

## **AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ANÁLISE PARA DETERMINAÇÃO DA TIAC DE PETRÓLEO UTILIZANDO MICROCALORÍMETRO ( $\mu$ DSC)**

**BRUNA BORN PUREZA<sup>1</sup>; ELIZABETE LUCAS<sup>3</sup>; RITA DE CASSIA PESSANHA NUNES<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [bruna\\_pureza@hotmail.com.br](mailto:bruna_pureza@hotmail.com.br)

<sup>3</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro - Laboratório de Macromoléculas e Colóides na Indústria de Petróleo - [elucas@ima.ufrj.br](mailto:elucas@ima.ufrj.br) / [ritapessanha@ima.ufrj.br](mailto:ritapessanha@ima.ufrj.br)

### **1. INTRODUÇÃO**

Atualmente vive-se um período da história mundial em que a evolução da sociedade está intrinsecamente relacionada a uma busca incansável por recursos energéticos, destacando-se dentre eles, o petróleo. Ao longo das últimas décadas pesquisadores têm despendido um enorme esforço em busca do entendimento desta fonte de energia, esforço este que se intensificou no Brasil a partir da implantação do Programa de Capacitação Tecnológica em Águas Profundas – PROCAP, desenvolvido pela Petrobras no ano de 1986, a fim de otimizar as tecnologias de exploração de petróleo offshore, visto que grandes reservas de petróleo haviam sido descobertas e localizavam-se em águas profundas e ultra profundas (ORTIZ NETO *et al.*, 2007).

Juntamente com a exploração em águas profundas e ultra profundas, surgiram complicações durante os processos de produção, pois segundo Mansoori *et al.* (2001), o petróleo produzido em águas com profundidade superior a 400 metros, é caracterizado como óleo pesado, que por sua vez possui uma fração maior de componentes pesados, principalmente parafinas, asfaltenos e resinas, o qual, associado as baixas temperaturas do fundo do mar ( $\sim 4^{\circ}\text{C}$ ) e aos grandes comprimentos das linhas de produção, acaba formando depósitos durante a produção, transporte e armazenamento.

Durante os primeiros anos de exploração muitos poços tiveram um rápido declínio de produção, como resultado da formação de depósitos parafínicos em determinados trechos das linhas, (MARQUES *et al.*, 1995) por esta razão pesquisadores têm se envolvido em projetos que buscam desenvolver técnicas capazes de identificar as condições nos quais os processos de deposição podem ocorrer, objetivando reduzir as perdas e os custos durante a produção e em alguns casos viabilizando a exploração de novos campos de petróleo. (MARQUES *et al.*, 1995).

A temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC) é uma técnica bastante utilizada para avaliar o comportamento do petróleo em virtude da deposição de parafinas, relacionando a variação do fluxo de calor em função da temperatura. Neste trabalho, foram realizadas análises visando aperfeiçoar parâmetros tais como: taxa de resfriamento, massa e tratamento térmico da amostra, de modo a verificar se mudanças nesses parâmetros influenciam no resultado final das análises.

### **2. METODOLOGIA**

Neste estudo foram realizadas análises calorimétricas em dois petróleos, titulados Petróleo A e Petróleo B, os quais, em função do seu grau API, foram classificados respectivamente como: leve e de base naftênica e pesado e de base

parafínica. As análises foram realizadas através de um microcalorímetro, modelo  $\mu$ DCS VII, empregando duas células, uma para a amostra e outra para a referência. Com o objetivo de manter o calorímetro balanceado na varredura da temperatura, a célula de referência foi preenchida com uma quantidade de undecano P.A., uma substância inerte na faixa de temperatura de trabalho ( $-10^{\circ}\text{C}$  a  $90^{\circ}\text{C}$ ), e que possui um calor específico semelhante ao da amostra (VIEIRA, 2008).

As amostras antes de serem analisadas no microcalorímetro geralmente são aquecidas a uma temperatura de  $80^{\circ}\text{C}$  a fim de eliminar o histórico térmico do petróleo, porém nesse estudo será verificado se existe a necessidade desse pré-tratamento. Dentre as amostras algumas foram aquecidas e, portanto colocadas em um recipiente e levadas a estufa a  $80^{\circ}\text{C}$ , por 1 hora. Buscando a total homogeneização e solubilização, todas as amostras foram agitadas por cerca de 1 minuto.

O procedimento empregado nas análises pelo microcalorímetro abrangeu um aquecimento da amostra a  $80^{\circ}\text{C}$  e uma isoterma por 20 minutos nesta temperatura, com o objetivo de obter uma completa solubilização. Decorrido este tempo a amostra foi resfriada a uma taxa de  $0,48^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ou  $0,8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , taxa essa em estudo, até a temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$  e efetuada uma isoterma de 10 minutos. Por fim, a amostra foi aquecida a  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até a temperatura ambiente.

Com o objetivo de avaliar determinados parâmetros de análise para a determinação da TIAC, foram realizadas primeiramente cinco análises com o Petróleo A, seguindo procedimento padrão (taxa de resfriamento de  $0,48^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e pré-aquecimento da amostra a  $80^{\circ}\text{C}$ ), porém variando a massa da amostra em 20mg, 50mg, 100mg, 200mg e 400mg. Após determinada a massa ideal da amostra, foram realizadas duas análises em cada petróleo, A e B, uma sem pré-aquecimento da amostra e com taxa de resfriamento de  $0,48^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e outra pré-aquecida e com a taxa de resfriamento de  $0,8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através das análises colorimétricas foi possível observar fenômenos exotérmicos, obtidos em função do sinal do fluxo de calor, proporcional à diferença entre a entrada de calor para a amostra e para a referência ( $dH/dt$ ), que foram registrados em termogramas, em função da temperatura média entre a amostra e a referência (VIEIRA, 2008). Analisando os picos exotérmicos pode se observar as temperaturas "onset", consideradas as temperaturas iniciais de cristalização (TIAC), sendo determinadas pela intersecção entre a linha base e a tangente no ponto de inflexão do pico exotérmico. Também foi possível determinar a entalpia por meio da integração da área compreendida entre o sinal gerado pelo evento e o prolongamento da linha base entre as temperaturas iniciais e finais (VIEIRA, 2008).

Os valores correspondentes a TIAC e a entalpia determinados para o Petróleo A (leve e com base naftênica) podem ser observados na Tabela 1, onde as 6 primeiras amostras correspondem a variação da massa em 20mg, 50mg, 100mg, 200mg e 400mg, sendo a análise de 400mg realizada em duplicata. Neste caso, a taxa de resfriamento utilizada foi de  $0,48^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e a amostra foi pré-aquecida a  $80^{\circ}\text{C}$ . Pode-se observar que não ocorre variação no primeiro e segundo evento da TIAC ao variar a massa (Tabela 1), visto que o erro do equipamento é de  $1^{\circ}\text{C}$ , porém ao analisar o Gráfico 1 observa-se que quando é utilizado apenas 20mg de amostra o pico exotérmico é pouco perceptível, dificultando a análise dos dados, já para a amostra de 400mg (Gráfico 2) esse pico é mais definido e fornece um resultado mais

preciso. Mantendo a massa de 400mg e o pré-aquecimento da amostra, foi realizada uma análise com taxa de resfriamento de  $0,8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , diminuindo o tempo de corrida de 270 para 230 minutos, observando-se assim uma pequena variação na TIAC, de  $32,54$  para  $31,94^{\circ}\text{C}$ , mas dentro do erro do equipamento ( $1^{\circ}\text{C}$ ). A análise realizada com 400mg de amostra e taxa de  $0,48^{\circ}\text{C}$ , porém sem tratamento térmico antes do início da análise, apresentou resultado de TIAC muito próximo ao valor da amostra aquecida,  $32,66$  e  $32,54^{\circ}\text{C}$ , respectivamente.

Tabela 1: Valores correspondentes a TIAC e Entalpia no Petróleo A

Petróleo A				
Amostras	1º Evento	$\Delta H$ (J/g)	2º Evento ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H$ (J/g)
20mg	31,935	-3,976	20,674	-2,26
50mg	31,786	-1,533	20,799	-7,627
100mg	32,31	-0,968	20,205	-7,051
200mg	32,03	-0,582	20,334	-7,194
400mg – An1	32,764	-0,408	20,321	-7,926
400mg – An2	32,316	-0,412	20,095	-7,911
400mg Taxa= $0,8^{\circ}\text{C}/\text{min}$	31,94	-0,374	20,05	-7,903
400mg – Sem aquecimento	32,66	-0,294	20,991	-7,822

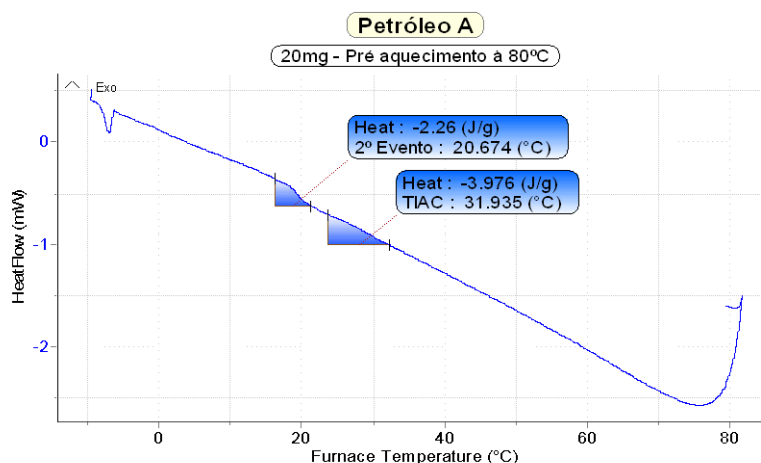


Gráfico 1: Amostra de 20mg do Petróleo A

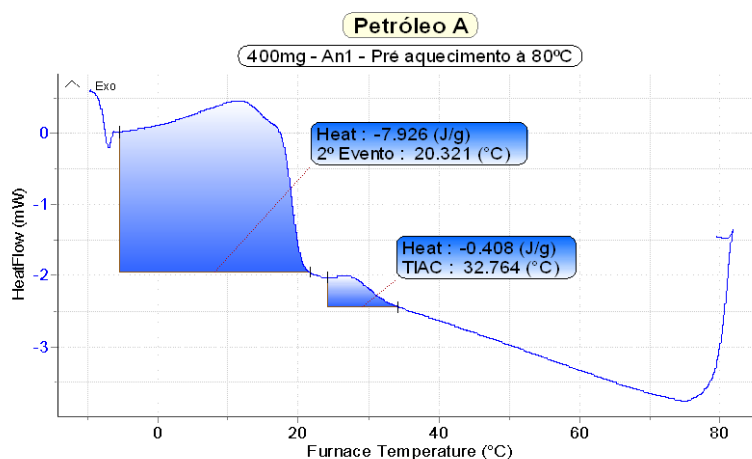


Gráfico 2: Amostra de 400mg do Petróleo A

No Petróleo B, caracterizado como pesado e de base parafínica, foram realizadas 3 análises (Tabela 2), todas com massa de 400mg. Os resultados com o petróleo B corroboram os resultados obtidos para o petróleo A, onde a variação da taxa de 0,48 para 0,80°C e o tratamento térmico da amostra não influenciaram no resultado da TIAC.

Tabela 2: Valores correspondentes a TIAC e Entalpia no Petróleo B

Petróleo B		
Amostras	1ºEvento	$\Delta H$ (J/g)
400mg	17,37	-0,872
400mg – Taxa=0,8°C/min	17,297	-0,864
400mg – Sem aquecimento	17,306	-0,855

#### 4. CONCLUSÕES

Através do desenvolvimento deste trabalho pode-se concluir que o valor da TIAC não sofre alteração significativa ao variar a massa da amostra, porém com uma massa de menor valor o pico exotérmico é pouco perceptível, dificultando a análise dos dados e, portanto sendo necessário utilizar 400mg de amostra para obtenção de uma curva mais definida. O tratamento térmico da amostra não é necessário, visto que os valores de TIAC não foram influenciados para as duas amostras de petróleo analisadas. A variação da taxa de resfriamento de 0,48 para 0,80°C/min também não interfere nos resultados e apresenta como vantagem uma diminuição no tempo de análise de 40 minutos. Sendo assim, o procedimento padrão utilizado pode ser modificado sem que haja comprometimento nos resultados.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MANSOORI, G.A.; Mohamed, R.S.; Schiozer, D.J. An Introduction to Petroleum Production in Brazil. **Journal of Petroleum Science & Engineering**, 32, 73-77, 2001.

MARQUES, Luís C. *et al.* A Field Case of Paraffin Deposition Control by Continuous Injection of Chemicals. **Proceedings of the First International Symposium on Colloid Chemistry in Oil Production: Asphaltenes and Wax Deposition** – Rio de Janeiro, Brasil, p. 160-167, nov,1995.

ORTIZ NETO, J.B.; COSTA, A.J.D. A. Petrobrás e a exploração de petróleo offshore no Brasil: um approach revolucionário. **Brasil Economia**, Rio de Janeiro, vol.61, n.1, p. 95-109, 2007.

Petrobras. **Tecnologia para ir além**, Petrobras, Rio de Janeiro, Brasil. Acessado em 13 mar. 2016. Online. Disponível em: <http://relacionamento.petrobras.com.br/otc2013/Tecnologia>.

VIEIRA, L. C. **Estudo do Efeito da Pressão sobre o Fenômeno de Cristalização de Parafinas de Petróleos**. 2008. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Polímeros) - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro.