reologia é a ciência que estuda como a matéria se deforma ou escoar, quando está submetida a esforços originados por forças externas (MACHADO, 2002). Assim sendo, a reologia descreve a deformação de um corpo sólido, líquido ou gasoso quando submetido a tensões (SCHARAMM, 2006).

A deformação de um corpo pode ser reversível, denominada elasticidade, ou irreversível, conhecida por fluxo ou escoamento e geralmente é expressa em função da taxa de cisalhamento.

Segundo Machado (2002), a tensão de cisalhamento é a força por unidade de área cisalhante, necessária para manter o escoamento do fluido e a taxa de cisalhamento é o deslocamento relativo das partículas ou planos de fluido e está relacionada com a distância entre eles. Assim, temos;

$$\tau = F/S \quad (20)$$

τ é a tensão de cisalhamento, F a força aplicada e S área cisalhante.

$$\gamma = \Delta v / \Delta y \quad (21)$$

O termo $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, Δv é a diferença de velocidade entre camadas de fluidos adjacentes e separada por uma distância Δy .

Para fluidos viscosos ideais, a tensão de cisalhamento é proporcional à taxa de cisalhamento e a constante de proporcionalidade é a viscosidade dinâmica, μ :

$$\tau_x = -\mu (\Delta v / \Delta y) \quad (22)$$

A relação entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento define o comportamento reológico dos líquidos considerados viscosos e, de acordo com a curva de fluxo que representa graficamente a equação matemática destas variáveis, os fluidos podem ser classificados conforme a figura 10:

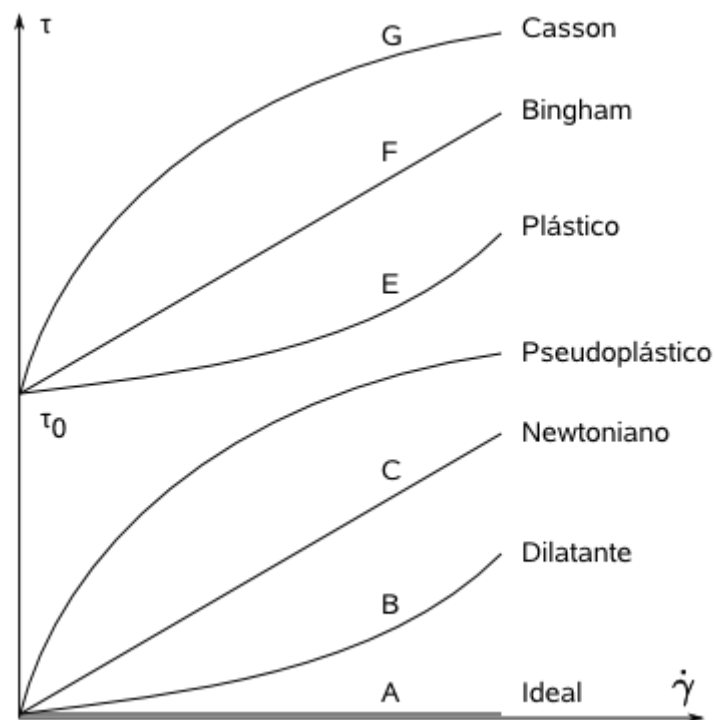


Figura 11 – Curvas de fluxo de alguns tipos de fluidos.

Fonte: Machado (2002)

A mecânica dos fluidos classifica os fluidos dependentes do tempo em reopéticos, quando a tensão cisalhante ou a viscosidade aumentam com o tempo, na mesma taxa de

deformação, e tixotrópicos, quando ocorre o inverso, ou seja, a tensão de cisalhamento ou a viscosidade diminui com o tempo de aplicação da taxa de cisalhamento (MACHADO, 2002).

Reometria é o termo utilizado para definir o conjunto de técnicas experimentais utilizadas para a determinação de propriedades reológicas. Para realização desses ensaios, podem ser utilizados viscosímetros ou reômetros, sendo esses últimos, considerados uma evolução tecnológica dos viscosímetros por possuir maior sensibilidade e recursos disponíveis (NASCIMENTO, 2008).

A reometria rotacional é uma técnica que permite medir os parâmetros reológicos de um fluido por meio da relação entre o torque necessário para as leituras e a velocidade de rotação, em um corpo que se encontra imerso ou em contato com um fluido. Com essa finalidade, dois tipos distintos de equipamentos podem ser utilizados: os reômetros do tipo Searle, que determinam o torque necessário para manter a rotação constante, e os reômetros do tipo Couette, nos quais o torque é mantido constante e a velocidade varia de acordo com a natureza do fluido (HAMINIUK, 2005).

Através da reometria, pode-se plotar curvas de viscosidade com a variação de temperatura e, para fluidos newtonianos, essa relação se dá de forma linear conforme a equação (22).

Portanto, líquidos Newtonianos são aqueles que apresentam comportamento de fluxo Newtoniano, ou seja, os pares de valores de tensão/taxa de deformação pertencem à mesma reta, permanecendo a viscosidade inalterada. Já os fluidos que não obedecem a esse comportamento são considerados fluidos não Newtonianos (SCHARAMM, 2006).

O desvio de linearidade ao longo da curva denota a mudança do comportamento de fluido Newtoniano para não newtoniano e o ponto em que esse desvio ocorre pode ser considerado a temperatura inicial de aparecimento de cristais de parafina (TIAC) (ZHU, WALKER e LIANG, 2008).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas duas amostras de petróleo:

- Amostra coletada no fundo de um poço localizado em ambiente marítimo (*offshore*), denominada de óleo 1. Esta amostra é advinda de um petróleo parafínico que não registra histórico de parafinação; e,

- Amostra obtida a partir dos fluidos segregados no separador de produção, advindos de poço terrestre com severo histórico de parafinação, denominada de óleo 2. Esta amostra é resultado da recombinação do gás e do óleo coletados no separador de produção, buscando obter a composição do reservatório.

A pressão de saturação informada pelo fornecedor para a amostra recombinada do óleo 2 foi de 50,1 bar a 316,15 K, a qual estava acima da pressão estática do reservatório que é de 29,4 bar.

O desenvolvimento do estudo compreendeu duas etapas. A Etapa 1 envolveu as atividades de coleta de amostras de petróleo, com e sem históricos de deposição de parafina, suas caracterizações físico-química, determinação da sua composição e identificação de possíveis componentes com comportamento de surfatantes naturais. Nesta etapa, também foram selecionadas substâncias, de origem mineral e vegetal, com composições químicas capazes de atuarem como surfatantes quando adicionadas ao petróleo.

A Etapa 2 contemplou a adição das substâncias com potencial surfatante no petróleo parafínico com histórico de deposição severa e a realização de estudos reológicos, avaliação da cinética de cristalização e caracterização morfológica.

Neste estudo foi avaliada a atuação surfatante de origem mineral, óleo de circulação leve reciclado (LCO), e de origem vegetal, o líquido da castanha do caju (LCC).

O Fluxograma apresentado na Figura 12 mostra a sequência de atividades do desenvolvimento experimental realizado no estudo.

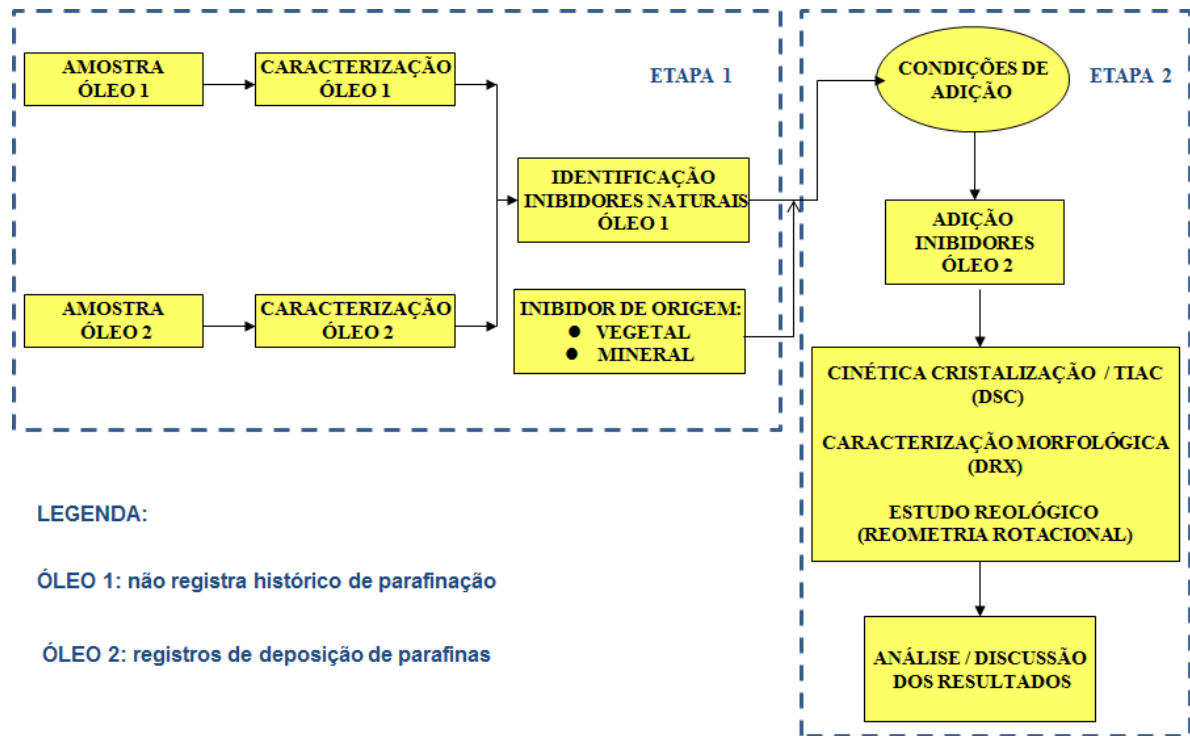


Figura 12 – Fluxograma da sequência de atividades do desenvolvimento experimental do estudo.

As características físico-químicas das referidas amostras de petróleo obtidas por ensaio PVT e declaradas pelo fornecedor encontram-se na Tabela 3, compreendendo a razão gás-óleo (RGO), o valor da presença de água e sedimentos básicos nas amostras de petróleo (BSW) e a densidade do óleo expressa em °API.

Tabela 3– Características físico-químicas das amostras de petróleo.

AMOSTRAS DE PETRÓLEO	RGO	BSW	°API
	m³std de gás / m³ std de óleo	%	
Óleo 1 (sem histórico de parafinação)	196,44	0,00	38,27
Óleo 2 (com histórico de parafinação)	15,09	38,00	17,91

Fonte: PETROBRAS/UO-SEAL

3.1.1 Óleo de circulação leve reciclado (LCO):

O LCO reciclado é um resíduo oriundo do processo de limpeza de unidades de craqueamento catalítico do processo de refino de petróleo, advindo do uso de óleo de circulação leve como fluido de limpeza.

Após ocorrerem as reações de craqueamento catalítico e térmico, os produtos são separados na torre fracionadora principal de refino, sendo o LCO um corte entre a nafta craqueada pesada e o óleo decantado.

O LCO possui densidade relativa 20/4 (óleo a 20°C em relação à água a 4°C) de 0,93, viscosidade cinemática a 100°C em torno de 1 cSt e a 40°C em torno de 3 cSt, e ponto de fulgor de 40°C a 110°C.

Este produto também é utilizado como diluente de óleo combustível para enquadrar a viscosidade, e quando utilizado como produto de limpeza de unidades de craqueamento é descartado. Além do apelo ambiental, a possibilidade de reutilização do LCO devido ao seu potencial surfatante, motivou o estudo da sua viabilidade em processo de extração e escoamento de óleos pesados.

3.1.2 Líquido de castanha de caju (LCC)

Diversos óleos provenientes de sementes de árvores têm sido estudados como aditivos químicos para inibição de precipitados asfaltenos, uma vez que os óleos vegetais são misturas ricas em ácidos orgânicos livres ou glicerídeos (MATOS *et al.*, 2008).

Segundo Matos *et al.* (2008), a castanha de caju é industrialmente uma das principais fontes para obtenção de compostos fenólicos. O líquido obtido a partir da casca do caju, denominado líquido da castanha de caju (LCC), e internacionalmente denominado *Cashew Nut Shell Liquid* (CNSL), é uma mistura de compostos fenólicos, com cadeia lateral alquílica de 15 carbonos e hidroxila no anel aromático.

Os principais componentes fenólicos do LCC são os ácidos anacárdicos, os cardanóis e os cardóis, cujas estruturas moleculares encontram-se representadas na Figura 13 (MATOS, *et al.*, 2008).

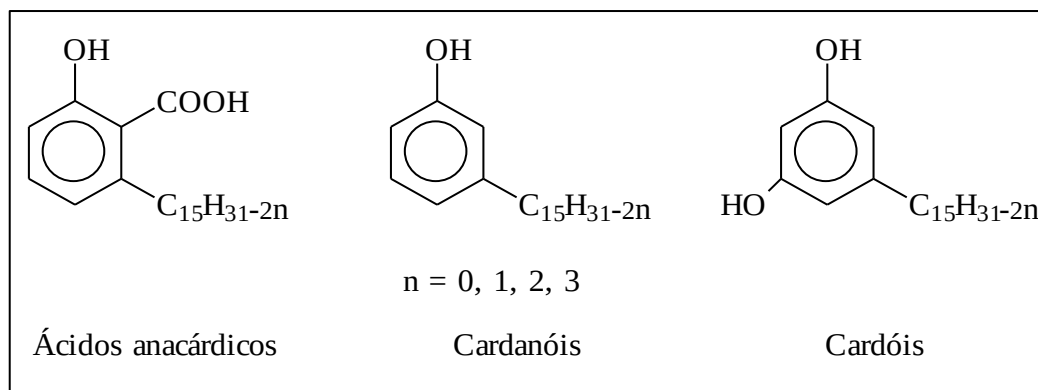


Figura 13 – Principais componentes fenólicos do LCC.

Fonte: Matos *et al.* (2008)

As cadeias laterais alquílicas são de 15 carbonos, e se situam na posição meta à hidroxila do anel aromático da estrutura química do composto. Esta cadeia lateral pode ter até 3 insaturações. O principal componente do LCC é o ácido anacárdico (ácido 3 – n-pentadecilsalicílico), um composto aromático com uma cadeia alquílica longa e insaturada, presente em maior quantidade, enquanto o cardol (3-n-pentadecilresorcinol), o cardonol (3 – n-pentadecilfenol) e o metilcardol (2-n-metil-5- n-pentadecilresorcinol) estão presentes em menores quantidades (MATOS, *et al.*, 2008).

3.2 Métodos

As atividades desenvolvidas na Etapa 1 foram as coletas das amostras a serem estudadas, do campo de petróleo da UO-SEAL, as suas caracterizações físico-químicas e identificação da sua composição por meio de ensaios PVT.

3.2.1 Caracterização físico-química das amostras de petróleo em estudo

a. Análise PVT

Com o objetivo de determinar a composição molar do petróleo parafínico que não apresenta histórico de parafinação e do petróleo com registros de deposição de parafina, foram realizadas análises PVT de amostras dos referidos petróleos na PETROBRAS / CENPES.

As condições utilizadas na realização das análises PVT das amostras de óleo 1 e 2, encontram-se apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Condições da realização da análise PVT das amostras de óleo.

Amostra óleo 1	Temperatura na profundidade da coleta (K)	376,15
	Pressão estática (bar abs)	361,9
Amostra óleo 2	Temperatura na profundidade da coleta (K)	316,15
	Pressão estática (bar abs)	30,4
	Pressão de Separação (bar abs)	2,6

As análises PVT realizadas nas amostras de petróleo foram:

Liberação diferencial de componentes leves

O experimento de liberação diferencial de componentes leves do petróleo é um ensaio isotérmico onde o fluido do reservatório é depletado em estágios sucessivos desde a pressão de saturação até a pressão atmosférica. Em cada estágio, após o estabelecimento do equilíbrio líquido-vapor, se processa a remoção da fase gasosa, sendo que, durante essa remoção, mantém-se a pressão constante e igual àquela em que se estabeleceu o equilíbrio. Desse modo, foram realizados estudos da depleção das amostras de petróleo nas respectivas temperaturas registradas no reservatório, ou seja, 376,15 K para a amostra de óleo 1 e 316,15 K para a amostra de óleo 2, com o decréscimo da pressão e retirada de toda capa de gás formada em cada estágio, desde a pressão de saturação até a condição de pressão atmosférica. Deste experimento, foram determinadas as massas específicas da fase óleo (ρ_o), utilizando o método da picnometria, a massa molar, a densidade do gás e a composição molar dos gases nos diversos valores de pressão.

Viscosidade da amostra do petróleo

A viscosidade foi determinada nas temperaturas de reservatório, ou seja, 376,15 K para a amostra de óleo 1 e 316,15 K para a amostra de óleo 2, e nas pressões da liberação diferencial, de valores superiores à pressão de saturação até a pressão atmosférica, utilizando-se um viscosímetro do tipo *rolling-ball*. A determinação da viscosidade utilizando este tipo de viscosímetro relaciona o tempo de queda de uma esfera de aço através de um cilindro ocupado pelo fluido com a viscosidade desse fluido.

Composição molar

A distribuição molar por número de átomos de carbono do fluido re combinado é obtida matematicamente até o pseudo-componente C20+, pela conjugação dos resultados da cromatografia gasosa com as massas molares assumidas para os pseudo-componentes C6 a C19, além da massa molecular da fase líquida produzida no ensaio de liberação flash, obtida experimentalmente por crioscopia.

Determinação de Razão Gás - Óleo (RGO) e °API

Durante o ensaio de liberação *flash*, são determinados os valores da RGO e do °API das amostras.

A RGO, como o próprio nome indica, é a relação entre o volume de gás e o volume de óleo presentes na amostra, ambos expressos nas condições padrão (1,01 bar e 278,75 K). A determinação da RGO de uma amostra é importante, uma vez que pode indicar a quantidade de componentes voláteis presentes no petróleo no reservatório.

A densidade de uma amostra de petróleo, juntamente com outras propriedades, fornece informações bastante valiosas a respeito da natureza e constituição do petróleo analisado. Na indústria do petróleo, é muito comum expressar-se a densidade de um óleo através de uma escala arbitrária instituída pelo *American Petroleum Institute* (°API).

A relação entre a escala °API e a densidade do petróleo é definida por meio da equação:

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d_r} - 131,5 \quad (23)$$

O termo d_r representa a densidade do óleo em relação à água, ambos na temperatura de 288,71 K.

b. Análise SARA do óleo 2

A análise SARA do óleo 2 foi realizada seguindo as etapas descrita abaixo:

1. Precipitação de asfaltenos através da ação de solvente (heptano).
2. Separação do óleo de-asfaltado por método cromatográfico líquido com o auxílio de uma fase estacionária (sílica) e uma fase móvel (hexano). Com esta combinação é possível eluir e separar saturados, resinas e aromáticos, que são determinados gravimetricamente após a evaporação do solvente.
3. Remoção do solvente de cada fase separada.
4. Determinação do peso de cada fração isolada.

c. Determinação do teor de água

A determinação do teor de água emulsionada foi realizada após centrifugação das amostras e utilizando método de Karl Fischer.

Este método é um processo de determinação da umidade baseado em reações que ocorrem na presença de água. O reagente Karl Fischer (RKF) é constituído por uma mistura de iodo, dióxido de enxofre e piridina em metanol. Durante a titulação, ocorre uma reação onde o iodo é reduzido pelo dióxido de enxofre na presença de água e, quando toda a água é consumida, a reação cessa. O procedimento do método se baseia na titulação visual ou eletrométrica e o volume do RKF consumido na titulação da amostra é utilizado nos cálculos do teor de umidade. Na titulação eletrométrica, ao invés de uma bureta, a corrente elétrica é usada para a liberação de um reagente. Neste caso, a corrente elétrica libera, por eletrólise, quantidade estequiométrica de iodo presente no RKF que reage com a água presente na amostra. A massa de água consumida é medida por meio da lei de Faraday, expressa pela equação (24).

$$m = (M \times Q) / (z \times F) \quad (24)$$

Sendo m a massa do iodo convertida em gramas, M a massa molar do iodo em g/mol, Q a quantidade medida de carga em ampere-segundo, z o número de elétrons trocados e F o equivalente eletroquímico.

Uma molécula de H_2O consome uma molécula de I_2 . Como o iodo é liberado eletroliticamente da solução RKF, e o número de moles do iodo liberado é igual ao número de

moles da água consumida, a determinação calorimétrica da água pelo método Karl Fischer é uma relação direta, o que torna o referido método absoluto.

As atividades desenvolvidas na Etapa 2 compreenderam avaliação da influência da adição de surfatantes naturais do petróleo, definidos a partir dos resultados das caracterizações físico-químicas e da determinação da composição das amostras realizadas na Etapa 1, e da análise da atuação do LCO e LCC quando adicionados ao petróleo parafínico com histórico de deposição severa.

3.2.2 Processo de aditivação do óleo 2

Para a realização dos estudos de escoamento do óleo, tomou-se como referência os resultados das análises PVT das amostras de petróleos parafínicos sem histórico de parafinação (óleo 1) e com histórico de parafinação severa (óleo 2).

A partir dos resultados das análises PVT das amostras de petróleo, foram selecionados os componentes presentes em alta concentração na composição do óleo 1 e que apresentavam baixa concentração no óleo 2.

Desse modo, foram utilizados os produtos comerciais pentano, hexano e heptano, nas concentrações molares presentes na composição do óleo 1 na temperatura ambiente, e os produtos LCC e LCO, nas mesmas concentrações dos componentes selecionados a partir da amostra de óleo 1 e em concentrações inferiores e superiores a estas, para avaliar a sua eficiência na inibição da precipitação de parafina, nas temperaturas médias de fundo de poço (338,15 K), superfície (318,15 K) e ambiente (298,15 K). A Tabela 5 apresenta as concentrações e temperaturas dos aditivos utilizados.

Tabela 5 – Concentrações dos aditivos utilizados nos ensaios reológicos

AMOSTRA (Volume da amostra: 100 ml)	Concentração do Aditivo (%)	Temperatura média das amostras (K)
ÓLEO 2 (sem aditivo)	-	
ÓLEO 2 + Pentano + Heptano	C ₅ : 2,5 % molar C ₇ : 5,5 % molar	298,15
ÓLEO 2 + Hexano	C ₆ : 3,0 % molar	
ÓLEO 2 + LCC	0,5 % mássico	298,15 318,15 338,15
	2,5 % mássico	
	5,5 % mássico	
	7,5 % mássico	
	10,0 % mássico	
ÓLEO 2 + LCO	0,5 % mássico	
	2,5 % mássico	
	5,5 % mássico	
	7,5 % mássico	
	10,0 % mássico	

Em todas as análises reológicas, as tomadas dos pontos experimentais, foram efetuadas após um período de 3 minutos para assegurar a estabilidade térmica e o regime estacionário do sistema.

3.2.3 Caracterização reológica da amostra de óleo 2 sem e com aditivo

a. Temperatura inicial de aparecimento de cristal de parafina (TIAC)

Para as determinações das temperaturas iniciais de aparecimento de cristais de parafina (TIAC), pelo método reológico, aplicando a equação de Arrhenius, utilizou-se o ponto de inflexão das curvas da viscosidade aparente *versus* a taxa de cisalhamento das amostras de óleo 2 sem e com aditivos, obtidas durante o resfriamento da amostra, a uma taxa de 275,15 K/min, de 338,15 K a 298,15 K.

b. Comportamento reológico da amostra de óleo 2 sem e com aditivo

A caracterização reológica da amostra de óleo 2 sem e com aditivo nas temperaturas 298,15 K, 318,15 K e 338,15 K foi realizada utilizando um viscosímetro *Brookfield DV-III-Ultra, spindle SC4-21*, interfaciado com uma célula térmica (*Termosel*), por meio da análise das curvas do comportamento reológico, em regime permanente, da tensão de cisalhamento e da viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento.

O viscosímetro do fabricante *Brookfield* possui cilindros coaxiais, a taxa de cisalhamento é controlada e o sistema é Searle, ou seja, enquanto o cilindro externo é estático, o cilindro interno é rotacionado, de modo que, estando imerso em um fluido, mede-se o torque para vencer a resistência viscosa do fluido em decorrência do cisalhamento provocado.

O viscosímetro *Brookfield DV-III Ultra*, funciona com base nas formulações teóricas descrita na Tabela 6, cujas características paramétricas dependem das características geométricas da haste, do elemento de rotação *spindle*, da câmara de amostra, da velocidade de rotação e da percentagem de deformação da mola do viscosímetro.

Tabela 6- Formulação teórica do cálculo da viscosidade [Manual Brookfield].

Taxa de Cisalhamento (s ⁻¹)	Tensão de Cisalhamento (dyna/cm ²)	Viscosidade Dinâmica (Poise)
$\dot{\gamma} = \left(\frac{2xR_s^2}{R_c^2 - R_s^2} \right) \times \omega$	$\tau = \frac{M}{2\pi x R^2 x L}$	$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$
$\omega = \frac{2\pi}{60} \times rpm$	M= [(% de deformação da mola) x (constante da mola = 7178 (dyn.cm)]/100	

Rc é o raio da câmara de amostra, em mm, Rs é o raio do *spindle*, em mm, L é o comprimento efetivo do *spindle* em mm, M é a constante do equipamento em dyn.cm e ω é a velocidade angular.

As equações (25), (26) e (27) representam a taxa de cisalhamento, a tensão de cisalhamento e a viscosidade, respectivamente. Os valores resultantes do rearranjo das referidas equações são apresentadas na Tabela 7, onde SRC representa a constante da taxa de cisalhamento, SMC a constante do *spindle* e TK a constante da mola do viscosímetro.

$$\dot{\gamma} = SRC \times \omega \quad (25)$$

$$\tau = TK \times SMC \times SRC \times \text{constante da mola} \quad (26)$$

$$\eta = \left(\frac{100}{\omega}\right) \times TK \times SMC \times \text{constante da mola} \quad (27)$$

Tabela 7 – Características paramétricas dos *spindle* 21 e RV7 - viscosímetro Brookfield DV-III Ultra

<i>Spindle</i>	Diâmetro (mm)	Comprimento efetivo (mm)	SRC	SMC	TK
21	16,76	35,15	0,93	5	1
RV7	6	35,15	0	400	1

O *spindle* RV7 é utilizado para avaliar o comportamento da viscosidade de substância com alta viscosidade cujo torque ultrapassa o limite da capacidade do equipamento. Contudo, neste caso a viscosidade somente é avaliada com relação à velocidade de rotação.

O objetivo de analisar o comportamento da tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento é avaliar alterações na classificação do comportamento reológico da amostra de óleo 2 após aditivação.

Já o estudo da variação da viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento do óleo 2 aditivado, objetivou verificar a atuação de cada aditivo nas temperaturas analisadas.

Inicialmente foram preparadas as amostras do óleo 2 puro e do óleo 2 com adição do aditivo na concentração definida.

Após homogeneização, a amostra foi analisada no viscosímetro *Brookfield*, seguindo uma programação de taxa de cisalhamento, na faixa de resposta do equipamento para o óleo em análise, de $0,465\text{ s}^{-1}$ a $1,3485\text{ s}^{-1}$, nas temperaturas médias do ambiente, do poço e do reservatório, respectivamente, 298,15 K, 318,15 K e 338,15 K, quanto ao comportamento da tensão de cisalhamento e da viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento.

3.2.4 Estudo da cinética de cristalização de parafina na amostra de óleo 2 sem e com aditivo

A cinética de cristalização das amostras de óleo em estudo foi realizada através da teoria de cinética de cristalização não isotérmica desenvolvida por Hammami e Mehrotra (1992), por meio de levantamento de curvas de cristalização para o óleo 2 aditivado com 5 mL de cada aditivo, LCC e LCO.

As curvas de cristalização foram obtidas através de análise térmica diferencial utilizando um calorímetro diferencial de varredura (DSC) da PerkinElmer Pyris 6, à pressão atmosférica, em um ambiente inerte de nitrogênio, resfriando-se a amostra de 293,15 K, temperatura ambiente, a 253,15 K aplicando-se taxas de resfriamento de 1 K/min, 3 K/min e 5 K/min. Em seguida, as mesmas amostras foram aquecidas de 253,15 K a 333,15 K, com o objetivo de reproduzir de forma controlada, a variação de temperatura desde valores negativos até a temperatura média observada em reservatórios de poços terrestres da Bacia Sergipe-Alagoas, por meio de taxas de aquecimento de 1 K/min, 3 K/min e 5 K/min.

3.2.5 Caracterização morfológica das amostras de óleo 2 sem e com aditivos

A caracterização da estrutura da parafina cristalizada foi realizada utilizando um difratômetro de raios-X da RIGAKU, modelo Miniflex II, do Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da UFS. O equipamento possui fonte de raios-X de cobre ($\text{CuK}\alpha$), com filtro de Ni, operando com tensão de 30 kV e corrente de 15 mA,

comprimento de onda $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$, varredura em 2θ foi de $2,0 \text{ graus/min}$ e a técnica utilizada foi de reflexão varrendo 2θ de $1,55$ a 55 graus .

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização química do óleo 1 e 2 por PVT

Amostra de óleo 1

A Tabela 8 mostra o resultado PVT da amostra de óleo 1 na temperatura de $376,15 \text{ K}$. Observa-se que a pressão de saturação, que é a pressão mínima para manter a fase gasosa dissolvida na fase líquida, é de $226,4 \text{ bar}$, e que nesta pressão a viscosidade e a massa específica do óleo 1 é de $0,333 \text{ cP}$ e de $0,6793 \text{ g/cm}^3$, respectivamente.

As Figuras 14 e 15 mostram graficamente o comportamento da viscosidade e da massa específica com a variação de pressão à temperatura de $376,15 \text{ K}$.

Analizando o comportamento da viscosidade e da massa específica com a variação da pressão, observa-se que acima da pressão de saturação a variação das referidas propriedades na faixa de pressão estudada é pequena, enquanto que abaixo da pressão de saturação, os valores de viscosidade aumentam de forma considerável, enquanto que a variação dos valores da massa específica é pequena. Isto ocorre possivelmente devido à exudação dos componentes leves do óleo quando a pressão encontra-se abaixo da pressão de saturação. Desse modo, os componentes pesados que permanecem no óleo promovem o aumento da viscosidade aparente. Contudo, o comportamento da massa específica com a variação da pressão desde valores acima da pressão de saturação até valores abaixo da mesma, indica que ocorre pouca alteração na configuração da fração dos hidrocarbonetos de maior peso molecular que permanece no óleo.

Tabela 8 – Propriedades da fase óleo na liberação diferencial a 376,15 K da amostra de óleo 1.

P (bar) ^(a)	μ_o (cP) ^(b)	ρ_o (g/cm ³) ^(c)
539,4	0,444	0,7243
490,3	0,427	0,7188
441,3	0,410	0,7129
392,3	0,392	0,7066
343,2	0,374	0,6996
294,2	0,356	0,6920
245,2	0,337	0,6832
226,4 (P_{sat})	0,333	0,6793
196,1	0,372	0,6924
166,7	0,420	0,7063
137,3	0,479	0,7178
107,9	0,560	0,7275
78,5	0,627	0,7387
49,0	0,716	0,7500
24,5	0,831	0,7620
0.0	1,346	0,7803

°API do óleo residual: 37,34

Obs.:

(a) pressão manométrica;

(b) viscosidade do óleo na pressão especificada e temperatura de reservatório;

(c) massa de óleo por volume de óleo na pressão especificada e temperatura de reservatório.

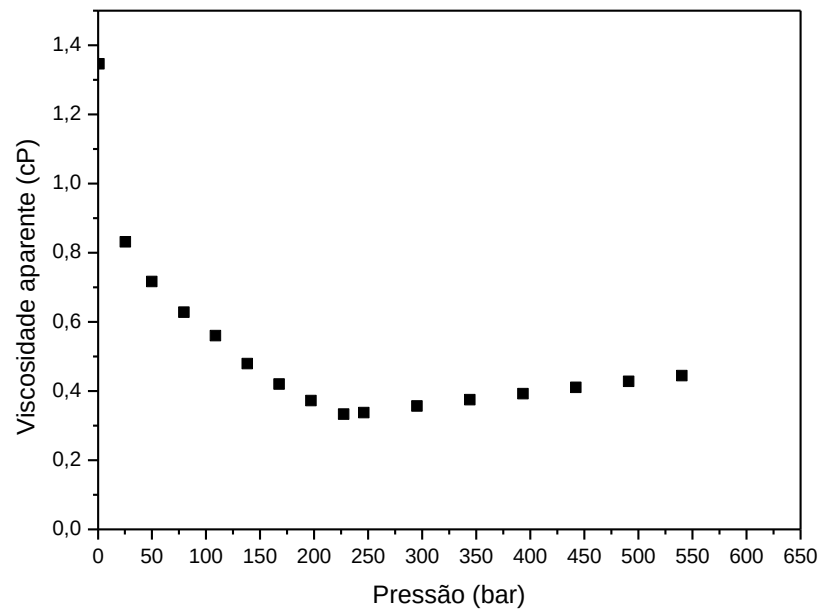


Figura 14– Comportamento da viscosidade da amostra do óleo 1 com a pressão absoluta obtido por ensaio PVT a 376,15 K.

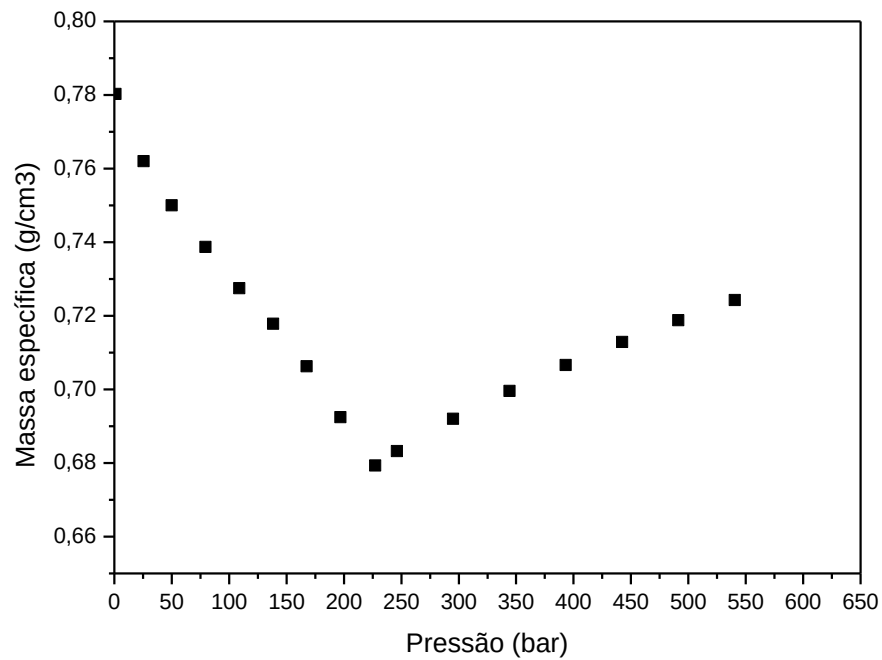


Figura 15– Comportamento da massa específica da amostra do óleo 1 com a pressão absoluta obtido por ensaio PVT a 376,15 K.

A Tabela 9 mostra a composição molar da amostra de óleo 1 determinada por análise PVT em liberação *flash* na temperatura de 313,15 K. Observa-se que a referida amostra possui um percentual elevado de hidrocarbonetos leves, onde se destaca o metano com o valor de 44,28 %, e que a presença de hidrocarbonetos pesados, acima de 20 átomos de carbono (C_{20}^+) é de 11,70 %, o que concorda com o comportamento do aumento da viscosidade observado na Figura 13, quando a amostra é submetida à pressão abaixo da sua pressão de saturação, devido à exudação dos hidrocarbonetos leves da fase líquida. Contudo, a pequena variação da massa específica da amostra pode ser atribuída à baixa modificação configuracional da fração dos hidrocarbonetos de maior peso molecular.

Tabela 9 – Composições molares e propriedades físico-químicas dos fluidos na liberação flash a 313,15 K da amostra do óleo 1.

Componentes	Óleo nas condições de superfície	Gás do <i>flash</i>	Fluido do Reservatório
CO ₂	0.00	1.00	0.68
N ₂	0.00	0.47	0.32
C ₁	0.00	65.53	44.28
C ₂	0.00	11.32	7.65
C ₃	0.33	10.06	6.90
IC ₄	0.32	3.39	2.40
NC ₄	0.90	3.98	2.98
IC ₅	1.13	1.73	1.53
NC ₅	1.22	1.14	1.17
C ₆	3.21	1.01	1.73
C ₇	5.51	0.15	1.89
C ₈	7.61	0.17	2.58
C ₉	6.54	0.04	2.15
C ₁₀	6.49	0.00	2.11
C ₁₁	4.85	0.00	1.57
C ₁₂	4.25	0.00	1.38
C ₁₃	4.48	0.00	1.45
C ₁₄	4.29	0.00	1.39
C ₁₅	3.48	0.00	1.13
C ₁₆	2.86	0.00	0.93
C ₁₇	2.37	0.00	0.77
C ₁₈	2.29	0.00	0.74
C ₁₉	1.77	0.00	0.57
C ₂₀₊	36.07	0.00	11.70
Densidade do gás	****	0.9155	****
Massa Mol. Total	209.2	26.51	85.76
Massa Mol. C ₂₀₊	317		
Densidade C ₂₀₊	0.8701		
Temperatura	313,15 K		
RGO do <i>flash</i>	196.44 m ³ std/m ³ std		
API	38.27		

Amostra de óleo 2

A Tabela 10 mostra o resultado do ensaio PVT da amostra de óleo 2 na temperatura de 316,15 K. Observa-se que a pressão de saturação é de 50,1 bar, e que nesta pressão a viscosidade e a massa específica do óleo 2 é de 321 cP e de 0,9173 g/cm³, respectivamente.

As Figuras 16 e 17 mostram graficamente o comportamento da viscosidade e da massa específica com a variação de pressão à temperatura de 316,15 K. Como a pressão de saturação medida pelo fornecedor para a amostra recombinada do óleo 2 (50,1 bar) foi superior à pressão estática real do reservatório (valor informado: 29,4 bar), foram encontrados novos valores da fase óleo no ponto da pressão de saturação informado para possibilitar a avaliação do comportamento da viscosidade e da massa específica desta amostra de óleo 2.

Para encontrar os novos valores, considerou-se a premissa de que o reservatório estava saturado na pressão estática informada, e estimou-se o comportamento da viscosidade e da massa específica com a variação de pressão à temperatura de 316,15 K, adotando-se como referência, o perfil de comportamento das referidas propriedades medidas na pressão de saturação do óleo recombinado.

Observa-se nas referidas figuras que para esta amostra os valores de viscosidade e massa específica são extremamente elevados comparados aos da amostra de óleo 1. Analisando o comportamento da viscosidade e da massa específica com a variação da pressão, observa-se que acima da pressão de saturação a variação das referidas propriedades na faixa de pressão estudada é pequena, enquanto que abaixo da pressão de saturação, os valores de viscosidade aumentam de forma considerável, e a variação dos valores da massa específica é pequena, comportamento este semelhante ao da amostra 1. A justificativa para este comportamento é também devido à exudação dos componentes leves, que concentra no óleo a fração de componentes pesados aumentando a viscosidade aparente. Contudo, a pequena variação da massa específica com a variação da pressão ocorre, possivelmente, devido à pouca alteração configuracional da fração dos componentes de hidrocarbonetos de maior peso molecular presente no óleo.

Tabela 10 – Propriedades da fase óleo na liberação diferencial a 316,15 K da amostra de óleo 2

P (bar) ^(a)	μ_o (cP) ^(b)	ρ_o (g/cm ³) ^(c)
196,1	480	0,9258
166,7	445	0,9241
137,3	411	0,9223
107,9	381	0,9206
78,5	354	0,9189
58,8	330	0,9177
50,1 (P_{sat})	321	0,9173
29,4	412	0,9217
14,7	535	0,9251
0.0	751	0,9300

°API do óleo residual: 17,66

Obs.:

(^a) pressão manométrica;

(^b) viscosidade do óleo na pressão especificada e temperatura de reservatório;

(^c) massa de óleo por volume de óleo na pressão especificada e temperatura de reservatório.

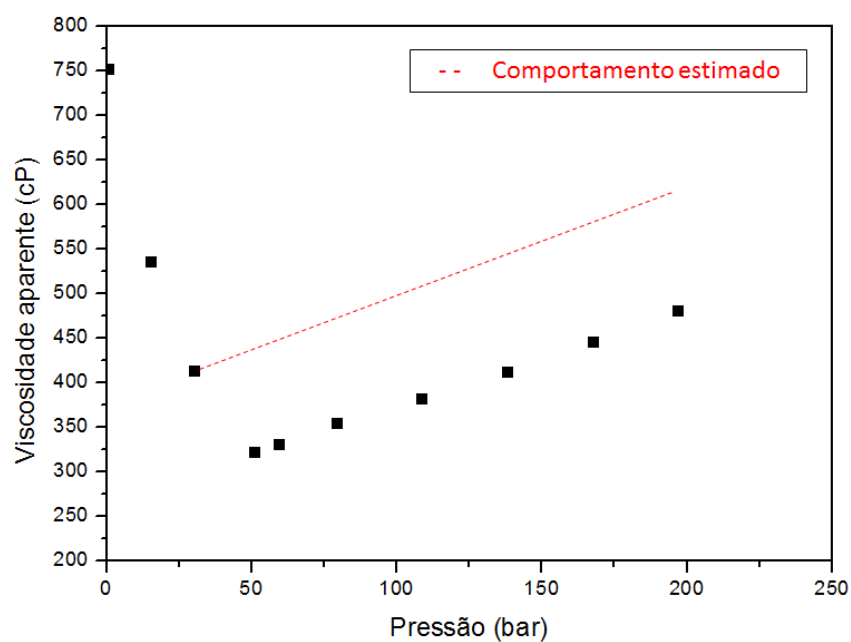


Figura 16– Comportamento da viscosidade da amostra do óleo 2 com a pressão absoluta obtido por ensaio PVT a 316,15 K.

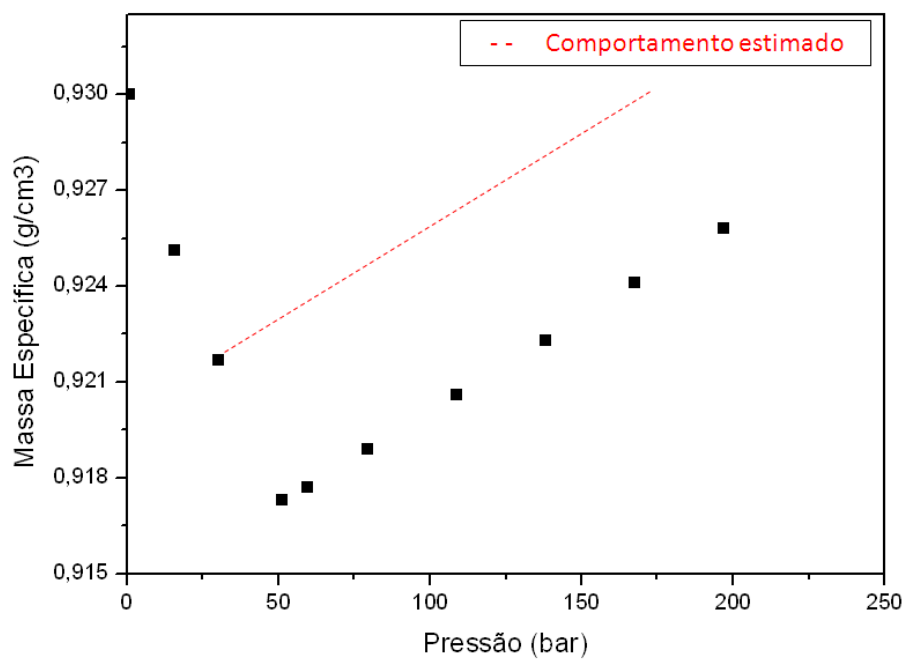


Figura 17– Comportamento da massa específica da amostra do óleo 2 com a pressão absoluta obtido por ensaio PVT a 316,15 K.

A Tabela 11 mostra a composição molar da amostra de óleo 2 determinada por análise PVT em liberação *flash* na temperatura de 323,15 K. Observa-se que a referida amostra possui um percentual elevado de hidrocarbonetos pesados de C8 a C20+, onde este último se destaca com o percentual de 44,87 %, e que a presença de hidrocarbonetos leves é baixa, chamando atenção apenas a alta concentração de metano de 17,08 %, o que pode explicar o alto valor de viscosidade apresentado na Tabela 8 para a amostra de óleo 2. Apesar dos altos valores de massa específica apresentados na Tabela 8 para o óleo 2, a pequena variação desta propriedade indica que não há modificação configuracional da fração dos hidrocarbonetos de maior peso molecular com a variação de pressão.

Tabela 11 – Composições molares e propriedades físico-químicas dos fluidos na liberação flash a 323,15 K da amostra de óleo 2.

Componentes	Óleo nas condições	Gás do <i>flash</i>	Fluido do Reservatório
CO ₂	0.00	15.93	3.25
N ₂	0.00	0.00	0.00
C ₁	0.00	83.86	17.08
C ₂	0.00	0.08	0.02
C ₃	0.00	0.01	0.00
IC ₄	0.00	0.05	0.01
NC ₄	0.00	0.01	0.00
IC ₅	0.05	0.00	0.04
NC ₅	0.00	0.02	0.00
C ₆	0.36	0.03	0.29
C ₇	0.55	0.01	0.44
C ₈	2.2	0.01	1.75
C ₉	1.92	0.00	1.53
C ₁₀	2.72	0.00	2.17
C ₁₁	2.92	0.00	2.33
C ₁₂	3.14	0.00	2.50
C ₁₃	3.73	0.00	2.97
C ₁₄	4.14	0.00	3.30
C ₁₅	4.96	0.00	3.95
C ₁₆	4.19	0.00	3.34
C ₁₇	4.73	0.00	3.77
C ₁₈	4.51	0.00	3.59
C ₁₉	3.51	0.00	2.80
C ₂₀₊	56.35	0.00	44.87
Densidade do gás	****	0.7104	****
Massa Molar Total	380	20.58	307
Massa Mol. C₂₀₊	525		
Densidade C₂₀₊	0.9860		
Temperatura	323,15 K		
RGO do <i>flash</i>	13.09 m ³ std/m ³ std		
API	17.91		

4.2 Análise SARA do óleo 2

O petróleo 2 foi analisado de acordo com o padrão ASTM D4124 para determinação da composição de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Análise SARA do óleo 2.

FRAÇÃO	% em massa
Saturados	47,3
Aromáticos	23,9
Resinas	24,6
Asfaltenos	4,2

Conforme se observa, o óleo 2 apresenta frações bastante elevadas de aromáticos e resinas, além de um percentual relativamente alto de asfaltenos, o que concorda com os resultados obtidos por ensaio PVT (Tabela 9). Desse modo, a composição deste óleo propicia características reológicas que justificam a dificuldade de escoamento.

4.3 Identificação dos agentes surfatantes naturais

Comparando os resultados dos ensaios PVT referentes à composição das amostras de óleo 1 e 2, Tabelas 9 e 11 respectivamente, observa-se que a amostra de óleo 1 apresenta um maior percentual de componentes leves na sua composição, tanto no óleo nas condições de superfície (óleo morto) quanto nas condições de reservatório. Considerando a composição do óleo morto e a presença, em percentagem relativamente alta de compostos hidrocarbonetos de C5 a C10 do referido óleo, aliado a existência de estudos que mostram a influência de componentes leves na inibição da precipitação de parafinas (LABES CARRIER *et al.*, 2002), foram utilizados produtos comerciais de hidrocarbonetos de C5 a C7, para avaliar os mesmos como surfatantes naturais na inibição de precipitação de parafina na amostra de óleo 2 em estudo. Para tal, antes dos testes de avaliação da influência dos citados hidrocarbonetos como agentes surfatantes na amostra de óleo 2, foram determinados os teores de água produzida emulsionada nas amostras.

4.4 Determinação do teor de água produzida nas amostras de petróleo em estudo

Medidas do teor de água emulsificada nas amostras de óleo 1 e 2 foram realizadas por titulação, pelo método Karl Fisher, após centrifugação. Os resultados são apresentados na

Tabela 13. Observa-se que a amostra de óleo 2 apresenta uma quantidade significativa de água de formação emulsionada no óleo, enquanto que o teor de água presente no óleo 1 é desprezível (ppm).

O alto teor de água de formação emulsionado na amostra de óleo 2 traz consigo quantidade de sais na forma de íons que podem reduzir a ação das substâncias com potencial surfatante presentes neste óleo. Se a carga do surfatante for oposta à presente no óleo ou, em caso de surfatantes não-iônicos, se houver a interação entre a água e os íons presentes no meio, a ação da substância com potencial surfactante pode ser inibida.

Tabela 13 – Teor de água emulsionada nas amostras em estudo (análise Karl Fisher)

Massa do óleo 1 (g)	Teor de água (ppm)	Massa do óleo 2 (g)	Teor de água (%)
0,0490	0,0282	0,0535	3,87
0,0452	0,0305	0,0371	2,94
0,0861	0,0160	0,0334	3,76
Valor Médio	0,0249 ± 0,0064	Valor Médio	3,52 ± 0,41

4.5 Comportamento reológico do petróleo

4.5.1 Óleo 2 aditivado com agentes naturais presentes nos petróleos analisados

A Figura 18 mostra o comportamento da viscosidade aparente com a velocidade rotacional, na temperatura ambiente, para as amostras em estudo. Para permitir a avaliação comparativa dos óleos 1 e 2 em um mesmo gráfico, foi realizada a análise com o *spindle* RV7, dispositivo apropriado para avaliar o comportamento de substâncias com altos valores de viscosidade. Contudo, com a utilização do *spindle* RV7, cujas dimensões encontram-se na Tabela 7, não é possível obter o comportamento da viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento, avaliando-se neste caso a viscosidade aparente com relação à velocidade de rotação.

Observa-se que a amostra de óleo 1 apresenta uma baixa viscosidade aparente na ordem de 10 cP em toda a faixa de velocidade estudada, enquanto que a amostra de óleo 2

apresenta uma viscosidade aparente na ordem de 10^4 cP em toda a faixa da velocidade analisada, com e sem aditivos, o que demonstra uma não efetividade da influência dos aditivos (C_5H_{12} , C_6H_{14} e C_7H_{16}).

Este comportamento pode ser atribuído à interferência de íons advindos da dissociação de sais presentes na água produzida, uma vez que o óleo 1 apresenta baixíssimo teor de água produzida emulsionada, e/ou devido à ação efetiva na diminuição da viscosidade devido ao efeito sinérgico dos referidos compostos com os demais componentes leves.

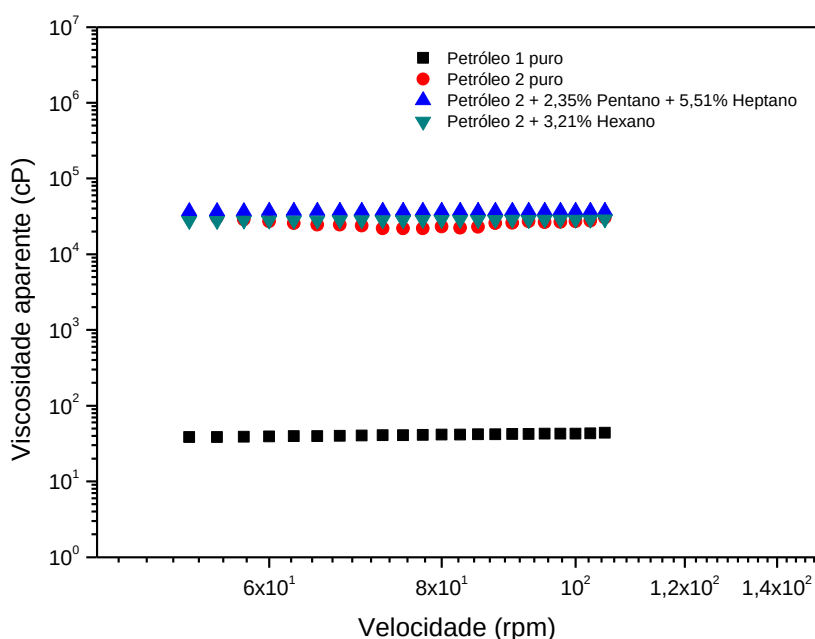


Figura 18 – Comportamento da viscosidade da amostra do óleo 2 com a adição de pentano e heptano, hexano a 298,15 K.

As amostras do óleo 2 puro e com a adição de pentano e heptano foram resfriadas de 333,15 K a 293,15 K, obtendo-se dados do comportamento da viscosidade com a temperatura. Estes dados foram linearizados por meio da equação de Arrhenius, plotados os gráficos do logaritmo neperiano da viscosidade aparente *versus* o inverso da temperatura, e em seguida determinadas as TIACs a partir das linhas de tendências. A Tabela 14 apresenta um resumo dos valores das TIACs das amostras do óleo 2 sem e com os aditivos estudados.

O Apêndice A apresenta as Figuras 27 a 33 contendo os resultados do comportamento da viscosidade aparente com a temperatura utilizado na determinação das TIACs.

Tabela 14 – Temperatura inicial de aparecimento de cristais de parafina (TIAC) da amostra de óleo 2 com adição de aditivos.

Amostra	Aditivo (% molar)	TIAC (K)
Óleo 2	puro	320,51
	2,35% de C5	320,51
	2,70 % de C5	317,46
	5,51% de C7	322,58
	1,89% de C7	320,51
	2,35% de C5 + 5,51% de C7	318,47
	2,70% de C5 + 1,89% de C7	322,58

Analisando os dados da Tabela 14, observa-se que não houve influência dos aditivos na TIAC da amostra de óleo 2, o que concorda com os resultados obtidos do comportamento da viscosidade aparente da amostra de óleo 2 sem e com aditivo. Este comportamento pode ser atribuído ao alto BSW da amostra 2, associado ao alto teor de sais, além da ação surfactante desse componentes poder estar associada a uma ação em conjunto com os demais componentes de baixo peso molecular presentes na amostra de óleo 1. A elevação da viscosidade pode ser atribuída a possível emaranhamento das macromoléculas orgânicas presentes no óleo 1, em decorrência da ação solvente dos aditivos orgânicos naturais de baixo peso molecular adicionados que favorece o aumento do raio hidrodinâmico das macro moléculas, e com isso a possibilidade de interação físico-química entre elas. Além disso, possível existência de interações entre esses aditivos com os sais presentes na água produzida.

4.5.2 Óleo 2 aditivado com substâncias de origem vegetal (LCC) e mineral (LCO) que apresentam potencial atuação surfatante

Diante da baixa efetividade dos aditivos naturais do óleo 1 no óleo 2, análises reológicas foram realizadas com este último aditivado com o LCO, substância de origem mineral, e LCC, substância de origem vegetal, em concentrações similares aos aditivos naturais nas temperaturas de fundo de poço, superfície e ambiente.

As Figuras 19, 20 e 21 mostram o comportamento da tensão de cisalhamento do óleo 2 puro e aditivado com LCO e LCC nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% em massa, com a taxa de cisalhamento nas temperaturas 298,15 K, 318,15 K e 338,15 K. Observa-se que nas temperaturas e taxas de cisalhamentos estudadas, o óleo 2 puro ou aditivado apresentam comportamentos de fluido não-Newtoniano. Verifica-se que na temperatura ambiente a tensão de cisalhamento diminui com o aumento da concentração de aditivo, sendo mais efetivo o LCO, o que pode ser atribuído à sua ação solvente mais efetiva no óleo 2.

Com relação ao aumento da temperatura, verifica-se que o LCO na concentração de 2,5% é mais efetivo que o LCC. Contudo, à medida que aumenta a concentração, o LCC diminui de forma mais significativa a tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento. Comportamento este, que pode ser atribuído à maior presença de grupos aromáticos que podem funcionar como esferas rígidas reduzindo fisicamente a tensão de escoamento do óleo aditivado.

É importante ressaltar que na concentração de 0,5% nenhum dos aditivos, de origem vegetal e mineral em estudo apresentou influência no comportamento da tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento nas temperaturas analisadas. Contudo, na concentração de 2,5% é efetiva a atuação do LCO na redução da tensão de cisalhamento, porém, com o aumento da temperatura, a diferença no efeito de redução da tensão de cisalhamento do óleo 2 puro com o aumento da concentração de LCO tende a se reduzir até não se observar alterações significativas.

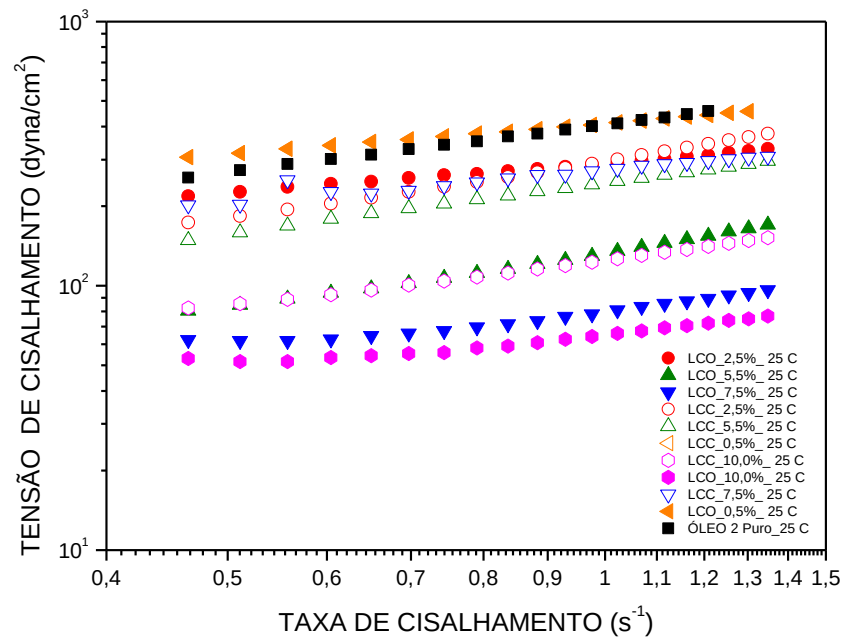


Figura 19– Comportamento da tensão de cisalhamento do óleo 2 puro e aditivado com LCC e LCO nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% com a taxa de cisalhamento a 298,15 K.

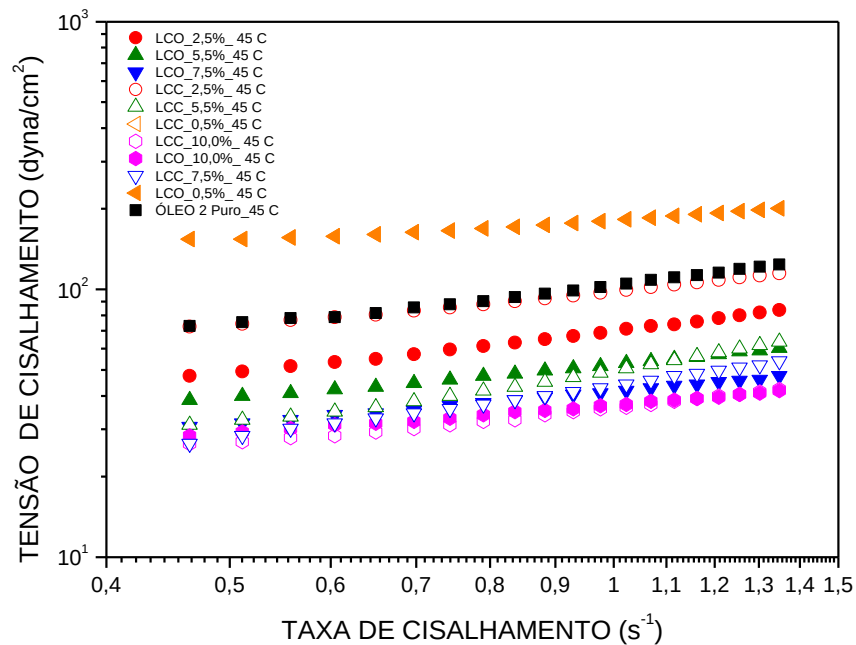


Figura 20– Comportamento da tensão de cisalhamento do óleo 2 puro e aditivado com LCC e LCO nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% com a taxa de cisalhamento a 318,15 K.

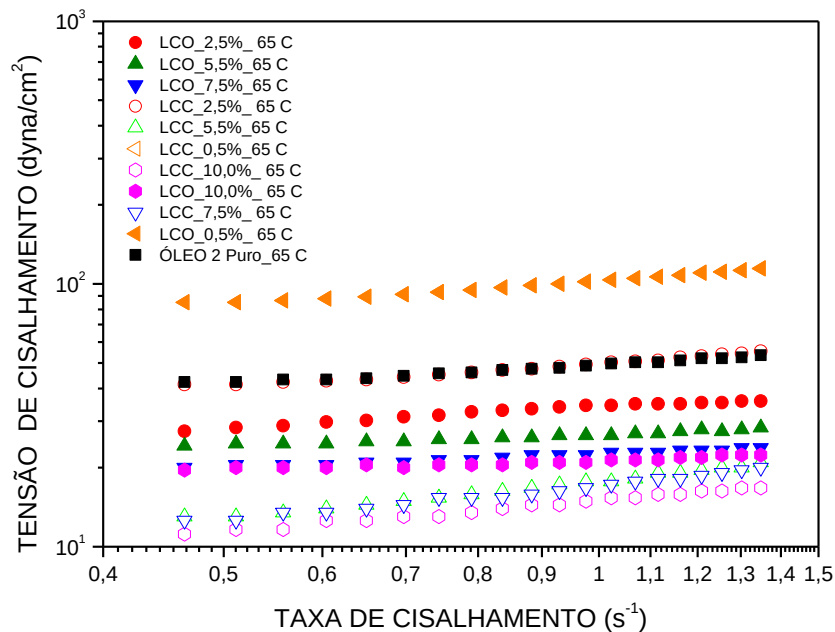


Figura 21– Comportamento da tensão de cisalhamento do óleo 2 puro e aditivado com LCC e LCO nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% com a taxa de cisalhamento a 338,15 K.

No Apêndice B, as Figuras 34 a 39 mostram o comportamento da tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento de todas as amostras em estudo de forma isolada.

As Figuras 22, 23 e 24 mostram o comportamento da viscosidade aparente do óleo 2 puro e aditivado com LCO e LCC nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% em massa, com a taxa de cisalhamento nas temperaturas 298,15 K, 318,15 K e 338,15 K. Observa-se que esta apresenta um comportamento de fluido pseudoplástico em toda a faixa de taxa de cisalhamento estudada, isto é, a viscosidade tende a diminuir com o aumento da taxa de cisalhamento. De forma semelhante ao comportamento da tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento, observa-se que na temperatura de 298,15 K o aditivo LCO é mais eficiente na redução da viscosidade aparente do óleo 2 a partir da concentração de 2,5% em massa, e que com o aumento da temperatura, o LCC se torna mais eficaz. A justificativa para este comportamento é a mesma apresentada quando da discussão da análise do comportamento da tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento.

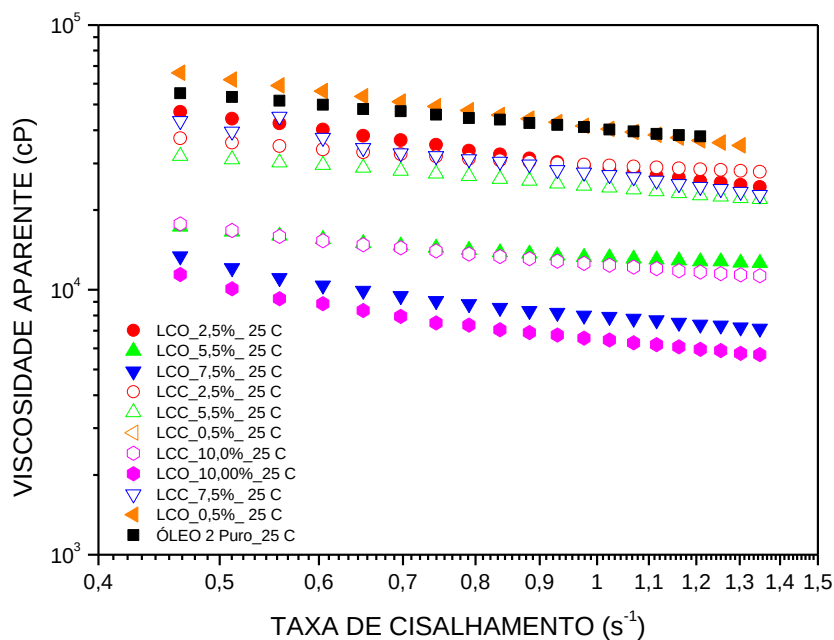


Figura 22 – Comportamento da viscosidade aparente do óleo 2 puro e aditivado com LCC e LCO nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% com a taxa de cisalhamento a 298,15 K.

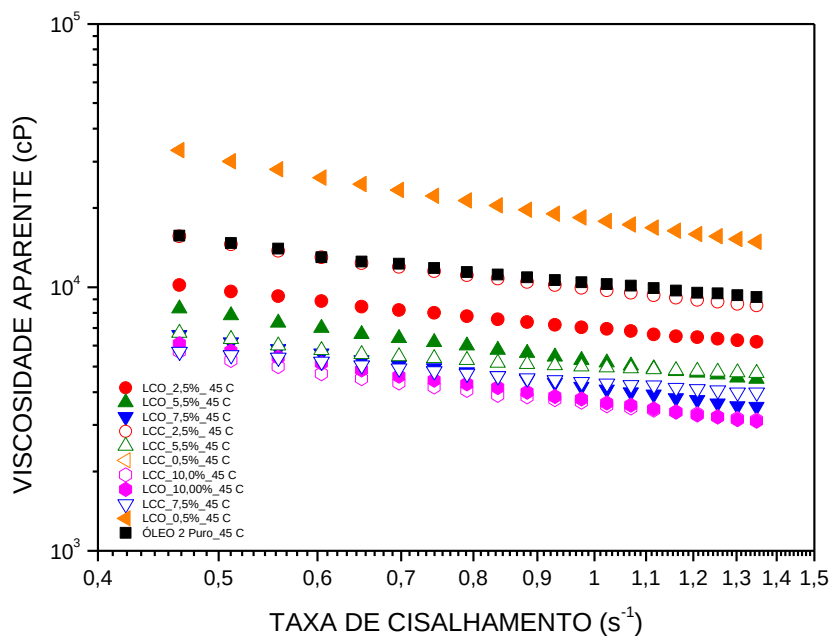


Figura 23– Comportamento da viscosidade aparente do óleo 2 puro e aditivado com LCC e LCO nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% com a taxa de cisalhamento a 318,15 K.

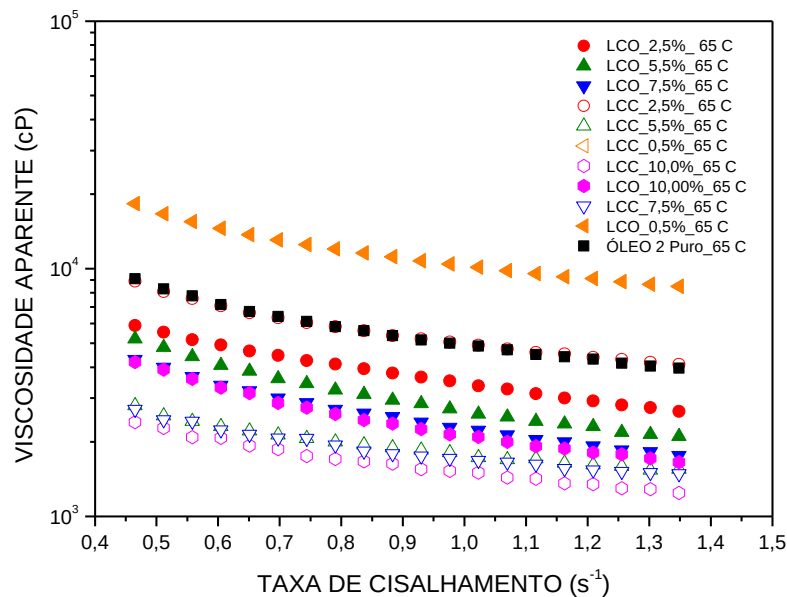


Figura 24 – Comportamento da viscosidade aparente do óleo 2 puro e aditivado com LCC e LCO nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% com a taxa de cisalhamento a 338,15 K

No Apêndice C, as Figuras 40 a 45 mostram o comportamento da viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento de todas as amostras em estudo de forma isolada.

Para avaliar a atuação dos aditivos LCO e LCC na redução da TIAC, as amostras do óleo 2 puro e com a adição de LCC e LCO foram resfriadas da temperatura de 343,15 K a 300,15 K, obtendo-se dados do comportamento da viscosidade com a temperatura.

Estes dados foram linearizados por meio da equação de Arrhenius, plotados os gráficos do logaritmo neperiano da viscosidade aparente versus o inverso da temperatura, e em seguida determinadas as TIACs a partir das linhas de tendências.

A Tabela 15 mostra um resumo dos valores das TIAC's das amostras do óleo 2 puro e com os aditivos LCC e LCO.

Tabela 15– Temperatura inicial de aparecimento de cristais de parafina (TIAC) da amostra de óleo 2 com adição de aditivos.

Amostra	Aditivo (% molar)	TIAC (K)
Óleo 2	-	322,58
	0,5% mássico de LCC	318,47
	2,5% mássico de LCC	319,49
	7,5% mássico de LCC	337,84
	10,0% mássico de LCC	324,68
	0,5% mássico de LCO	319,49
	2,5% mássico de LCO	319,49
	10,0% mássico de LCO	311,53

Analisando os dados da Tabela 15, observa-se que não houve influência do aditivo LCC na TIAC da amostra do óleo 2, o que concorda com a análise apresentada neste estudo para o comportamento da tensão de cisalhamento e da viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento.

Portanto, o LCC propicia a facilitação do escoamento do óleo 2 na temperatura de poço e de superfície, observada através da redução da viscosidade aparente e da tensão de cisalhamento das amostras, devido à solvatação da fração sólida precipitada na amostra e não em decorrência da redução da TIAC.

Considerando os resultados obtidos para o aditivo LCO, verifica-se que para as concentrações de 0,5% e 2,5% não se observa influência do LCO na TIAC da amostra de óleo 2, e o mecanismo facilitador do escoamento do óleo 2 com LCO nestas concentrações é devido ao mecanismo citado anteriormente, ou seja, orientação de cristais de parafina com o fluxo da corrente de petróleo. No entanto, verifica-se que ocorre redução da TIAC do óleo 2 quando aditivado com LCO na concentração de 10,0% em massa. Portanto, a facilitação do escoamento do óleo 2 com LCO a 10,0% em massa pode ocorrer devido à conjugação da influência de redução da TIAC e da solvatação da fração sólida precipitada na amostra.

O Apêndice D apresenta as Figuras 46 a 53 contendo os resultados do comportamento da viscosidade aparente com a temperatura utilizado na determinação das TIAC's.

4.6 Cinética de cristalização de parafina na amostra de óleo 2 com aditivo

As curvas de cristalização das amostras de óleo 2 pura e aditivadas com LCC e LCO, respectivamente, com 5 ml, foram determinadas através de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e a Tabela 16 apresenta as características dos picos:

Tabela 16– Valores característicos das propriedades físico-químicas das amostras obtidas por DSC

Amostra	Taxa de aquecimento	TIAC (°C) Experimental (onset)	Temperatura Offset (°C)	Temperatura do pico (°C)	Altura do Pico (mW)	Área do Pico (mJ)
	λ (°C/min)					
Óleo puro	5	51,90	40,94	44,48	0,191	1,300
Óleo + 5 ml LCC	1	41,29	37,30	40,00	0,035	5,917
Óleo + 5 ml LCC	3	42,06	38,14	40,14	0,079	4,449
Óleo + 5 ml LCC	5	42,95	38,11	40,56	0,148	5,433
Óleo + 5 ml LCO	1	42,61	39,00	40,32	0,022	3,150
Óleo + 5 ml LCO	3	42,46	38,29	39,64	0,100	6,177
Óleo + 5 ml LCO	5	43,13	38,43	40,63	0,156	5,621

Analisando-se os dados da Tabela 16, observa-se que adição dos aditivos LCC e LCO na amostra de óleo 2 puro não promove uma redução significativa na temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC), medida pelo DSC. O Apêndice E apresenta as Figuras 54 a 65 com os termogramas de DSC para o óleo 2 aditivado com LCC e LCO, ambos com 5 mL.

O tratamento de dados das análises de DSC (termogramas) permite realizar o cálculo da cristalinidade relativa, utilizando a Equação (3), por meio de integração numérica, a exemplo das regras do trapézio, do ponto médio, de Simpson, entre outras. O software de análise de dados do DSC PerkinElmer Pyris 6, permite efetuar o cálculo da cristalinidade relativa da amostra em qualquer temperatura e, através dele, é possível determinar a temperatura na qual uma determinada cristalinidade relativa ocorre durante a cristalização.

A Figura 25 mostra os gráficos dos dados obtidos experimentalmente para a determinação dos parâmetros de Osawa ($K(T)$, n) do óleo 2 puro e aditivado com 5 mL de LCC e LCO.

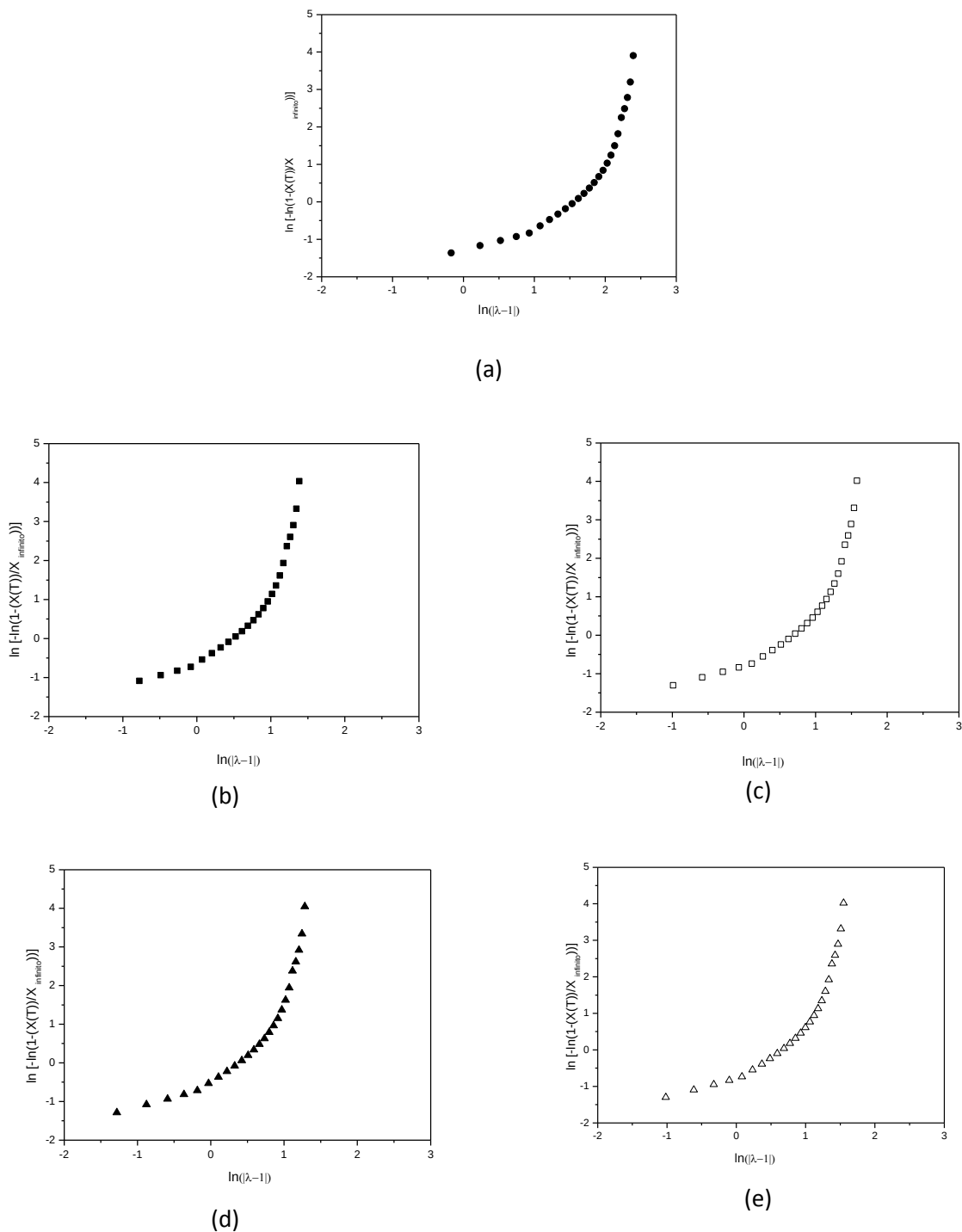


Figura 25 – Gráficos da determinação dos parâmetros de Osawa ($K(T)$, n): (a) Óleo 2 puro; (b) e (c) Óleo 2 com 5 mL de LCC ambos nas taxas de aquecimento de 1 e 5 °C/min; (d) e (e) Óleo 2 com 5 mL de LCO ambos nas taxas de aquecimento de 1 e 5 °C/min.

Da teoria de Osawa (HAMMAMI e MEHROTRA, 1992) para a determinação de parâmetros da cinética de cristalização homogênea e não isotérmica, $K(T)$ e n , o comportamento das curvas da Figura 25 (a,b, c, d, e) deveria ser linear, onde a inclinação da

reta seria o índice de Ozawa (n) e o ponto no qual a reta intercepta o eixo $\ln[-\ln(1 - X(t))]$ é igual ao $\ln(K(T))$.

Como os perfis das curvas da Figura 25 são não lineares, não é possível aplicar a teoria de Osawa no cálculo de parâmetros cinéticos de cristalização no óleo parafínico 2, o que pode ser atribuído à composição química do óleo, que mostrou ser, por meio da análise SARA, um óleo com alta fração de resinas, aromáticos e asfaltenos (53,7%), que são frações amorfas que podem ter influenciado nos perfis das referidas curvas.

4.7 Caracterização morfológica das amostras do óleo 2 sem e com aditivos

A caracterização morfológica dos depósitos orgânicos do óleo 2 puro e aditivado com LCC e LCO foi realizada por Difratomia de Raio-X (DRX). A Figura 26 apresenta os difratogramas de amostras de óleo 2 puro, e aditivado com LCC e LCO nas concentrações de 2,5 e 10 mL, respectivamente.

Os difratogramas de raios-X do óleo 2 sem aditivos e aditivado com LCC e LCO ambos nas concentrações de 2,5 e 10,0 mL, apresentados na Figura 26 (a,b,c,d,e) não apresentam picos de difração nos planos 110 e 200, a exemplo da Figura 10, tópico 2.5.5 desta dissertação, obtida do estudo realizado com o óleo do campo de D. João, Bahia (CARDOSO, G., 2007). Esta ausência de picos de cristalinidade pode indicar que a parafina presente no óleo 2 não forma uma fase cristalina isolada, podendo a mesma encontrar-se impregnada nas frações amorfas de resina, asfaleno e aromático presentes em altas concentrações no óleo em estudo. Este resultado também está de acordo com as considerações apresentadas sobre a não concordância dos dados de DSC para o cálculo dos parâmetros cinéticos de Osawa (HAMMAMI e MEHROTRA, 1992) em decorrência alta heterogeneidade do óleo 2.

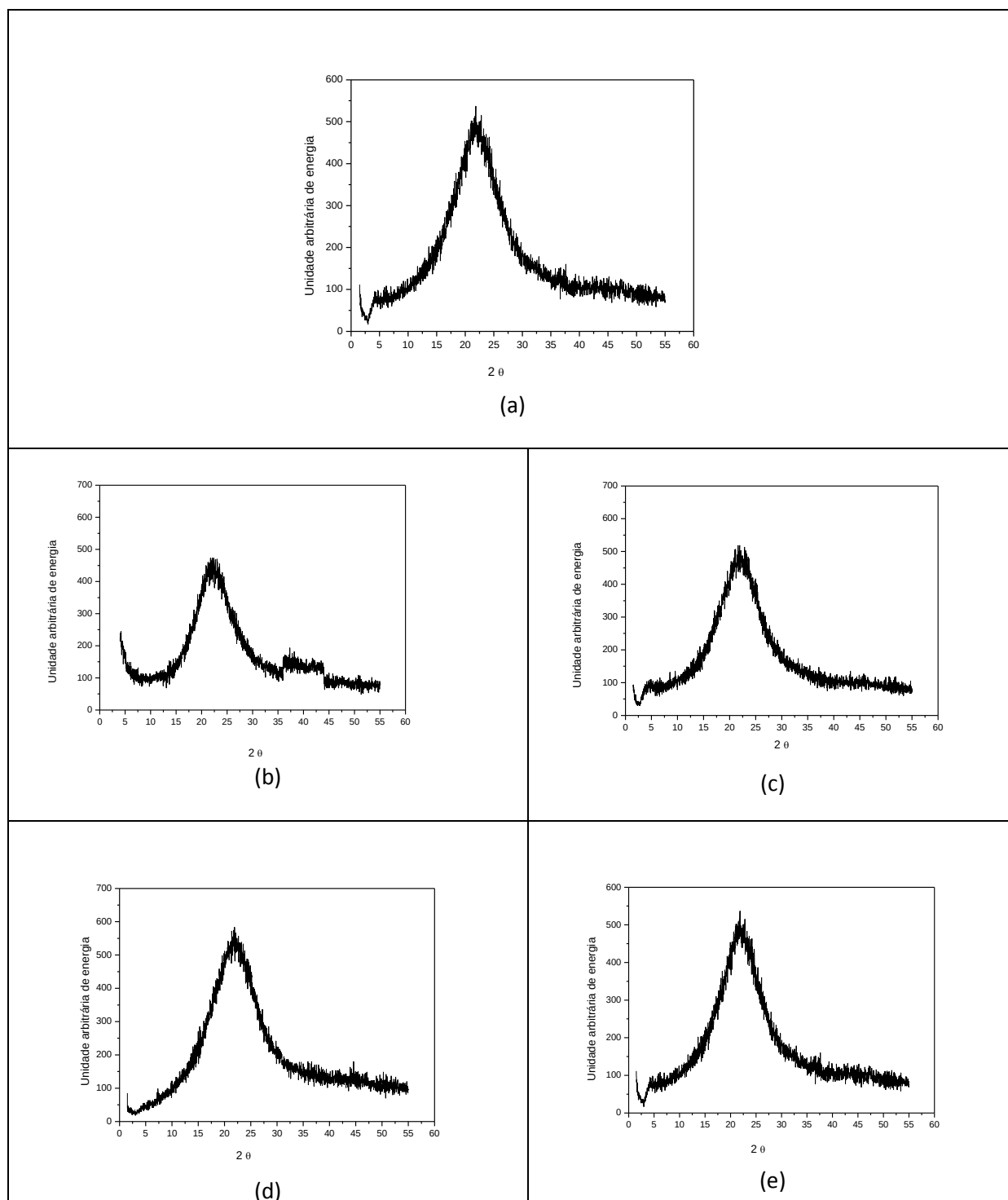


Figura 26 – Difratoqramas: (a) Óleo 2 puro; (b) Óleo 2 com 2,5 mL de LCC; (b) Óleo 2 com 10 mL de LCC; (c) Óleo 2 com 2,5 mL de LCO; (d) Óleo 2 com 10 mL de LCO

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos por ensaio de PVT concordaram com afirmações constantes em trabalhos publicados na área, que afirmam que a variação de pressão não influencia na precipitação de parafina, e sim a temperatura (ALVES, 1999, CARDOSO *et al.*, 2005), e que a presença de componentes hidrocarbonetos leves pode ser o responsável pelo não histórico de parafinação na amostra de óleo 1.

A baixa variação da massa específica com a pressão pode estar sinalizando que as amostras de óleo em estudo são parafínicas e não asfálticas, o que concorda com os resultados obtidos na análise SARA, onde o percentual de asfalteno é de 4,2%.

Observa-se através da curva da viscosidade aparente com a velocidade rotacional que o comportamento reológico do petróleo parafínico sem histórico de parafinação (óleo 1) é semelhante ao do petróleo que apresenta histórico de deposição severa (óleo 2), apresentando comportamentos que podem ser de fluidos Newtoniano ou não-Newtoniano do tipo de fluido de Bingham, na temperatura ambiente.

Através das curvas de comportamento da tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento, verifica-se que o óleo 2 puro e aditivado com surfatantes naturais de origem mineral, óleo de circulação leve reciclado (LCO), e de origem vegetal, líquido de castanha de caju (LCC), indicam que o comportamento é de fluido não-Newtoniano e as respectivas curvas de viscosidade aparente, na temperatura ambiente, com a taxa de cisalhamento indicam que o óleo 2 puro é de um fluido de Bingham e quando aditivado com o LCO e o LCC, tende ao comportamento de fluido pseudoplástico. Contudo, nas temperaturas de 315,15 K e 333,15 K, tanto o óleo puro quanto os aditivados com o LCO e o LCC apresentam o mesmo comportamento de fluido pseudoplástico.

A adição no óleo 2 de surfatantes naturais selecionados do óleo 1, não alterou a temperatura inicial de aparecimento de cristais de parafina (TIAC) no óleo 2, concordando com os resultados obtidos do comportamento da viscosidade aparente do mesmo com a velocidade rotacional. Este comportamento pode ser atribuído ao alto BSW da amostra de óleo 2, associado ao alto teor de sais, além da possibilidade da ação surfatante dos componentes selecionados estar associada à interação com os demais componentes de baixo peso molecular presentes na amostra do óleo 1.

A elevação da viscosidade observada na Figura 18 para o óleo 2 aditivado com os aditivos naturais selecionados a partir da análise físico-química do óleo 1 pode ser atribuída a possível emaranhamento das macromoléculas orgânicas presentes no óleo 2, em decorrência da ação solvente dos aditivos orgânicos naturais de baixo peso molecular adicionados, que favorece o aumento do raio hidrodinâmico das macromoléculas, além da possibilidade de interação físico-química entre elas. Além disso, é possível ocorrer interações entre esses aditivos com os sais presentes na água produzida.

Observou-se, também, que adição dos aditivos LCC e LCO na amostra de óleo 2 puro não promoveu uma redução significativa na temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC), medida pelo DSC. No entanto, com a adição dos aditivos LCO e LCC no óleo 2, observa-se a redução da tensão de cisalhamento e da viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento, o que facilita o escoamento deste petróleo. Este comportamento pode estar relacionado à ação destes aditivos em promoverem uma maior solvatação da fase sólida presente na amostra, o que concorda com os resultados obtidos por meio dos difratogramas de raio-X das amostras em análise, onde nenhum pico de direção cristalográfica foi observado nos mesmos.

Portanto, a adição de óleo de circulação leve reciclado (LCO) e de líquido de castanha de caju (LCC) em óleos parafínicos com histórico de deposição severa da Bacia Sergipe-Alagoas pode reduzir os problemas de obstrução de linhas de produção e facilitar o escoamento do petróleo, contribuindo com a continuidade operacional do processo de escoamento de petróleo.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Para continuar o trabalho iniciado com esta dissertação, sugere-se o desenvolvimento dos seguintes estudos:

1. Avaliação da influência dos componentes C_8H_{18} , C_9H_{20} e $C_{10}H_{22}$ quando aditivados a petróleos parafínicos com histórico de parafinação.
2. Estudo do efeito da temperatura na ação de aditivos naturais de petróleo sem histórico de parafinação no comportamento da viscosidade aparente de petróleo com histórico de parafinação.
3. Avaliação de misturas de componentes leves presentes em petróleo parafínico sem histórico de precipitação de parafina em petróleo parafínico com histórico de precipitação de parafina
4. Estudo de caracterização morfológica dos depósitos orgânicos provenientes dos precipitados de amostras de petróleo parafínico antes e após a adição de surfatantes naturais.

REFERÊNCIAS

- ACEVEDO, S., GUTIERRE, X. RIVAS, H. Bitumen-in-water emulsions stabilized with natural surfactants. *Journal Colloid Interface Sci.*, v. 242, p. 230-238, 2001.
- ALVES, K. C. M. Intensificação do Processo de Cristalização de Parafina por Ultra-Som, 1999. Dissertação de Mestrado, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil, 1999.
- ARSO, A., LINO, M. Effect of the Addition of n-Alkylamines on liquefaction of Banko Coal. *Fuel Processing Technology*, v. 85, p. 325-335, 2004.
- ASHRAFIZADEH, S.N., MOTAEI, E., HOSHYARGAR, V. Emulsification of heavy crudeoil in water by natural surfactants. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 86-87, p. 137-143, 2012.
- ASKE, N., KALLEVIK, H., SJOBLUM, J. Water-in-Crude Oil Emulsion Stability Studied by Critical Electric Field Measurements Correlation to Physico-Chemical Parameters and Near-Infrared Spectroscopy. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, 36, p. 1-17, 2002.
- ASTM D-4175. Standard Terminology Relating to Petroleum, Petroleum Products and Lubricants. Annual Book of Standards, American Society for Testing and Materials. Philadelphia, Pennsylvania, USA, v. 05.03, 1995.
- AZEVEDO, L.F.A., TEIXEIRA, A.M. A critical review of the modeling of wax deposition mechanism. *Petroleum Science and Technology*, v. 21, n. 3 e 4, p. 393-408, 2003.
- BAGINSKA, K., GAWEL, I. Effect of Origin and Technology on the Chemical Composition and Colloidal Stability of Bitumens. *Fuel Processing Technology*, v. 85, p. 1453-1462, 2004.
- BANKI, R., HOTEIT, H., FIROOZABADI, A. Mathematical formulation and numerical modeling of wax deposition in pipelines from enthalpy–porosity approach and irreversible thermodynamics. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 51, p. 3387–3398, 2008.
- BELL, H.S. American Petroleum Refining. Van Nostrand, New York, USA, 1945.
- BORDALO, S. N.; OLIVEIRA, R. C. Escoamento bifásico óleo-água com precipitação de parafinas em dutos submarinos de produção de petróleo. Campinas, São Paulo, Brasil, p. 11, 2007.
- BOUKADI, A., PHILP. R. P., THAN, N. X. Characterization of Paraffinic Deposits in Crude Oil Storage Tanks Using High Temperature Gas Chromatography. *Applied Geochemistry*, 20, p. 1974-1983, 2005.
- BRANCO, V. A. M., MANSOORI, G. A., XAVIER, L. C. A., PARK, S. J., MANAFI, H. Asphaltene Flocculation and Collapse from Petroleum Fluids. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, v. 32, p. 217 – 230, 2001.

CARDOSO, G.; GARCIA, H. L.; UEKI, M. M. Thermodynamic study on parafin precipitation in petrol from mature fields. 5th International Seminar Exploration and Production of Oil and Gas, Lima, Peru, 2005.

CARDOSO, G. *Inibição da Precipitação de Parafinas em Poços de Petróleo do Recôncavo Baiano*, In: GPDCMat – DEQ-UFS /FINEP-PETROBRAS, Convênios 22.02.0154.00/650.4.048.021, 2007.

CARVALHO, C. C. V.; MOREIRA, L. C.; PEREIRA, A.; CHRISMAN, E. C. A. N.; SEIDL P. R. Influência de Métodos de Extração na Estrutura de Asfaltenos. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.

CHEN W. , ZHAO Z., YIN C. The interaction of waxes with pour point depressants, Fuel, v. 89, p. 1127–1132, 2010.

CHIA, J., YEUNG, A. Strength of Asphaltene Cluster in Heptane-Diluted Bitumen. Fuel, v. 83, p. 619 – 621, 2004.

CHISTYAKOV, B. E. Studies in Interface Science, v. 13, p. 511-618, 2001.

COUTINHO, J. A. P., KNUDSEN, K., ANDERSEN, S. I., STENBY, E. H. A local composition model for paraffinic solid solutions, Chemical Engineering Science, v. 51, n. 12, p. 3273-3282, 1996.

COUTINHO, J. A. P., DAUPHIN, C., DARIDON, J. L. Measurements and Modelling of Wax Formation in Diesel Fuels. Fuel, 79, p. 607-616, 2000.

CURBELO, F. D. S. Recuperação Avançada de Petróleo Utilizando Tensoativos. Tese de Doutorado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil, 2006.

DANTAS, T.S.S; CARDOSO, G. Ação do Líquido da Castanha de Caju (LCC) na Cinética de Cristalização de Parafina em Óleo Pesado. In: VI Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada, Salvador – BA. Anais do CBTermo 2011, 2011.

DI LORENZO, M. L e SILVESTRE, D. Non-isothermal crystallization of polymers. Progress in Polymer science, v. 24, p. 917-950, 1999.

GARCIA, Helenice L. Relatório de atividades: Projeto 3 – Inibição da Precipitação de Parafinas em Poços de Petróleo do Recôncavo Baiano. 07/2004-08/2005, 2005.

GUEDES, C. L. B., MAURO, E., ANTUNES, V., MANGRICH, A. S. Photochemical Weathering Study of Brazilian Petroleum by EPR Spectroscopy. Marine Chemistry, v. 84, p. 105-112, 2003.

GUPTA, A. K., AGRAWAL, K. M., Cristallinity and Average Carbon Number of Petroleum Waxes by X-ray Diffraction. Petroleum Science and Technology, vol. 18, n. 1 & 2, p. 141-151, 2000.

HAMINIUK, C. W. I. Comportamento Reológico e fracionamento pécticodas polpas integrais de araçá (*Psidium cattleianum* sabine) e amora-preta (*Rubus* spp), Curitiba, PR, Brasil, 2005.

HAMMAMI, A. e MEHROTRA, A. K. Non-isothermal crystallization kinetics of n-paraffins with chain lenghts between thirty and fifty. *Thermochimica Acta*, v. 211, p. 137-153, 1992.

HAMMAMI, A. e MEHROTRA, A. K. Non-isothermal crystallization kinetics of n-paraffins: comparison of even-numbered and odd-numbered normal alkanes. *Thermochimica Acta*, v. 215, p. 197-209, 1993.

HAMMAMI, A. e MEHROTRA, A. K. Liquid-solid-solid thermal behaviour of $n - C_{25}H_{52} + n - C_{28}H_{58}$ and $n - C_{44}H_{90} + n - C_{50}H_{102}$ paraffinic binary mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 111, p. 253-272, 1995.

HAMMAMI, A., RAINES, M. A. Paraffin deposition from crude oils: comparison of laboratory results to field data. Society of Petroleum Engineers, SPE 38776, San Antonio, Texas, USA, 5-8 October, 1997.

HELALIZADEH, A., Müller-Steinhagen, H., Jemialahmadi, M. Mathematical modelling of mixed salt precipitation during convective heat transfer and sub cooled flow boiling. *Chemical Engineering Science*, v. 60, p. 5078-5088, 2004.

HONGFU, F., YONGJIAN, L., LIYING Z., XIAOFEI, Z. The Study on Composition Changes of Heavy Oils During Steam Stimulation Processes. *Fuel*, v. 81, p. 1733-1738, 2002.

ISLAM, M. R. In *Asphaltenes and Asphalts. Developments in Petroleum Science*, v. 40, Elsevier, Amsterdam, Chapter 11, 1994.

JAMES, P. e THORPE, N. *Ancient Inventions*. Ballantine Books, New York, USA, 1994.

KAWANAKA, S., LEONTARITIS, K. J., PARK, S. J., MANSOORI, G. A. In *Oil Field Chemistry: Enhanced Recovery and Production Simulation*. Symposium Series No. 396, Chapter 24, American Chemical Society, Washington, DC, USA, 1989.

KHALLIL, C. N. Desenvolvimento de Tecnologia SGN – Resultados Laboratoriais. Primeiro Encontro Técnico de Garantia de Escoamento, Nova Friburgo, RJ, Brasil, 2000 a.

KHALLIL, C. N. Desenvolvimento de Tecnologia SGN – Resultados de Campo. Primeiro Encontro Técnico de Garantia de Escoamento, Nova Friburgo, RJ, Brasil, 2000 b.

KHALLIL, C. N. Desenvolvimento de Isolamento Térmico para linha de produção., Primeiro Encontro Técnico de Garantia de Escoamento, Nova Friburgo, RJ, Brasil, 2000 c.

LABES-CARRIER, C., RØNNINGSEN, H. P., KOLNES, J., LEPORCHER, E. Wax Deposition in North Sea Gas Condensate and Oil Systems: Comparison Between Operational Experience and Model Prediction. Society of Petroleum Engineers, SPE 77573, San Antonio, Texas, USA, 29 September-2 October, 2002.

- LEI, Y., HAN, S., ZHANG, J., BAO, Y., YAO, Z., XU, Y. Study on the Effect of Dispersed and Aggregated Asphaltene on Wax Crystallization, Gelation, and Flow Behavior of Crude Oil. *Energy Fuels*, v. 28, 2314-2321, 2014.
- LEIROZ, A. T. Estudo sobre a Deposição de Parafina em Linhas de Petróleo. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.
- LEONTARITIS, K. J. *Fuel Science and Technology International*. 14: 13, 1996.
- MACHADO, A. L. C., LUCAS, E. F., GONZALEZ, G. Poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) as wax inhibitor of a Brazilian crude oil: oil viscosity, pour point and phase behavior of organic solutions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 32, p. 159–165, 2001.
- MACHADO, J. C. V. Reologia e escoamento de fluidos: ênfase na indústria de petróleo. Interciência, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.
- MAITY, S. K., ANCHIETA, J., SOBERANIS, L., ALONSO, F. Catalysts for Hydroprocessing of Maya Heavy Crude. *Applied Catalysis A: General*, v. 253, p. 125-134, 2003.
- MATOS, J. E. X., SILVA, F. J. A; VIEIRA, P. B. Solventes para extração do líquido da castanha de caju (LCC) e compatibilidade ambiental. *Rev. Tecnol. Fortaleza*, v. 29, n. 1, p. 101-109, 2008.
- MO, Z., ZHANG, H. The Degree of Crystallinity in Polymer by Wide-Angle X-ray Diffraction (WAXD). *Journal of Macromolecular Science – Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C35 (4), p. 555-580, 1995.
- MONTEAGUDO, J. E. P., SILVA, L. F. L. R., LAGE, P. L. C. Scaling Laws for Network Model Permeability: Application to Wellbore Oil Flow Simulation with Solid Deposition. *Chemical Engineering Science*, v. 32, p.179-190, 2003.
- MONTEAGUDO, J. E. P., RAJAGOPAL, K., LAGE, P.L.C. Simulating Oil Flow in Porous Media under Asphaltene Deposition. *Chemical Engineering Science*, v. 57, p. 323-337, 2002.
- NASCIMENTO, C. R. Reologia e reometria aplicadas ao estudo de polpas minerais. *Série Rochas e Minerais Industriais*, p. 11-28, 2008.
- NEUMAM, L. M. SGN na P13: Jeitinho Brasileiro Garantindo o Escoamento. Primeiro Encontro Técnico de Garantia de Escoamento, Nova Friburgo, RJ, Brasil, 2000.
- OLIVEIRA, G. E. Comportamento de Fases de Parafinas, Asfaltenos, e Ácidos Naftênicos de Petróleo e Influência da Presença de Aditivos Poliméricos. Tese de Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros, 227 f., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.
- PARK, S. J., ESCOBEDO, J., MANSOORI, G.A. In *Asphaltenes and Asphalts. Developments in Petroleum Science*, v. 40, Elsevier, Amsterdam, Chapter 8, 1994.

SANTOS, J. S. T. Estudo Experimental e Numérico da Parafinação em Escoamento de Hidrocarbonetos em Dutos Produtores. Tese de Doutorado, Programa de Engenharia Oceânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.

SANTOS, R. G., MOHAMED, S. R., LOH, W., BANNWART, A. C. Influência de Asfaltenos do Petróleo sobre a Reologia de Emulsões O / A. Rio Oil and Gas 2004 Expo and Conference, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.

SCHARAMM, G. Reologia e Reometria: Fundamentos teóricos e práticos. 2ª. ed. São Paulo: Arteliber, v. I, 2006.

SEFTI, M. V., DEHGHANI, S. A. M., ZADEH, M. M. A Simple Model for Asphaltene Deposition in Petroleum Mixtures., Fluid Phase Equilibria, v. 206, p. 1-11, 2003.

SHARMA, S., MAHTO, V., SHARMA, V. P. Effect of Flow Improvers on Rheological and Microscopic Properties of Indian Waxy Crude Oil. Ind. Eng. Chem. Res., v.53, p. 4525-4533, 2014.

SILVA, W. L. Obtenção e caracterização de emulsão para escoamento de óleo pesado. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, Brasil, 2010.

SINGH, A., SARICA, C., LEE, H., SINGH, P. Study of the Effect of Condensate Tie-Back on Wax Deposition in an Indonesian Offshore Crude Oil Pipeline. Offshore Technology Conference, OTC-25109-MS, Houston, Texas, USA, 5 – 8 May, 2014..

SJOBLOM, J., ASKE, N., AUFLEM I. H., BRANDAL, O., HAVRE, T. E., SAETHER, O., WESTVIK, A., JOHSEN, E. E., KALLEVIK, H. Our Current Understanding of Water-in Crude Oil Emulsions. Recent Characterization Techniques and High Pressure Performance. Advances in Colloid and Interface Science, p.100-102 e 399-473, 2003.

SOARES, G. Comportamento de Fases de Soluções de EVA: Correlação com o Desempenho na Modificação do Ponto de Fluidez de Petróleos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1998.

SPEIGHT, J. G. The Chemistry and Technology of Petroleum. Third Edition, Revised and Expanded, 1998.

THOMAS, J. E., TRIGGIA, A. A., CORREIA, C. A., VEROTTI FILHO, C., XAVIER, J. A. D., MACHADO, J. C . V ., SOUZA FILHO, J. E., PAULA, J. L., ROSSI, N. C. M., PITOMBO, N. E. S., GOUVÊA, P. C. V. M., CARVALHO, R. S., BARRAGAM, R. V. Fundamentos de Engenharia de Petróleo, 2ª edição, Interciência, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.

XUE, Mei-Ling; SHENG, Jing e YU, Yong-Liang. Nonisothermal crystallization kinetics and spherulite morphology of poly(trimethylene terephthalate). European Polymer Journal, v. 40, p. 811-818, 2004.

WANDAS, R., CHRAPEK, T. Hydrotreating of Middle Distillates from Descriptive Petroleum Processing over High-Activity Catalysts to Reduce Nitrogen and Improve the Quality. Fuel Processing Technology, v. 85, p. 1333-1343, 2004.

ZHANG, F., OUYANG, J., FENG, X., ZHANG, H., XU, L. Paraffin Deposition Mechanism and Paraffin Inhibition Technology for High-carbon Paraffin Crude Oil from the Kazakhstan PK Oilfield. Petroleum Science and Technology, v. 32, p. 488-496, 2014.

ZHU, T.; WALKER, J. A.; LIANG, J. Evaluation of Wax Deposition and Its Control During Production of Alaskan North Slope Oils. Alaska. USA, 2008.

ZUO, J. Y., ZHANG, D. D., NG, H. J. An Improved Thermodynamic Model for Wax Precipitation from Petroleum Fluids. Chemical Engineering Science, v. 56, p. 6941-6947, 2001.

APÊNDICE A - Comportamento da viscosidade aparente do óleo 2 puro e aditivado com pentano e heptano, com a temperatura.

As Figuras 27 a 33 apresentam o comportamento da viscosidade aparente do óleo 2 puro e aditivado com pentano e heptano, com a temperatura

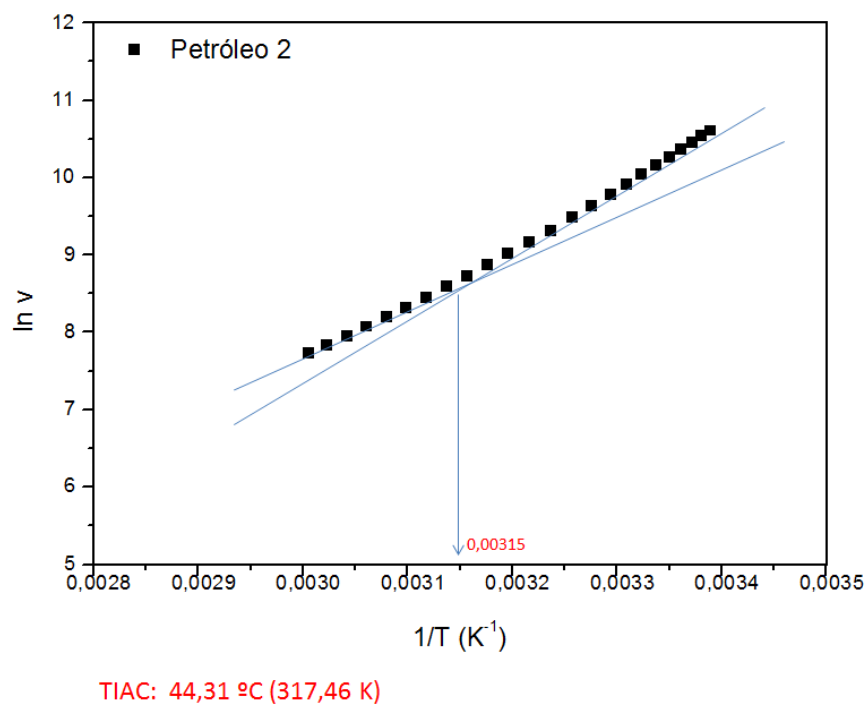


Figura 27– Comportamento da viscosidade aparente da amostra do óleo 2 com a variação da temperatura

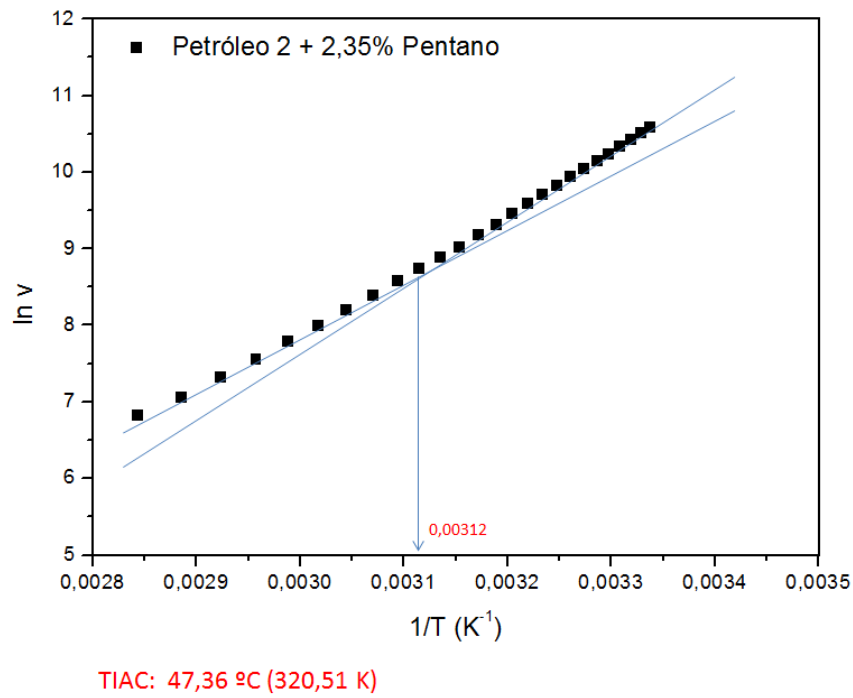


Figura 28– Comportamento da viscosidade aparente da amostra do óleo 2 aditivada com 2,35 % molar de pentano com a variação da temperatura.

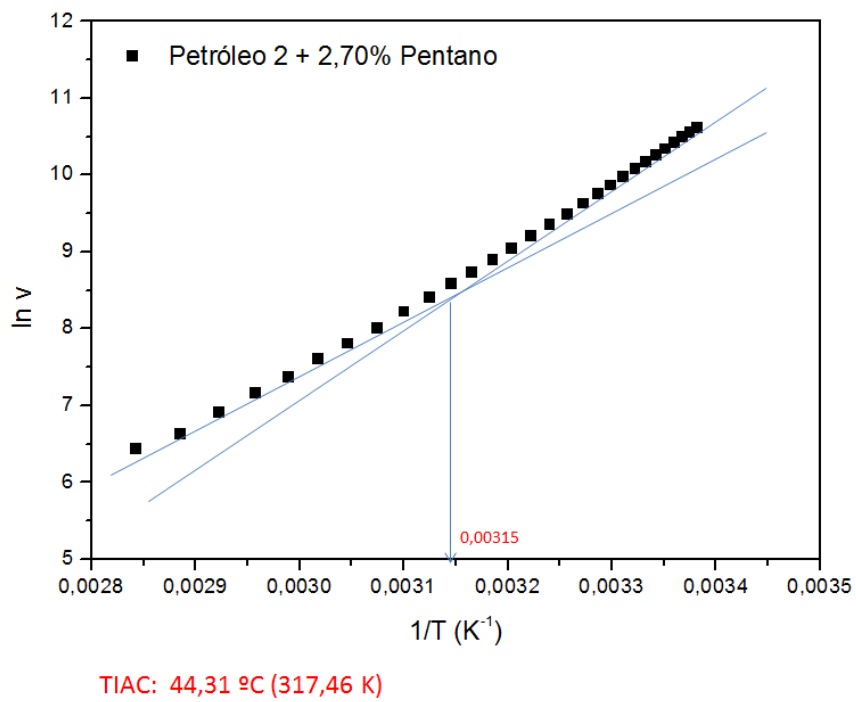


Figura 29 – Comportamento viscosidade aparente da amostra do óleo 2 aditivada com 2,70 % molar de pentano com a variação da temperatura.

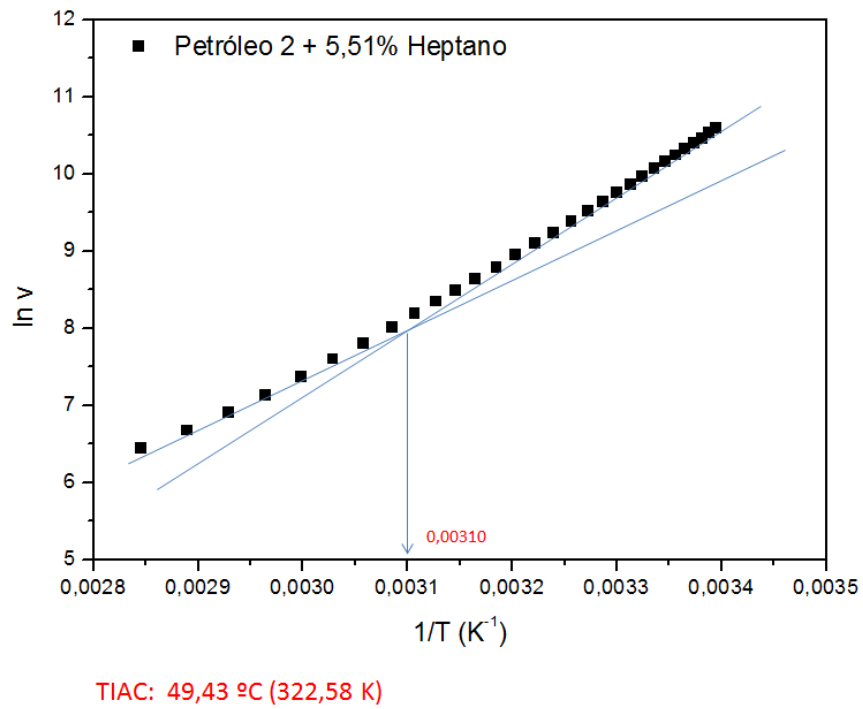


Figura 30 – Comportamento da viscosidade aparente da amostra do óleo 2 aditivada com 5,51 % molar de heptano com a variação da temperatura.

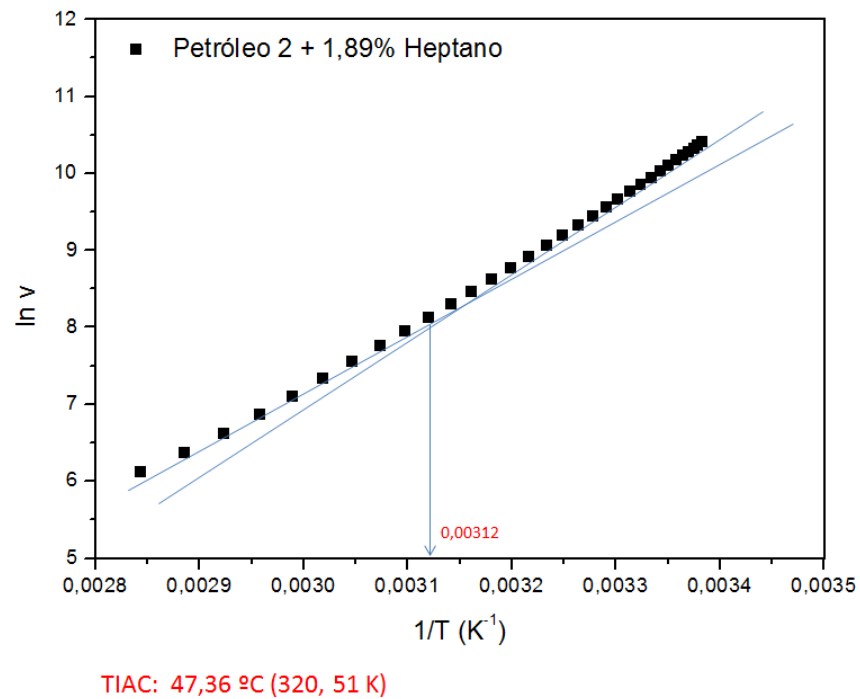


Figura 31 – Comportamento da viscosidade aparente da amostra do óleo 2 aditivada com 1,89 % molar de heptano com a variação da temperatura.

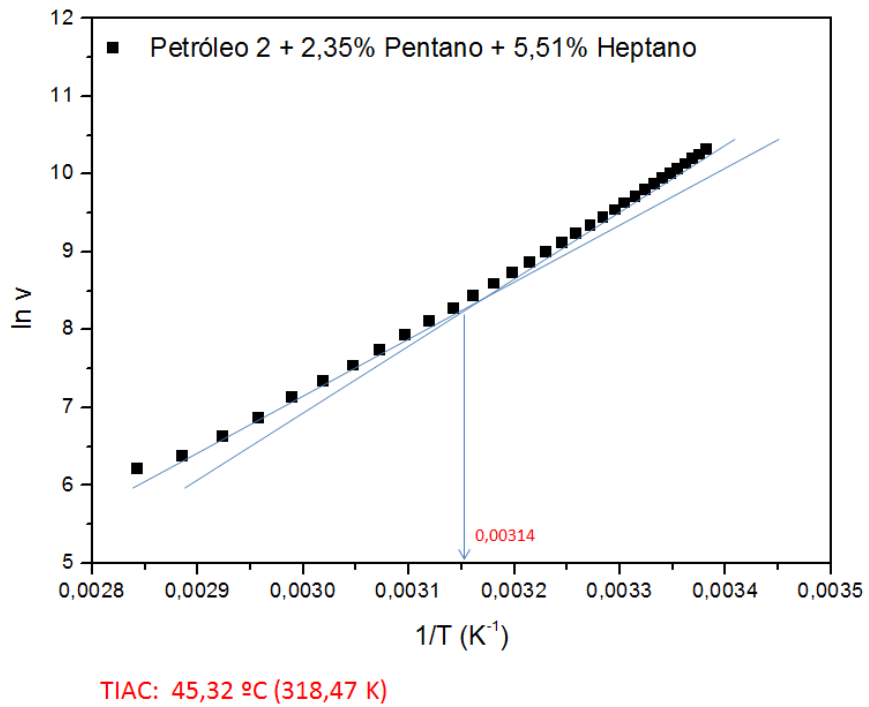


Figura 32 – Comportamento da viscosidade aparente da amostra do óleo 2 aditivada com 2,35 % molar de pentano e 5,51 % molar de heptano com a variação da temperatura

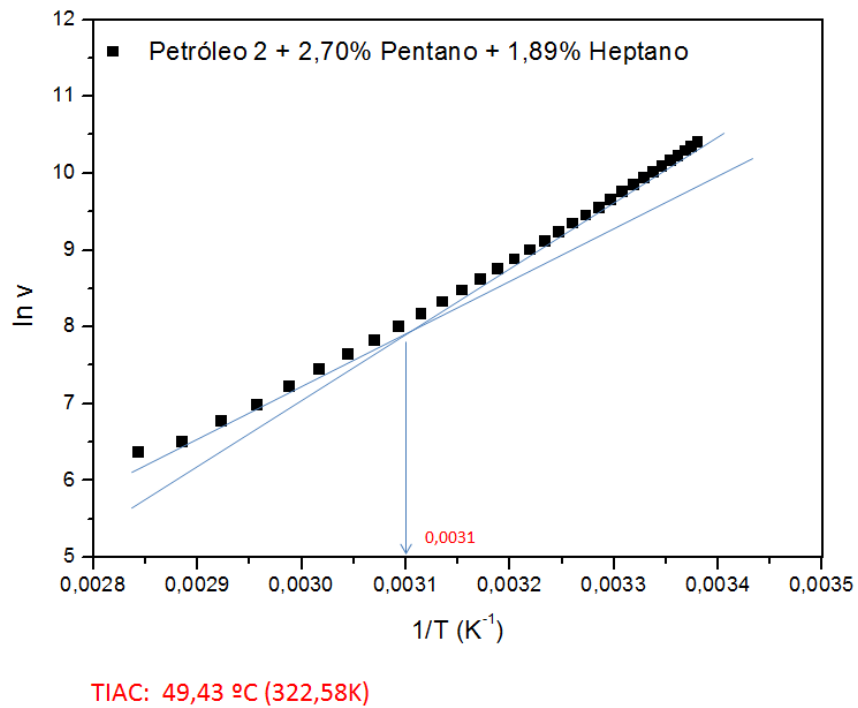


Figura 33 – Comportamento da viscosidade aparente da amostra do óleo 2 aditivada com 2,70 % molar de pentano e 1,89 % molar de heptano com a variação da temperatura.

APÊNDICE B - Comportamento da tensão de cisalhamento do óleo 2 puro e aditivado com LCO e LCC com a taxa de cisalhamento.

As Figuras 34 a 39 mostram o comportamento da tensão de cisalhamento do óleo 2 puro e aditivado com LCO e LCC nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% (em massa), com a taxa de cisalhamento nas temperaturas 298,15 K, 318,15 K e 338,15 K.

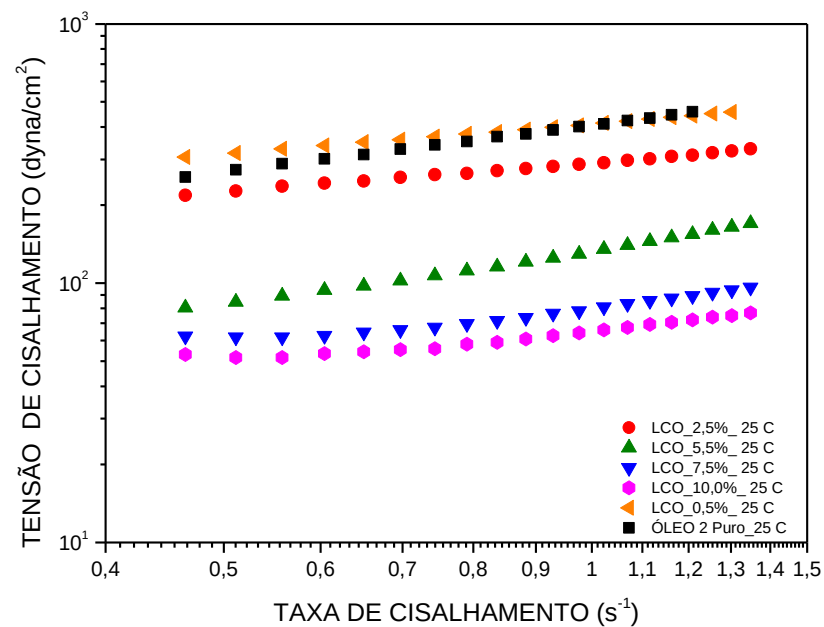


Figura 34 – Comportamento da tensão de cisalhamento do óleo 2 puro e aditivado com LCO nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% com a taxa de cisalhamento a 298,15 K.

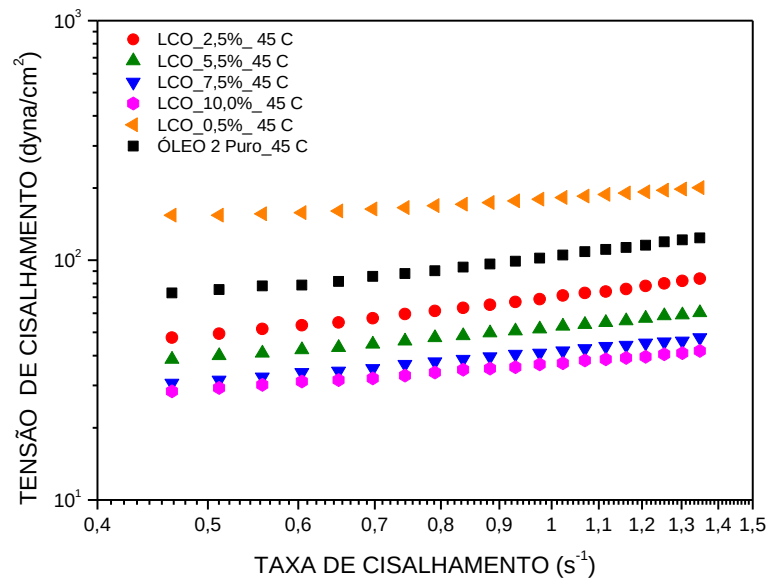


Figura 35 – Comportamento da tensão de cisalhamento do óleo 2 puro e aditivado com LCO nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% com a taxa de cisalhamento a 318,15 K.

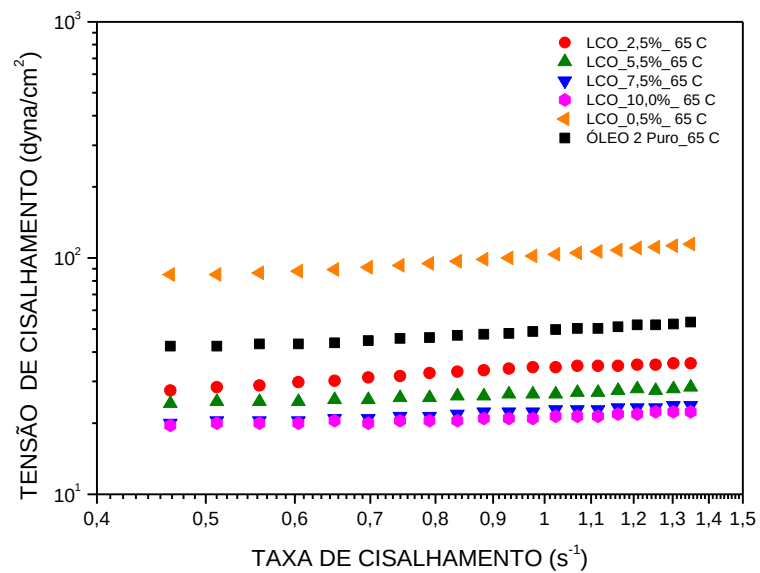


Figura 36 – Comportamento da tensão de cisalhamento do óleo 2 puro e aditivado com LCO nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% com a taxa de cisalhamento a 338,15 K.

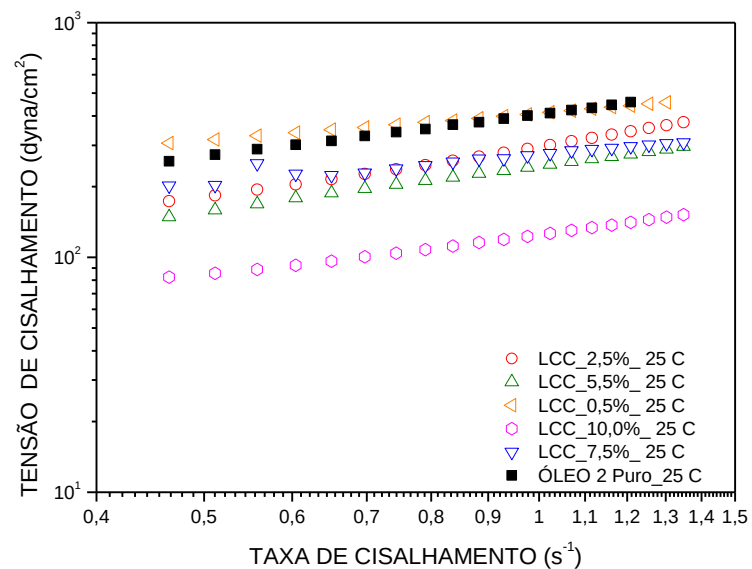


Figura 37 – Comportamento da tensão de cisalhamento do óleo 2 puro e aditivado com LCC nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% com a taxa de cisalhamento a 298,15 K.

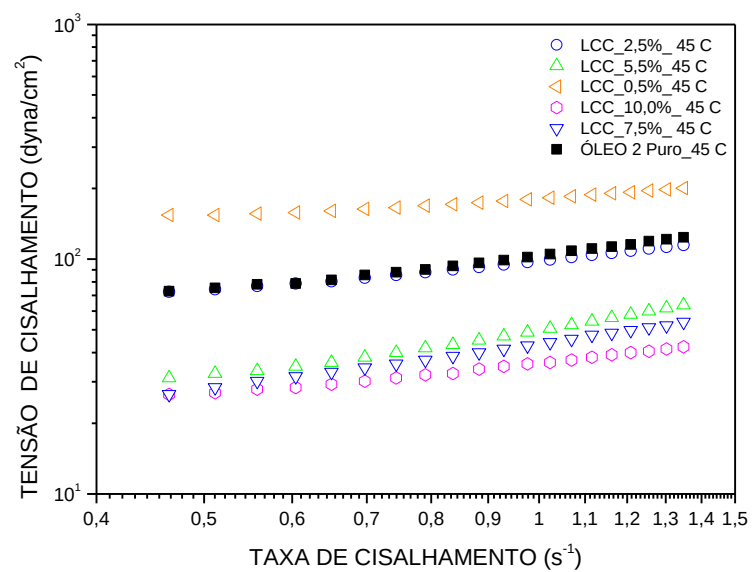


Figura 38 – Comportamento da tensão de cisalhamento do óleo 2 puro e aditivado com LCC nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% com a taxa de cisalhamento a 318,15 K.

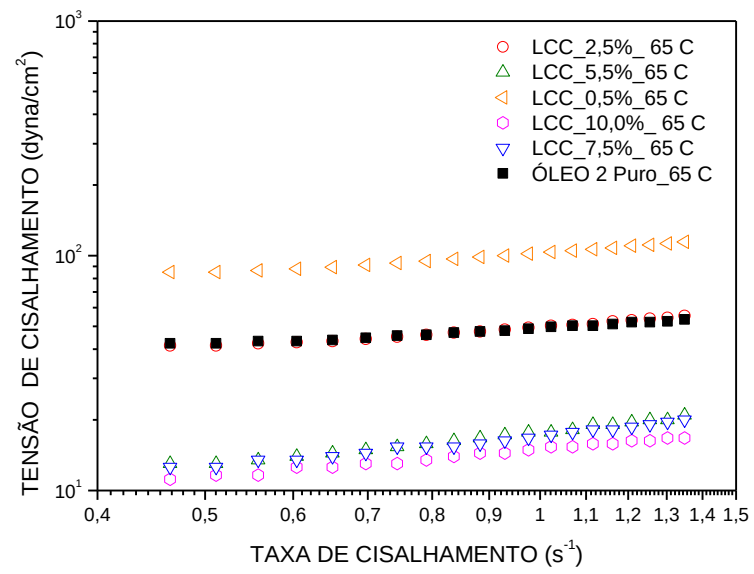


Figura 39 – Comportamento da tensão de cisalhamento do óleo 2 puro e aditivado com LCC nas concentrações 2,5%, 5,5% e 7,5% com a taxa de cisalhamento a 338,15 K.

APÊNDICE C - Comportamento da viscosidade aparente do óleo 2 puro e aditivado com LCO e LCC com a taxa de cisalhamento.

As Figuras 40 a 45 mostram o comportamento da viscosidade aparente do óleo 2 puro e aditivado com LCO e LCC nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% (em massa), com a taxa de cisalhamento nas temperaturas 298,15 K, 318,15 K e 338,15 K.

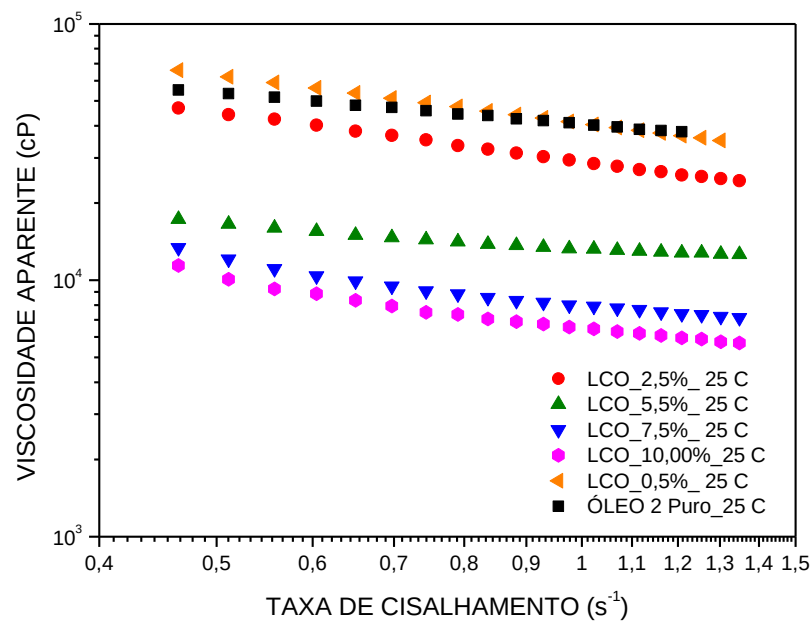


Figura 40 – Comportamento da viscosidade aparente do óleo 2 puro e aditivado com LCO nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% com a taxa de cisalhamento a 298,15 K.

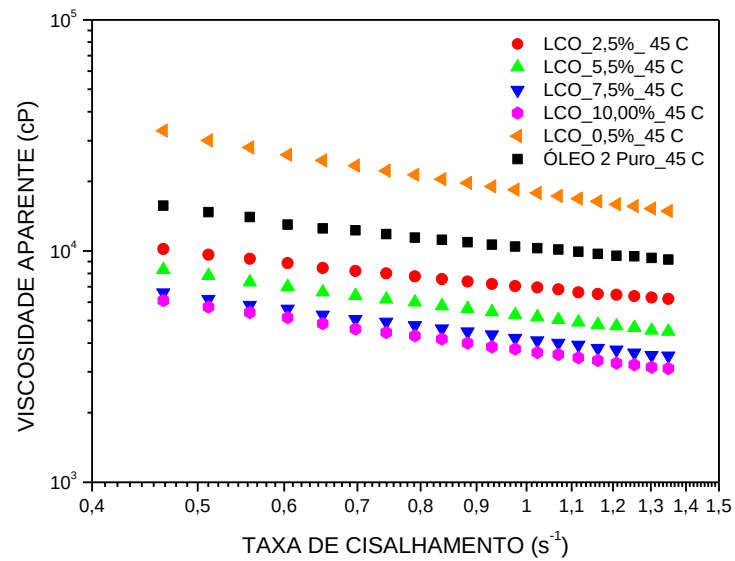


Figura 41– Comportamento da viscosidade aparente do óleo 2 puro e aditivado com LCO nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% com a taxa de cisalhamento a 318,15 K.

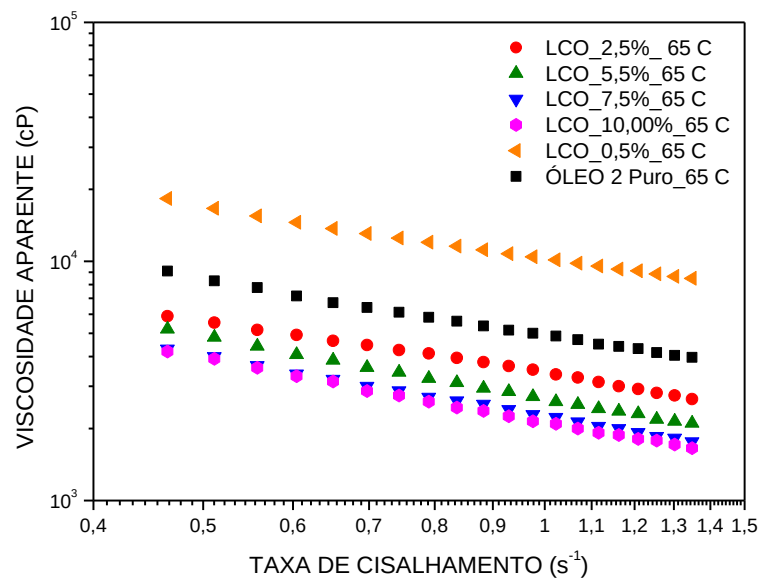


Figura 42– Comportamento da viscosidade aparente do óleo 2 puro e aditivado com LCO nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% com a taxa de cisalhamento a 338,15 K.

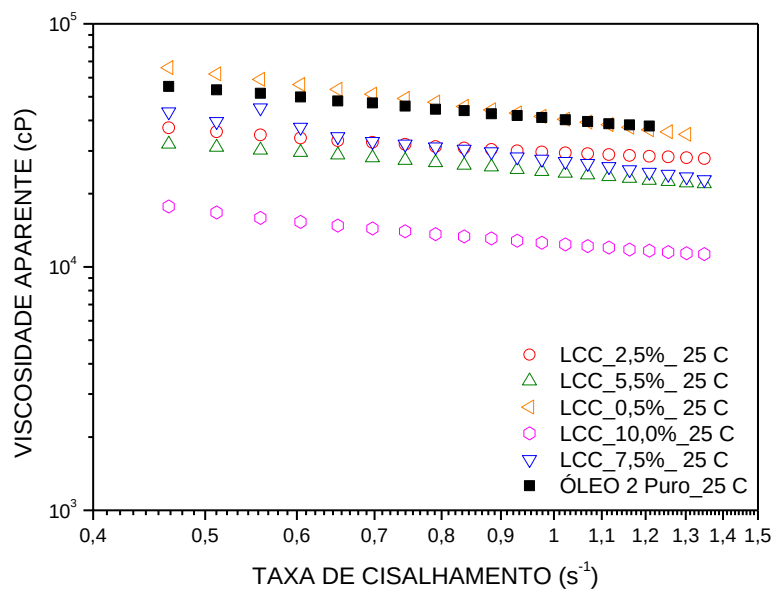


Figura 43 – Comportamento da viscosidade aparente do óleo 2 puro e aditivado com LCC nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% com a taxa de cisalhamento a 298,15 K.

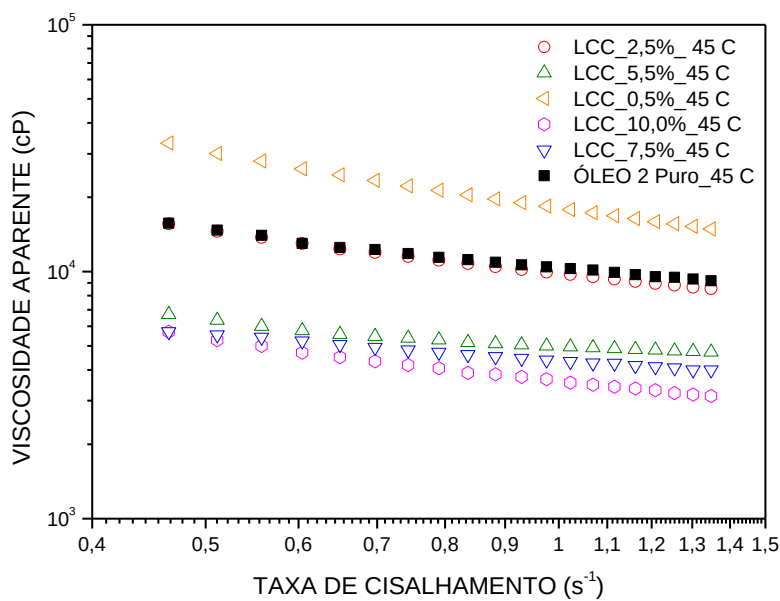


Figura 44 – Comportamento da viscosidade aparente do óleo 2 puro e aditivado com LCC nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% com a taxa de cisalhamento a 318,15 K.

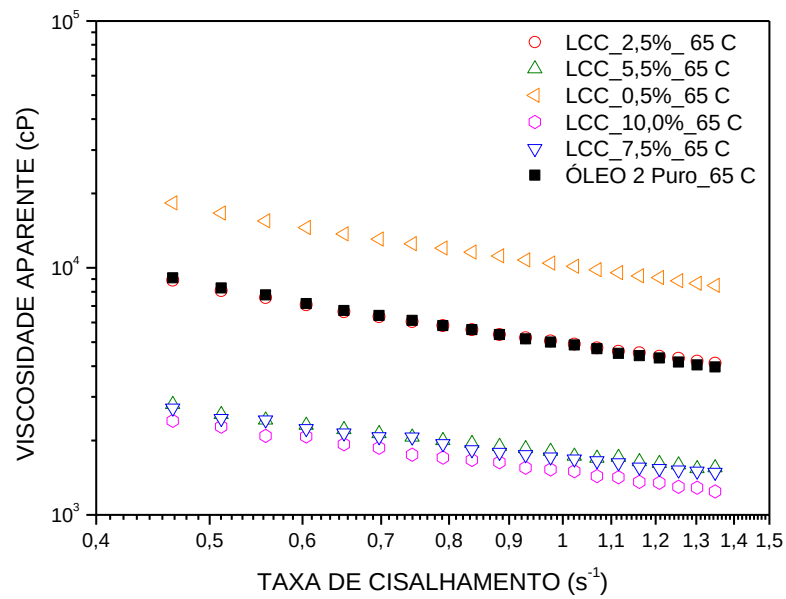


Figura 45– Comportamento da viscosidade aparente do óleo 2 puro e aditivado com LCO nas concentrações 0,5%, 2,5%, 5,5%, 7,5% e 10,0% com a taxa de cisalhamento a 338,15 K.

APÊNDICE D - Comportamento da viscosidade aparente do óleo 2 puro e aditivado com LCC e LCO, com a temperatura.

As Figuras 46 a 53 apresentam o comportamento da viscosidade aparente do óleo 2 puro e aditivado com LCC e LCO, com a temperatura

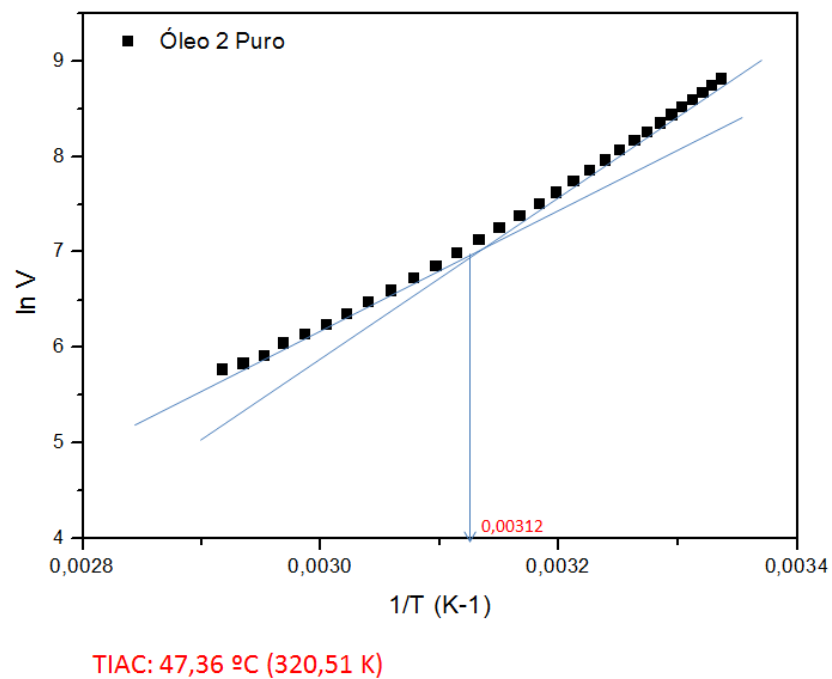


Figura 46– Comportamento da viscosidade aparente da amostra do óleo 2 com a variação da temperatura

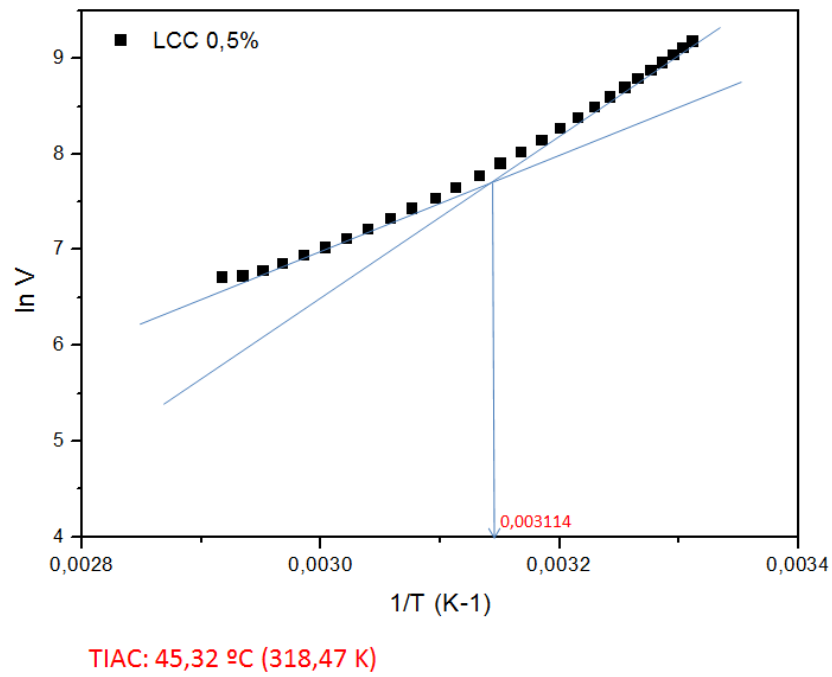


Figura 47 - Comportamento da viscosidade aparente da amostra do óleo 2 aditivado com LCC na concentração de 0,5% em massa com a variação da temperatura

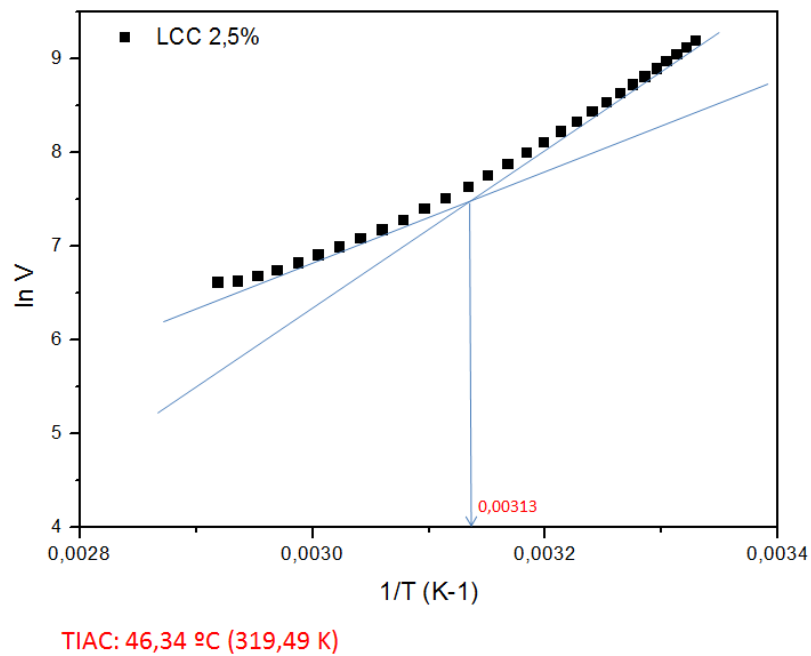


Figura 48 - Comportamento da viscosidade aparente da amostra do óleo 2 aditivado com LCC na concentração de 2,5% em massa com a variação da temperatura

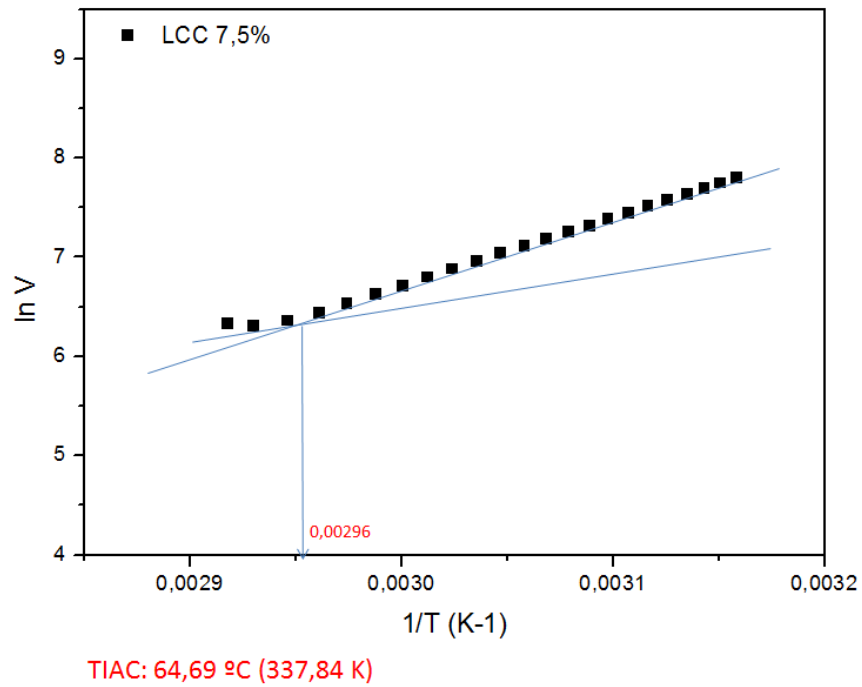


Figura 49 - Comportamento da viscosidade aparente da amostra do óleo 2 aditivado com LCC na concentração de 7,5% em massa com a variação da temperatura

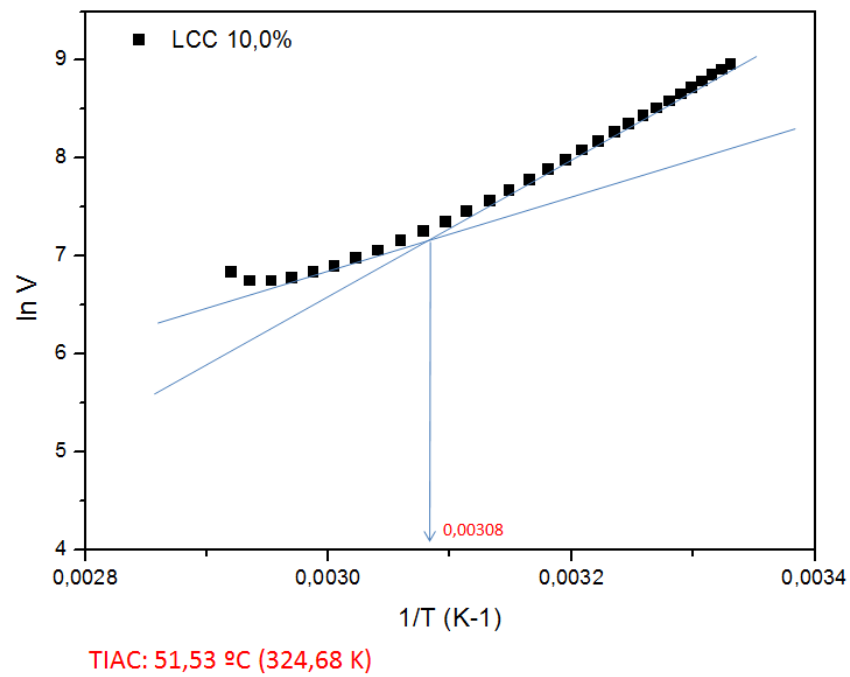


Figura 50 – Comportamento da viscosidade aparente da amostra do óleo 2 aditivado com LCC na concentração de 10,0% em massa com a variação da temperatura

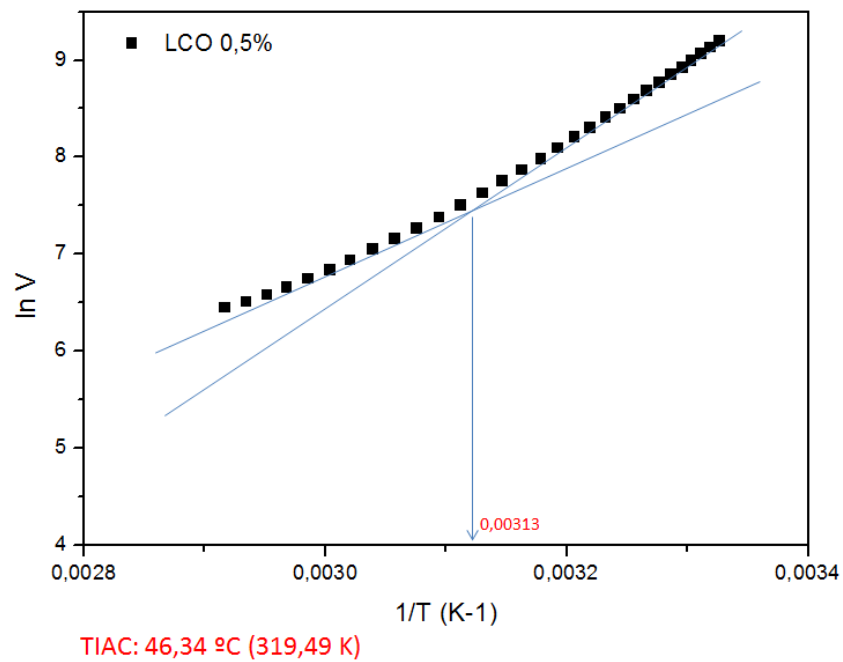


Figura 51 – Comportamento da viscosidade aparente da amostra do óleo 2 aditivado com LCO na concentração de 0,5% em massa com a variação da temperatura

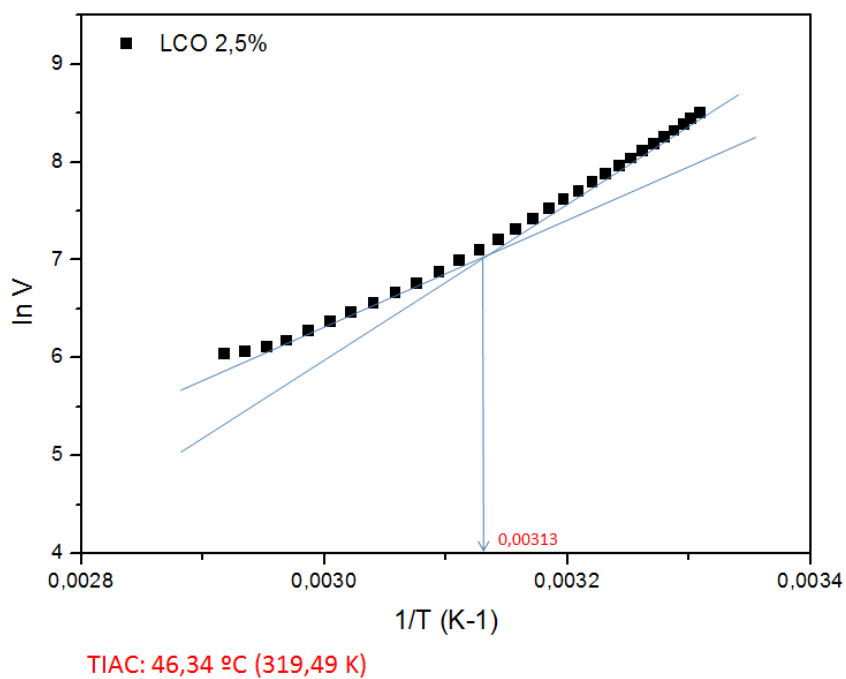


Figura 52 – Comportamento da viscosidade aparente da amostra do óleo 2 aditivado com LCO na concentração de 2,5% em massa com a variação da temperatura

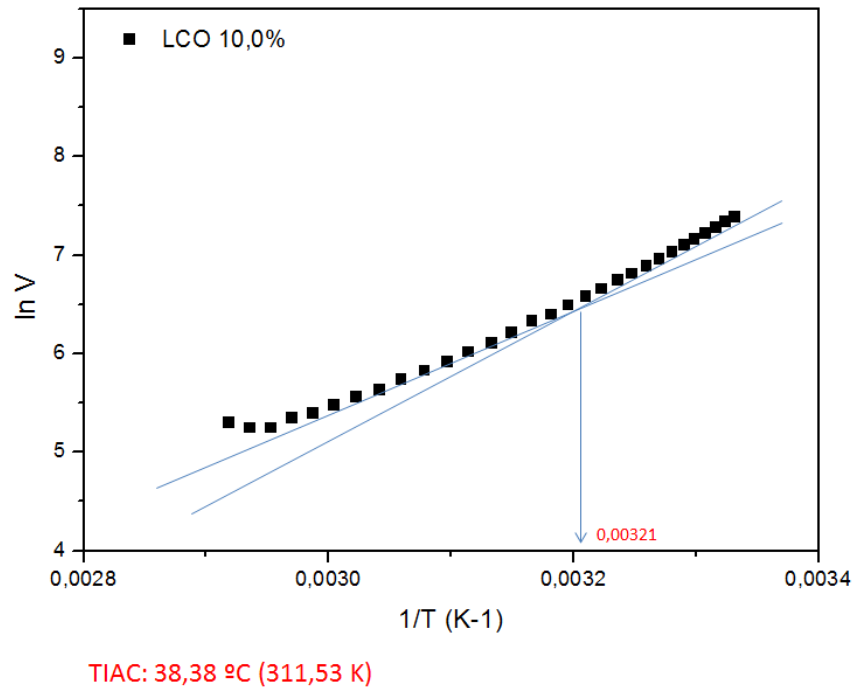


Figura 53 – Comportamento da viscosidade aparente da amostra do óleo 2 aditivado com LCO na concentração de 10,0% em massa com a variação da temperatura

APÊNDICE E – Termogramas de DSC do óleo 2 aditivado com LCC e LCO.

As Figuras 54 a 65 apresentam os termogramas de DSC do óleo 2 aditivado com 5 ml de LCC e 5 ml de LCO.

Termogramas de DSC com taxas de resfriamento de 1 K/min, 3 K/min e 5 K/min:

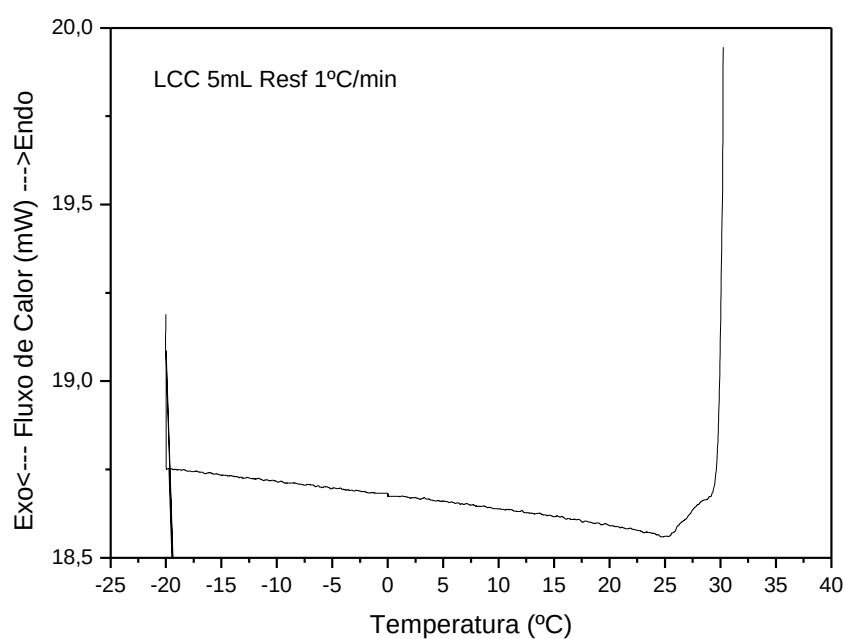


Figura 54 – Termograma de DSC - óleo 2 aditivado com 5 ml de LCC – Resfriamento 1 K/min

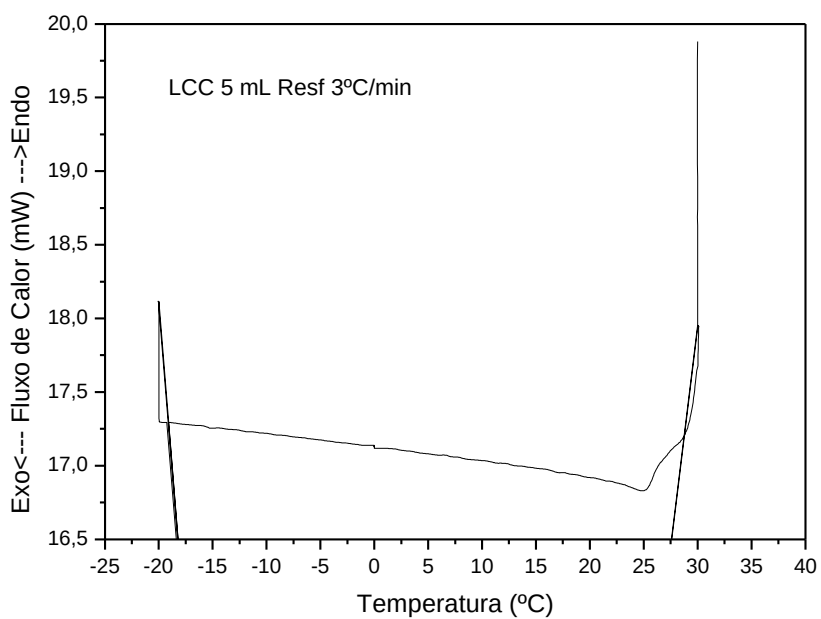


Figura 55 – Termograma de DSC - óleo 2 aditivado com 5 ml de LCC – Resfriamento 3 K/min

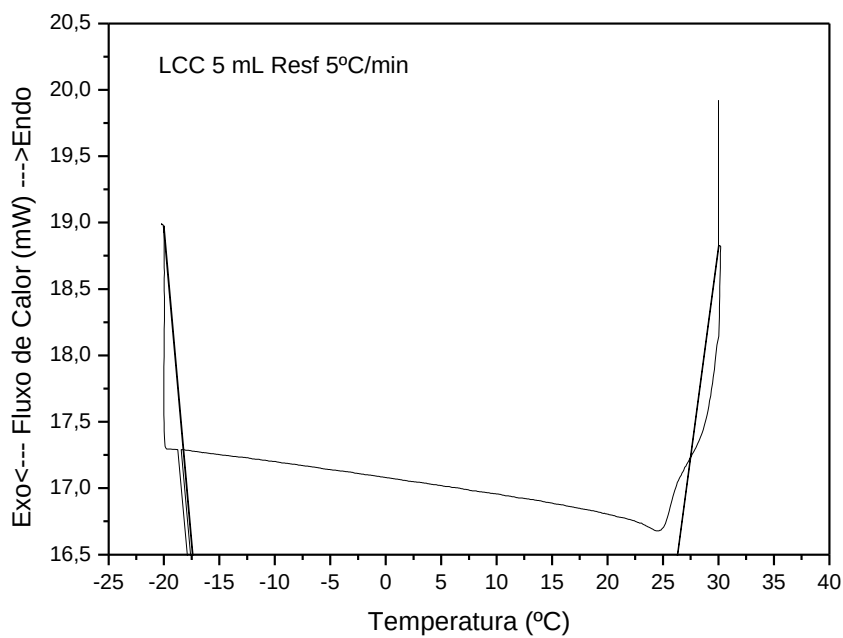


Figura 56 – Termograma de DSC - óleo 2 aditivado com 5 ml de LCC – Resfriamento 5 K/min

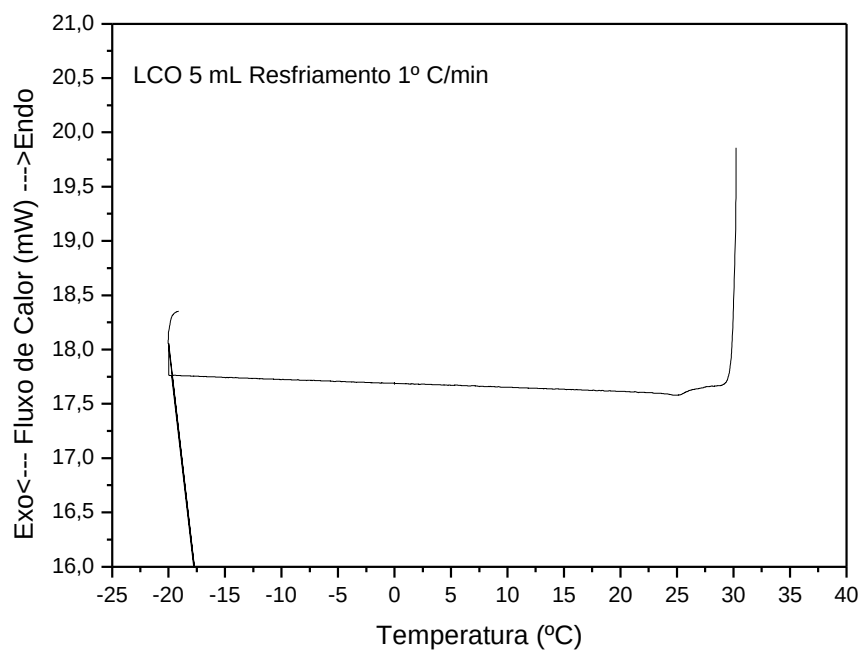


Figura 57 – Termograma de DSC - óleo 2 aditivado com 5 ml de LCO – Resfriamento 1 K/min

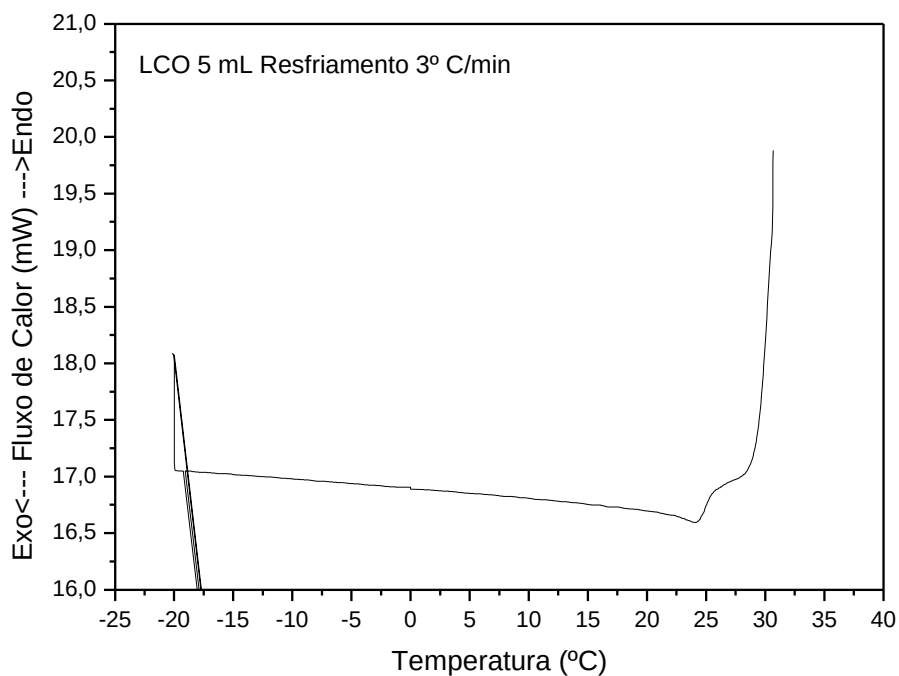


Figura 58– Termograma de DSC - óleo 2 aditivado com 5 ml de LCO – Resfriamento 3 K/min

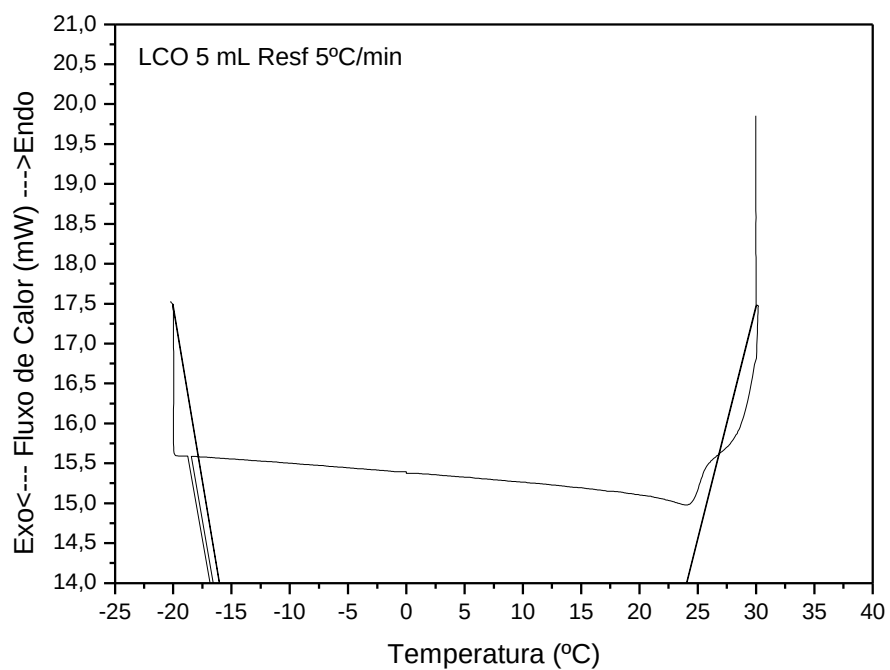


Figura 59 – Termograma de DSC - óleo 2 aditivado com 5 ml de LCO – Resfriamento 5 K/min

Curvas de cristalização com taxas de aquecimento de 1 K/min, 3 K/min e 5 K/min:

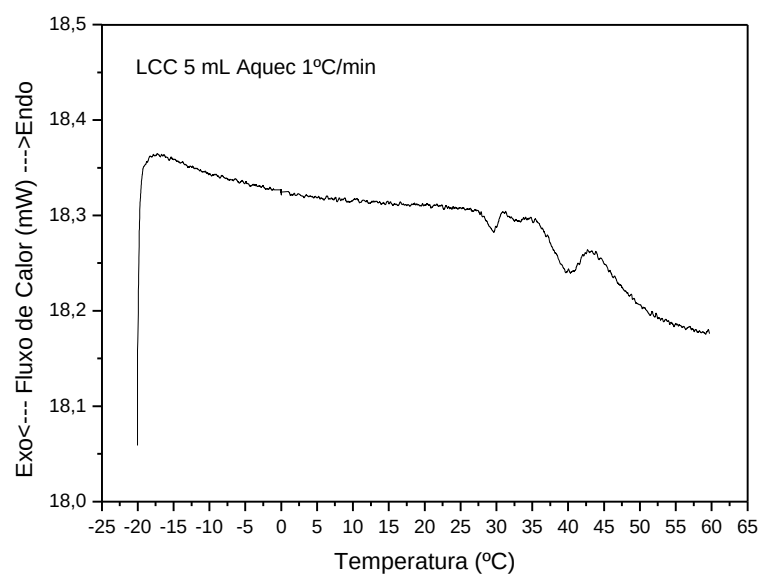


Figura 60 – Termograma de DSC - óleo 2 aditivado com 5 ml de LCC – Aquecimento 1 K/min

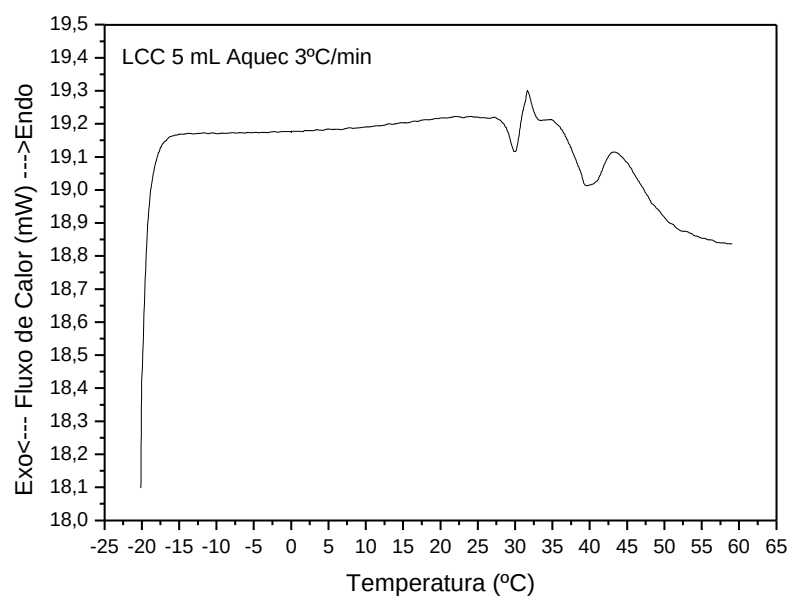


Figura 61 – Termograma de DSC - óleo 2 aditivado com 5 ml de LCC – Aquecimento 3 K/min

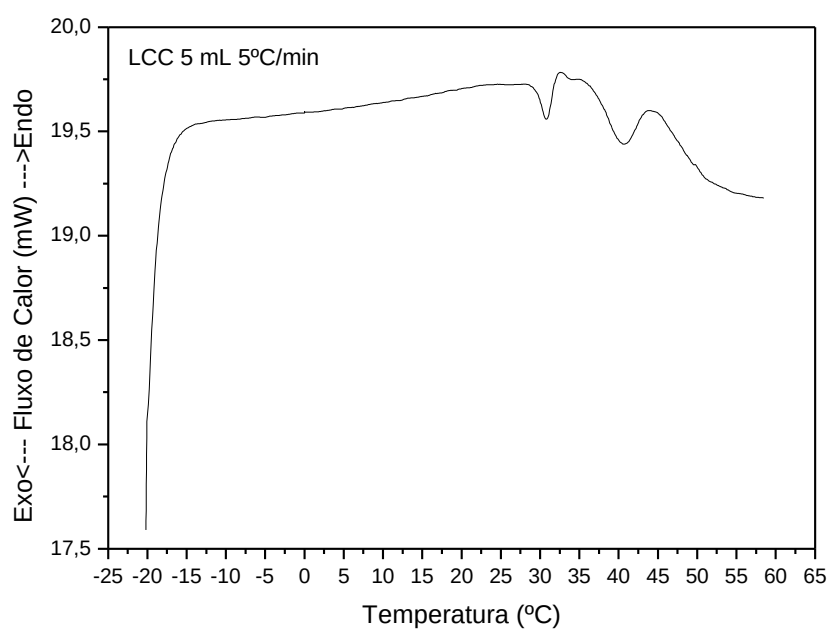


Figura 62– Termograma de DSC - óleo 2 aditivado com 5 ml de LCC – Aquecimento 5 K/min

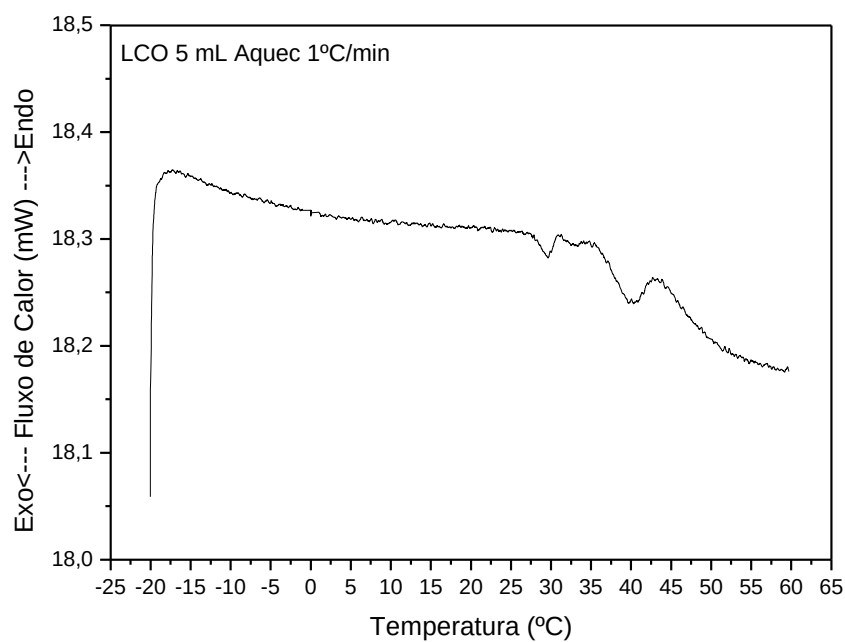


Figura 63 – Termograma de DSC - óleo 2 aditivado com 5 ml de LCO – Aquecimento 1 K/min

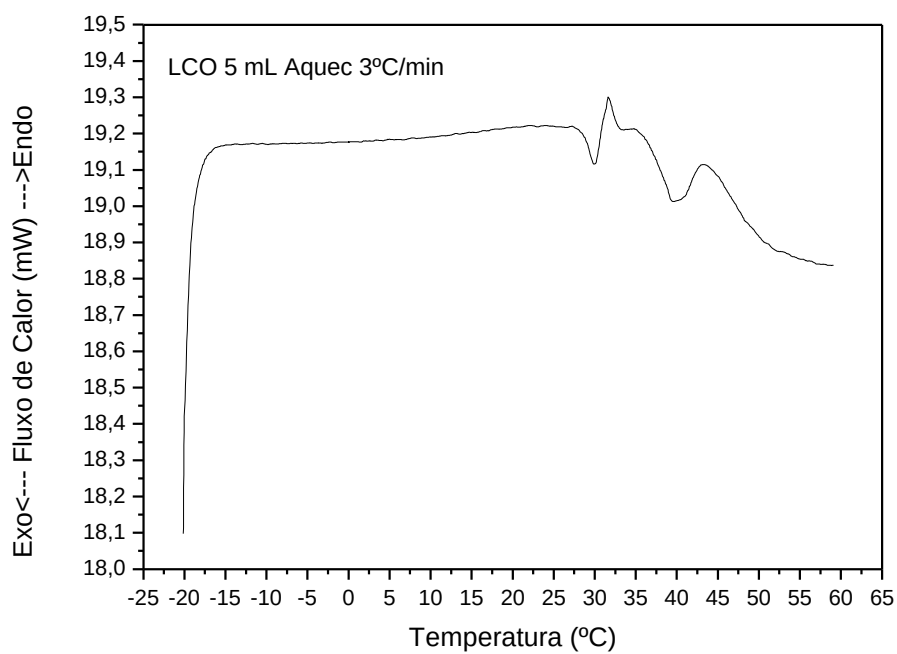


Figura 64 – Termograma de DSC - óleo 2 aditivado com 5 ml de LCO – Aquecimento 3 K/min

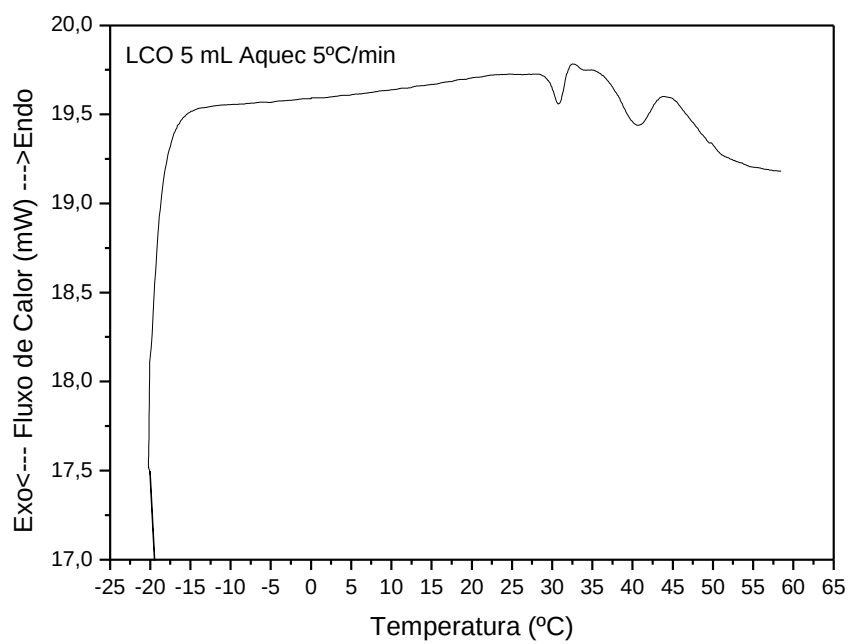


Figura 65 – Termograma de DSC - óleo 2 aditivado com 5 ml de LCO – Aquecimento 5 K/min