



Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

AVALIAÇÃO DO USO DE MICROEMULSÕES NA REDUÇÃO DA TIAC DA PARAFINA

Érika Adriana de Santana, Flávia Melo de Lima, Auberan Varela Souza, Eduardo Lins de Barros Neto, Tarcílio Viana Dutra Júnior

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química, Av.
Sen. Salgado Filho - Campus Universitário. CEP 59.072-970 - Natal/RN - Brasil,
erikaadriana@eq.ufrn.br, flaviamelo@eq.ufrn.br, auberan@eq.ufrn.br, eduardo@eq.ufrn.br,
tarcilio@eq.ufrn.br

Resumo – A exploração de petróleo, *offshore*, onde os campos são localizados abaixo do fundo do mar, são de grande interesse para as grandes companhias exploradoras de petróleo do mundo inteiro. Porém, este processo enfrenta o processo da cristalização de parafinas causada pela redução da temperatura e elevadas pressões operacionais. A Temperatura de Início de Aparecimento de Cristais (TIAC) representa a temperatura na qual os primeiros cristais de parafina saem da solução, provocando mudanças no comportamento reológico do petróleo. Caso, a temperatura, no escoamento permaneça acima da TIAC não ocorrerá precipitação. As microemulsões são sistemas termodinamicamente estáveis, isotrópicos e transparentes de dois líquidos imiscíveis estabilizados por um filme de compostos tensoativos localizados na interface água/ óleo. Uma das mais importantes propriedades das microemulsões é a de dissolver substratos insolúveis, ou pouco solúveis, em solventes orgânicos. O presente trabalho alia os propósitos das microemulsões a remediação do problema da precipitação da parafina em oleodutos, reduzindo os riscos ambientais pela diminuição da concentração dos solventes utilizados.

Palavras-Chave: parafina, temperatura, cristalização, microemulsão.

Abstract - The oil exploration, offshore, where the fields are located below of the deep one of the sea, is of great interest for great the company exploring of oil of the entire world. However, this process faces the process of the paraffin crystallization caused by the reduction of the temperature and raised operational pressures. The Crystals Formation Initial Temperature (CFIT) represents the temperature in which the first paraffin crystals leave the solution, provoking changes in the reologic behavior of the oil. In case that, the temperature, in the draining remains above of the TIAC does not occur precipitation. The microemultions are steady, isotropic and thermodynamic transparent systems of two liquids immiscible stabilized by tensoativos a composite film located in the interface water oil. One of the most important properties of microemulsions is to dissolve substrata insoluble, or little soluble, in solvent organic. The present work unites the intentions of microemultions the remediation of the problem of the precipitation of paraffin in pipe-lines, reducing the ambient risks for the reduction of the concentration of the solvents used.

Keywords: paraffin, temperature, cristalization, microemultion.

1. Introdução

Ceras de parafinas são os principais constituintes da maioria dos sólidos incrustados por óleos crus e em geral são solúveis nas condições de reservatório. Os efeitos prejudiciais da deposição de cera são encontrados em todas as fases de: produção, armazenamento e principalmente no transporte devido ao gradiente de temperatura existente entre o poço e a plataforma, quando a exploração é realizada em águas profundas (Thomas, 2001).

As parafinas ou asfaltenos podem precipitar quando ocorre: a diminuição de alcanos leves nos óleos crus, por volatilização, os quais solubilizam os alcanos pesados; diminuição da pressão e principalmente da temperatura .

A quantidade de cristais formados é responsável pela modificação das propriedades reológicas da solução. As propriedades reológicas de uma solução polimérica dependem de diferentes fatores, tais como: solvente, temperatura, massa molar e grupos funcionais na cadeia polimérica (Baldoto, 2004).

Os meios microemulsionados têm despertado grande interesse, tendo sido alvo de inúmeros estudos. Isto se deve, em parte, as suas amplas potencialidades e aplicações industriais (Morais, 2004).

O ponto de fluidez é um parâmetro que descreve uma propriedade física do petróleo, correspondendo à temperatura abaixo da qual o óleo não flui sob a ação gravitacional, e as propriedades reológicas do petróleo mudam, drasticamente, passando a comportar-se como substância semi-sólida. Esta mudança de comportamento está associada à formação e ao crescimento dos cristais de parafina no seio do petróleo (Gentili, 2004).

Existem diversos tipos de produtos redutores de ponto de fluidez. Os mais comuns podem ser classificados em três categorias distintas: a) os solventes que modificam o equilíbrio termodinâmico do petróleo, retardando assim a saída das parafinas de solução; b) os agentes dispersantes que procuram manter os cristais de parafinas em suspensão; c) os modificadores de cristais que atuam como núcleos de cristalização para as parafinas, modificando assim a morfologia dos cristais gerados e, como consequência, ocorre à redução da viscosidade do petróleo (Nascentes, 2002).

Processos de desparafinação como da unidade U-18 da RLAM - Petrobrás utiliza solventes para evitar problemas de escoamento devido às baixas temperaturas de cristalização e de separação das parafinas por filtração. N-parafina e parafinas pouco ramificadas devem ser removidos de Diesel e óleos lubrificantes, por exemplo, para evitar mal desempenho e congelamento desses produtos em baixas temperaturas. Estudos foram realizados utilizando dados de uma campanha típica de desparafinação de óleo destilado neutro leve (DNL).

A utilização de solventes pela RLAM é uma aplicação necessária nos processos de desparafinação, apesar dos riscos ambientais que podem ser gerados por problemas operacionais. Portanto, os usos dos solventes são precedidos por quatro seções principais: resfriamento e filtração, recuperação de solvente do filtrado, recuperação de solvente da parafina e purificação do solvente, visando o controle ambiental e operacional (Nascentes, 2002).

A literatura estimula estudos relacionando o entendimento do comportamento reológico com o comportamento térmico, bem como diagramas de fases de misturas parafínicas, considerando a possibilidade da existência de região de fase “gel” (Vaz, 2003).

O tipo e o tamanho das cadeias interferem nas curvas de predição com todos os solventes, pois comparando solventes de mesmo tamanho em relação aos hidrocarbonetos e álcoois, por exemplo, dodecano e dodecanol com parafina “A” (fração leve), podem-se observar que a temperatura de cristalização da parafina na mesma fração molar é bem maior com álcool do que com hidrocarbonetos e quanto ao tamanho da cadeia, o seu aumento é diretamente proporcional ao aumento da temperatura de cristalização em ambos solventes (Telêmaco, 2002).

Os resultado das curvas de predição da temperatura do início da cristalização da parafina, mostra que houve uma melhora na simetria destas curvas, na medida em que se aumentava o tamanho da cadeia do solvente. Os hidrocarbonetos são os solventes mais adequados neste estudo, pois a parafina e o solvente apresentam o mesmo tipo de polaridade (ambos são apolares). (Telêmaco, 2002).

O método que melhor se adapta a este estudo de temperatura do início da cristalização da parafina é o método de Won, pois é o que mais se aproxima dos dados experimentais, confirmando assim que o coeficiente de atividade tem uma contribuição relevante neste estudo (Telêmaco, 2002).

O emprego de tensoativos em ambientes maxilares destaca-se, principalmente, nas etapas de concentração e/ou separação, sendo os tensoativos utilizados em substituição às metodologias tradicionais (extração líquido-líquido, troca iônica, etc.) pela separação de duas fases isotrópicas, denominado “cloud point” (ponto de turbidez do tensoativos não iônicos) (Nascentes, 2002).

Ribeiro et al (1997), apresenta uma teoria que fornece a espessura da camada depositada em função do tempo e das posições axiais. Sempre que existe uma diferença de temperatura entre a parede do tubo e o óleo, um gradiente de temperatura radial é estabelecido dentro do fluxo do fluido. O gradiente de temperatura radial causa um gradiente de massa radial, desde que a temperatura do óleo na parede interna do tubo tenha alcançado o ponto de turbidez correspondente à concentração inicial. O gradiente de massa assim estabelecido promove um fluxo de transferência de massa para a superfície interna do tubo.

Estudos realizados com misturas binárias têm sido desenvolvidos aplicando formulações matemáticas para descrever, exatamente, o derretimento e solidificação da parafina, mostrando a relação de componentes puros. Possibilitando, avaliar o comportamento térmico e as características do derretimento para amostras binárias de mistura de alcanos (HAMMAMI, A., 1995).

O presente trabalho visa analisar a temperatura de início de aparecimento de cristas (TIAC) das parafinas, em diversos solventes, utilizar sistemas microemulsionados, visando reduzi-la, contribuindo para remediação do processo de cristalização de parafina nos dutos de óleo cru, reduzindo custos operacionais.

2. Metodologia

2.1. Materiais Utilizados

Para realização dos experimentos da TIAC (Temperatura de Início do Aparecimento de Cristais), foram utilizadas amostras de parafina bruta denominada RLAM 140/145-1, cedidas pela RLAM – Petrobrás Bahia, no qual se tem garantia de ser uma parafina praticamente pura (100%) com temperatura de fusão de 60°C. A concentração de

parafina utilizada nos experimentos foi de 10%. Este método visa trazer resultados qualitativos e quantitativos, devido à precisão e sensibilidade do aparelho utilizado (Fototrodo Mettler Toledo DL50).

Para construção do diagrama ternário foram utilizados: Aguarrás, Água, (Óleo de Coco Saponificado) como tensoativo e Butanol (cotensoativo) na razão C/T (1:4).

2.2. Construção do Diagrama Ternário

O método baseia-se na titulação volumétrica com pesagem analítica das proporções volumétricas, a fim de se obter as frações mássicas. Inicialmente, preparam-se pontos no binário C/T e óleo (B, C, D e E), titula-se com água (A) com o objetivo de determinar o ponto em que o sistema entra na região de microemulsão (facilmente perceptível pela transformação do sistema em uma solução translúcida), macroscopicamente homogênea. Em seguida continua-se a titulação até que a amostra torne-se turva, determinando assim a região bifásica.

Foi delimitado o maior triângulo possível (Figura 1) dentro da região de microemulsão, marcados pontos estratégicos para realização de experimentos com as quantidades determinadas pelo diagrama, visando localizar os pontos na região de microemulsão de melhor desempenho quando aplicados a TIAC da parafina.

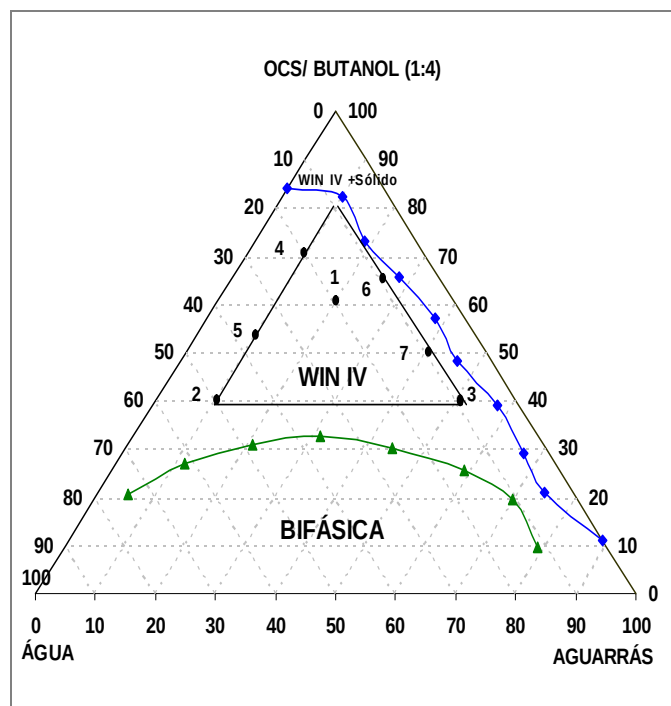


Figura 1: Diagrama ternário Aguarrás/ OCS x Butanol (1:4)/ Água

2.3. Utilização dos pontos de microemulsão para solubilização da parafina

Foram utilizados 35mL (volume/ peso) da mistura dos respectivos pontos de microemulsão do diagrama ternário e parafina a 10%. Inicialmente, a amostra de parafina é pesada e as respectivas quantidades de microemulsão adicionados para completar a massa determinada. O Fototrodo é devidamente interligado a um banho termostatizado. O reator que armazena a amostra possui agitação de 25rpm para realizar a homogeneização da amostra é conectado ao equipamento e ao banho, respectivamente.

Inicialmente é realizada a dissolução da amostra, aquecendo-se o sistema até 60°C, em seguida, realiza-se o resfriamento a cada 2°C, estabiliza-se a temperatura e relaciona-a com a variação de voltagem. A leitura da variação de voltagem é realizada durante o resfriamento.

Os picos de TIAC são determinados a partir da construção de curvas onde os eixos x e y representam à média da temperatura e a diferença da voltagem pela diferença da temperatura respectivamente.

O comportamento da cristalização da parafina é representado quando os eixos x e y são representados por temperatura e milivoltagem, respectivamente.

3. Resultados

3.1. Resultados obtidos com o diagrama de microemulsão

A tabela 1 mostra a composição dos pontos do sistema microemulsionado.

Tabela 1: Composições dos pontos o sistema micremulsionado

Pontos	Componentes (%)			
	Butanol/ OCS (1:4)	Aguarrás	Água	Parafina
1.0	60	20	20	x
1.1	60	20	20	0
2.1	40	10	50	1
3.1	40	50	10	5
parafina x aguarrás	x	90	x	10
4.0	70	10	20	1
5.0	55	10	35	1
6.0	65	25	10	2,5
7.0	50	40	10	4

A tabela 1 mostra a comparação dos valores obtidos para as variações das milivoltagens e das temperaturas da parafina a 10% com os pontos estratégicos do diagrama microemulsionado, razão C/T: 4, para o Butanol e OCS.

Os experimentos utilizando apenas a microemulsão e a microemulsão e a parafina foram realizados para verificar a interferência e o comportamento nos experimentos, utilizando-os como referências.

A Tabela 2 representa a médias das Variações de transmitâncias e das temperaturas obtidas com o sistema micremulsionado

ponto 1.0		ponto 1.1		ponto 2.0		ponto 3.0		parafina(10%) x Aguarrás	
ΔT	$\Delta mV/\Delta T$	ΔT	$\Delta mV/\Delta T$	ΔT	$\Delta mV/\Delta T$	ΔT	$\Delta mV/\Delta T$	ΔT	$\Delta mV/\Delta T$
59,2	0,9241	58,9	1,1400	58,4	1,3679	59,0	-0,4808	57,8	1,9381
57,2	0,2968	57,1	5,9821	56,8	7,7695	57,0	1,5038	52,2	1,0677
51,5	1,0454	55,6	4,0709	55,8	10,2094	51,0	0,6026	50,3	2,1183
49,7	0,1454	52,9	13,1693	54,7	5,3886	47,0	1,7931	46,4	3,9288
44,5	-0,2835	51,7	2,0803	51,8	4,9038	45,0	16,6599	43,5	4,2289
43,0	-0,3627	50,3	3,6599	50,3	6,5261	43,0	6,0747	39,5	1,4696
38,1	0,8824	48,8	3,7142	49,1	10,2377	41,0	2,7014	33,7	3,6512
35,7	0,3307	47,2	8,3167	47,8	16,7756	35,0	5,9400	31,7	5,3776
28,3	0,1079	45,8	10,2533	46,4	9,3276	33,0	7,0038	29,8	13,1332
35,6	0,1817	43,9	8,2950	21,2	0,0216	14,0	0,0326	12,6	0,0353

ponto 4.0		ponto 5.0		ponto 6.0		ponto 7.0	
ΔT	$\Delta mV/\Delta T$	ΔT	$\Delta mV/\Delta T$	ΔT	$\Delta mV/\Delta T$	ΔT	$\Delta mV/\Delta T$
57,7	0,1359	58,2	-0,1021	58,46	1,1110	57,7	9,4883
55,9	1,1702	56,3	3,1343	56,48	4,1859	55,6	6,7162
54,4	2,5150	54,5	9,2072	54,665	4,5505	53,635	2,2547
52,5	4,8500	52,7	7,075	52,765	6,8416	51,71	4,3698
50,7	7,5999	50,9	5,5031	50,875	5,3408	49,79	4,4245
48,7	1,1380	49,1	0,4978	48,985	0,28	47,855	0,5089
46,7	10,4833	47,2	3,8327	47,12	2,5201	45,94	4,6140
45,0	26,7909	45,3	20,6874	45,215	4,8389	44,085	7,7992
43,1	3,6484	43,5	6,4602	43,255	2,6749	42,12	2,1100
41,0	0,5606	41,7	0,6940	41,31	5,4581	40,085	2,6562
39,1	0,0622	39,7	0,0962	39,385	11,5129	38,135	2,3766
19,1	0,0261	19,4	0,0241	37,595	0,8783	36,21	3,5991

A Figura 2 ilustra os pontos diferenciais da milivoltagem e da temperatura da parafina com no sistema microemulsionado. Os picos iniciais com a parafina e a Aguarrás e ponto 3.0 estão relacionados com diferencial das temperaturas equivalentes a: 29,8 e 33,7 respectivamente. Os valores diferenciais das milivoltagens e temperaturas indicam uma maior redução da TIAC quando o experimento foi realizado com a Aguarrás e a parafina do que com os pontos do diagrama microemulsionado, devido ao maior deslocamento horizontal relativo ao eixo x para o lado esquerdo.

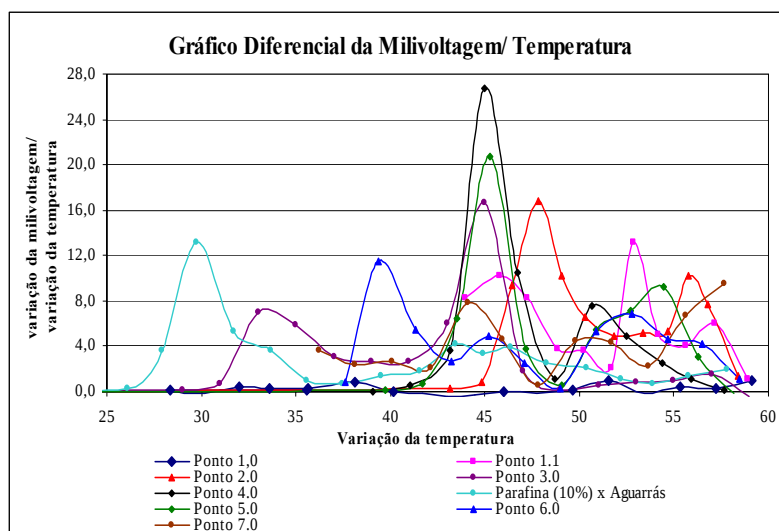


Figura 2: Estudo de redução da TIAC da parafina com o diagrama microemulsionado

A utilização de sistemas microemulsionados, visando à solubilização da parafina apresentou diferença de 11,6% comparando-se os picos de TIAC obtidos com o solvente Aguarrás e o ponto 3 do diagrama ternário.

5 Conclusões

Apesar dos resultados com o solvente Aguarrás apresentar menor TIAC a aplicação do sistema microemulsionado torna-se viável levando-se em consideração a minimização dos riscos ambientais e a viabilidade econômica devido a redução da quantidade de solventes utilizados.

6. Agradecimentos

Os autores agradecem FINEP/CTPetro através do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo (PRH-ANP 14) pelo suporte financeiro concedido para a realização deste trabalho e o Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ-UFRN).

7. Referências

- DENISE, O.G.; Carlos, N.K.; Elizabete, F.L., Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 14, nº4, p.283-288, 2004.
- H.A.BALDOTO. Revista Brasileira de Engenharia Química, 2004.
- HAMMAMI, A., MEHROTRA, A. K. "Liquid-solid-solid thermal behavior of n - $C_{44}H_{90}$ + n - $C_{50}H_{102}$ and n - $C_{25}H_{52}$ + n - $C_{28}H_{58}$ paraffinic binary mixtures", Fluid Phase Equilibria, V. 111, pág. 253-272, 1995.
- MOHAMED, R. S. "Estudo Experimental e Modelagem Termodinâmica da Precipitação de Parafinas em Sistemas Modelos". Dissertação (Mestrado) UNICAMP, 1998.
- MORAES, S.L.; REZENDE, M.O.O. Determinação da Concentração Micelar Crítica de Ácidos Húmicos por Medidas de Condutividade e Espectroscopia, V.27, nº 5, p. 705-709, 2004.
- MOURA, M.C.P.A.. "Otimização do Processo de Recuperação de Cromo de Efluentes de Curtumes por Microemulsões no Extrator Morris". Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal: DQ/ PPGQ, 1997.
- NASCENTES, C.C. et al. Uso de tensoativo aniônico na extração/ pré-concentração de metais por "cloud point". Química Nova, v.25, n.3, maio 2002. São Paulo.
- RIBEIRO, F.S.; MENDES, P.R.S.; BRAGA, S.L. Obstruction of Pipeline due to paraffin deposition during the flow of crude oils. J. Heat Mass Transfer. V.40, nº 18, p. 4319-4328, 1997
- TELÊMACO, E. P. "Estudo da Temperatura de Cristalização da Parafina em Diferentes Solventes", Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal: DQ/ PPGQ, 2002.
- THOMAS, J. E., Fundamentos de Engenharia de Petróleo, Rio de Janeiro: Ed.Interciência, Rio de Janeiro - RJ, 2001.
- VAZ, J. C. B. "Cristalização de Parafinas, formação de organogéis e escoamento em oleodutos". Bol. Técnico Petrobrás, Rio de Janeiro, V. 46 (1/2), p 21-36, jan./jun, 2003.