



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PETRÓLEO

EVELLYN PEREIRA LOPES

**AVALIAÇÃO DA COMPATIBILIDADE DE PETRÓLEOS QUANTO À
PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS E PARAFINAS E OS EFEITOS SOBRE A
VISCOSIDADE**

FORTALEZA

2017

EVELLYN PEREIRA LOPES

AVALIAÇÃO DA COMPATIBILIDADE DE PETRÓLEOS QUANTO À
PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS E PARAFINAS E OS EFEITOS SOBRE A
VISCOSIDADE

Monografia apresentada ao Curso de Graduação em Engenharia de Petróleo do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Petróleo.

Orientador: Prof. Me. Filipe Xavier Feitosa

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- L851a Lopes, Evellyn Pereira.
Avaliação da compatibilidade de petróleos quanto à precipitação de asfaltenos e parafinas e os efeitos sobre a viscosidade / Evellyn Pereira Lopes. – 2017.
62 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia de Petróleo, Fortaleza, 2017.
Orientação: Prof. Me. Filipe Xavier Feitosa.
1. compatibilidade de petróleos. 2. precipitação. 3. asfaltenos. 4. parafinas. 5. viscosidade . I. Título.
CDD 665.5092
-

EVELLYN PEREIRA LOPES

AVALIAÇÃO DA COMPATIBILIDADE DE PETROLEOS QUANTO À
PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS E PARAFINAS E OS EFEITOS SOBRE A
VISCOSIDADE

Monografia apresentada ao Curso de graduação em Engenharia de Petróleo do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Petróleo.

Aprovada em:

BANCA EXAMINADORA

Prof. Me. Filipe Xavier Feitosa (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Me. Pedro Felipe Gadelha Silvino
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Eng. Químico José Francisco Romero Yanes
Universidad Simón Bolívar (USB)

Dedico à minha família e aos amigos que me apoiaram. Dedico à memória de Francisca Océlia Pereira Lopes e Pedro Alves Carneiro. Dedico, sobretudo, a Deus que até aqui me ajudou.

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos a Deus, primeiramente, por me assistir em todas as minhas necessidades durante os anos de estudo que tornaram possível a realização deste trabalho e por seu amor infinito.

Agradeço a minha família que me amparou, me amou e esteve presente desde o começo dessa caminhada. Sou grata as minhas tias Ecilda, Silvia e Jacqueline sem as quais não haveria alcançado êxito. Agradeço às minhas irmãs Deborah e Renatta e à prima Ana Érika e sua família.

Ao professor Me. Filipe Xavier Feitosa, por aceitar o convite e por orientar a realização deste trabalho, meu muito obrigada. Aos colegas José Francisco Romero Yanes, Ailton Freitas e ao Grupo de Pesquisa em Termofluidodinâmica Aplicada (GPTA) pela ajuda e auxílio na realização deste trabalho meus agradecimentos.

Agradeço também aos colegas de faculdade e aos que conheci em intercâmbio realizado na Missouri University of Science and Technology (EUA) e na Universidade do Kansas (EUA), os quais se tornaram verdadeiros amigos e irmãos para mim, pela parceria e união nos incontáveis momentos de estudo que compartilhamos, em especial Kilvia de Freitas, Jéssica Barreto e Serugue Santiago. Estendo meus agradecimentos a todos os professores que guiaram e direcionaram a minha formação profissional.

“Pois dEle, por Ele e para Ele são todas as coisas. A Ele seja a glória para sempre.”

(Romanos 11:36)

RESUMO

Na produção, transporte e refino de petróleo são comumente enfrentados problemas com a formação de depósitos de asfaltenos, parafinas, hidratos e sólidos orgânicos em poços, coluna de produção e tubulações de transporte, separadores e equipamentos de refino como resultado de variações na composição, temperatura e pressão. Estes depósitos ameaçam o escoamento dos fluidos de petróleo do reservatório para a superfície e até a refinaria, ou seja, prejudicam a produção além de danificar equipamentos. Da preocupação em traçar estratégias para minimizar este problema surgiu o conceito de garantia de escoamento. A grande necessidade de investimento e os altos custos de operação associados com a prevenção e remediação destes depósitos fez surgir uma necessidade por métodos e modelagem capazes de prever a precipitação com a finalidade de otimizar e aprimorar as técnicas empregadas nas operações, minimizando o risco de formação destes depósitos. Outro problema comum na indústria petrolífera é a dificuldade de processamento e transporte de óleos pesados devido à sua alta viscosidade e tendência a formação de grandes depósitos de precipitados (AKBARZADEH, 2012). Uma alternativa geralmente empregada na indústria é a mistura desses óleos pesados com óleos mais leves com a intenção de produzir um “óleo novo” com melhores propriedades reológicas. Contudo, essas misturas podem causar a precipitação indesejada de compostos formadores de depósitos como asfaltenos e parafinas. Este trabalho tem por objetivo avaliar a compatibilidade de petróleos quanto a precipitação de asfaltenos e parafinas. A incompatibilidade é aqui definida como a tendência da mistura a formação de precipitados. Também é avaliada a contribuição da composição da mistura para a precipitação de asfaltenos e parafinas, assim como para a viscosidade e o °API da mistura.

Palavras-chave: precipitação, asfaltenos, parafinas, misturas de petróleo, compatibilidade e incompatibilidade de óleos.

ABSTRACT

A problem commonly faced in production, transportation and refining of petroleum is the formation of deposits of asphaltenes, waxes, hydrates and organic solids in wells, production tubing and transportation pipelines, separators and refining equipment as result of changes in composition, temperature and pressure. These deposits threaten the flow of the oil fluids from the reservoir to the surface and to the refinery. They harm production and cause damage to the equipment. From the concern in drawing strategies to minimize this problem emerged the concept of flow assurance. The great need for investment and high operating costs associated with the prevention and remediation of these deposits has created a need for methods and modeling capable of predicting precipitation in order to optimize and improve the techniques used in operations, minimizing the risk of formation of these deposits (AKBARZADEH, 2012). Another common problem in the oil industry is the difficulty of processing and transporting heavy oils due to their high viscosity and tendency to form large deposits of precipitates. An alternative usually used is to mix these heavy oils with lighter oils in order to produce a "new oil" with better rheological properties. However, such mixtures can cause undesired precipitation of deposit forming compounds such as asphaltenes and waxes. The objective of this work is to evaluate the compatibility of oils based in asphaltene and wax precipitation. Incompatibility is defined here as the tendency of the mixture to form precipitates. It was also evaluated the contribution of the blend composition to asphaltenes and paraffins precipitation, as well as for the viscosity and °API of the blend.

Keywords: precipitation, asphaltenes, paraffins, petroleum blends, compatibility and incompatibility of oils.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Sistema de produção subaquático	17
Figura 2 – Depósito de hidrato em tubulação.	20
Figura 3 - Depósito de parafina em tubulação.	21
Figura 4 – Asfaltenos precipitados.	22
Figura 5 – Scale em tubulação.	22
Figura 6 – Depósito de asfaltenos em tubulação.	23
Figura 7 – Modelo Ilha.	25
Figura 8 – Modelo Arquipélago	25
Figura 9 – Algumas das moléculas de asfaltenos presentes no óleo.	26
Figura 10 – Modelo Yen modificado.	26
Figura 11 – Modelo de dispersão dos asfaltenos no óleo.	27
Figura 12 – Balança Analítica usada para a pesagem das amostras.	35
Figura 13 – Modelo de agitador ultra-turrax usado para mistura de petróleos.	36
Figura 14 – Banho ultrassônico.	37
Figura 15 – Centrifuga.	37
Figura 16 – Estufa de secagem.	38
Figura 17 – <i>Onset</i> de precipitação de asfaltenos.	39
Figura 18 – Viscodensímetro.	39
Figura 19– Temperatura de Aparição de Parafina (<i>WAT</i>).	40
Figura 20 – Precipitação de asfaltenos para misturas de P1 e P2.	42
Figura 21 – Precipitação de asfaltenos para misturas de P1 e P3.	43
Figura 22 – <i>Onset</i> de precipitação de asfaltenos em função da concentração de P1. .	45
Figura 23 – Variação da densidade com a temperatura para misturas de P1 e P2.	47
Figura 24– Variação da densidade com a temperatura para misturas de P1 e P3.	48
Figura 25 – Variação do °API para misturas de P1 com P2 e P3.	50
Figura 26– Variação da viscosidade com a temperatura para misturas de P1 e P2. ...	51
Figura 27 – Variação da viscosidade com a temperatura para misturas de P1 e P3. ..	51
Figura 28 – Variação da viscosidade com a adição de P1 para misturas com P2.	52
Figura 29 – Variação da viscosidade com a adição de P1 para misturas com P3.	52
Figura 30 – Temperatura de aparição de parafinas em função da % (m/m) de P1.	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composicao quimica de um petroleo tipico.....	17
Tabela 2 – Misturas de Petróleos	35
Tabela 3 – <i>Onset</i> de precipitação de asfaltenos.	44
Tabela 4 – °API experimental e °API estimado.	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	American Society for Testing and Materials
C18	Hidrocarboneto com número de carbono 18
C65	Hidrocarboneto com número de carbono 65
<i>IOR</i>	<i>Improved Oil Recovery</i>
N	Nitrogênio
n-C7	n-Heptano
O	Oxigênio
<i>Onset</i>	Ponto Inicial de Precipitação de Alfaltenos
S	Enxofre
SARA	Saturados, Resinas, Aromáticos e Asfaltenos
<i>Scale</i>	Depósitos de sólidos inorgânicos
<i>SG</i>	<i>Specific Gravity</i>
<i>TAN</i>	Número Total Ácido
V	Vanádio
<i>WAT</i>	<i>Wax Appearance Temperature</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

μ	Viscosidade Dinâmica
ρ	Densidade
ρ_{mist}	Densidade da mistura
ρ_i	Densidade do petróleo puro
ϕ	Fração mássica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Objetivos	14
1.1.1	Objetivo Geral	14
1.1.2	Objetivos Específicos	14
2	REVISÃO DA LITERATURA	15
2.1	Petróleo: Definição, Origem e Composição	15
2.2	Formação de depósitos: uma ameaça a Garantia de Escoamento	17
2.2.1	<i>Hidratos</i>	20
2.2.2	<i>Parafinas</i>	20
2.2.3	<i>Asfaltenos</i>	21
2.2.4	<i>Scale</i>	22
2.3	Precipitação de Asfaltenos: um problema para a indústria petrolífera	23
2.4	Parafinas	29
2.5	Compatibilidade de Óleos	31
3	METODOLOGIA	34
3.1	Materiais	34
3.2	Preparo de Misturas de Petróleos	35
3.3	Medição da Precipitação de Asfaltenos	36
3.4	Metodologia para determinação do <i>Onset</i> de Precipitação de Asfaltenos	38
3.5	Medição da variação de Viscosidade e da Densidade com a Temperatura	39
3.6	Metodologia para determinação da <i>WAT</i>	40
3.7	Metodologia para determinação do API da mistura	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1	<i>Onset</i> de precipitação de asfaltenos	42
4.2	Previsão do API da mistura	47
4.3	Efeitos sobre a viscosidade e determinação da temperatura de aparição de parafinas (<i>WAT</i>)	50
5	CONCLUSÃO	55
	REFERÊNCIAS	58

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos contendo alguma concentração de contaminantes como S, N e O e íons metálicos. Eles se encontram a altas pressões e elevadas temperaturas em reservatório presentes no subsolo a metros da superfície ou ainda em alto mar. Problemas de escoamento são enfrentados com frequência na indústria petrolífera. Os problemas mais comuns são a formação de depósitos sólidos de hidratos, parafinas, asfaltenos e sólidos inorgânicos (*scale*) que oferecem uma grande ameaça a garantia de escoamento. Durante a produção o petróleo é transportado do reservatório até a superfície ficando sujeito a mudanças na composição e variações de temperatura e pressão. Essas mudanças na composição e variações na temperatura e na pressão são as principais causadoras de precipitação de sólidos e formação de depósitos.

O crescimento da exploração de petróleo em alto mar, as reservas escassas de petróleos com características reológicas favoráveis ao escoamento e as recentes descobertas de reservas de petróleo mais pesados com alta viscosidade e forte tendência a formação de depósitos fizeram surgir a necessidade de aumentar os investimentos em técnicas de remoção e prevenção destes depósitos. Petróleos pesados e extrapesados são conhecidos por geralmente apresentarem problemas de escoamento devido a formação de grandes depósitos e a sua alta viscosidade que prejudicam o transporte destes petróleos desde o reservatório até a superfície e de lá para as unidades de refino (SILVA, 2013).

Valores adequados de viscosidade e densidade são importantes para garantir o transporte dos fluidos de reservatórios através das tubulações de produção e transporte. Às petróleos pesados com °API menor que 15 são frequentemente atribuídas dificuldades no transporte sem a prévia redução da sua viscosidade (CENTENO, 2011). Uma solução geralmente empregada para redução da viscosidade de petróleos pesados é a diluição destes óleos com petróleos mais leves. Essas misturas costumam causar a precipitação de sólidos o que é um indicativo da incompatibilidade destes óleos.

Esse trabalho foca no efeito dessas misturas para a precipitação de asfaltenos e parafinas a fim de avaliar a compatibilidade destes óleos baseado nesses dois critérios

e explora ainda os efeitos sobre a viscosidade da mistura. A precipitação de asfaltenos costuma ser resultado de mudanças na composição do fluido ou na pressão. Já a precipitação de parafina está associada a redução na temperatura. Ambos os precipitados de asfaleno e parafinas podem afetar a viscosidade do fluido contribuindo para o seu aumento. A precipitação de asfaltenos foi avaliada para a variação da composição e a de parafinas para variação na temperatura. Foi realizado ainda uma estimativa do °API da mistura com base na sua composição para testar a aditividade deste parâmetro e o poder de diluição do petróleo mais leve.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem por objetivo avaliar a compatibilidade de petróleos quanto a precipitação de asfaltenos e parafinas, assim como os efeitos sobre a viscosidade e sobre o °API da mistura.

1.1.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos buscou-se:

- Determinar o *onset* de precipitação de asfaltenos, ou seja, a concentração de solvente que inicia a precipitação para misturas de petróleos a fim de avaliar a tolerância de um petróleo à adição de um mais leve e o efeito sobre o início da precipitação.

- Determinar a temperatura de aparição de parafinas para misturas de petróleos na tentativa de avaliar o efeito da composição da mistura na precipitação de parafinas.

- Avaliar o efeito da mistura de dois petróleos sobre a viscosidade e sobre a estabilidade de asfaltenos;

- Avaliar a influência da composição no comportamento do °API de misturas de petróleos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste tópico serão apresentadas algumas noções básicas sobre petróleo, composição do petróleo, origem do petróleo e análise SARA. Também serão discutidos temas como garantia de escoamento e o problema da formação de depósitos de hidratos, parafinas, *scale* e asfaltenos que prejudicam o escoamento dos fluidos atrapalhando a produção de petróleo. Por último, uma breve revisão sobre compatibilidade de petróleos.

2.1 Petróleo: Definição, Origem e Composição

O petróleo é uma fonte de energia bastante importante para a indústria petrolífera e para a petroquímica. Ele é um recurso de origem fóssil e por isso não-renovável. Trata-se de uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água e que possui um cheiro característico aparecendo com coloração variando entre o negro e o castanho claro (THOMAS, 2004). Em condições normais de temperatura e pressão pode apresentar-se em estado gasoso (frações mais leves), líquido ou sólido (frações mais pesadas).

Os principais componentes do petróleo são compostos químicos orgânicos chamados de hidrocarbonetos. O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos saturados e aromáticos, mas pode conter também heteroátomos, grupos ácidos e metais. Alguns exemplos são Nitrogênio, Oxigênio, Enxofre e metais como Ferro, Níquel e Vanádio.

A formação do petróleo se dá através da junção dos fatores apropriados: matéria orgânica, sedimentos e condições termoquímicas favoráveis (THOMAS, 2004). Ao longo de anos camadas e camadas de sedimentos se depositam sobre matéria orgânica contribuindo para o aumento da temperatura e da pressão sobre essa matéria orgânica, a qual passa por um processo de transformação e torna-se essa mistura complexa de hidrocarbonetos (CARDOSO, 2012).

Uma classificação importante para a indústria petrolífera é o °API do petróleo. O °API é um parâmetro que dá uma ideia da densidade do óleo com relação a da água à 60 °F. Ele é calculado por meio da Equação 1 (STRUBINGER, 2012), onde SG é a densidade relativa, a qual é definida como a razão entre a massa específica de um fluido em relação a da água a uma determinada temperatura.

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{SG} - 131,5 \quad (\text{Equação 1})$$

Por ser uma mistura muito complexa não é prático estudar isoladamente cada molécula ou grupo funcional presente no petróleo. O que usualmente se faz é um fracionamento da mistura. Um dos fracionamentos mais empregados é o fracionamento térmico por meio da destilação que se baseia da diferença de ponto de ebulição e separa cortes que pertencem a determinada faixa de temperatura de ebulição. Também é possível realizar um fracionamento baseado na afinidade química dos compostos presentes na mistura. Os compostos presentes em cada fração devem conter propriedades químicas semelhantes. Um dos métodos mais comumente empregados no fracionamento por afinidade química é a análise SARA.

A análise SARA separa o óleo morto em quatro frações, a saber: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos baseando-se na diferença de solubilidade e polaridade dessas frações (AKBARZADEH et al., 2007). A fração de saturados é a maior sendo constituída por hidrocarbonetos com ligações simples, tais como alcanos e cicloparafinas. Já os hidrocarbonetos mono, di e poliaromáticos constituem a fração de aromáticos, a qual é constituída por hidrocarbonetos com um ou mais anéis benzênicos. As resinas e os asfaltenos são frações similares. Resinas são constituídas de grupos altamente polares, cadeias longas de alcanos, anéis aromáticos e naftênicos bem como de heteroátomos de N, O e S. Os asfaltenos também possuem alta polaridade e moléculas de maior massa molar que contêm núcleo poliaromático com anéis aromáticos e naftênicos condensados. A tabela 1 exemplifica a composição química comum de um petróleo típico. Os três primeiros grupos compõem a fração de saturados, seguidos pelas frações de aromáticos e de resinas e asfaltenos. Segundo POWERS (2014) a fração mássica típica de asfaltenos em petróleos médios e pesados pode variar entre 5% e 20%.

Tabela 1 - Composição química de um petróleo típico

Parafinas normais	14%
Parafinas ramificadas	16%
Parafinas cíclicas (naftênicas)	30%
Aromáticos	30%
Resinas e asfaltenos	10%

Fonte: Thomas, 2004.

2.2 Formação de depósitos: uma ameaça a Garantia de Escoamento

Do começo da descoberta e exploração de reservas de petróleo até os dias de hoje diversos desafios vem surgindo a cada dia. As primeiras reservas de petróleo exploradas foram *onshore* (em terra). Depois foram descobertas reservas *offshore* (no mar). As operações offshore são de uma complexidade muito maior que as tradicionais operações em terra e representam um grande desafio para a produção dos fluidos de reservatório pois contam com longas distâncias, profundidades extremas, temperaturas baixíssimas e altas pressões. A Figura 1 mostra um sistema de produção de petróleo subaquático.

Figura 1- Sistema de produção subaquático



Fonte: Jacobsen, 2015.

Somente nos anos 90, quando a exploração *offshore* intensificou-se bastante, a Petrobras surgiu com o termo garantia de escoamento na tentativa de resumir todos os esforços realizados que buscavam garantir o escoamento dos fluidos desde o reservatório e passando pelas linhas de produção até a superfície e ponto final de venda.

Os custos para exploração, perfuração e produção no mar são altíssimos e intervenções e reparos são indesejáveis. Por esta razão, operações offshore requerem equipamentos e métodos altamente especializados e são uma área de grande foco da garantia de escoamento.

Os riscos mais frequentemente associados com operações offshore são resultados das interações entre água, gás e óleo fluindo simultaneamente dentro das tubulações de produção e causando a formação de hidratos, *scale* e depósitos de asfaltenos e parafinas que podem restringir o fluxo, depositando-se nas paredes das tubulações e bloqueando a passagem. Outros riscos associados são a formação de incrustações e lama que possam restringir o fluxo. A água do mar é bem mais fria que a temperatura do ar na superfície e pode trocar calor com o fluido através das paredes dos risers que ligam a o fundo do mar a superfície. Se o fluido atingir temperaturas suficientemente baixas pode ocorrer formação de hidratos devido a interação entre água e hidrocarbonetos ou precipitação de parafinas com formação de depósitos (GUO, 2013).

Quaisquer depósitos de sólidos durante a produção, transporte e refino de petróleo podem causar sérios danos e bloquear o escoamento dos fluidos, gerando prejuízos econômicos. O conceito de garantia de escoamento envolve um conjunto de metodologias, estratégias e operações que estão relacionadas com o transporte do petróleo desde o reservatório até a refinaria. As estratégias de garantia de escoamento combinam o uso de equipamentos, metodologias operacionais e tratamentos químicos (KACZMARSKI E LORIMER, 2001) com a finalidade de prevenir depósitos, prever a dinâmica dos fluidos transportados e possíveis problemas térmicos que possam vir a causar a interrupção da produção (LULLO, 2012).

É importante enfatizar que os riscos envolvidos com a formação de incrustações de sólidos inorgânicos, hidratos e depósitos de asfaltenos e parafinas não se restringem a linha de produção do reservatório a superfície. Os mesmos riscos se aplicam ao longo do transporte do petróleo desde as unidades de superfície da plataforma de produção até a refinaria. Para o refino, a caracterização do petróleo e os potenciais riscos de formação de quaisquer depósitos devem ser considerados para que sejam definidos os derivados obtidos e as linhas de processamento. A presença de precipitados pode causar

formação de coque e deterioração dos equipamentos e unidades durante o processamento do óleo em refinarias.

Durante a fase inicial de um campo produtor de petróleo diversas análises são realizadas para que possa ser feito um prognóstico da situação e avaliadas as possíveis ameaças à garantia de escoamento. Algumas dessas análises são testes que revelam o potencial de formação de depósitos de parafinas, hidratos, *scale* e asfaltenos. Estas análises são indispensáveis para que seja definida uma estratégia para a garantia de escoamento. Contudo, ao longo da vida produtiva de um poço ocorrem mudanças na pressão, temperatura e composição dos fluidos e torna-se necessário um monitoramento e diagnóstico em tempo real com a finalidade de que sejam feitos os devidos ajustes a estratégia inicialmente proposta.

A garantia de escoamento é um processo de engenharia que requer um conhecimento profundo sobre as propriedades dos fluidos e análises térmicas, que viabilizem o estudo do efeito da temperatura nas propriedades do fluido, assim como hidráulicas do sistema para o desenvolvimento de estratégias que visam o controle sobre a formação de depósitos de sólidos tais como hidratos, parafinas, sólidos inorgânicos e asfaltenos (KACZMARSKI E LORIMER, 2001). Assim, torna-se essencial entender as propriedades dos fluidos transportados para a garantia de escoamento. Esse entendimento pode ser alcançado através de estudos e análises de amostras reais desses fluidos de reservatório, tais como testes de estabilidade e estudo de padrões de precipitação de hidratos, parafinas, sólidos inorgânicos e asfaltenos. Qualquer um destes sólidos pode formar depósitos e ameaçar o escoamento dos fluidos.

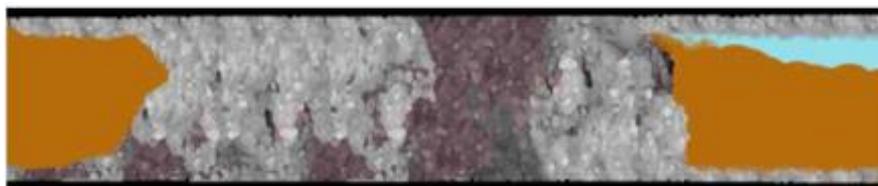
Na tentativa de identificar e quantificar possíveis ameaças a garantia de escoamento é fundamental o estudo e análise de amostras através das quais seja possível reconhecer indicativos sobre a composição dos fluidos de reservatório, o potencial para formação de hidratos e incrustações e para formação de depósitos de asfaltenos e parafinas. Para a avaliar a deposição de parafinas são realizados testes para determinar a temperatura de aparição de parafina precipitada (*WAT*) em óleos mortos, o ponto de fluidez, peso molecular, taxa de cisalhamento e o número total ácido (*TAN*). Já para os asfaltenos, são realizados testes de titulação para determinar a estabilidade de asfaltenos no óleo. É comum realizar a titulação de petróleo armazenado em tanques

de estocagem com n-pentano ou n-heptano com a finalidade de monitorar a porcentagem de asfaltenos precipitados e estabelecer relação com a estabilidade. Para mistura de óleos durante o transporte é importante a realização de testes para reconhecimento de tendências de precipitação da mistura (GUO, 2013).

2.2.1 Hidratos

Hidratos são compostos cristalinos que ocorrem a partir da interação entre pequenas moléculas de hidrocarbonetos gasosos e as ligações de hidrogênio da água em certas condições de temperatura e pressão. Hidratos são comumente compostos de água e moléculas leves de gás metano, etano, propano e dióxido de carbono e sulfato de hidrogênio (GUO, 2013). Eles possuem características físicas semelhantes ao gelo, mas em sistemas pressurizados se formam a temperaturas bem mais elevadas que 0 °C. A formação de hidratos pode gerar bloquear a passagem de fluido nas tubulações.

Figura 2 – Depósito de hidrato em tubulação.



Fonte: Jacobsen, 2015.

2.2.2 Parafinas

A redução da temperatura é a principal causa da precipitação de parafinas. Ao longo da linha de produção de petróleo pode ocorrer o resfriamento do fluido causado pela expansão de gás, pela passagem do fluido através de orifícios e restrições, pela liberação do gás em solução, por troca de calor do fluido com as vizinhanças do poço, pela transferência e transporte do fluido através das unidades de superfície que possam estar com temperatura inferior ao do fluido ou até pela injeção de água ou outros fluidos

com temperaturas abaixo da temperatura do reservatório (NGHIEM e KOHSE, c2006 – c2007). A Figura 3, mostra depósitos de parafina em tubulações.

Figura 3 - Depósito de parafina em tubulação.



Fonte: (a) Jacobsen, 2015. (b) Fonte: Kaczmariski, 2001.

Esses depósitos de parafina precipitada contribuem para redução do diâmetro interno do tubo e, conseqüentemente, resultam numa maior queda de pressão. A seção 2.4 apresenta com maior detalhamento as características desse tipo de sólido precipitante.

2.2.3 Asfaltenos

Asfaltenos são sólidos de cor escura variando do marrom escuro ao preto (Fig. 4). Variações nas condições de temperatura, pressão e na composição do petróleo podem perturbar a estabilidade dos asfaltenos em solução e causar a precipitação destes, os quais tendem a formar acúmulos na formação, dentro do poço, nas tubulações de produção e transporte. É muito comum a precipitação de asfaltenos em reservatórios subsaturados como consequência da depleção natural da pressão do reservatório.

A formação de depósitos desse precipitado representa uma grande ameaça ao escoamento dos fluidos, uma vez que existe uma forte tendência de ocorrência de depósitos onde exista grande variação na vazão dos fluidos, ou seja, onde existem restrições de fluxo, como válvulas por exemplo (AKBARZADEH et al., 2012). Asfaltenos serão melhor discutidos no tópico 2.3.

Figura 4 – Asfaltenos precipitados.



Fonte: autora.

2.2.4 Scale

Um outro risco ao escoamento dos fluidos do reservatório são as *scales*, as quais são sólidos inorgânicos precipitados da água produzida junto com o petróleo. Formam incrustações como uma camada grossa depositada na parede dos tubos (GUO, 2013). Esses depósitos de sólidos inorgânicos podem entupir as tubulações, as unidades de processamento de superfície, restringir o fluxo, prejudicando o transporte e também podem formar depósitos na rocha reservatório prejudicando a permeabilidade da rocha, o escoamento dos fluidos, causando entupimento e dificultando a produção. Os tipos mais comuns são carbonato de cálcio, sulfato de Bário e sulfato de Cálcio.

Figura 5 – Scale em tubulação.



Fonte: © 2017 Schlumberger Limited

Os principais fatores para a formação de *scale* são pressão, temperatura, pH e a presença de sólidos inorgânicos dissolvidos na água (G). *Scale* tende a precipitar quando há misturas de águas. Um caso muito comum para formação de *scale* é em poços onde água do mar é injetada para manter a pressão (GUO, 2013).

2.3 Precipitação de Asfaltenos: um problema para a indústria petrolífera

Um das grandes preocupações para a garantia de escoamento, e notoriamente reconhecido como um grande problema para a indústria petrolífera como um todo, é a formação de depósitos de asfaltenos. Esses depósitos de asfaltenos são responsáveis por obstruir parcial ou totalmente o fluxo resultando numa queda de pressão adicional na coluna de produção, nas instalações e tubulações de superfície. Asfaltenos podem formar depósitos em diversos estágios da produção, nas tubulações de transporte, na coluna de produção, nas unidades de superfície, nas regiões próximas ao poço e no reservatório.

Figura 6 – Depósito de asfaltenos em tubulação.



Fonte: Mullins, 2007.

As duas maiores causas da precipitação de asfaltenos no reservatório são a redução natural da pressão inicial do reservatório, principalmente em reservatórios de óleo subsaturado, e a mistura do petróleo com hidrocarbonetos gasosos usados como solventes injetados no emprego de técnicas de aprimoramento (*IOR*) que buscam melhorar a recuperação de óleo (NGHIEM e KOHSE, c2006 – c2007). Os asfaltenos precipitados podem permanecer em suspensão e fluir junto com o óleo ou podem

depositar-se sobre a superfície da rocha reservatório, (alterando características como a permeabilidade e a molhabilidade da rocha), superfície interna das tubulações e unidades de estocagem e processamento.

A presença de asfaltenos precipitados no óleo também leva a um aumento da viscosidade e, conseqüentemente, a um aumento dos custos nas operações de produção, transporte e refino. Os grandes custos de capital e de operação associados à prevenção e remediação desses depósitos fizeram surgir a necessidade de métodos aprimorados de medição e modelagem para a otimização do design do sistema e operações com a finalidade de minimizar o risco de formação desses depósitos (AKBARZADEH et al., 2012).

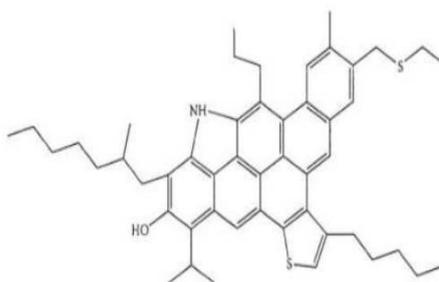
Em alguns esquemas de produção e refino de petróleo, a precipitação de asfaltenos é forçada para reduzir a viscosidade do fluido, facilitar o transporte, melhorar a produção de derivados e reduzir a formação de coque. Estabelecer relações entre a precipitação de asfaltenos em função da quantidade de precipitante usada, da temperatura e da pressão são essenciais para a previsão dos potenciais riscos de precipitação de asfaltenos. Como já mencionado, a análise SARA é um teste comumente realizado para avaliar o teor das frações do petróleo e pode dar uma ideia sobre a quantidade de asfaltenos presente na mistura e se considerado em conjunto com a análise de outros parâmetros relevantes pode ser relacionada com o risco de precipitação. Um outro teste importante é a determinação do início de precipitação de asfaltenos por titulação com uma substância precipitante, normalmente uma parafina leve como n-pentano ou n-heptano, para a determinação do *onset* de precipitação que se refere a menor concentração de precipitante que resulta em precipitação.

Asfaltenos são a fração do petróleo mais resistente ao aquecimento e de maior massa molecular existente no petróleo. Eles apresentam alta polaridade e possuem uma natureza complexa pois são compostos por diferentes tipos de espécies moleculares (GUO, 2013). Também possuem uma forte tendência a formação de agregados (NGHIEM e KOHSE, c2006 – c2007). Esse alto potencial agregativo combinado com a complexa variação na sua estrutura não permite definir a real estrutura desses compostos. Diversas técnicas e métodos já foram empregados para se chegar a estrutura e massa molecular dos asfaltenos, contudo, apenas resultados que representam valores

médios foram alcançados. A aplicação desses valores médios em fórmulas, estudos e na definição de tendências de comportamento da precipitação de asfaltenos pode gerar resultados que não expressem bem ou se distanciem bastante da realidade.

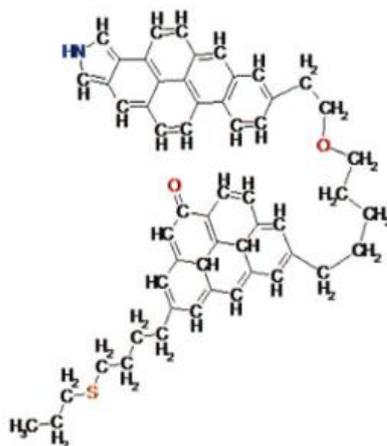
Embora a estrutura química dos asfaltenos não tenha sido elucidada ainda, dois modelos estruturais propostos têm sido bem aceitos: tipo ilha e tipo arquipélago (Fig. 7 e 8), com predominância do modelo Ilha (MULLINS, 2015). O modelo do tipo ilha descreve a existência de uma estrutura monomérica em que seis ou mais anéis aromáticos formam um núcleo aromático contendo substituições alquílicas e naftênicas em sua periferia e podendo conter aromáticos (PRUCOLE, 2015). Por outro lado, o modelo arquipélago é caracterizado por pequenos agrupamentos aromáticos de cinco ou seis anéis aromáticos unidos por cadeias alifáticas. (KUZNICKI, 2008; SILVA, 2013).

Figura 7 – Modelo Ilha.



Fonte: Mullins, 2010.

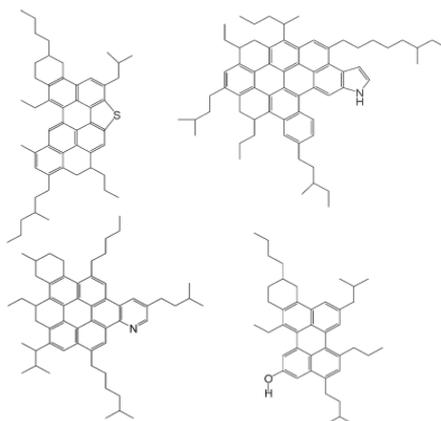
Figura 8 – Modelo Arquipélago



Fonte: Kuznicki, 2008.

Algumas das inúmeras moléculas de asfaltenos que podem estar presentes no óleo são apresentadas na Fig. 9. Avanços na ciência tem permitido um melhor entendimento sobre a estrutura química dos asfaltenos. Uma proposição refinada dessa estrutura é descrita pelo modelo de Yen modificado (Fig. 10).

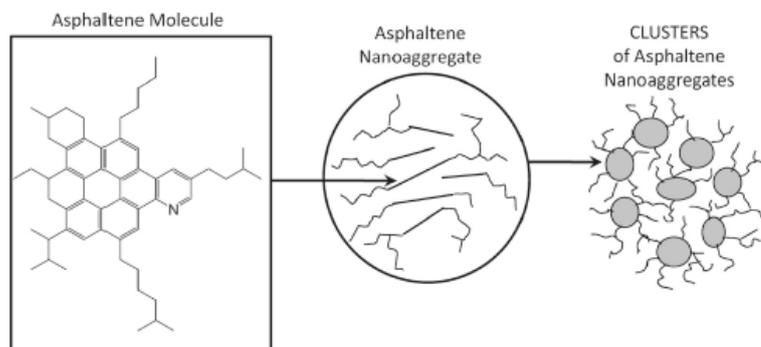
Figura 9 – Algumas das moléculas de asfaltenos presentes no óleo.



Fonte: Mullins, 2010.

O modelo na Fig. 10 sugere que a estrutura predominante dos asfaltenos é caracterizada por um sistema de anéis aromáticos policíclicos com alcanos substituintes em sua periferia. Essas moléculas se juntam formando nanoagregados de asfaltenos (com número de agregados estimado de aproximadamente 6), os quais também possuem alcanos substituintes em sua periferia. Os nanoagregados formam clusters de nanoagregados pela associação de aproximadamente 8 nanoagregados (MULLINS, 2010).

Figura 10 – Modelo Yen modificado.



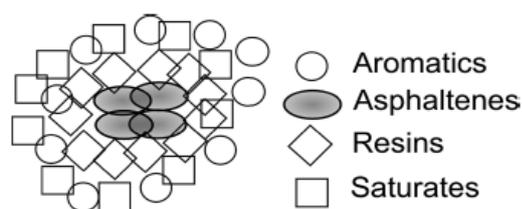
Fonte: Mullins, 2010.

Muitos pesquisadores concordam que os asfaltenos são uma mistura polidispersa de moléculas contendo núcleos poliaromáticos condensados, cadeias e anéis alifáticos, substituições naftênicas e alquílicas e heteroátomos tais como: O, N, S e V. Porém, asfaltenos são melhor definidos como uma classe de solubilidade (SPEIGHT, 1999; KUZNICKI, 2008; ZHANG, 2012; SILVA, 2013). Essa definição, que tem aplicação mais operacional, baseia-se na solubilidade desses compostos em hidrocarbonetos leves e aromáticos. Asfaltenos são insolúveis em parafinas leves, como n-pentano e n-heptano, porém são solúveis em aromáticos leves, tais como benzeno e tolueno.

Os asfaltenos tem um forte potencial agregativo associado a interação entre os núcleos aromáticos e com outros grupos polares. A precipitação dos asfaltenos tem relação com o poder agregativo destas moléculas. Com o crescimento dos aglomerados formados pela associação dos núcleos aromáticos e outros grupos polares, o poder solubilizante da fase líquida do óleo deixa de ser suficiente para mantê-los em solução.

Devido à natureza agregativa dos asfaltenos, ainda não foi possível uma plena compreensão do mecanismo que causa a precipitação destes compostos. O que se sabe é que esses compostos também são capazes de associar-se a outros compostos aromáticos presentes no óleo, tais como as resinas – a segunda fração mais aromática do óleo. Os asfaltenos parecem estar estabilizados pelas resinas presentes no óleo (SPEIGHT, 1998; ZHANG, 2012). Essa associação de asfaltenos e resinas está dissolvida no óleo por contraposição da ação de aromáticos menores e saturados que atuam como solventes e agentes precipitantes de asfaltenos respectivamente (Fig. 11). A precipitação dos asfaltenos pode ser enxergada como resultado da alteração da associação entre as resinas e os asfaltenos e/ou da solubilidade no óleo em função de variações nas condições de pressão, temperatura e na composição do fluido.

Figura 11 – Modelo de dispersão dos asfaltenos no óleo.



Com a finalidade de identificar o potencial de precipitação de asfaltenos de petróleos são comumente realizados, sejam em laboratório ou na refinaria, testes de precipitação com emprego de solventes. Em laboratório são utilizadas parafinas leves, como n-pentano e n-heptano, para forçar a precipitação de asfaltenos. Essa precipitação está associada com mudanças na composição do óleo causadas pela adição de compostos mais leves que alteram o equilíbrio químico que mantêm os asfaltenos em solução.

A produção de asfaltenos pode variar com o hidrocarboneto usado como precipitante, com a proporção de precipitante usada e com o tempo de contato do petróleo com o precipitante. Acredita-se que a precipitação de asfaltenos na presença de um excesso adicional de hidrocarbonetos leves ocorre porque esse excesso pode afetar a tolerância do óleo à complexa estrutura desses compostos induzindo a separação. Contudo, esse fator não pode ser considerado isoladamente para a precipitação de asfaltenos. A interação dos outros componentes presentes no óleo cru com os asfaltenos também é relevante. Outros parâmetros importantes para a precipitação são a polaridade, a aromaticidade, a massa molecular, o poder de solvência da parafina, o tempo de contato com o precipitante, a proporção de precipitante para o óleo cru, a temperatura e a pressão (SPEIGHT, 2007). Quanto maior a proporção de solvente/óleo maior a formação de precipitado e aumentos na temperatura aumentam a solubilidade dos asfaltenos (RODRÍGUEZ, 2016).

Uma vez que o floculante usado tem uma forte influência sobre a quantidade e a natureza dos asfaltenos precipitados, estes são geralmente classificados em relação parafina usada para precipitá-los. A quantidade de asfaltenos precipitados diminui com o aumento do número de carbonos presente na molécula linear da parafina usada como precipitante até atingir um limite geralmente acima de n-C7 (NGHIEM e BRUCE, c2006-c2007; RODRÍGUEZ, 2016). Por outro lado, a aromaticidade, a massa molar e a polaridade dos asfaltenos aumenta com o aumento do número de carbonos na molécula da parafina (ANCHEYTA, 2002; WIEHE, 2005; SPEIGHT, 2007; WANG, 2011; THARANIVASAN, 2012; SILVA, 2013).

2.4 Parafinas

As parafinas presentes no óleo com número de carbonos variando entre C18 e C65 irão precipitar e se depositar nas paredes das tubulações quando a temperatura do óleo cair durante o transporte do petróleo do reservatório até a superfície. Os depósitos de parafina são predominantemente constituídos por n-parafinas de cadeias longas e alto peso molecular, mas também podem ser encontradas cadeias longas de iso e cicloalcanos e moléculas poliaromáticas de alto peso molecular (KRIZ e ANDERSEN, 2005; NGHIEM e KOHSE, c2006 – c2007). MMATA (2017) define parafinas como substâncias orgânicas altamente saturadas e com peso molecular grande que tendem a cristalizar e precipitar abaixo da temperatura de equilíbrio sólido-líquido. Óleos com alto teor de parafinas geralmente precipitam mais (FERREIRA e CARDOSO, 2011; GHANAEI, 2012).

Existe uma tendência de que os componentes leves do óleo contribuam para uma maior solvência das parafinas (GUO, 2013). Dessa forma, a liberação de gás em solução em virtude da redução da pressão do reservatório tende a provocar a precipitação de parafinas. Contudo, os efeitos da variação de pressão são pequenos se comparados aos efeitos da variação na temperatura. As mudanças na composição também levam a redução da solubilidade das parafinas, pois a presença de hidrocarbonetos leves tende a estabilizar essas parafinas na solução (GUO, 2013).

Com a queda da temperatura, a tendência é que ocorra a precipitação de parafina presente no óleo em cristais dispersos no fluido. A solubilidade de parafinas em hidrocarbonetos aromáticos e naftênicos é baixa e diminui significativamente com a diminuição da temperatura (KRIZ e ANDERSEN, 2005; GHANAEI, 2012). A formação de depósitos é comum em pontos de grande gradiente térmico (MOLINA, 2017). Contudo, a formação de depósito é limitada pela existência de quantidade suficiente de cristais para formar aglomerados maiores que se separem do fluido e pela presença de compostos nucleantes, tais com asfaltenos, argilas e produtos corrosivos (NGHIEM e KOHSE, c2006 – c2007; SEMENOV, 2012; MOLINA, 2017).

A temperatura na qual as parafinas começam a precipitar é denominada como ponto de nuvem ou temperatura de aparição de parafinas (*WAT*) e é uma propriedade

fundamental para o estudo da garantia de escoamento de óleos parafínicos. A *WAT* é definida como a temperatura de formação do primeiro cristal de parafina (WARDHAUGH, 1988; NGHIEM e KOHSE, c2006 – c2007). Nas operações com óleos parafínicos, os quais possuem uma propensão forte a deposição de parafinas (FERREIRA e CARDOSO, 2011), deve-se ter o cuidado de manter a temperatura do fluido acima da *WAT* em todos os pontos de escoamento.

Segundo INDIO (2014) as parafinas podem ser classificadas quanto a formação de cristalização em microcristalinas e macrocristalinas. As microcristalinas possuem massa molecular maior (580kg/mol a 800kg/mol) com número de carbonos variando entre 44 e 55 e são amorfas formando cristais pequenos e pouco uniformes em virtude da cadeia ramificada que possuem. Já as macrocristalinas possuem massa molar variando entre 250kg/mol e 500kg/mol com predominância de hidrocarbonetos C18 a C40. Estas formam cristais maiores e uniformes devido a sua cadeia mais linear.

Algumas técnicas para determinação da *WAT* são viscosimetria, calorimetria de varrimento diferencial, microscopia de polarização cruzada e etc. (GUO, 2013). Devido à variedade de métodos usados é possível encontrar valores divergentes para a *WAT*. Vale mencionar que a *WAT* é influenciada pelo teor parafínico do óleo e o histórico térmico (FERREIRA e CARDOSO, 2011). O fluido exibe um comportamento newtoniano acima da *WAT*, mas à medida que se afasta da *WAT* para temperaturas ainda mais baixas passa a exibir um comportamento não-newtoniano (KRIZ e ANDERSEN, 2005).

O principal mecanismo de precipitação é a difusão molecular (SEMENOV, 2012; JUNG, 2014). Quando a temperatura cai para valores abaixo da *WAT*, cristais são formados os quais começam a formar aglomerados. Então, as moléculas de parafina começam a apresentar um comportamento de unir-se e desunir-se desses aglomerados até que eles atinjam um tamanho crítico e se tornem estáveis. A partir daí as moléculas começam a depositar-se umas sobre as outras formando uma estrutura laminar (NGHIEM e KOHSE, c2006 – c2007).

O principal problema associado com depósitos de parafina é a formação de uma espécie de gel que aumenta significativamente a viscosidade do fluido. Para temperaturas abaixo do ponto de nuvem ocorre a precipitação de parafinas presentes

no óleo na forma de cristais que juntamente com uma certa quantidade de óleo formando uma espécie de gel que se deposita na parede dos tubos. A formação desses depósitos de gel é mais comum quando produção é interrompida e o fluido é mantido estático oferecendo as condições para o crescimento de uma rede com complexa morfologia tridimensional nas paredes do tubo diminuindo seu diâmetro. A medida que a temperatura cai essa camada de gel torna-se mais grossa e vai causando uma solidificação gradual do óleo o qual eventualmente para de escoar causando um entupimento (KRIZ e ANDERSEN, 2005; NGHIEM e KOHSE, c2006 – c2007;). Com o passar do tempo a rede de cristais fica mais compacta e o gel se torna mais duro sendo necessária a remoção mecânica.

Outra propriedade importante para o estudo da precipitação de parafinas é o ponto de fluidez. O ponto de fluidez é a temperatura para qual o escoamento do fluido cessa pela grande formação de cristais parafínicos. Óleos parafínicos exibem maior ponto de fluidez e elevada *WAT*.

2.5 Compatibilidade de Óleos

As misturas de óleos são bastante comuns na indústria petrolífera e são comumente empregadas para facilitar o transporte de petróleos pesados e extrapesados pela diluição com petróleos mais leves. Petróleos pesados exibem uma alta viscosidade e dificuldades na produção, processamento e transporte por isso estão frequentemente associadas com a formação de grandes depósitos de sólidos. Assim, a mistura desses óleos com óleos mais leves busca formar um óleo com propriedade melhoradas, isto é, relativamente mais leves (TOZZI, 2015).

Essas misturas formam uma espécie de “petróleo novo” com propriedades particulares que podem ter alguma relação com a composição da mistura. É possível que as características dessas misturas sejam mais sensíveis as variações na composição, pressão e temperatura e tendam a formação de precipitados mais facilmente. A diferença na natureza química dos petróleos pode causar a precipitação de asfaltenos (SCHEMER et. al., 2004). Quando isto acontece diz-se que existe uma incompatibilidade entre esses petróleos. Por compatibilidade se entende a capacidade

da mistura de petróleos de manter os asfaltenos dispersos na fase líquida em equilíbrio termodinâmico (RODRÍGUEZ, 2016).

As misturas de óleos podem ser classificadas compatíveis ou incompatíveis. Incompatíveis são as misturas que resultam num meio com solubilidade reduzida e causam a formação de precipitados. Já as misturas compatíveis são aquelas para as quais não ocorre a formação de precipitados. Petróleos individualmente estáveis podem apresentar incompatibilidade pois a natureza química e a composição têm papel importante na estabilidade dessas misturas (SCHEMER, 2004; MOURA, 2007). Petróleos com natureza química muito distantes costumam ser incompatíveis.

Como mencionado, o objetivo principal da mistura de óleos pesados com óleos mais leves é a formação de um óleo com propriedades melhoradas, principalmente a viscosidade. A viscosidade é uma propriedade que está relacionada a resistência do fluido ao escoamento. Petróleos com alta viscosidade costumam oferecer maior resistência ao escoamento. A diluição destes petróleos com petróleos mais leves é uma solução viável para redução da viscosidade e, por ser comumente empregada na indústria, estudos que permitam relacionar a viscosidade de uma mistura com a proporção dos óleos misturados são importantes e tem ganhado bastante atenção.

A redução da temperatura é uma causa conhecida da precipitação de parafinas em óleos puros (TOZZI, 2015; MMATA, 2017). Uma vez que misturas de óleos apresentam uma natureza química por vezes diferenciada da natureza dos petróleos puros (embora estejam relacionadas) pode ser que essas misturas retardem ou antecipem a aparição de depósitos de parafinas. Mudanças repentinas na tendência expressa pela viscosidade de petróleos com a redução da temperatura costumam ser um indicativo da formação desses precipitados. Este também é um critério que permite avaliar a compatibilidade de óleos.

A compatibilidade de óleos e é um termo que sugere a estabilidade de misturas de petróleo. Diversos critérios podem ser adotados para avaliar a compatibilidade de petróleos. Considerações sobre a compatibilidade é crucial para a seleção de óleos que possam ser misturados e processados juntos em refinarias a fim de prever o desempenho dessas misturas em processos específicos de refino (MAHMOUD e ABOUJADEED, 2017).

Testes para avaliar a compatibilidade de óleos antes da mistura são importantes para prever o risco de precipitação de asfaltenos e outros sólidos formadores de depósitos como parafinas que podem combinar-se causando a formação de incrustações. Estes testes buscam relacionar estes riscos com as vantagens de redução da viscosidade a fim de investigar a existência de uma faixa de composição da mistura que permita se trabalhar com uma certa segurança, isto, é uma faixa de composição compatível.

É bem comum a construção de curvas de viscosidade em função da temperatura para avaliar a tendência de um petróleo a precipitação de parafinas. Um teste costumeiramente realizado para prever o início da precipitação de parafinas é a determinação da *WAT* (Temperatura de aparição de parafinas), que se trata da temperatura de formação do primeiro cristal de parafina, mas experimentalmente é determinada como sendo a menor temperatura para qual observa-se um desvio na tendência de redução da viscosidade com o aumento da temperatura. É o ponto em que o comportamento de fluido passa de newtoniano a não-newtoniano e a precipitação de parafina se torna significativa para a alterar a viscosidade do óleo (MMATA, 2017).

3 METODOLOGIA

Esta seção é dedicada a explicar as principais etapas utilizadas na determinação experimental do *onset* de precipitação de asfaltenos e da temperatura de aparição de parafinas (*WAT*) para petróleos e misturas de petróleos. Neste trabalho, o *onset* para a precipitação de asfaltenos é definido como a porcentagem de n-heptano adicionada para a qual observou-se o início da precipitação de asfaltenos. A (*WAT*) é a temperatura aqui definida como a temperatura na qual pode ser observada uma mudança significativa na tendência da viscosidade dinâmica da mistura com a temperatura.

A definição para asfaltenos adotada é relativa a solubilidade em n-heptano. São, aqui, chamadas maltenos a fração solúvel e asfaltenos a fração insolúvel em n-heptano. Também são relatados os procedimentos para medição de viscosidade e densidade das misturas quando sujeitas a variação de temperatura. O experimento foi realizado em três fases: preparo da mistura, experimento para determinação da precipitação de asfaltenos e medição da variação da densidade e da viscosidade com a temperatura para determinação da temperatura de aparição de parafinas.

3.1 Materiais

O experimento para determinar o *onset* de precipitação de asfaltenos dos petróleos e misturas de petróleos foi realizado com três petróleos diferentes aqui designados P1, P2 e P3. P1 trata de um petróleo mais leve de grau °API 20,55. P2 possui grau °API 16,38 e P3 é o mais pesado com grau °API 11,65. Para realização deste trabalho utilizou-se n-heptano de pureza 99,5% da marca Cromoline como precipitante. Contou-se, ainda, com os seguintes equipamentos:

- Tubos do tipo Falcon confeccionados em polipropileno com fundo cônico graduados de 15ml;
- Balança analítica com precisão de +/- 0,0001g - modelo AY-220 da marca Shimadzu;
- Agitador Ultra-Turrax com visor digital - modelo T25 da empresa IKA;

- Viscodensímetro digital - modelo SVM 3000 da marca Anton Paar capaz de operar em faixa de temperatura variando entre -40°C e 100°C;
- Banho Ultrassônico - modelo S 60H da marca Elma;
- Centrífuga de bancada - modelo Universal 320R, da marca Hettich.
- Estufa da marca DeLeo com capacidade para 150 L e controlador de temperatura na faixa de 50°C a 250°C.

3.2 Preparo de Misturas de Petr6leos

Foram preparadas misturas de 6leos obedecendo as rela76es de proporcionalidade descritas na tabela 2.

Tabela 2 – Misturas de Petr6leos

% m/m de P1	Mistura
25	P1 + P2
25	P1 + P3
50	P1 + P2
50	P1 + P3
75	P1 + P2
75	P1 + P3

Fonte: autora.

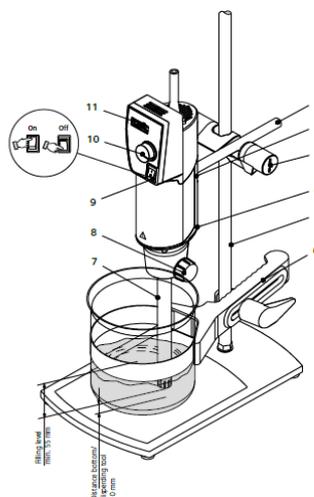
A prepara76o das misturas foi feita atrav6s de gravimetria, com o aux6lio de uma balan7a anal6tica (Fig.12) a fim de assegurar a correta propor76o de 6leos na mistura. Cada amostra foi ent6o misturada com o aux6lio de um agitador Ultra-Turrax (Fig.13) por um per6odo determinado de 5 min 6 3,4 rpm. O procedimento descrito nas se76es subsequentes deste t6pico foi realizado para cada mistura proposta na tabela 2.

Figura 12 – Balan7a Anal6tica usada para a pesagem das amostras.



Fonte: autora.

Figura 13 – Modelo de agitador ultra-turrax usado para mistura de petróleos.



Fonte: www.ika.com

3.3 Medição da Precipitação de Asfaltenos

Uma vez que a mistura estava pronta, o procedimento para a medição da precipitação de asfaltenos deu-se em dias consecutivos. No primeiro dia, a amostra foi colocada em contato com n-heptano para forçar a precipitação dos asfaltenos da mistura (THARANIVASAN, 2009; POWERS, 2014; BARRERA, 2012). Para cada mistura foram realizados ensaios variando a concentração de n-heptano de 50% a 90%. Esse procedimento foi realizado por gravimetria em balança analítica para assegurar a proporcionalidade mássica entre a amostra e o teor de n-heptano proposto.

Em seguida, a amostra foi agitada em banho ultrassônico (Fig. 14) (THARANIVASAN, 2009; POWERS, 2014) por trinta minutos à temperatura ambiente para promover pleno contato entre a mistura de petróleos e o n-heptano (AKBARZADEH, 2009; BARRERA, 2012). Após isso, foi deixada em repouso à temperatura ambiente até o dia seguinte (AKBARZADEH, 2004; THARANIVASAN, 2009; BARRERA, 2012; POWERS, 2014).

Figura 14 – Banho ultrassônico.



Abb. Elmasonic S 60 H

Fonte: <http://www.elma-ultrasonic.com>

No segundo dia, cada amostra foi centrifugada (Fig. 15) por dez minutos à 5000 rpm e 298 K a fim de causar a separação em duas fases (AKBARZADEH, 2004; THARANIVASAN, 2009; BARRERA, 2012; POWERS, 2014): o precipitado, fase rica em asfaltenos insolúveis em n-heptano, e o sobrenadante rico em maltenos e solvente. Seguiu-se a retirada do sobrenadante, fase rica em maltenos, e a lavagem do precipitado sólido (AKBARZADEH, 2004; THARANIVASAN, 2009; BARRERA, 2012; POWERS, 2014) com 5 ml de n-heptano a fim de remover mais maltenos da fase precipitada. A metodologia pré-estabelecida para realização deste trabalho limitou-se a apenas uma lavagem a fim de evitar perda significativa de massa de asfaltenos precipitados. As amostras foram, então, agitadas em banho ultrassônico durante trinta minutos à temperatura ambiente para propiciar um contato mais pleno entre o precipitado e o n-heptano. Novamente, permitiu-se que as amostras descansassem à temperatura ambiente até o dia seguinte.

Figura 15 – Centrifuga.



Fonte: <http://www.hettichlab.com>

A próxima etapa foi realizada no terceiro dia consecutivo. Todas as amostras foram centrifugadas novamente para separar os sólidos presentes. Em seguida, foi realizada a remoção do sobrenadante e os sólidos foram colocados para secar em estufa à 65°C (Fig. 16) (AKBARZADEH, 2004; THARANIVASAN, 2009; BARRERA, 2012; POWERS, 2014).

Figura 16 – Estufa de secagem



Fonte: <http://www.deleo.com.br>

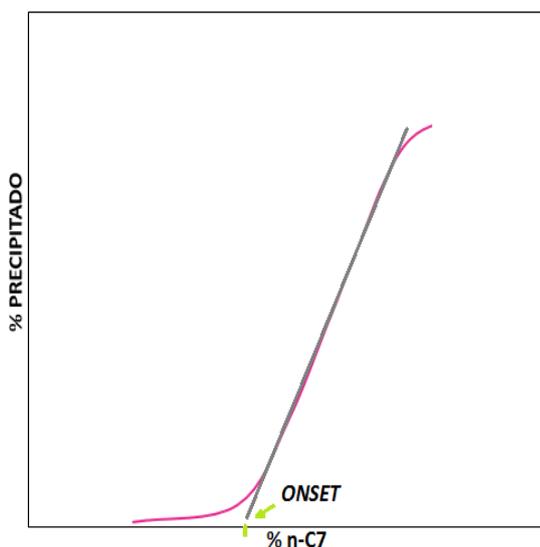
Finalmente, nos dias em diante, foi registrada a massa obtida de sólidos precipitados para cada teor de n-heptano. Para isto foram realizadas pesagens dos sólidos diariamente até que a variação mássica da amostra fosse inferior a 0,001 g, indicando a evaporação total do solvente presente. Após cada pesagem as amostras retornavam para a estufa.

3.4 Metodologia para determinação do *Onset* de Precipitação de Asfaltenos

O *onset* de precipitação de asfaltenos é, aqui, definido como a menor fração mássica de solvente (n-heptano) para qual é observada a precipitação de asfaltenos (GUERRATO, 2006; THARANIVASAN, 2009; POWERS, 2014), ou seja, a concentração de solvente para qual se inicia a formação de precipitado. A partir dos dados de massa de precipitado buscou-se construir um gráfico que relacionasse a porcentagem de asfalto precipitado por massa de óleo ou massa da mistura com a porcentagem de n-heptano. A determinação do *onset* de precipitação de asfaltenos se deu de maneira gráfica pelo ajuste linear destes dados. O *onset* foi determinado como

sendo o ponto em que a reta de ajuste toca o eixo das abcissas referente a concentração de n-heptano usada para forçar a precipitação (Fig.17). Em outras palavras, esse seria o ponto em que a precipitação inicia.

Figura 17 – *Onset* de precipitação de asfaltenos.



Fonte: autora.

3.5 Medição da variação de Viscosidade e da Densidade com a Temperatura

Um viscodensímetro digital (Fig. 18) foi utilizado para determinar a viscosidade e a densidade da amostra à diferentes temperaturas. A amostra foi introduzida no equipamento utilizando uma seringa. Dentro do equipamento existe uma célula de medição constituída de dois cilindros concêntricos rotativos e um tubo em U oscilante que permitem determinar a viscosidade dinâmica e a densidade da amostra de acordo com a norma ASTM D-7042.

Figura 18 – Viscodensímetro.



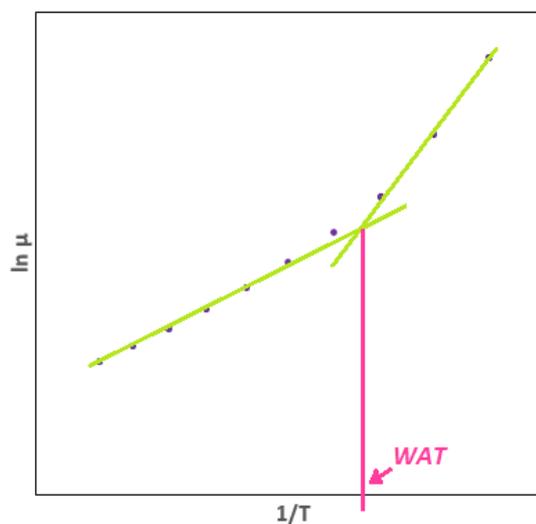
Fonte: <http://apc.ku.lt>

Todas as medições foram realizadas à pressão atmosférica e a célula de medição permite o controle da temperatura que foi variada entre 273 K e 363 K.

3.6 Metodologia para determinação da *WAT*

Para a determinação da temperatura de aparição de parafinas (*WAT*) a partir dos dados de variação da viscosidade da amostra com a temperatura, buscou-se construir um gráfico que relacionasse a variação na viscosidade da mistura com a temperatura. A *WAT* foi determinada graficamente através de ajuste linear dos dados e determinada como sendo a temperatura para qual a tendência da curva muda significativamente de comportamento (WARDHAUGH, 1988; KRIZ e ANDERSEN, 2005). Optou-se por relacionar a função logarítmica da viscosidade com o inverso da temperatura a fim de facilitar a identificação do ponto de mudança de tendência. Na Fig. 19 é possível observar que a *WAT* foi determinada no ponto de interseção de duas retas de ajuste linear (CHEN et. al., 2014). Uma reta é referente ao ajuste linear da viscosidade medida a altas temperaturas e outra a baixas temperaturas, ou seja, cada uma representa o ajuste linear dos pontos que ficam nas extremidades da curva. Na realização deste trabalho este teste foi adotado para misturas de óleo como um indicador da compatibilidade dos petróleos formando essas misturas.

Figura 19– Temperatura de Aparição de Parafina (*WAT*).



Fonte: autora

3.7 Metodologia para determinação do API da mistura

O °API dos petróleos puros e das misturas foram determinados pela conversão dos valores de densidade medidos com o viscodensímetro digital usando a Equação 1. Foi realizada a interpolação dos dados de densidade a fim de determinar a densidade da amostra a 60°F. Para as misturas o °API foi obtido a partir da densidade da mistura estimada como uma média ponderada das densidades dos petróleos puros formando a mistura (AMORIN, 2005). Para tal, uma regra de mistura foi aplicada para avaliar a aditividade mássica do parâmetro °API. O °API estimado foi calculado como a conversão da densidade da mistura calculada por ponderação das densidades dos petróleos puros que constituem a mistura conforme a Eq. 2.

$$\rho_{mist} = \sum \rho_i * \phi \quad (\text{Equação 2})$$

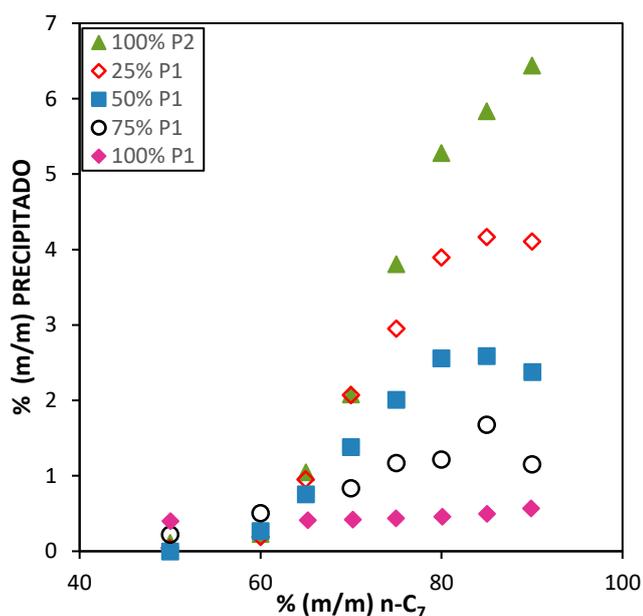
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico serão apresentados os resultados obtidos para cada experimento realizado. Buscou-se, ainda, realizar uma interpretação destes dados a fim de discutir a contribuição da composição de misturas de petróleos para a precipitação de asfaltenos e parafinas, assim como os efeitos sobre a viscosidade da mistura. Avaliou-se também o comportamento do °API da mistura. Vale mencionar que todos os valores de % P1 fazem referência a fração mássica.

4.1 Onset de precipitação de asfaltenos

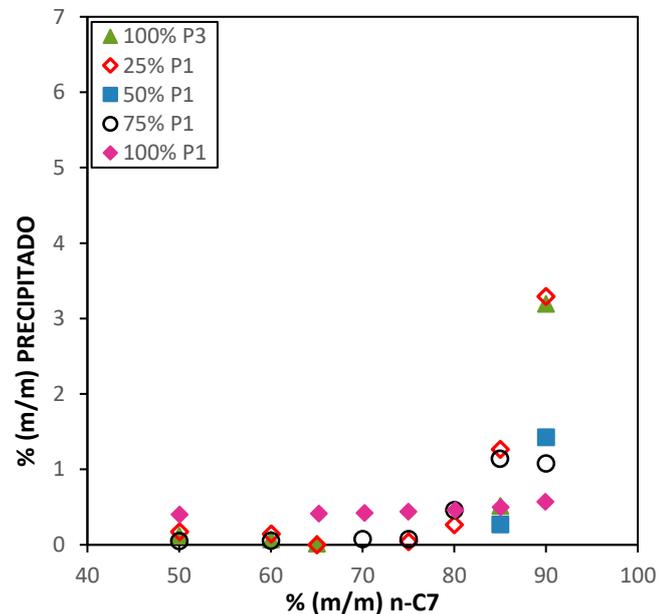
Foi construída uma curva de precipitação com os dados obtidos experimentalmente para precipitação de asfaltenos das misturas analisadas. O *onset* de precipitação foi determinado a partir do ajuste linear desses dados de precipitação de asfaltenos e definido como sendo equivalente ao teor de n-heptano para o qual foi observado o início da precipitação de asfaltenos. A Figura 20 e a Figura 21 mostram os dados de precipitação para as misturas de P1 com P2 e P3, respectivamente. Para o petróleo P1 foram usados dados disponíveis no laboratório do Grupo de Pesquisa em Termofluidodinâmica Aplicada da Universidade Federal do Ceará.

Figura 20 – Precipitação de asfaltenos para misturas de P1 e P2.



Fonte: autora.

Figura 21 – Precipitação de asfaltenos para misturas de P1 e P3.



Fonte: autora.

Em geral, foi observada maior precipitação de asfaltenos para as misturas com P2 do que para as misturas com P3. Isto poderia ser resultado da diferença no teor de asfaltenos dos petróleos podendo sugerir uma maior presença de asfaltenos no petróleo P2 se comparado a P3. POWERS (2014) argumenta que a quantidade de precipitado é proporcional ao teor de asfaltenos presente no óleo. Contudo, uma vez que o petróleo P3 é mais pesado, e petróleos mais pesados costumam conter uma fração mais elevada de asfaltenos (GUERRATO, 2006; SILVA, 2013), faz mais sentido atrelar esta tendência a uma maior estabilidade dos asfaltenos de P3 ou a interação entre os compostos presentes nos dois petróleos contribuindo para a maior estabilidade dos asfaltenos em misturas com P3, podendo ainda ser um indicativo de presença de resinas e aromaticidade (SPEIGHT, 1998; ZHANG, 2012; CRUZ, 2015) elevada de P3.

Na Figura 20 é possível notar uma tendência a maior precipitação de asfaltenos quanto menor for a concentração de P1 (petróleo mais leve) na mistura, ou seja, quanto maior o teor de P2 na mistura. Resultado semelhante ao observado em outros trabalhos científicos (THARANIVASAN et al., 2009). Este gráfico também sugere a existência de uma região de “estabilidade” para concentrações altas de precipitante, a qual limita a precipitação de asfaltenos. A adição de solvente em concentração além da concentração de *onset* resultou em maior precipitação até atingir um máximo. A partir

desta concentração de precipitação máxima, aumentos na concentração do precipitante não parecem resultar em maior formação de precipitado, revelando uma tendência a estabilização da curva de precipitação. Esta região de estabilização também foi observada por ZÚNIGA-HINOJOSA et al. (2014) em sua modelagem para precipitação de asfaltenos de petróleos pesados diluídos com n-alcenos.

Semelhantemente, a tendência para os dados da mistura de P1 com P3 (Fig. 21) é de menor formação de precipitado quanto maior for a concentração de P1 na mistura. Contudo, destes dados não se pode inferir a existência de uma região de estabilidade. Uma vez que o início da precipitação de asfaltenos ocorreu a concentrações elevadas de n-heptano, o que pode ser um indicativo da alta estabilidade dos asfaltenos desse óleo. Segundo RODRÍGUEZ (2016) petróleos mais estáveis requerem mais precipitante a fim de precipitar. Seria necessário a realização de testes com concentrações ainda maiores para se ter uma melhor ideia da tendência da curva de precipitação a fim de se verificar a existência de uma região de estabilidade.

A tabela 3 mostra os *onset* para os óleos puros e para as misturas. Para ambas as misturas com P2 e P3, verificou-se uma relação semelhante entre o teor de P1 na mistura e a concentração de solvente que dá início a precipitação de asfaltenos. De maneira geral, a mistura com P1 deslocou o início da precipitação de asfaltenos para a faixa entre os *onset* dos petróleos puros que compõem a mistura. Resultado semelhante foi encontrado por Guerrato (2006) em seus experimentos com misturas de óleos. Os dados da Tabela 3 foram usados para construir o gráfico apresentado na Figura 22.

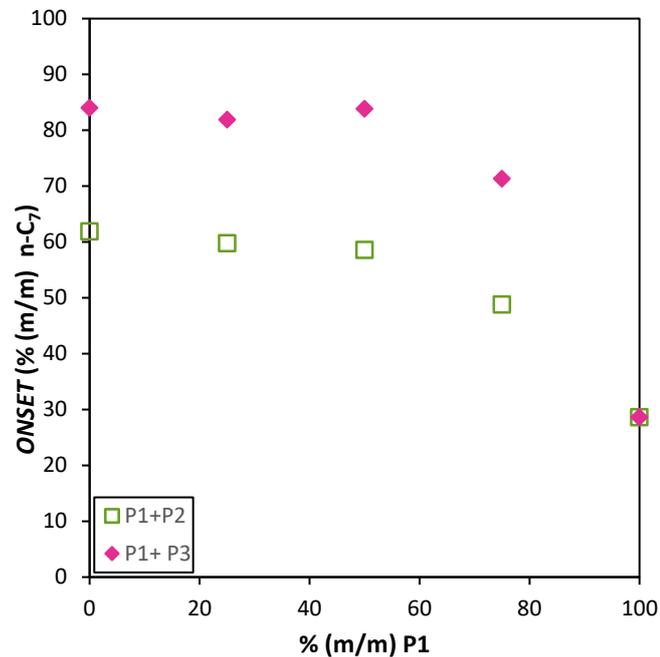
Tabela 3 – *Onset* de precipitação de asfaltenos.

%P1	ONSET	
	P1 + P2	P1 + P3
0	61.92	84.05
25	59.79	81.89
50	58.60	83.84
75	48.79	71.32
100	28.60	28.60

Fonte: autora.

A Figura 22 mostra a influência da concentração de P1 sobre o *onset* da mistura.

Figura 22 – *Onset* de precipitação de asfaltenos em função da concentração de P1.



Fonte: autora.

Deste gráfico é possível inferir que há uma influência mais significativa da composição sobre o *onset* de precipitação da mistura a partir de concentrações acima de 50% de P1. Esta influência da composição no *onset* da mistura é mais significativa para as misturas com P3, uma vez que para altas concentrações de P1, um aumento da concentração de P1 leva uma diminuição mais significativa do *onset* da mistura com P3 em comparação com a mistura com P2. Isto poderia ser resultado de um afastamento maior entre a natureza química dos petróleos P1 e P3. Para além desta concentração de 50% de P1, a tendência observada foi que com o aumento do teor de P1 na mistura a precipitação de asfaltenos iniciou a concentrações mais baixas de precipitante, ou seja, a mistura com P1 antecipou a precipitação de asfaltenos. Este resultado foi observado para ambas as misturas com P2 e P3. É possível que este resultado se deva a maior presença de P1 na mistura. Vale mencionar que por P1 ter um *onset* menor possui asfaltenos de menor início de precipitação. Assim, esta redução no *onset* pode estar relacionada com a solubilização dos asfaltenos de menor início de precipitação no novo meio formado pela mistura, indicando que a partir deste ponto os asfaltenos passam a ser menos solúveis no meio formado pela mistura. Nesse caso o comportamento da mistura pode estar sendo dominado pelos asfaltenos de menor início de precipitação de

P1 porque este está presente em maior proporção na mistura. Além da mudança nas propriedades de solvência do meio formado pela mistura, devem ser consideradas ainda possíveis interações entre os asfaltenos, entre os maltenos e entre os asfaltenos e maltenos de capa petróleo puro formando a mistura (THARANIVASAN et al., 2009). Outra observação relevante é que foi possível adicionar P1 à P2 e P3 até a proporção de 50% sem alteração significativa no *onset*, ou seja, P2 e P3 conseguiram estabilizar os asfaltenos de P1 até essa proporção. Isto também pode sugerir a interação entre os asfaltenos de P1 com outros compostos presentes em P2 e P3.

Desta forma, para ambas as misturas com P2 e P3 verificou-se que para algumas proporções, a mistura é incompatível e causa a desestabilização e consequente precipitação dos asfaltenos. Esta informação concorda com a opinião de outros pesquisadores de que algumas misturas de petróleo não são de todo compatíveis nem incompatíveis, podendo apresentar regiões de compatibilidade (WIEHE e KENNEDY, 2000; GUZMÁN, 2016). Este resultado sugere que a compatibilidade destes petróleos sofre influência mais significativa da composição da mistura apenas para concentração de P1 acima de 50%. Percebe-se que há uma tendência crescente à incompatibilidade a medida que a concentração do petróleo mais leve na mistura aumenta, tornando-se mais acentuada a partir de certa concentração de P1. Na Figura 22 é possível verificar que a concentração de P1 que dá início a incompatibilidade é próxima de 50% para ambas as misturas com P2 e P3. Este início do processo de incompatibilidade é caracterizado pelo início de um regime de instabilidade provavelmente resultado da formação de aglomerados maiores de moléculas de asfaltenos que se tornando mais pesadas já não conseguem ser sustentadas pelas resinas presentes no petróleo e precipitam ou mesmo porque o meio teve a solubilidade reduzida (CRUZ, 2015).

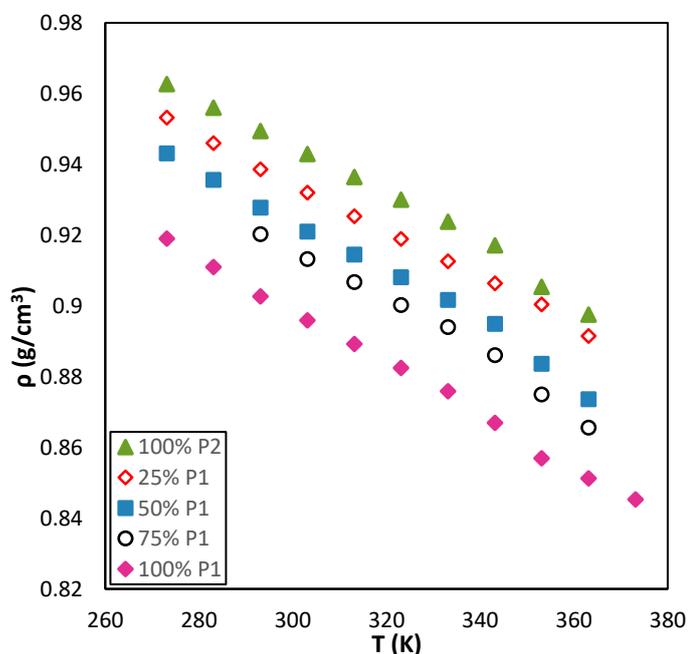
Em termos gerais, em composições mais altas de P1 foram feitas as seguintes observações: a mistura com P1 favoreceu a menor formação de precipitados, porém por outro lado os dados mostram que os asfaltenos se tornaram menos solúveis em mistura antecipando o *onset* de precipitação. A antecipação do *onset* de precipitação das misturas de P2 e P3 com P1 sugerem que pode haver interação entre os compostos presentes nos petróleos puros entre asfaltenos de um e de outro ou de outros compostos presente no petróleo com os asfaltenos do outro.

Principalmente, pode-se concluir que o *onset* de precipitação de asfaltenos não é um parâmetro que varia linearmente com a adição de P1, mas que outros fatores podem estar influenciando o comportamento da mistura e que estes fatores contribuiriam para um *onset* maior do que o que se esperaria se este parâmetro fosse influenciado por qualquer regra simples de ponderação direta entre os petróleos misturados.

4.2 Previsão do API da mistura

As Figuras 23 e 24 mostram os gráficos de densidade da mistura em função da temperatura para as misturas com P2 e P3, respectivamente. Os dados para construção desses gráficos foram obtidos experimentalmente com o auxílio de um viscodensímetro conforme mencionado na seção 3.5.

Figura 23 – Variação da densidade com a temperatura para misturas de P1 e P2.

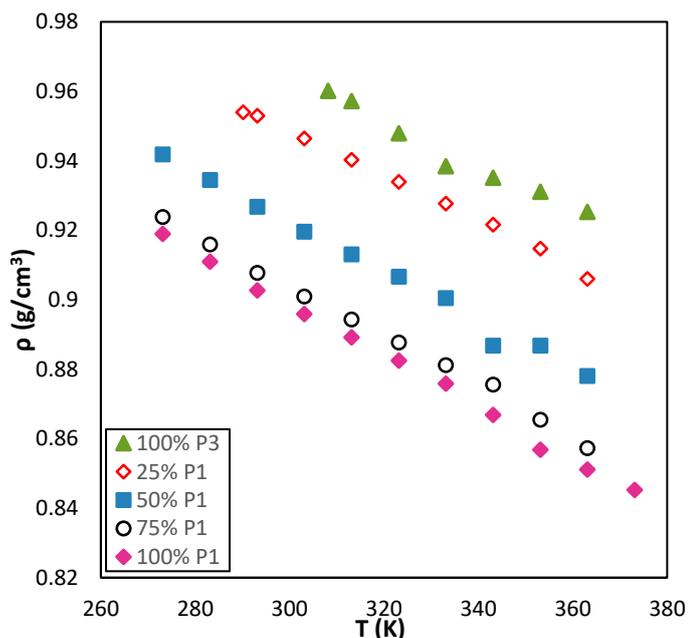


Fonte: autora.

Estes gráficos mostram que a densidade cai com o aumento da temperatura tanto para os petróleos puros como para as misturas ao longo de toda a faixa de temperatura avaliada. Para todas as misturas, observou-se que a presença de P1 em

maior concentração manteve a densidade da mistura abaixo da densidade das misturas com menor concentração de P1 ao longo da faixa de temperatura percorrida. Isto dá a ideia de que esta propriedade tem seu comportamento influenciado pela composição da mistura.

Figura 24– Variação da densidade com a temperatura para misturas de P1 e P3.



Fonte: autora.

A Tabela 4 mostra os dados de °API convertidos a partir dos dados de densidade obtidos experimentalmente e, os dados de °API calculados com base na contribuição de cada petróleo para a densidade da mistura. Foi admitida a hipótese de solução ideal para as misturas e aplicada uma regra de mistura, que costuma ser usada para prever propriedades da mistura a partir de propriedades dos componentes puros, a fim de avaliar a aditividade do °API (FAHIM, 2012). O °API estimado foi calculado como a conversão da densidade da mistura calculada por ponderação das densidades dos petróleos puros que constituem a mistura conforme a Eq. 2.

$$\rho_{mist} = \sum \rho_i * \phi \quad (\text{Equação 2})$$

Como apresentado na tabela 4, o petróleo P1 possui o maior °API (20,55) sendo classificado como um petróleo leve. Já os petróleos P2 (°API 16,38) e P3 (11,65) são classificados como petróleos médio-pesados. Quanto ao °API das misturas, foram obtidos valores variando entre a faixa de °API dos petróleos puros. As misturas com

menor concentração de P1 apresentaram °API mais baixo e aquelas com maior concentração de P1 apresentaram °API mais alto.

Tabela 4 – °API experimental e °API estimado.

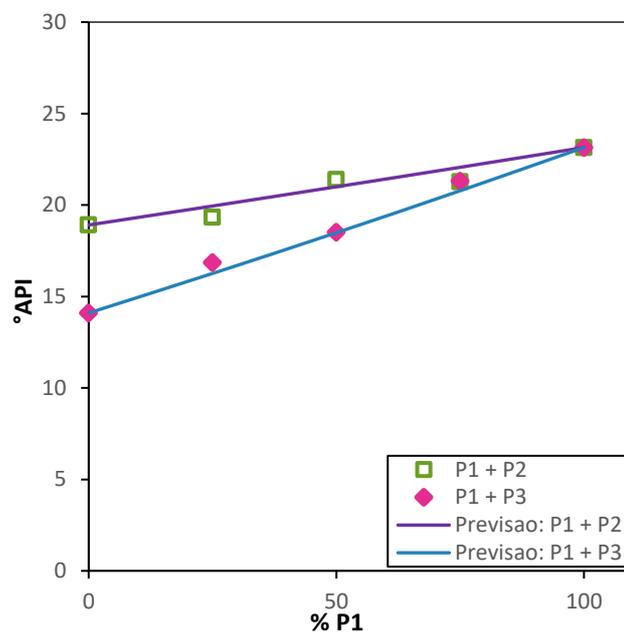
%P1	°API experimental		°API estimado	
	P1 + P2	P1 + P3	P1 + P2	P1 + P3
0	16,38	11,65	16,38	11,65
25	16,79	14,35	17,40	13,78
50	18,82	15,99	18,43	15,97
75	18,70	18,74	19,48	18,22
100	20,55	20,55	20,55	20,55

Fonte: autora.

Os dados da Tabela 4 foram usados para a construção do gráfico na Figura 25. Através desta figura é possível constatar que o °API aumenta como função da concentração do petróleo mais leve para ambas as misturas com P2 e P3, isto concorda com os resultados encontrados por TOZZI et al. (2015) em seu trabalho com 68 misturas de óleos apresentando composições variadas de quatro amostras de óleos puros diferentes.

Da Figura 25 também pode-se concluir que o método adotado para a previsão do °API da mistura de P1 com P2 e P3 a partir da ponderação das densidades dos petróleos puros que constituem a mistura apresentou boa concordância com os dados experimentais. Também é notável que as curvas tendem a coincidir com o aumento da concentração de P1, ocorrendo um maior distanciamento entre as curvas em concentrações baixas de P1. Estes resultados são favoráveis a hipótese levantada de aditividade mássica do parâmetro, visto que a tendência que as curvas exibem de coincidir à altas concentrações de P1 e distanciar-se à baixas concentrações de P1 sugere uma maior contribuição do petróleo com maior fração presente na mistura para o °API da mistura. A maior inclinação das curvas da mistura de P1 com P3 é resultado do maior gradiente entre o °API destes petróleos individualmente.

Figura 25 – Variação do °API para misturas de P1 com P2 e P3.



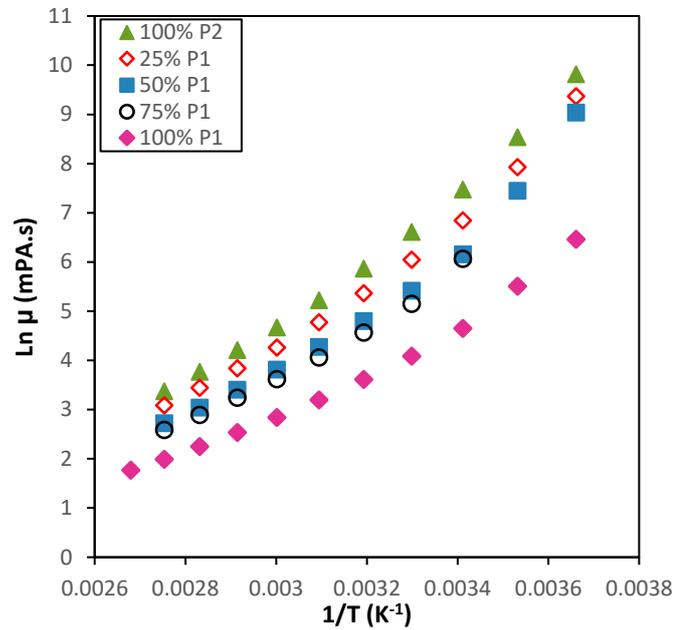
Fonte: autora.

Contrariamente ao *onset*, o °API mostrou seguir uma tendência linear com a adição de P1 indicando seguir uma regra simples de mistura pela ponderação dos petróleos presentes na mistura.

4.3 Efeitos sobre a viscosidade e determinação da temperatura de aparição de parafinas (WAT)

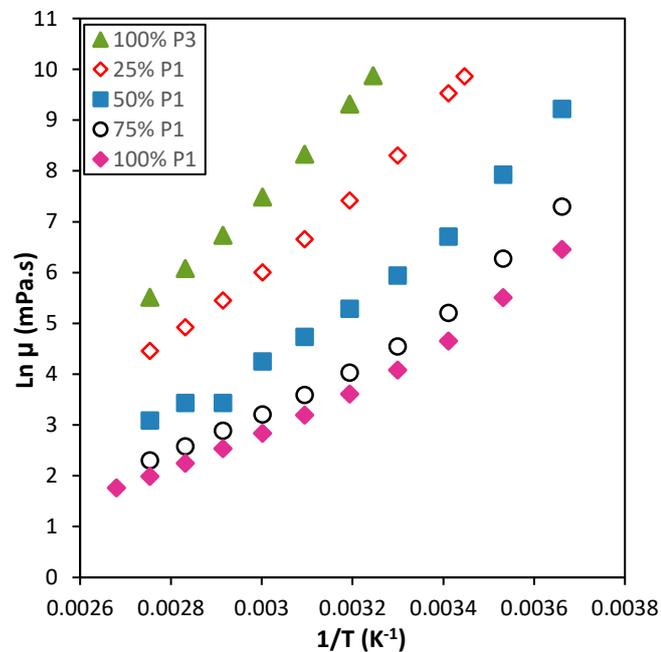
Com a finalidade de avaliar os efeitos da mistura sobre a viscosidade e determinar a temperatura de aparição de parafinas foi realizada a medição da viscosidade das misturas e dos óleos em função da variação da temperatura, o que permitiu a construção dos gráficos mostrados nas Figuras 26 e 27. Os resultados para a viscosidade nestas figuras estão expressos em termos de uma função logarítmica.

Figura 26– Variação da viscosidade com a temperatura para misturas de P1 e P2.



Fonte: autora.

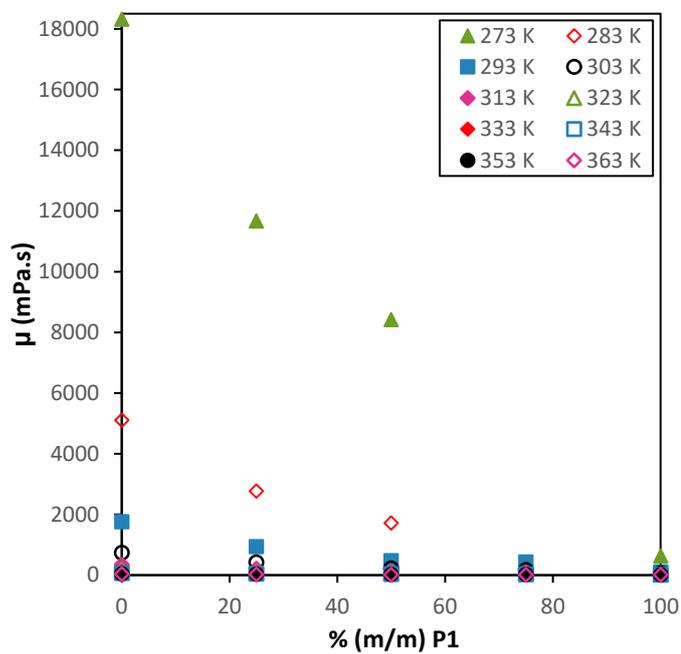
Figura 27 – Variação da viscosidade com a temperatura para misturas de P1 e P3.



Fonte: autora.

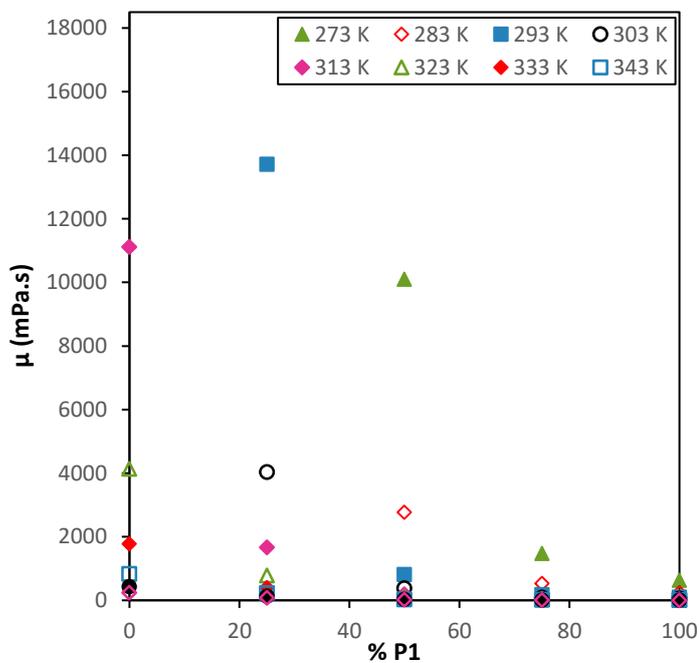
As Figuras 28 e 29 mostram o comportamento da viscosidade com a adição de P1 à diversas temperaturas para as misturas com P2 e P3, respectivamente.

Figura 28 – Variação da viscosidade com a adição de P1 para misturas com P2.



Fonte: autora.

Figura 29 – Variação da viscosidade com a adição de P1 para misturas com P3.



Fonte: autora.

Ambas as figuras exibem o comportamento característico de queda da viscosidade com o aumento da temperatura e da proporção de P1 na mistura. Para as misturas de P1 e P2 os dados tendem a exibir uma curvatura muito suave (Fig. 28), já para as misturas com P3 os dados exibem curvatura maior e parecem não ter dependência linear com a adição de P1 (Fig. 29). Assim, não se pode descartar a existência de outros fatores contribuindo para uma viscosidade menor que a esperada caso a influência da composição fosse linear (caso em que os dados resultariam em uma reta). Uma vez que a viscosidade está relacionada com a origem molecular do fluido, ela depende fortemente das interações moleculares e não obedece qualquer simples regra de mistura linear (CENTENO, 2011; CRUZ, 2015).

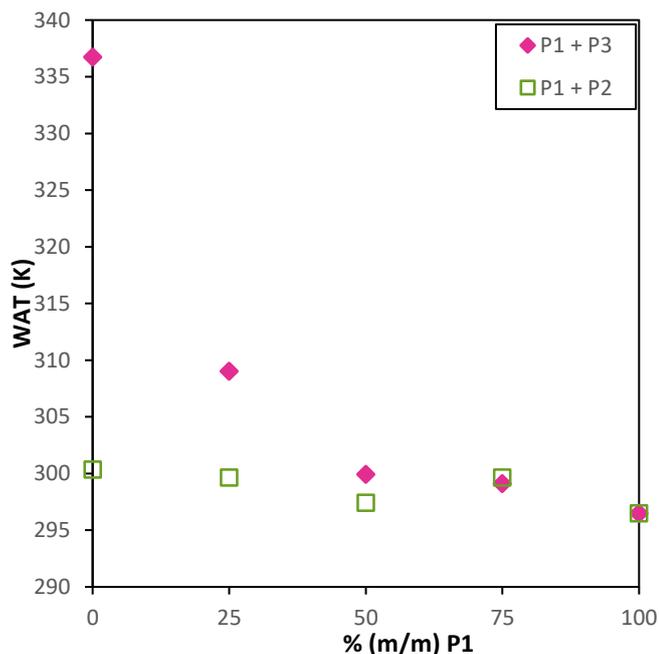
Vale mencionar que o equipamento não permitiu medir a viscosidade de P3 além de 323 K. E as viscosidade para as misturas de P3 com P1 a 25% (m/m), 50% (m/m) de P1 só foram possíveis de mensurar até as temperaturas de 303K e 283 K, respectivamente.

Uma vez que a redução de temperatura provoca a aparição de parafina precipitada, pode contribuir para a elevação da viscosidade. Contudo, este fenômeno não é suficiente para sobrepor totalmente o efeito da queda da temperatura sobre a viscosidade. Mesmo assim é possível relacionar a presença de parafina a um desvio acentuado no comportamento da curva de viscosidade com a temperatura. A *WAT* foi determinada graficamente através de ajuste linear dos dados apresentados nas Figuras 28 e 29 como sendo a temperatura para qual a curva de $\ln(\mu)$ muda significativamente de comportamento. Um desvio acentuado no comportamento da curva sugere que houve alteração da viscosidade da mistura, aqui avaliada como um indicativo da precipitação de parafinas. Semelhante ao critério adotado para a precipitação de asfaltenos, a incompatibilidade é aqui definida como a região ou faixa de composição da mistura que antecipa o aparecimento das parafinas, ou seja, que aumenta a temperatura de formação de parafina precipitada.

A Figura 30 mostra a *WAT* da mistura em função da concentração de P1 na mistura. É possível inferir da Figura 30 que a *WAT* para a mistura de P1 com P2 sofre pouca ou nenhuma influência da composição da mistura. A *WAT* para a faixa de composição avaliada se manteve em média à mesma temperatura para as misturas de

P1 e P2. Por outro lado, a *WAT* para a mistura com P3 parece sofrer influência da composição da mistura tendendo a diminuir com o aumento da concentração de P1 na mistura até um mínimo próximo da composição 50 % (m/m) de P1, para qual parece estabilizar.

Figura 30 – Temperatura de aparição de parafinas em função da % (m/m) de P1.



Fonte: autora.

O petróleo P3 exibiu a maior *WAT*. Isto pode estar relacionado ao teor de parafinas presentes no óleo ou a presença de compostos nucleantes, tais com asfaltenos (NGHIEM e KOHSE, c2006 – c2007; SEMENOV, 2012; MOLINA, 2017) ou ainda, pode ser que as parafinas presentes em P3 sejam mais pesadas e precipitem com maior facilidade.

Quanto a curva para a mistura de P1 e P3, fica claro que a *WAT* não varia linearmente com a adição de P1 e é importante não descartar a existência de outros fatores influenciando a precipitação de parafinas. A contribuição destes outros fatores poderia estar retardando a aparição de parafinas além do esperado caso em que a *WAT* dependeria da ponderação direta dos petróleos misturados.

5 CONCLUSÃO

Na tentativa de avaliar a compatibilidade de petróleos foram adotados dois critérios para investigar a estabilidade de asfaltenos e parafinas ao longo de uma faixa de composição de misturas de óleos. Como critérios de compatibilidade foram adotados a precipitação de asfaltenos e a precipitação de parafinas. O *onset* de precipitação de asfaltenos e a temperatura de aparição de parafinas (*WAT*) foram escolhidos como indicadores destes critérios.

No que diz respeito ao critério precipitação de asfaltenos, foram feitas as seguintes observações: a mistura com P1 (petróleo mais leve) favoreceu a menor formação de precipitados de asfaltenos para toda faixa de composição e a quantidade de precipitado foi gradual com o aumento da concentração de P1 na mistura. Porém os dados também mostraram a existência de duas regiões: região de estabilidade (até 50% de P1) e região de instabilidade (a partir de 50%). Para concentrações mais baixas de P1 (região de estabilidade) o *onset* de precipitação sofreu quase nenhuma influência da adição de P1, permanecendo próximo ao valor original para o óleo mais pesado na mistura. Contudo, para concentrações acima de 50%, os asfaltenos se tornaram menos solúveis no meio formado pela mistura dos óleos, antecipando o *onset* de precipitação em relação ao *onset* original dos óleos P2 e P3 (petróleos mais pesados da mistura). Dessa forma, fica claro que a precipitação de asfaltenos não é um parâmetro que segue uma regra de mistura de simples, uma vez que o *onset* de precipitação de asfaltenos para nenhuma das misturas exibe um comportamento ponderado pela composição da mistura. Conclui-se a partir disso que esse não deve ser considerado único para a estabilidade dos asfaltenos.

Quanto a precipitação de parafinas, para toda a faixa de composição investigada não foram observadas regiões de incompatibilidade. Pelo contrário, para ambas as misturas com P3 e P2 foi observado um abaixamento da temperatura de aparição de parafinas. Este abaixamento foi mais significativo para P3 talvez devido à natureza química deste petróleo. A realização da análise SARA permitiria uma discussão mais aprofundada sobre as prováveis causas para a exibição deste comportamento.

Quanto aos critérios adotados para avaliar a compatibilidade dos petróleos P2 e P3 com o petróleo P1 usado como diluente para redução da viscosidade, os resultados obtidos para a precipitação de asfaltenos, assim como para a precipitação de parafinas em função da composição da mistura concordam que o limite para a faixa de composição ideal para a redução da viscosidade do petróleo mais pesado sem prejuízo da estabilidade dos asfaltenos e das parafinas é a proporção de 1:1 entre os petróleos presentes na mistura. Concentrações de P1 na mistura maiores que 50% não tiveram grandes efeitos na aparição de parafinas, mas para precipitação de asfaltenos se mostraram como desvantagem.

Em termos gerais, para ambas as misturas com os petróleos P2 e P3 pode-se concluir que a mistura com P1 foi vantajosa, retardando a precipitação de parafinas, até a proporção 1:1. A mistura com P1, em proporção maior que 50%, não apresenta vantagem. Não foi verificada a existência de região de incompatibilidade seguindo o critério de precipitação de parafinas.

Por fim, é possível concluir que o critério precipitação de asfaltenos revelou-se um ponto importante e que requer mais atenção na avaliação da compatibilidade dos óleos. Contudo, recomenda-se a reprodução deste experimento para outras amostras de petróleo com diferentes faixas de °API para avaliar a aplicabilidade desses resultados em escala mais ampla. Sugere-se ainda a aplicação de um modelo a esses dados para tentar prever a precipitação de asfaltenos e parafinas em misturas desses óleos e a posterior investigação da aplicabilidade do modelo para uma ampla gama de misturas de óleos de viscosidades diferentes. Também é recomendável a realização da análise SARA para verificação das hipóteses levantadas sobre a composição dos petróleos puros e possível relação dessa composição com o comportamento observado das misturas de óleo.

Foi constatada uma melhoria no °API da mistura comparado ao °API dos petróleos mais pesados individualmente. Este resultado confirma o potencial diluente do petróleo mais leve na redução da viscosidade, uma vez que essas propriedades têm relação de proporcionalidade inversa. Foi verificado experimentalmente que para faixa de temperatura percorrida, a viscosidade da mistura foi mantida abaixo daquelas de menor teor de P1.

Em resumo, para as misturas com P3 foi possível concluir que os parâmetros *WAT*, viscosidade e *onset* de precipitação de asfaltenos não sofrem influência linear da composição da mistura, não podendo ser previsto por ponderação direta da contribuição dos petróleos na mistura. Quaisquer fatores que influenciam estes parâmetros contribuem negativamente para o *onset*, antecipando a precipitação de asfaltenos, e positivamente para a viscosidade e a *WAT*, retardando a aparição de parafinas e diminuindo a viscosidade além do previsto por qualquer regra de mistura simples que levasse em consideração apenas a composição da mistura. O parâmetro °API mostrou-se o único a seguir uma regra simples de mistura e atendeu bem a previsão linear. As mesmas conclusões podem ser tiradas a partir das misturas com P2, contudo é importante destacar que em relação ao efeito sobre a viscosidade da mistura com P2, as curvas de viscosidade de mistura exibiram uma concavidade muito rasa e a modelagem ajustada desses dados forneceria uma ideia melhor sobre qualquer linearidade na dependência da viscosidade em função da composição da mistura.

REFERÊNCIAS

AKBARZADEH, K. et al. A generalized regular solution model for asphaltene precipitation from n-alkane diluted heavy oils and bitumens. **Fluid Phase Equilibria**, 2005, v. 232, p. 159-170

AKBARZADEH, K. et al. Asphaltene deposition measurement and modeling for flow assurance of tubings and flow lines. **Energy Fuels**, 2012, v. 26, p. 495–510.

AKBARZADEH, K. et al. **Asphaltene deposition measurement and modeling for flow assurance of subsea tubings and pipelines**. Rio de Janeiro, Offshore Technology Conference, 2011.

AKBARZADEH, K. et al. Methodology for the Characterization and Modeling of Asphaltene Precipitation from Heavy Oils Diluted with n-Alkanes. **Energy & Fuels**, 2004, v. 18, p. 1434-1441.

AKBARZADEH, K.; et al. Asphaltenes, problematic but rich in potential. **Oilfield Review**, v. 19, 2.ed., p. 22-43, 2007.

AL-QASIM, A.; BUBSHAIT, A. Asphaltenes: What do we know so far. **Society of Petroleum Engineers**, 2017.

AMELI, F. et al. Determination of asphaltene precipitation conditions during natural depletion of oil reservoirs: A robust compositional approach. **Fluid Phase Equilibria**, 2016, v. 412, p. 235–248.

ANDERSEN, S.I. Effect of precipitation temperature on the composition of n-heptane asphaltenes. *Petroleum Science and Technology*, 1994, v. 12, p. 51-74.

ARCIERO, B. **Optimization of flow assurance applications through life-of-field: An integrated approach to production engineering and chemical management across Gulf of Mexico deepwater assets**. Houston, Offshore Technology Conference, v. 6, p. 4083-4100, 2017.

ASHOORI, S. et al. The relationship between SARA fractions and crude oil stability. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 26, p. 209-213, 2017.

BARRERA, D. M. **Determination and Application of Asphaltene Property Distributions for Native and Refined Crude Oils**. Dissertação de Mestrado. University of Calgary, 2012.

BROWN, L.D. **Flow Assurance: A ? Discipline**. Houston, Offshore Technology Conference, 2002.

CAMACHO-VELÁZQUEZ, R. et al. **Flow assurance applied research proposal for heavy oil crudes from green offshore naturally fractured reservoirs to delivery points**. SPE Heavy and Extra Heavy Oil Conference, 2014.

CARDOSO, L.C. **Petróleo: do poço ao posto**. Rio de Janeiro: Qualitymark, 2012, p. 192.

CARDOSO, C.B.; ALVES, I.N.; RIBEIRO, G.S. **Management of flow assurance constraints**. Offshore Technology Conference, 2003.

CENTENO, G. et. al. Testing various mixing rules for calculation of viscosity of petroleum blends. **Fuel**, 2011, v. 90, p. 3561-3570.

CHEN, H. et. al. Ultrasonic Detection and analysis of wax appearance temperature of kingfisher live oil. **Energy & Fuels**, 2014, v. 28, p. 2422–2428.

CRUZ, J.L.M. et. al. Incompatibility determination of crude oil blends from experimental viscosity and density data. **Energy & Fuels**, 2015, v. 29, p. 480-487.

DALIRSEFAT, R., F. FEYZI, A. Thermodynamic model for wax deposition phenomena. **Fuel**, 86 (2007) 1402–1408

FAHIM, M. A. et. al. **Introdução ao Refino de Petróleo**. Rio de Janeiro, RJ: Elsevier, 2012. 457

FERREIRA, C, D, A.; CARDOSO, L. F. **Estudo da garantia de escoamento em um campo de óleo pesado em lâmina d'água rasa**. Monografia,. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

GHANAEI, E. et. al. Wax formation from paraffinic mixtures: a simplified thermodynamic model based on sensitivity analysis together with a new modified predictive UNIQUAC. **Fuel**, 99, 2012, 235-244.

GARRETO, M.S.E. **Determinação do início de precipitação dos asfaltenos em petróleos brasileiros e implicações na estabilidade de misturas de petróleos**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Maranhão, 2006.

GUO, B. et al. **Offshore Pipelines: Design, Installation and Maintenance**. 2.ed. Gulf Professional Publishing, 2013. Cap. 15, p. 179-231.

GUZMÁN, R. et al. Methods for determining asphaltene stability in crude oils. **Fuel**, 2017, v. 188, p. 530–43.

HEMMATI-SARAPARDEH, A. et al. Asphaltene precipitation due to natural depletion of reservoir: Determination using a SARA fraction based intelligent model. **Fluid Phase Equilibria**, 2013, v. 354, p. 177–184.

INDIO, N et al. **Processamento de Petróleo e Gás**. LTC, 2014. 2ªed.

JACOBSEN, T.B.I. **Flow Assurance: A System Perspective**. University of Oslo, 2015.

JAHN, Frank. **Introdução à exploração e produção de hidrocarbonetos**. Rio de Janeiro. Elsevier, 2012, 491 p.

JUNG, S.-Y., LEE, D.-G., & LIM, J.-S. **A Simulation Study of Wax Deposition in Subsea Oil Production System**. International Society of Offshore and Polar Engineers, 2004.

KACZMARSKI, A.A.; LORIMER, S.E. **Emergence of flow assurance as a technical discipline specific to deepwater: Technical challenges and integration into subsea systems engineering**. Houston, Offshore Technology Conference, 2001.

KRIZ, P.; ANDERSEN, S. I. Effects of asphaltenes on Crude oil crystallization. **Energy and Fuels**, 2005, v. 19, p. 948-953.

KUZNICKI, T.; MASLIYAH, J.H.; BHATTACHARJEE, S. Molecular dynamics study of model molecules resembling asphaltene-like structures in aqueous organic solvent systems. **Energy & fuels**, 2008, v. 22, p. 2379-2389.

MACHADO, J.C.V. **Reologia e escoamento de fluidos: ênfase na indústria do petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2002. p. 257.

MAHMOUD, M. B.; ABOUJADEED, A. A. Compatibility Assessment of Crude Oil Blends Using Different Methods. **AIDIC**, 2017, v. 57.

MOLINA V., D. et. al. Understanding the Effect of Chemical Structure of Asphaltenes on Wax Crystallization of Crude Oils from Colorado Oil Field. **Energy Fuels**, 2017.

MMATA, B. et. al. **Determination of Wax Precipitation Tendency Using Sara Analysis**. Society of Petroleum Engineers, 2017.

MOURA, L. G. M. **Avaliação de modelos aplicados a predição de da estabilidade e compatibilidade de petróleos**. Dissertacao de Mestrado. Universidade Federal do Maranhão, 2007.

MULLINS, O.C.; MARTÍNEZ-HAYA, B.; MARSHALL, A.G. Contrasting perspective on asphaltene molecular weight. **Energy & Fuels**, 2008, v. 22, p. 1765-1773.

MULLINS, O.C. Review of the molecular structure and aggregation of asphaltenes and petroleomics. **Society of Petroleum Engineers Journal**, 2008, v. 13.

MULLINS, O.C. The asphaltenes. **The Annual Review of Analytical Chemistry**, 2011, v. 4, p. 393-418.

MULLINS, O.C. The modified Yen Model. **Energy & Fuels**, 2010, v. 24, p. 2179-2207.

NGHIEM, L.X.; KOHSE, B.F. Asphaltenes and Waxes. In: LAKE, L.W. **Petroleum Engineering Handbook**, 2007. v. 1, cap. 9, p. 397-464.

Petroleum Chemistry and Refining. Washington, D.C.: **Taylor & Francis**, 1998. p. 273.

Perez, P. L. et. al. **Mitigating Wax Deposition From Crude Oils: Correlations Between Physical-Chemical Properties of Crude Oils and the Performance of Wax Inhibitors**. Offshore Technology Conference, 2016.

PRUCOLE, E. S. **Avaliação do uso de biodiesel na formulação de combustíveis marítimos residuais**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.

PUNASE, A.; PRAKOSO, A.; HASCAKIR, B. The polarity of crude oil fractions affects the asphaltenes stability. **Society of Petroleum Engineers**, 2016.

Rodríguez, S. et al. Experimental Setups for Studying the Compatibility of Crude Oil Blends under Dynamic Conditions. **Energy & Fuels**. 2016, 30 (10), 8216-8225

SARICA, C. Flow assurance and control in petroleum production and transport. **Journal of Energy Resources**, 2008, v. 130.

SEMENOV, A. **Wax-Deposition Forecast**. Society of Petroleum Engineers, 2012.

SHIPPEN, M.; ELLUL, I.R.; BAILEY, W. **Flow Assurance – At what cost?** Vancouver, Pipeline Simulation Interest Group, PSIG Annual Meeting, 2016.

SILVA, F.B. **Extração, caracterização e estabilização de asfaltenos oriundos de petróleos médio, pesado e extrapesado**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

SPEIGHT, J. G. **Petroleum chemistry and refining**. Washington, D.C.: Taylor & Francis, c1998. 273 p.

SPEIGHT, J. G. **The chemistry and technology of petroleum**. 4. ed. Boca Raton, Florida: **CRC Press**, 2007, p. 945.

STRUBINGER, A. et. al. Using the Gas Pycnometer to Determine API Gravity in Crude Oils and Blends. **Energy & Fuels**, 2012, v. 26, p. 6863–6868.

THARANIVASAN, A.K. **Asphaltene Precipitation from crude oil blends, conventional oils, and oils with emulsified water**. Tese de Doutorado. University of Calgary, 2012.

THARANIVASAN, A.K.; SVRCEK, W.Y.; YARRANTON, H.W. Measurement and modeling of asphaltene precipitation from crude oil blends. **Energy & Fuels**, 2009, v. 23, p. 3971-3980.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. 2.ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004. Cap. 16, p. 271.

TOZZI, F.C. et al. Improving the physicochemical properties of Brazilian onshore and offshore crude oils using the production of blends. **Fuel**, 2015, v. 159, p. 607-613.

WANG, X.; GU, Y. Characterization of precipitated asphaltenes and deasphalted oils of the medium crude Oil-CO₂ and medium crude Oil-n-pentane systems. **Energy Fuels**, 2011, v. 25, p. 5232–5241.

WARDHAUGH, L. T., BOGER, D. V., & TONNER, S. P. Rheology of Waxy Crude Oils. Society of Petroleum Engineers, 1988.

WIEHE, I.A.; KENNEDY, R.J. The oil compatibility model and crude oil incompatibility. **Energy & Fuels**, 2000, v. 14, p. 56-59.

ZHANG, X.; PEDROSA, N.; MOORWOOD, T. Modeling asphaltene phase behavior: Comparison of methods for flow assurance studies. **Energy & Fuels**, 2012, v. 26, p. 2611-2620.

ZÚÑIGA-HINOJOSA, M.A. et al. Modeling of asphaltene precipitation from *n*-alkane diluted heavy oils and bitumens using the PC-SAFT equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, 2014, v. 376, p. 210-224.