

ESTUDO DO FENÔMENO DE PARAFINAÇÃO A PARTIR DE UM ÓLEO CRU

Alessandra da Silva Pinelli Saraceno

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr., D.Sc.

Dra. Marta Elisa Rosso Dotto, D.Sc.

Prof^ª. Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.

Dr. Cláudio Marcos Ziglio, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL.

ABRIL DE 2007

SARACENO, ALESSANDRA DA SILVA PINELLI

Estudo do fenômeno de parafinação a partir
de um óleo cru [Rio de Janeiro] 2007

XIV, 79 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc
Engenharia Metalurgia e de Materiais, 2007)

Dissertação - Universidade Federal do Rio
de Janeiro, COPPE

1. Parafinas
2. Deposição
3. Reologia

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

*Este trabalho é dedicado a minha
família e a todos que sempre me
apoiaram.*

AGRADECIMENTOS

A Deus.

A minha família pelo incentivo e esforço.

Aos meus orientadores Sérgio Camargo e Marta Dotto pela orientação, dedicação e incentivo.

Ao engenheiro Rodrigo de O. Lage pelo amor e compreensão.

A CAPES e ao Centro de Pesquisas da Petrobrás (CENPES) pelo apoio financeiro através da bolsa de estudos e pela oportunidade oferecida para o meu desenvolvimento técnico-científico.

Ao Centro de Pesquisas da Petrobrás (CENPES) pelo fornecimento do petróleo e do inibidor utilizados; e por ter permitido que utilizasse os reômetros citados no trabalho para a realização do mesmo.

Ao Dr. Cláudio Ziglio pelos conselhos para a realização da tese. A Daniele Fraga Sant'Ana do CENPES, pela ajuda para a realização das análises reológicas.

A professora Débora de Almeida Azevedo do Instituto de Química e ao técnico Fábio M. Novaes do Laboratório de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico – LADETEC, pela realização das análises cromatográficas.

Ao professor Peter Seidl da Escola de Química pelos conselhos para a interpretação das análises cromatográficas. A professora Maria Letícia Valle da Escola de Química pela ajuda com a interpretação dos resultados das análises cromatográficas.

Ao professor Ari Sauer do programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais por ter feito a solda do equipamento de dedo frio quando o mesmo apresentou problemas.

Aos colegas do Laboratório de Recobrimentos Protetores pela amizade conquistada e ajuda com troca de informações.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ESTUDO DO FENÔMENO DE PARAFINAÇÃO A PARTIR DE UM ÓLEO CRU

Alessandra da Silva Pinelli Saraceno

Abril/2007

Orientadores: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr.

Marta Elisa Rosso Dotto

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Nesse trabalho o processo de formação de depósitos de parafina a partir de um óleo cru foi estudado. Foram utilizados substratos de aço inox polidos e recobertos com carbono amorfo, com ou sem a adição de um inibidor de parafina ao óleo. A cinética de formação dos depósitos pela metodologia do dedo frio foi avaliada. Os depósitos obtidos foram caracterizados por meio de análises reológicas e cromatográficas. Os resultados mostram que para os substratos recobertos com carbono amorfo a quantidade de massa depositada é menor que para os substratos de aço polido, tanto com quanto sem a adição de inibidor. A adição de inibidor não só reduziu a quantidade de massa depositada como também fez com que esta se estabilizasse mais rapidamente. Foi também observado que a viscosidade dos depósitos aumenta com o tempo de deposição. Os substratos recobertos apresentaram depósitos menos viscosos do que os substratos polidos. A adição de inibidor ao óleo, por sua vez, diminuiu a viscosidade dos depósitos para tempos de deposição de 10 minutos e 5 horas para ambos os tipos de substrato. Para os depósitos de 24 horas, por outro lado, a adição de inibidor aumentou a viscosidade dos depósitos sobre os substratos de aço, enquanto que no caso dos substratos recobertos não houve diferença na viscosidade. As análises cromatográficas mostram uma mudança na distribuição das n-parafinas presentes entre depósitos obtidos para 10 minutos e 24 horas, caracterizando o envelhecimento do depósito.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

STUDY OF THE PARAFINATION PHENOMENA FROM A CRUDE OIL

Alessandra da Silva Pinelli Saraceno

April/2007

Advisors: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr.

Marta Elisa Rosso Dotto

Department: Metallurgical and Materials Engineering

In this work the formation of paraffin deposits from a crude oil was studied. Polished stainless steel and amorphous carbon coated stainless steel substrates were used with and without the addition of a paraffin inhibitor to the oil. The kinetics of the deposits formation by the cold finger method was evaluated. The obtained deposits were characterized by rheological and chromatographic measurements. The results show that in case of the substrates coated with amorphous carbon the amount of deposited paraffin is smaller than in case of the polished substrates both with and without the addition of inhibitor. The addition of inhibitor not only reduced the amount of deposited paraffin but also made it to stabilize more quickly. It was also observed that the viscosity of the deposits increases with the deposition time. The coated substrates presented deposits with smaller viscosity than the polished ones. The addition of inhibitor to the oil decreased the viscosity of the deposits for deposition times of 10 minutes and 5 hours for both substrates. For the 24 hours deposits, on the other hand, the addition of inhibitor increased the viscosity of the deposits in case of polished substrates while no change in viscosity was observed for the coated ones. Chromatographic analysis showed a change in the distribution of n-paraffins between the deposits obtained for 10 minutes and 24 hours, characterizing the aging of the deposits.

ÍNDICE

1.

I. Lista de Figuras.....	x
II. Lista de Tabelas.....	xiv
1. Introdução.....	01
2. Revisão Bibliográfica.....	03
2.1. Caracterização do Petróleo.....	03
2.2. Parafinas.....	05
2.3. Formação dos Depósitos de Parafina.....	05
2.4. Mecanismos de Transporte e Deposição de Parafina.....	09
2.4.1. Difusão Molecular.....	10
2.4.2. Dispersão por Cisalhamento.....	11
2.4.3. Movimento Browniano.....	12
2.4.4. Gravidade.....	12
2.5. Fatores que Afetam a Formação dos Depósitos.....	13
2.5.1. Temperatura.....	13
2.5.2. Pressão.....	14
2.5.3. Regime de Escoamento.....	14
2.5.4. Composição das Parafinas.....	15
2.5.5. Propriedades da Superfície.....	15
2.6. Métodos para a Redução da Formação dos Depósitos.....	18
2.7. Reologia do Petróleo.....	22
2.8. Recobrimentos de Carbono Amorfo.....	24
3. Procedimento Experimental.....	27
3.1. Substratos.....	27

3.1.1. Preparação dos Substratos.....	27
3.1.1.1. Substratos Polidos.....	27
3.1.1.2. Substratos Recobertos com Carbono Amorfo.....	28
3.2. Petróleo.....	30
3.3. Inibidor.....	31
3.4. Sistema de Deposição de Parafina.....	31
3.5. Metodologia de Deposição.....	33
3.6. Caracterização dos Depósitos.....	35
3.6.1. Análises Reológicas.....	35
3.6.2. Análises Cromatográficas.....	37
4. Resultados e Discussões.....	39
4.1. Resultados Preliminares.....	39
4.2. Deposições a partir do Óleo Cru.....	42
4.3. Deposições a partir do Óleo Cru com Adição de Inibidor.....	46
4.4. Resultados das Análises Reológicas.....	53
4.4.1. Resultados a partir do Óleo Cru.....	54
4.4.2. Resultados a partir do Óleo Cru com Adição de Inibidor.....	57
4.5. Resultados das Análises Cromatográficas.....	66
5. Conclusões.....	69
6. Sugestões para Trabalhos Futuros.....	70
7. Referências Bibliográficas.....	71
8. Apêndices.....	76
8.1. Apêndice 1: Substratos de Aço Polido.....	76
8.2. Apêndice 2: Substratos Recobertos com Carbono Amorfo.....	77

8.3. Apêndice 3: Substratos de Aço Polido com Adição de Inibidor.....	78
8.4. Apêndice 4: Substratos Recobertos com Carbono Amorfo com Adição de Inibidor.....	79

I. LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1.</i> Vista de corte de um duto obstruído.....	01
<i>Figura 2.</i> Depósito de parafina retirado de tubulações.....	02
<i>Figura 3.</i> Exemplos das quatro classes principais de hidrocarbonetos.....	04
<i>Figura 4.</i> Exemplos de parafinas ramificadas e lineares.....	05
<i>Figura 5.</i> Esquema de formação de núcleos de parafina.....	07
<i>Figura 6.</i> Formação de depósito de parafina devido à difusão Molecular.....	10
<i>Figura 7.</i> Mecanismo de dispersão por cisalhamento.....	11
<i>Figura 8.</i> Representação esquemática de uma superfície real polida e seus componentes morfológicos.....	16
<i>Figura 9.</i> Esquema do ângulo de contato sobre uma superfície.....	17
<i>Figura 10.</i> Diagrama de fases de filmes de carbono amorfo.....	25
<i>Figura 11.</i> Estrutura do filme de a-C:H proposta por Robertson [36].....	25
<i>Figura 12.</i> Esquema do sistema de deposição rf-PECVD utilizado.....	29
<i>Figura 13.</i> Sistema de deposição rf-PECVD utilizado.....	30
<i>Figura 14.</i> Esquema geral do equipamento de dedo frio.....	32
<i>Figura 15.</i> Esquema detalhado do aparato experimental de dedo frio.....	32
<i>Figura 16.</i> Foto do aparato experimental utilizado.....	33
<i>Figura 17.</i> Procedimento de limpeza e separação das amostras após a deposição.....	34
<i>Figura 18.</i> Dessecador utilizado.....	34
<i>Figura 19.</i> Reômetros utilizados.....	36
<i>Figura 20.</i> Esquema de um cromatógrafo gasoso.....	37
<i>Figura 21.</i> Massa depositada em função do tempo para substratos de aço polido.....	40

<i>Figura 22.</i> Viscosidade em função da temperatura para o óleo original, óleo 1 e óleo 2.....	41
<i>Figura 23.</i> Massa depositada em função do tempo para substratos de aço polido.....	43
<i>Figura 24.</i> Massa depositada em função do tempo para substratos recobertos com carbono amorfo.....	44
<i>Figura 25.</i> Comparação de massa depositada em função do tempo para substratos de aço polido e de aço recoberto com carbono amorfo.....	45
<i>Figura 26.</i> Massa depositada em função da concentração de inibidor para substratos de aço polido com tempo de deposição de 2 horas.....	46
<i>Figura 27.</i> Massa depositada em função do tempo para substratos de aço polido a partir do óleo adicionado de inibidor.....	47
<i>Figura 28.</i> Comparação de massa depositada em função do tempo para substratos de aço polido com e sem adição de inibidor ao óleo.....	48
<i>Figura 29.</i> Massa depositada em função do tempo para substratos de aço recoberto com carbono amorfo, utilizando inibidor adicionado ao óleo.....	49
<i>Figura 30.</i> Massa depositada em função do tempo para substratos recobertos com carbono amorfo utilizando o óleo com e sem a adição de inibidor.....	50
<i>Figura 31.</i> Massa depositada em função do tempo para substratos de aço polido e recobertos com carbono amorfo, utilizando o óleo com a adição de inibidor.....	51
<i>Figura 32.</i> Comparação de massa depositada em função do tempo para substratos de aço polido e recobertos com carbono amorfo, utilizando óleo com ou sem inibidor.....	52
<i>Figura 33.</i> Módulo de perda G'' e módulo de armazenamento G' em função da temperatura para o óleo cru.....	54

<i>Figura 34.</i> Viscosidade em função da temperatura para o óleo cru, depósitos de 10 minutos, 5 horas e de 24 horas obtidos para os substratos de aço polido.....	55
<i>Figura 35.</i> Viscosidade em função da temperatura para o óleo cru, depósitos de 10 minutos, 5 horas e de 24 horas para substratos recobertos com a-C:H.	56
<i>Figura 36.</i> Viscosidade em função da temperatura para o óleo cru com e sem a adição de inibidor.....	58
<i>Figura 37.</i> Viscosidade em função da temperatura para o óleo com adição de inibidor, depósitos de 10 minutos, 5 horas e de 24 horas para substratos de aço polido.....	59
<i>Figura 38.</i> Viscosidade em função da temperatura para o óleo com inibidor, os depósitos de 10 minutos, 5 horas e de 24 horas para substratos recobertos com a-C:H.....	60
<i>Figura 39.</i> Viscosidade em função da temperatura para os depósitos de 10 minutos dos substratos de aço polido e recobertos com a-C:H, com e sem a adição de inibidor ao óleo.....	61
<i>Figura 40.</i> Viscosidade em função da temperatura para os depósitos de 5 horas obtidos a partir dos substratos de aço polido e recobertos com a-C:H, utilizando óleo com e sem a adição de inibidor.....	62
<i>Figura 41.</i> Viscosidade em função da temperatura para os depósitos de 24 horas obtidos sobre os substratos de aço polido e recobertos com a-C:H, com e sem a adição de inibidor.....	63
<i>Figura 42.</i> Comparação de quantidade de massa depositada em 24 horas de deposição para cada condição utilizada.....	64
<i>Figura 43.</i> Comparação do tempo necessário para a estabilização da massa depositada para cada condição utilizada.....	64

<i>Figura 44.</i> Comparação de viscosidade a 4°C dos depósitos de 24 horas para cada condição utilizada.....	65
<i>Figura 45.</i> Distribuição das n-parafinas presentes no óleo cru.....	66
<i>Figura 46.</i> Distribuição das n-parafinas dos depósitos de 10 minutos e de 24 horas obtidos a partir dos substratos de aço polido.....	67

II. LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1.</i> Composição química de um petróleo típico.....	04
<i>Tabela 2.</i> Propriedades do óleo utilizado.....	30
<i>Tabela 3.</i> Massa depositada em função do tempo para cada deposição realizada nos substratos de aço polido.....	38
<i>Tabela 4.</i> Densidade e Grau API para os óleos 1 e 2.....	41

1. INTRODUÇÃO

O óleo bruto é uma mistura complexa, composta basicamente de nafta, óleo lubrificante, parafina e asfalto. Dentre esses compostos, as parafinas de alto peso molecular causam problemas devido a sua tendência de se depositar nas paredes frias das tubulações dos oleodutos tanto na produção quanto no transporte de petróleo, pois o óleo sai do reservatório a 60 – 70°C e escoar por um oleoduto, que está a uma temperatura mais baixa, seja a exploração feita em terra ou no oceano [1]. Os depósitos de parafina precipitados na parede interna do tubo formam uma camada sólida que estreita a passagem do fluxo e eventualmente a reduz drasticamente.

Todos esses problemas podem resultar em paradas não programadas na produção e condições arriscadas de operação podendo exigir trabalhos extensivos, perdas na produção e possibilidade de danos irreparáveis requerendo o abandono ou substituição de equipamentos [2].



Figura 1. Vista de corte de um duto obstruído [1].

Conforme pode-se observar pela figura 1, a área disponível para o escoamento do óleo foi drasticamente reduzida devido à formação dos depósitos, onde a parte da tubulação que está obstruída deve ser substituída ou desviar o fluxo, resultando em custos operacionais significativos. Problemas dessa ordem geram muitos custos para a indústria petrolífera. De acordo com o Departamento de Energia dos Estados Unidos, os gastos com remediações desses bloqueios na linha em águas profundas de 400 m de profundidade podem custar um milhão de dólares por milha (2001). Em toda sua extensão, o problema de deposição de parafina é um problema de bilhões de

dólares para a indústria petrolífera [1]. A figura 2 mostra um exemplo de depósitos retirados de tubulações durante um procedimento de limpeza.



Figura 2. Depósito de parafina retirado de tubulações [2].

Existem alguns métodos para evitar, ou ao menos minimizar a formação de depósitos de parafina, como: inibidores químicos [3, 4, 5, 6], tratamentos microbiológicos [7], recobrimentos internos da parede dos dutos [8], métodos térmicos de isolamento e aquecimento das linhas de fluxo [9], uso de reações termoquímicas [10], dentre outros. Atualmente, no Brasil o método mais utilizado para a remoção de depósitos de parafina é por meio de ‘pigs’ colocados dentro da tubulação para a retirada da parafina das paredes do duto. Se o depósito formado for muito ‘duro’, esse método não se torna eficiente, devendo ser usado um método térmico para dissolver ou torná-lo menos ‘duro’ para poder fazer a remoção mecânica. O uso de recobrimentos internos da parede dos dutos é considerado uma alternativa tecnológica bastante atraente, podendo impedir a formação de acúmulos de parafina na superfície dos dutos.

O objetivo desse trabalho é estudar o processo de deposição de parafina a partir de um óleo cru, com e sem a adição de inibidor, sobre substratos de aço inoxidável recobertos ou não com carbono amorfo. Para isso, foi utilizado um equipamento de dedo frio para estudar a cinética de formação de depósitos de parafina em cada condição. Os depósitos obtidos foram caracterizados por meio de análises reológicas e cromatográficas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A formação de depósitos de parafina nos dutos tem sido um dos maiores problemas na produção e movimentação do petróleo, que se acentuou na medida em que passou a ser feita em plataformas marítimas e em regiões cada vez mais distantes dos pólos consumidores.

Nesta seção será apresentada uma revisão sobre a caracterização do petróleo e das parafinas, os mecanismos, a formação dos depósitos de parafina e os fatores que a afetam.

2.1. CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO

O petróleo é constituído por uma complexa mistura de diferentes substâncias químicas, contendo centenas de compostos químicos, dentre estes, nitrogenados (0% a 0,5%), sulfurados (0% a 6%), oxigenados (0% a 3,5%), alguns metais em concentrações muito pequenas (principalmente níquel e vanádio) e os hidrocarbonetos (cerca de 98%). Os hidrocarbonetos, por sua vez, podem ser agrupados em quatro classes principais, baseadas na composição química:

- **Alcanos (parafinas ou alifáticos saturados):** hidrocarbonetos de cadeias simples e ramificadas, conforme ilustrado na figura 3(a). Compreendem a maior fração da maioria dos petróleos. São incolores, relativamente inodoros e pouco reativos;
- **Cicloalcanos (naftas):** hidrocarbonetos de cadeias fechadas (cíclicas) e saturadas, conforme ilustrado na figura 3(b). Compreendem a segunda maior fração da maioria dos petróleos;
- **Aromáticos:** hidrocarbonetos de cadeia benzênica (insaturada), conforme ilustrado na figura 3(c). Estão presentes em praticamente todos os tipos de petróleo, embora em pequenas quantidades na maioria deles, e apresentam alta toxicidade;

- **Alcenos (olefinas):** hidrocarbonetos de cadeia aberta, similar aos alcanos diferindo apenas pela presença de ligação dupla entre os átomos de carbono, conforme ilustrado na figura 3(d). Geralmente estão ausentes ou aparecem em pequenas quantidades no petróleo.

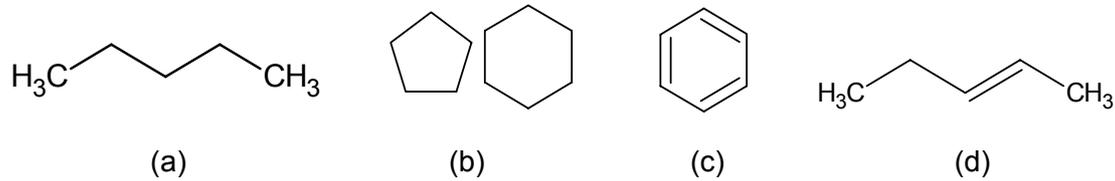


Figura 3. Exemplos das quatro classes principais de hidrocarbonetos: (a) alcanos, (b) cicloalcanos, (c) aromáticos e (d) alcenos.

Na tabela 1 está apresentada a composição de um petróleo, segundo Thomas et al [11]. Embora os diferentes tipos de petróleo possuam, essencialmente, os mesmos hidrocarbonetos, essas proporções variam consideravelmente. Estas diferenças na composição influenciam nas propriedades físicas dos diversos tipos de petróleos crus.

Tabela 1. Composição química de um petróleo típico [11].

Parafinas Normais	14%
Parafinas Ramificadas	16%
Parafinas Cíclicas (Naftênicos)	30%
Aromáticos	30%
Resinas e Asfaltenos	10%

Na caracterização de um petróleo, o teor de parafinas está relacionado com a presença de frações mais pesadas (hidrocarbonetos com mais de 18 átomos de carbonos) que precipitam a uma determinada temperatura [2].

Ainda segundo Thomas et al [11], a partir da caracterização do petróleo, ele pode ser classificado como: parafínico, parafínico-naftênico, naftênico, aromático-naftênico, aromático intermediário e aromático-asfáltico.

2.2. PARAFINAS

As parafinas são componentes do petróleo constituídas de alcanos, de fórmula molecular C_nH_{2n+2} , onde n é o número de átomos de carbono presentes na molécula. Seu tamanho pode exceder a 100 átomos de carbono com estrutura tanto linear quanto ramificada. A figura abaixo exemplifica uma cadeia de parafina ramificada e uma linear.

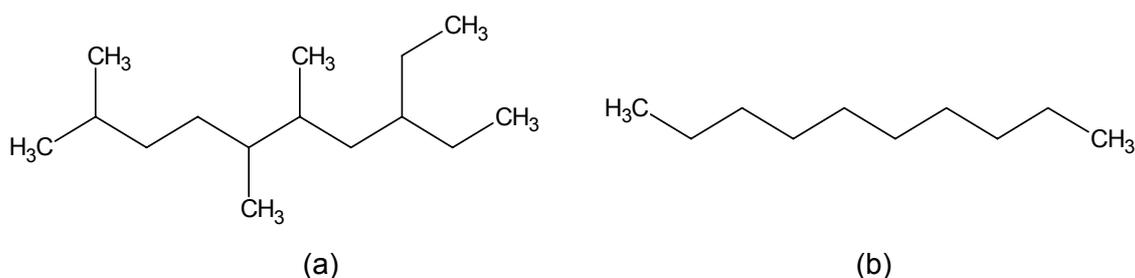


Figura 4. Exemplos de parafinas (a) ramificadas e (b) lineares.

Quanto maior a cadeia da parafina (maior o número de átomos de carbono), maior é sua temperatura de cristalização. Isso significa que quanto maior a cadeia da parafina, maior a temperatura na qual ela se cristaliza, mais facilmente serão depositadas nas paredes internas dos oleodutos.

2.3. FORMAÇÃO DOS DEPÓSITOS DE PARAFINA

O fenômeno de deposição da parafina é induzido pelos limites de solubilidade. Nas temperaturas e pressões dos reservatórios, as parafinas permanecem dissolvidas no óleo cru e o sistema se comporta como um fluido Newtoniano¹ [1]. Assim que o óleo cru deixa o reservatório e escoar pela tubulação (que está a uma temperatura menor) há um gradiente de temperatura da parede fria da tubulação para o óleo quente que está escoando, fazendo com que sua temperatura diminua.

¹ Fluido Newtoniano é um fluido cuja viscosidade depende da temperatura, e independe da taxa de cisalhamento.

A **Temperatura Inicial de Aparecimento dos Cristais** (TIAC – ‘*Wax Appearance Temperature*’) representa a temperatura na qual os primeiros cristais de parafinas são formados. Sua importância está no fato de que quando o petróleo é resfriado e atinge a sua TIAC, cristais de parafina começam a precipitar na solução, devido ao limite de solubilidade ter sido alcançado. Essa fase sólida é composta, principalmente, pelos componentes de maior peso molecular. As moléculas de parafinas de alto peso molecular precipitam na solução, cristalizam e formam um gel. Esse processo é chamado de **gelificação**.

O gel é formado pela mistura de duas fases distintas (sólida e líquida). A fase sólida é constituída pelos cristais de parafina dispersos na fase líquida, que é constituída por uma solução saturada de parafina e óleo. Segundo Burger et al [12] um depósito de parafina consiste de uma estrutura porosa contendo de 14 a 17% de cristais de parafina com óleo líquido em seus interstícios.

O **Ponto de Fluides** (*‘Pour Point’*) é a menor temperatura na qual o óleo é capaz de fluir sob a ação da gravidade, de acordo com uma norma ASTM. Já a **Temperatura de Gelificação** (*‘Gelation Temperature’* – T_{gel}) é a temperatura na qual o óleo parafínico se transforma em um gel, sendo obtido por reologia. Vale ressaltar que a temperatura de gelificação é maior que o ponto de fluides, já que a técnica de reologia identifica a formação de um gelando muito tênue.

O fenômeno de formação de depósitos de parafina é governado por três eventos bem definidos: a cristalização, o transporte de massa do seio do petróleo para a parede da tubulação e a fixação do depósito na mesma [13].

A cristalização é formada por três etapas: nucleação, crescimento e aglomeração. Na etapa de nucleação há a formação de núcleos, que são definidos como as menores partículas de material cristalizado capaz de sustentar o seu crescimento. Na etapa de crescimento ocorre o transporte de massa da solução em direção aos núcleos formados na etapa de nucleação. Na etapa de aglomeração ocorre a junção dos cristais em crescimento, dando origem a cristais de dimensões maiores, ainda em solução [14].

Se o óleo passar por um processo de resfriamento até atingir a sua TIAC, a sua energia interna se reduz e as moléculas se movem com maior proximidade, produzindo uma força de dipolo induzido chamada de Força de Dispersão de London

ou forças de Van der Waals. Esta força é responsável pela agregação molecular que resiste à sua separação, tendendo a adquirir um arranjo mais ordenado, formando núcleos de cadeias alinhadas adjacentes de estrutura lamelar, conforme ilustrado na figura 5. Essas moléculas continuam a se alinhar e se unir aos seus sítios até que os núcleos atinjam um tamanho crítico tornando-se estáveis.

Os núcleos são estáveis somente abaixo do limite de solubilidade da parafina, já que se desintegram acima dessa temperatura. Uma vez que os núcleos tenham se formado e a temperatura permaneça abaixo da TIAC, moléculas adicionais são agrupadas a esses sítios nucleados se tornando parte do crescimento dessa estrutura lamelar.



Figura 5. Esquema de formação de núcleos de parafina.

Uma vez tendo ocorrido a nucleação de ilhas com tamanho acima do crítico, o seu crescimento e agregação irá ocorrer caso o transporte de massa esteja assegurado. O transporte de material que forma os depósitos é predominantemente assegurado pela difusão molecular. Uma vez estabelecido um gradiente de temperatura radial entre o centro do tubo e a parede interna, estando esta última a uma temperatura menor que a TIAC da parafina na pressão de trabalho, haverá, por conta disso, a formação de um gradiente de concentração. Este gradiente de concentração provocará a difusão molecular em direção à parede do tubo onde poderão ou não aderir, dependendo das condições oferecidas pelo regime [13].

Um fator extremamente importante a ser considerado no processo de formação de depósitos de parafina é a adesão, pois esta é a etapa que vai determinar se as partículas de parafina vão permanecer fixas na superfície ou serão desorvidas. No caso da formação de depósitos de parafina sobre as paredes dos dutos, acredita-se que o ancoramento mecânico seja o mecanismo de adesão predominante [12].

Em condições fluidodinâmicas favoráveis, os sólidos precipitados podem migrar para uma interface, resultando numa gradual deposição nas paredes das tubulações, onde se acumulam como um gel viscoso que com o tempo se dispõe em camadas.

Uma característica importante desses géis parafina – óleo é o fato de sofrerem mudanças com o tempo de deposição, se tornando mais firmes, ricos em parafinas mais pesadas e com menor quantidade de óleo.

Uma vez que o conteúdo de parafina sólida dentro do gel aumenta com o tempo, devido ao **envelhecimento**, o depósito endurece, isto é, sua consistência aumenta e, conseqüentemente, a remoção dos depósitos se torna mais difícil. Se o endurecimento do depósito se tornar demasiadamente alto, métodos mecânicos de remoção do mesmo, como o uso de ‘pigs’, não serão uma opção viável. Portanto, é essencial entender e quantificar o efeito do processo de envelhecimento no endurecimento do gel [1].

Quando o petróleo é resfriado a uma determinada temperatura, uma fração dos hidrocarbonetos com número de carbonos acima de certo valor (número crítico de carbono – CCN - ‘Critical Carbon Number’) precipitam como cristais estáveis para formar um gel junto com os hidrocarbonetos restantes nos seus intersítios [15].

O Número Crítico de Carbono tem caracterizado esse processo de envelhecimento [16]. A formação dos depósitos (gel parafina – óleo) faz com que o óleo atue como um meio para a difusão de moléculas mais pesadas no gel. A difusão de moléculas mais pesadas é acompanhada pela contradifusão do óleo para fora do depósito. Esse processo leva a um aumento das moléculas com número de carbono maior que o CCN, e a diminuição da fração de moléculas com o número de carbonos menor que o número de carbonos crítico. O CCN é diferente para os diferentes óleos, e é função das condições de operação como temperatura da parede fria [15].

O gel depositado atua como um isolante para a transferência de calor radial. Com o crescimento da espessura do depósito, o efeito do isolamento térmico aumenta, e há a diminuição na deposição, não havendo um crescimento posterior da espessura do depósito. Embora a espessura do depósito pare de crescer, ainda existe um gradiente térmico que resulta em um fluxo de massa interno, que faz com que o conteúdo de parafina no depósito continue a aumentar [17].

2.4. MECANISMOS DE TRANSPORTE E DEPOSIÇÃO DE PARAFINA

Os mecanismos de transporte e deposição de parafinas têm sido estudados há bastante tempo. Muitos mecanismos foram propostos, mas até o presente momento, não existe um consenso em relação ao mecanismo dominante de deposição de parafina.

Borgui et al [18] afirma que a maioria dos modelos são baseados na hipótese de que a difusão molecular é o processo limitante, e essa hipótese é a razão pela qual os modelos não reproduzem o comportamento das parafinas em condições reais, pois outros processos como a cristalização, adesão ou a formação do gel devem ter um papel importante na determinação das características do depósito.

Singh et al [15] desenvolveram um modelo matemático para prever o crescimento e o conteúdo de parafina do depósito assumindo um processo quase-estacionário, considerando a equação de difusão com expressões de balanço de massa e de energia, e obtiveram resultados com uma boa concordância com seus resultados experimentais, a partir de uma solução padrão de parafina.

Alguns modelos são baseados na premissa de que os depósitos de parafina possuem o conteúdo de parafina constante (Brown et al [19], Bern et al [20] e Burger et al [12]), mas a composição do depósito varia com o tempo (devido ao processo de envelhecimento do depósito).

Já Bidmus e Mehrotra [21] desenvolveram um modelo de transferência de calor em estado estacionário e para avaliar a eficiência do modelo, realizaram experimentos utilizando uma mistura de parafinas. Os resultados do modelo foram confirmados

pelos dados obtidos experimentalmente, concluindo que o processo de deposição é controlado principalmente pela transferência de calor.

Alguns modelos propostos incluem difusão molecular, dispersão por cisalhamento, movimento browniano e gravidade (Burger et al [12], Bern et al [20] e Majeed et al [22]), como mecanismos contribuintes para a formação dos depósitos de parafina.

A seguir veremos com mais detalhes como os mecanismos de difusão molecular, dispersão por cisalhamento, movimento browniano e a gravidade afetam a formação dos depósitos de parafina.

2.4.1. DIFUSÃO MOLECULAR

A difusão molecular é um fenômeno de transporte de massa em que um soluto é transportado devido aos movimentos aleatórios das moléculas de um fluido pela sua agitação térmica, e é o mais importante dentre os mecanismos de transporte e deposição.

Burger et al [12] observaram que o mecanismo da difusão molecular é o mecanismo dominante quando a temperatura do fluido é mais alta e o fluxo de calor mais intenso (maior gradiente de temperatura).

A figura 6 apresenta um esquema da formação de depósitos de parafina devido a difusão molecular.

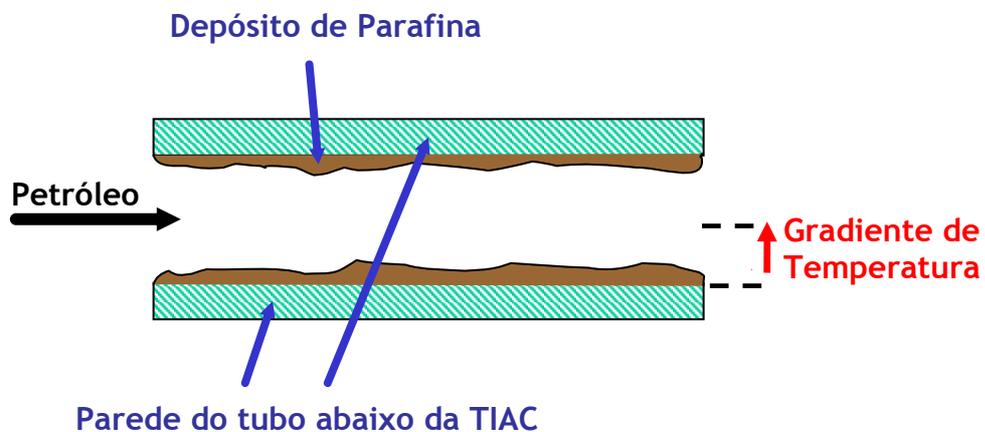


Figura 6. Formação de depósito de parafina devido à difusão molecular.

Nesse processo, um gradiente de concentração de parafinas em certa posição do tubo, é produzido no óleo como resultado do gradiente de temperatura, devido ao aumento da solubilidade das parafinas com o aumento da temperatura. Este gradiente de concentração (força motriz do fenômeno) provoca a difusão das parafinas do óleo mais aquecido, o qual tem maior concentração destas, para o óleo mais frio, com menor concentração, onde já houve precipitação [12].

2.4.2. DISPERSÃO POR CISALHAMENTO

A dispersão por cisalhamento também é um mecanismo que contribui para a deposição de parafina, onde pequenos cristais contidos no fluxo tendem a mover-se com a velocidade média na direção do escoamento, conforme pode ser visto na figura 7. Porém, próximo à parede do tubo há cisalhamento do fluido, que induz um movimento às partículas, conhecido como dispersão por cisalhamento. Esse movimento pode ser responsável por transportar a parafina precipitada do seio do fluido para a parede, onde se unem aos depósitos já existentes devido ao fenômeno da difusão molecular [2].

Burger et al [12] observaram que a dispersão por cisalhamento é o mecanismo dominante quando se dá em temperaturas mais baixas e com fluxos de calor menos intensos.

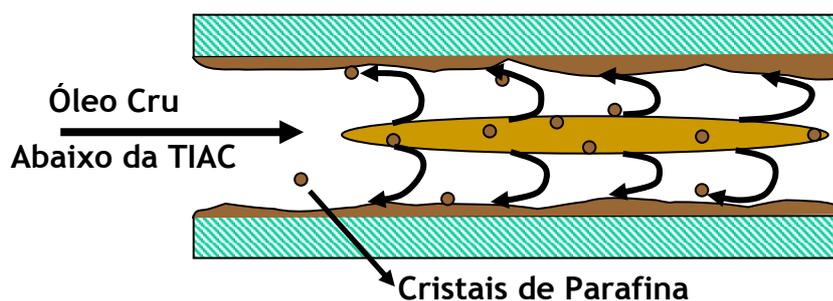


Figura 7. Esquema do mecanismo de dispersão por cisalhamento.

2.4.3. MOVIMENTO BROWNIANO

O movimento browniano é o movimento aleatório de partículas macroscópicas num fluido como consequência dos choques das moléculas do fluido nas partículas.

Se a temperatura do óleo estiver abaixo da TIAC, parafinas irão precipitar e os cristais gerados ficarão suspensos no óleo, colidindo continuamente com moléculas de óleo termicamente agitadas gerando um movimento desordenado destes cristais. Se houver um gradiente de concentração dos cristais, o movimento browniano levará a um transporte em rede, que é similar ao da difusão, na direção da menor concentração.

Burger et al [12] atribuiu ao efeito do movimento browniano uma pequena contribuição para a formação da camada de parafina, comparado aos outros mecanismos. Kaminski [23] e Creek et al [24] da mesma maneira afirmam que a contribuição do movimento browniano é muito pequena, visto que cria um movimento muito pequeno, facilmente compensado pelo escoamento do fluido.

2.4.4. GRAVIDADE

Como o petróleo é menos denso que os cristais de parafina formados quando a temperatura do óleo está abaixo da TIAC, os cristais podem depositar-se por gravidade na parte inferior das tubulações.

Burger et al [12] realizou deposições em dutos verticais e horizontais, e verificou que a diferença na quantidade de massa depositada é insignificante, concluindo a não influência da gravidade no processo de deposição.

Esse mecanismo não influi significativamente para a formação dos depósitos de parafina devido às condições de operação típicas encontradas nas tubulações [2].

2.5. FATORES QUE AFETAM A FORMAÇÃO DOS DEPÓSITOS

A formação de depósitos de parafina depende de muitos fatores como a temperatura (gradiente de temperatura), pressão (gradiente de pressão), regime de escoamento (condições de operação), composição das parafinas e as propriedades da parede do tubo; pois os cristais irão aderir à superfície do tubo gradualmente e se depositar sobre ela. A seguir serão discutidos com maiores detalhes como esses fatores afetam a formação dos depósitos de parafina.

2.5.1. TEMPERATURA

Segundo Bomba [25], o principal fator que afeta a deposição de parafinas em oleodutos é a temperatura, pois se a temperatura, durante o escoamento, permanecer acima da TIAC, não ocorrerá precipitação.

Sadeghazad et al. [26] afirmaram que à medida que a temperatura da solução diminui, a solubilidade das parafinas também diminui. Como a temperatura do fluido produzido cai abaixo da temperatura de cristalização das parafinas, elas tendem a se solidificar e se separar da fase líquida [25]. Em seguida há uma aglomeração e crescimento dos cristais e posterior adesão destas massas formadas aos equipamentos/tubulação. As parafinas mais pesadas, que têm maior temperatura de cristalização, tendem a precipitar primeiro [2].

O gradiente radial de temperatura influi também na composição do depósito. Se o gradiente é alto, o resfriamento será rápido e parafinas de altas e baixas temperatura de cristalização irão cristalizar, formando uma estrutura porosa com cavidades preenchidas por óleo e/ou água [25].

Hamouda e Davidsen [27] mostraram que sob condições de fluxo de calor nulo, a deposição não ocorre. Creeck et al. [24] disseram que quanto maior o gradiente de temperatura entre o óleo e a parede do tubo, maior será a taxa de precipitação.

2.5.2. PRESSÃO

A pressão de operação afeta a deposição através dos efeitos nas frações leves do petróleo. Segundo Bomba [125], quando a pressão diminui, as porções voláteis do óleo cru (frações leves, como por exemplo: metano, etano, propano e butano) serão liberadas da solução. Como essas frações atuam em algum grau como solvente natural das parafinas e, a perda dessas frações quando o óleo escoar, aumenta a tendência das parafinas precipitarem e se depositarem devido as seguintes razões: a temperatura é reduzida devido à rápida expansão dos gases e a solubilidade das parafinas no óleo é reduzida.

2.5.3. REGIME DE ESCOAMENTO

O regime de escoamento pode ser laminar, turbulento ou instável e é determinado pela quantidade adimensional chamada de *Número de Reynolds* (Re), conforme a equação 1:

$$Re = \frac{vD\rho}{\mu} \quad (1)$$

Onde:

ρ = densidade do fluido;

μ = viscosidade do fluido;

v = módulo da velocidade média de escoamento;

D = diâmetro do tubo.

O escoamento pode ser classificado de acordo com o seguinte critério:

- Laminar, se $Re < 2000$;
- Turbulento, se $Re > 3000$;
- Instável (mudando de um regime para outro), se $2000 < Re < 3000$.

A formação de depósitos de parafina depende do regime de fluxo considerada. Em fluxo laminar, a taxa de deposição de parafinas aumenta com a vazão. À medida que o fluxo passa a ser turbulento, a deposição diminui, pois a corrente de fluxo pode promover suficiente força de cisalhamento para sobrepujar as forças coesivas dos cristais de parafinas e removê-las tão rápido quanto elas se depositam [28].

Segundo Grung [29] e Creeck et al. [24], a deposição em fluxo turbulento é menor do que em um fluxo laminar. Já Córdoba [30] concluiu que em altas vazões, os depósitos são rapidamente formados e subseqüentemente, removidos. Altas vazões parecem remover muito das parafinas depositadas. A deposição também é especialmente problemática em poços com vazão baixa, isto por causa do longo tempo de residência do óleo na tubulação. Esse aumento no tempo de residência permite maior perda de calor por parte do óleo e leva a menores temperaturas, as quais agravam o processo de precipitação [28].

2.5.4. COMPOSIÇÃO DAS PARAFINAS

Santos [31] afirmou que é o teor de parafinas que dita como se dará o processo da precipitação com a redução da temperatura (abaixo da TIAC), onde misturas apresentando um maior teor de parafina apresentarão uma taxa de precipitação maior com a redução da temperatura do que aquelas com o teor de parafina menor.

2.5.5. PROPRIEDADES DA SUPERFÍCIE

Como cristais de parafina aderem na superfície do tubo, temos que as suas propriedades superficiais também influenciam a deposição. As propriedades que afetam diretamente a formação dos depósitos de parafina são: rugosidade, energia e molhabilidade. A seguir serão discutidos com maiores detalhes como as propriedades da superfície afetam a formação dos depósitos.

- RUGOSIDADE

A rugosidade é uma medida da diferença de altura encontrada em um segmento reto de uma superfície.

De maneira geral, as irregularidades mecânicas de uma superfície, podem ser classificadas em três tipos de acordo com a sua periodicidade: rugosidade, ondulação e erro de forma, conforme ilustrado na figura 8. Estas características não acontecem de maneira isolada, é exatamente o conjunto destes três tipos de superfícies que representam uma superfície real.

Jorda [32] sugeriu que a rugosidade da superfície tem efeito acentuado na quantidade de depósito, e demonstrou que quanto mais rugosa é a superfície, maior a porcentagem de parafina depositada.

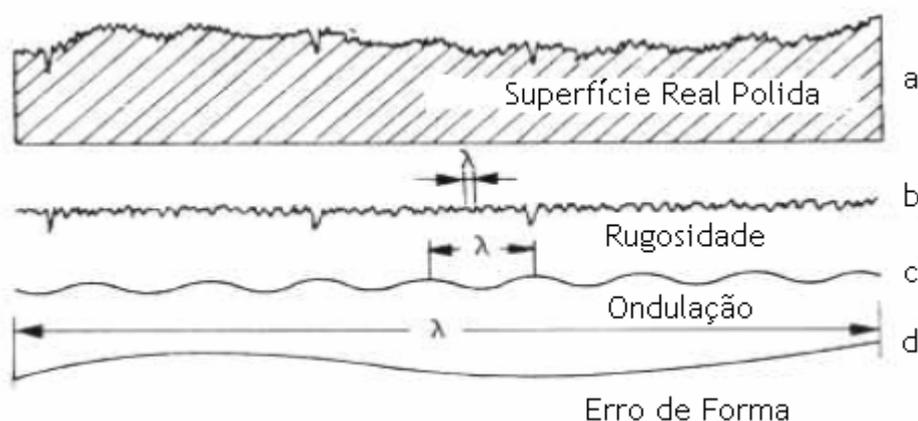


Figura 8. (a) Representação esquemática de uma superfície real polida e seus componentes morfológicos: (b) Rugosidade, (c) Ondulação e (d) Erro de forma.

Silva [33] estudou a cinética de deposição de parafina a partir de uma solução de parafina em heptano, em substratos de aço inox polidos e jateados, e observou que os substratos jateados, por possuírem maior rugosidade, são os que mais depositam parafina com o tempo. Por fenômenos de ancoragem mecânica, partículas de parafina se fixam mais na superfície, pois a morfologia irregular de uma placa jateada favorece também um aprisionamento da solução próxima à superfície favorecendo uma acomodação das partículas de parafina e conseqüentemente a sua deposição.

- ENERGIA DE SUPERFÍCIE

A energia de superfície ou tensão superficial (γ) pode ser definida como o trabalho reversível necessário para se criar 1cm^2 de uma nova superfície. A energia superficial é função do material do substrato e do material adsorvido, assim como da sua morfologia. Esta energia decresce com o aumento de temperatura. As forças de adesão são dependentes da energia de superfície da parafina e da superfície.

Martins [34] estudando deposição de parafina em substratos de aço inox polido e recoberto com carbono amorfo hidrogenado observou que a rugosidade dos substratos polidos e recobertos é semelhante, mas nos substratos recobertos a quantidade de parafina depositada é menor. Isso se deveu a energia superficial do substrato recoberto ser mais baixa que a do aço inox, diminuindo assim a sua interação com as partículas de parafina.

- MOLHABILIDADE

A molhabilidade pode ser descrita como uma avaliação da afinidade entre um líquido e um sólido, ou seja, a capacidade que um líquido tem de se espalhar sobre uma superfície; relacionando com seu ângulo de contato (θ). O ângulo de contato é definido como o ângulo entre o plano tangente à superfície do líquido e um plano tangente à superfície do sólido em qualquer ponto ao longo da linha de contato entre estes planos. A figura 9 representa o ângulo de contato formado quando se coloca uma gota de um líquido sobre uma superfície.

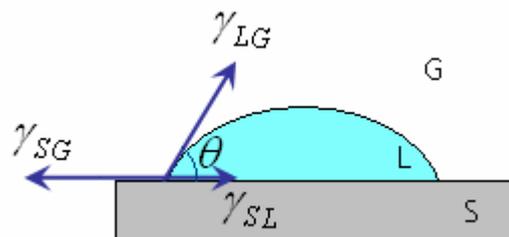


Figura 9. Esquema do ângulo de contato sobre uma superfície.

Quando uma gota é colocada sobre uma superfície sólida, ela poderá se espalhar sobre a superfície ou permanecer sob a forma de uma gota. O ângulo de

contato está diretamente relacionado com as interações entre as tensões superficiais das interfaces sólido-gás (γ_{SG}), sólido-líquido (γ_{SL}) e líquido-gás (γ_{LG}), estando relacionadas pela equação 2. À medida que o ângulo de contato diminui, a molhabilidade cresce espalhando o líquido pela superfície do sólido.

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG} \cos\theta \quad (2)$$

Cole et al [35], estudaram o efeito da molhabilidade na deposição de parafina e verificaram que a quantidade de parafina depositada para uma dada diferença de temperatura diminui com a diminuição da energia de superfície.

2.6. MÉTODOS PARA REDUÇÃO DA FORMAÇÃO DOS DEPÓSITOS

Nos últimos anos têm-se desenvolvido métodos para remoção dos depósitos formados assim como métodos para a inibição ou redução da formação de depósitos de parafina.

Existem vários métodos preventivos e corretivos para controlar a deposição de parafinas, dentre os quais se destacam o uso de métodos químicos, o emprego de reações termoquímicas e a remoção mecânica; ou a combinação destes. O método adequado dependerá das condições de campo. Métodos mecânicos incluem o uso de 'pigs'. Métodos térmicos incluem o isolamento térmico para prevenir a deposição e o aquecimento das linhas de fluxo para a remoção por "amolecimento" das parafinas. Métodos químicos incluem inibidores de parafina, dispersantes e solventes. Inibidores de parafina são usados para prevenir a deposição e, dispersantes e solventes são geralmente usados para a remoção dos depósitos existentes.

Um método que tem sido bastante pesquisado é o uso de inibidores de parafina. Inibidores são aditivos químicos que impedem o crescimento e/ou a aglomeração de cristais de parafina via copolimerização e/ou a adsorção na superfície, e são efetivos na redução do ponto de fluidez e taxas de deposição [3].

Inibidores de parafina se incorporam na estrutura do depósito, alterando a sua estrutura a fim de reduzir sua adesão. Geralmente, inibidores efetivos criam depósitos menos aderidos à superfície depositada, sendo mais suscetíveis à remoção pelas forças de cisalhamento do fluxo [3].

A adição de inibidores de parafina pode ser uma alternativa economicamente viável para o aumento da produção e/ou a diminuição dos custos de remediação [3].

Machado et al [4] estudou a adição de um copolímero de poli(etileno-vinil acetato) (EVA) como inibidor para a regularização das características físico-químicas do óleo a ser transportado, e observou que a temperatura acima da TIAC, a sua adição ao óleo não teve efeito sobre a sua viscosidade. Já a baixas temperaturas o copolímero reduziu consideravelmente a viscosidade do óleo. Também foi observado que o uso do EVA como diminuidor do ponto de fluidez é fortemente dependente da sua composição, e mostrou que a eficiência de um inibidor depende do óleo a ser testado.

Guo et al [5] estudaram o uso de um copolímero de poli(etileno – buteno) (PEB), que é um polímero com segmentos cristalino e amorfo. Para isso, utilizou um óleo parafínico modelo e observaram que a morfologia dos cristais foi modificada com a adição do copolímero, tendo o tamanho dos cristais diminuído com o aumento da sua concentração.

Gentili [6] estudou o uso de aditivos poliméricos à base de éster, especialmente copolímeros em bloco, que inibem a deposição de parafina abaixo da TIAC do óleo, pois possuem em sua estrutura uma porção apolar semelhante à da parafina, atraindo os cristais e, em menor quantidade, um grupo diferenciador que impede a sua agregação. Estes aditivos têm a capacidade de alterar o crescimento dos cristais, modificando a sua morfologia, e observou que a presença do aditivo modificou o processo de cristalização das parafinas, impedindo o fenômeno de aglomeração, responsável pela formação do depósito.

Jennings e Weispefennig [3] estudaram o efeito do cisalhamento no desempenho de inibidores, e para isso, utilizando um equipamento de dedo frio, e cinco inibidores diferentes, observaram que a quantidade de parafina depositada por área diminuiu com o aumento da velocidade de agitação (ou seja, com o aumento do cisalhamento) para o óleo sem inibidor. A performance dos inibidores melhora com o

aumento do cisalhamento do óleo, obtendo menor quantidade de depósito, assim como para o óleo sem inibidor.

A eficiência dos inibidores de parafina depende de se encontrar o produto químico correto e sua concentração efetiva para o óleo cru específico em sua condição de produção. A seleção de inibidores geralmente requer muitos testes para determinar o melhor inibidor e concentração efetiva [3]. Outro ponto importante que deve ser considerado é o fator custo-benefício.

Outro método utilizado é o aquecimento indutivo. Sarmento [9] estudou a análise térmica da remoção de bloqueios de parafinas em linhas submarinas de petróleo utilizando o aquecimento indutivo das mesmas, onde a seção da linha de petróleo obstruída com parafina foi aquecida por indução utilizando-se uma bobina externa posicionada sobre a linha no fundo do mar. O objetivo foi verificar o nível de potência elétrica necessária para desobstruir a linha. Essa técnica de aquecimento, no entanto é um processo caro que exige um elevado gasto de energia.

Outro método desenvolvido é o Sistema Gerador de Nitrogênio (SGN), que é um sistema capaz de liquefazer o petróleo parafinado. A técnica consiste em misturar dois sais: o cloreto de amônio e o nitrito de sódio, que produzem: nitrogênio, cloreto de sódio e calor. A mistura gera calor suficiente para derreter a parafina que se formou no duto devido à grande quantidade de N_2 formado. Cada litro de solução concentrada de SGN é capaz de produzir 100 litros de gás N_2 [10].

Zhang et al [8] estudaram o uso de diversos recobrimentos sobre o aço inox para a prevenção da formação de parafina. Substratos de aço inox foram utilizados como referência para os demais substratos recobertos com fluoreto de polivinilideno (PVDF), copolímero de polifluoreto de vinilideno – clorotrifluoretileno (F_{23-14}), silicone vulcanizado em um grupo (S1), silicone vulcanizado em dois grupos (S2), Poliuretano (PU), resina “Alkyd” (AK), resina epóxi (EP) e copolímero de metilacrilato – estireno (MAS). A Eficiência de Prevenção (PR) foi avaliada comparando-se a massa de parafina depositada no substrato de aço sem recobrimento (W_1) e a massa de parafina depositada no substrato de aço recoberto (W_2). Observou-se que a quantidade de parafina depositada depende das características de molhabilidade superficial do substrato utilizado. Os substratos revestidos por polímeros têm energia superficial menor que o substrato sem revestimento. Este resultado está relacionado à

composição da superfície. O revestimento mais eficiente foi o de borracha de silicone vulcanizada (S1), que teve uma eficiência máxima de redução.

Abrunhosa [36] estudou a cinética de deposição de parafinas em substratos de aço inox polido, jateado e recoberto com tinta epóxi, e observou que os substratos recobertos apresentaram uma menor quantidade de massa depositada. Isso se deveu ao fato que os depósitos de parafina apresentarem menor adesão, ou seja, uma menor energia de adesão entre a parafina e o epóxi.

Martins [34] estudou a cinética e a morfologia de depósitos de parafina utilizando substratos de aço inox polido e recobertos com carbono amorfo utilizando a metodologia do dedo frio. A morfologia dos depósitos de parafina em ambos os substratos não mostraram nenhuma diferença significativa. Em relação à quantificação de massa em função do tempo, foi observado uma quantidade de massa depositada nos substratos recobertos com carbono amorfo menor em relação aos substratos não recobertos. Foi sugerido que o mecanismo de deposição dos substratos recobertos é controlado pela adesão das partículas de parafina em sua superfície. Enquanto que para substratos não recobertos a deposição é limitada pela difusão das partículas em deposição.

O uso de tratamentos microbiológicos baseados na atividade de bactérias isoladas selecionadas de ocorrência natural está provado como uma alternativa efetiva para os métodos convencionais para prevenir e remover depósitos de parafina. Usando esse tipo de produtos bacterianos têm sido obtidos resultados satisfatórios para a inibição de depósitos de parafina. A característica principal dos tratamentos microbiológicos é o aumento da porcentagem de voláteis e solubilização dos depósitos de parafina [7]. O tratamento microbiológico é um método limitado, uma vez que a solubilidade da parafina em baixas temperaturas é menor.

2.6. REOLOGIA DO PETRÓLEO

A reologia é o ramo da física que estuda a viscosidade, plasticidade, elasticidade e o escoamento da matéria, ou seja, um estudo das mudanças na forma e no fluxo do material, englobando todas estas variantes.

Entre as propriedades reológicas do petróleo que afetam o comportamento do fluxo no poço de produção, a viscosidade parece ser a mais importante.

As propriedades reológicas de um gel parafina-óleo dependem de seu histórico térmico e do cisalhamento ao qual está submetido. A composição do gel afeta as suas propriedades. Géis com alto conteúdo de parafina sólida possuem uma maior tensão de escoamento [1]. O comportamento reológico de óleos parafínicos é de importância crucial no projeto de tubulações e em operações de remediação [37], sendo função da taxa de cisalhamento, assim como da concentração, forma e tamanho das partículas sólidas dispersas no sistema [4].

Uma informação muito valiosa que pode ser obtida a partir da reologia é a Temperatura de Gelificação (T_{gel}). A definição reológica para a temperatura de gelificação é o ponto no qual o comportamento sólido de um fluido complexo começa a predominar sobre o comportamento líquido do mesmo [38].

Quando um fluido complexo, como o petróleo, é submetido a uma tensão de cisalhamento oscilatória, existe uma resposta viscosa e uma resposta elástica no movimento resultante do fluido. O comportamento líquido é caracterizado pelo módulo de perda (G''), que é determinado pela resposta viscosa (similar a um líquido Newtoniano). O comportamento do sólido é caracterizado pelo módulo de armazenamento (G'), que é determinado pela resposta elástica (similar a um sólido Hookeano) [38].

Quando o petróleo está a uma temperatura acima da TIAC, ele se comporta como um líquido Newtoniano. Nesse ponto, o módulo de perda é maior que o módulo de armazenamento. Assim que a temperatura do petróleo é reduzida, tanto G' como G'' aumentam. Para temperaturas abaixo da TIAC, as moléculas de parafina precipitam e o comportamento do 'tipo-sólido' aumenta, fazendo com que o módulo de armazenamento aumente. A temperatura na qual o módulo de armazenamento se

igual a ao módulo de perda é definida como a *Temperatura de Gelificação* de um óleo parafínico. O módulo de armazenamento fica maior que o de perda se o óleo for submetido a um resfriamento posterior [38].

A temperatura de gelificação é dependente da composição do petróleo, da taxa de resfriamento e da tensão de cisalhamento aplicada à amostra durante o resfriamento.

Silva e Coutinho [37] estudaram o comportamento viscoelástico de óleos parafínicos diferentes e observaram que quanto maior o peso molecular do óleo, maior é a sua temperatura de gelificação.

Estudos de reologia são muito importantes, e tem sido utilizados para diversas aplicações, como por exemplo: avaliar a firmeza dos depósitos formados [1], o efeito do cisalhamento na performance de inibidores [3], a influência da pressão e da temperatura no fluxo de óleos pesados [39].

Venkatesan et al [1] estudaram a consistência de géis parafina-óleo formados sob condições de fluxo ou sem fluxo (estático) a partir de um óleo parafínico modelo. Observaram que quando o gel é formado sem fluxo, o limite de escoamento diminui com o aumento da taxa de resfriamento. Esse resultado é importante, pois quando o fluxo de petróleo no oleoduto tem que ser interrompido por alguma razão, a prática industrial é recircular o óleo, para evitar a sua estagnação; e baixas tensões de cisalhamento resultam em depósitos mais duros que os formados sem fluxo.

Jennings e Weispefennig [3] estudaram o efeito do cisalhamento na performance de inibidores, utilizando um óleo cru. Observaram que a performance do inibidor melhora com o aumento do cisalhamento do óleo, pois a inibição da quantidade de depósito formado aumentou conforme houve o aumento no cisalhamento. A quantidade de óleo presente no depósito diminuiu com o aumento do cisalhamento.

Martín-Alfonso et al [39] avaliou a influência da pressão e da temperatura no fluxo de óleos pesados, e propuseram um modelo que possa prever o comportamento pressão – temperatura – viscosidade. Observaram que a dependência da pressão do fluxo é muito mais importante a baixas temperaturas.

2.7. RECOBRIMENTOS DE CARBONO AMORFO

O carbono é um elemento de características únicas dentre todos os outros devido à grande diversidade de configurações que pode formar consigo ou com outros elementos. As duas formas puras e cristalinas do carbono, a grafite e o diamante, têm sido utilizados por séculos. O carbono amorfo, ou carbono do tipo diamante (DLC – ‘Diamond-Like Carbon’), por outro lado, é um novo material, e vem sendo estudado e aperfeiçoado devido à suas interessantes propriedades semelhantes às do diamante.

Recobrimentos de carbono amorfo representam um grupo de materiais diferentes. Suas características variam: do tipo grafite ao do tipo diamante ao do tipo polímero, dependendo da técnica e condições de deposição [40].

Carbono do tipo diamante é um nome atribuído a uma variedade de materiais de carbono amorfo, alguns contendo cerca de 50% de hidrogênio (a-C:H), outros contendo menos de 1% de hidrogênio (ta-C) [41]. O hidrogênio se incorpora em filmes de DLC se ligando aos átomos de carbono. As propriedades dos filmes de carbono amorfo são determinadas pela razão dessas duas hibridizações e pela concentração de hidrogênio.

Filmes de DLC são materiais amorfos, que contêm átomos de carbono com hibridizações sp^3 e sp^2 principalmente [41]. Filmes de a-C:H contêm tipicamente frações de sp^3 menores que 50%, enquanto que filmes de ta-C podem conter 85% ou mais de ligações do tipo sp^3 .

A composição e a estrutura dos filmes de DLC podem ser compreendidas a partir da figura 10 [42], que representa um diagrama ternário onde se encontram as concentrações de carbono sp^3 , carbono sp^2 e hidrogênio. A posição específica de um material DLC neste diagrama é determinada pelo sistema de deposição e os parâmetros de deposição utilizados.

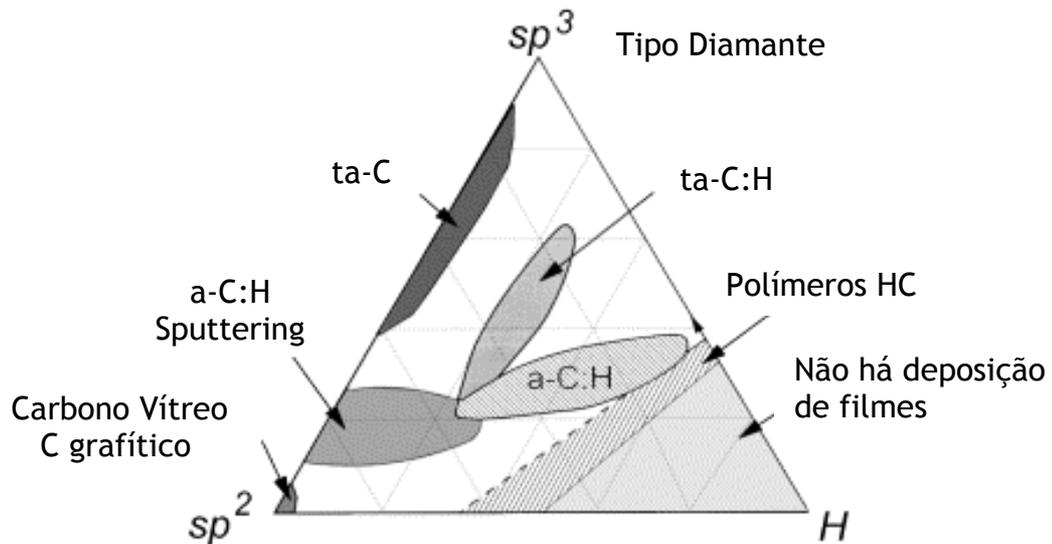


Figura 10. Diagrama de fases de filmes de carbono amorfo [42].

Robertson [42] propôs uma possível estrutura dos filmes de a-C:H, onde são formados por pequenos aglomerados aromáticos e cadeias de sítios sp^2 , em uma matriz amorfa sp^3 , conforme ilustrado na figura 11.

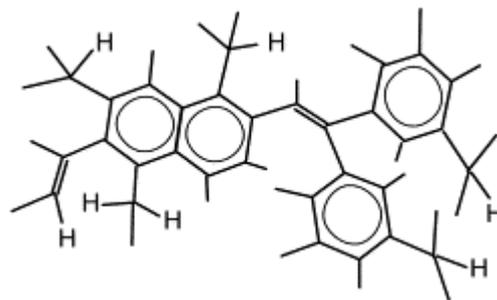


Figura 11. Estrutura do filme de a-C:H proposta por Robertson [42].

As excelentes propriedades desses filmes, e a possibilidade de ajustá-las escolhendo-se parâmetros de deposição adequados, os tornam grandes candidatos às mais diversas aplicações tecnológicas.

Filmes de DLC possuem propriedades únicas como: alto módulo elástico, alta dureza, baixa rugosidade superficial e inércia química, o que o torna um material com muitas aplicações. É também um semicondutor [43]. Recobrimentos de DLC são notáveis por sua baixa energia de superfície [44]. O maior uso do DLC é como um recobrimento protetor, para aumentar a resistência ao desgaste [42].

Uma das características do carbono amorfo de interesse para o presente estudo é sua baixa energia superficial que resulta em uma baixa adesão. Para influenciar a energia de superfície de recobrimentos de carbono do tipo diamante, a estrutura dos recobrimentos pode ser modificada pela incorporação de certos elementos na matriz da rede amorfa [45].

Ao se adicionar flúor à matriz do DLC (a-C:H:F) há a diminuição da sua energia superficial, apresentando comportamento similar ao Teflon[®] (PTFE – ‘Polietileno Tereftalato’). Ao se adicionar silício à matriz do DLC, há a diminuição da energia de superfície e apresentam alta dureza e resistência ao desgaste, mas a sua dureza e resistência ao desgaste são menores que o DLC [45].

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta seção serão descritos os substratos, os tratamentos superficiais, os tipos de petróleo e de inibidor, o aparato experimental, a metodologia de deposição e as técnicas de caracterização dos depósitos utilizados nesse trabalho.

3.1. SUBSTRATOS

Os substratos utilizados foram placas de aço inoxidável AISI 430, que são magnéticos, apresentam boa resistência à corrosão devido ao seu maior teor de cromo e apresentam ótima aparência superficial. Os substratos foram cortados com aproximadamente 25 x 25 mm de área com espessura média inicial de 0,9 mm. Alguns desses substratos foram recobertos com uma fina camada de carbono amorfo hidrogenado, conforme descrito mais adiante.

3.1.1. PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

Foram utilizados dois tipos de tratamentos superficiais nos substratos: polimento e recobrimento com carbono amorfo.

3.1.1.1. SUBSTRATOS POLIDOS

A preparação dos substratos polidos consistiu primeiramente de um lixamento de uma de suas superfícies com o uso de lixas d'água na seguinte seqüência: #100, #220, #320, #400, #500 e #600.

Durante este processo foram tomados os cuidados para que a força exercida na placa fosse igual em toda a sua área, evitando assim, um desgaste maior de um lado do que o outro, pois as placas devem ser planas para que o contato térmico durante a deposição seja homogêneo.

Após o lixamento, as placas foram polidas com o uso de pastas de diamante (DP Paste, M – Struers A/S) com as seguintes granulometrias: 6 μm , 3 μm e 1 μm , e obtendo assim um polimento espelhado.

3.1.1.2. SUBSTRATOS RECOBERTOS COM CARBONO AMORFO

As placas recobertas com carbono amorfo primeiramente foram submetidas ao mesmo procedimento que as amostras polidas, e em seguida foram muito bem limpas com acetona em um aparelho de ultra-som, para garantir a adesão do filme de carbono amorfo.

A deposição do filme foi realizada por um equipamento de deposição química a vapor assistida por um plasma em rádio frequência (*'Radio-Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition'* - rf-PECVD), utilizando como gás de trabalho o metano (CH₄).

A técnica de rf-PECVD consiste na deposição de filmes a partir da decomposição de gases hidrocarbonetos em um reator que possui um eletrodo alimentado por um gerador de rádio frequência. Ao se introduzir o gás no reator a uma pressão adequada ocorre a formação de um plasma pela aplicação da rádio frequência, uma vez que qualquer partícula no interior do reator portadora de carga será acelerada em direção ao eletrodo com polaridade oposta. Os elétrons acelerados poderão colidir com outras partículas neutras e se houver energia cinética, ionizá-las, gerando assim íons e espécies neutras que irão bombardear o substrato e produzir o filme. O processo de bombardeamento do substrato é devido à formação de um potencial negativo no catodo (*self-bias*). Os principais parâmetros que controlam o bombardeio da superfície do substrato são: voltagem aplicada e a pressão dentro do reator.

Os substratos foram colocados dentro da câmara de deposição onde foi realizado um pré-vácuo por meio de um sistema de bombeio, durante 24 horas. Após o período de vácuo e antes da deposição do filme de carbono, as amostras foram submetidas a um plasma de argônio durante 15 minutos para limpeza das mesmas. Em seguida foi depositada, sobre o substrato, uma camada de adesão formada por a-Si:H (silano amorfo hidrogenado), durante 3 minutos, e a seguir foi depositado o filme de carbono amorfo, a partir do CH₄, durante 60 minutos.

As condições de deposição foram:

- Temperatura do substrato: 25° C;
- Distância entre eletrodos: 3,6 cm;
- Pressão no reator: $1,5 \times 10^{-2}$ Torr;
- Voltagem aplicada: - 800 V.

A figura 12 ilustra esquematicamente a aparelhagem utilizada para a deposição do filme de carbono amorfo pelo processo de rf-PECVD e na figura 13 uma foto do sistema de deposição rf-PECVD utilizado.

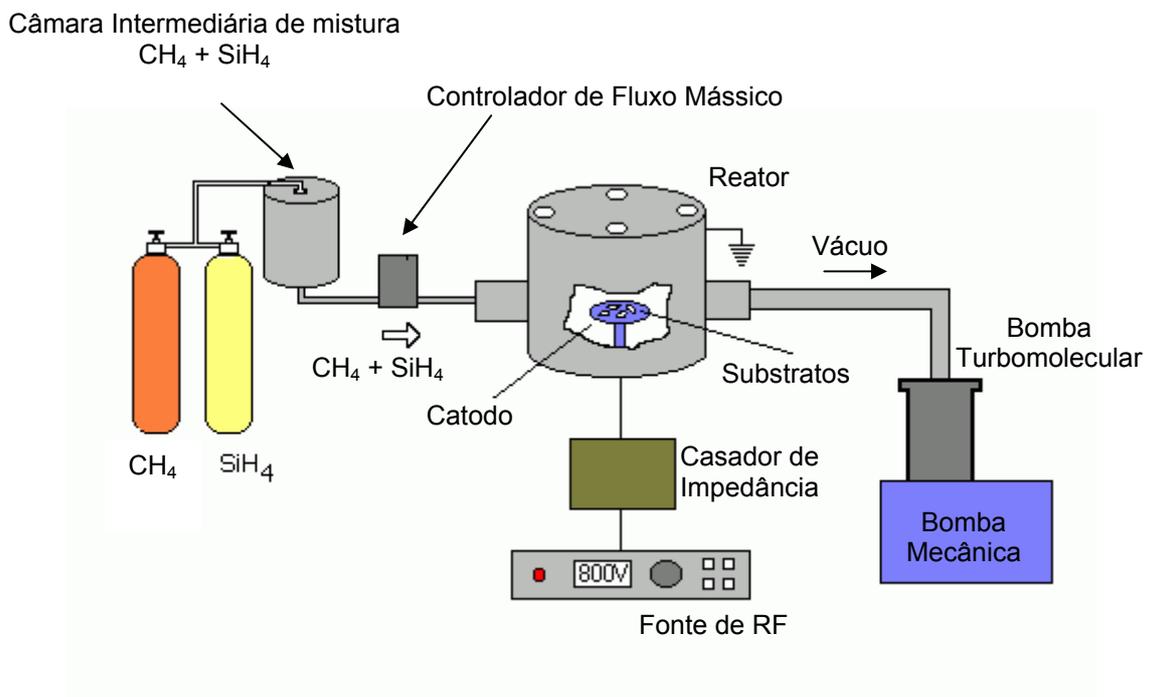


Figura 12. Esquema do sistema de deposição rf-PECVD utilizado.

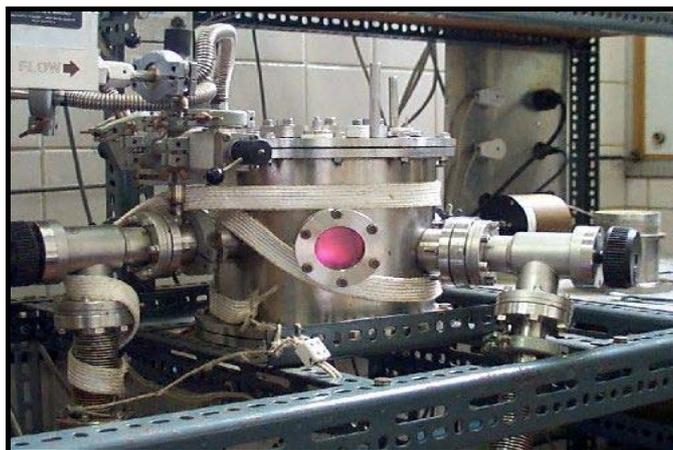


Figura 13. Sistema de deposição rf-PECVD utilizado.

3.2. PETRÓLEO

O petróleo utilizado é um óleo leve de base parafínica, que foi extraído da Bacia do Espírito Santo. O óleo não sofreu nenhum tipo de tratamento ou refino. Na tabela 2 estão apresentadas as propriedades deste óleo.

Tabela 2. Propriedades do óleo utilizado.

Ponto de Fluidez (°C)	9
TIAC (°C)	18
Grau API ² (@ 60°F)	38,58
Densidade (g/cm ³) (@ 20°C)	0,8279
Porcentagem de água (%)	1,68
Porcentagem de Cera ³ (%)	5,3

² Grau API é uma escala idealizada pelo Instituto Americano de Petróleo ('American Petroleum Institute' – API), juntamente com a National Bureau of Standards, utilizada para medir a densidade relativa de líquidos. A escala API varia inversamente com a densidade relativa, isto é, quanto maior a densidade relativa, menor o grau API. O grau API é dado pela seguinte equação:

$$^{\circ}API = \frac{141,51}{g} - 131,5$$

Onde "g" é a densidade relativa do petróleo a 60°F (15°C).

O grau de API permite classificar o petróleo em:

- Petróleo leve ou de base Parafínica: Possui °API maior que 30. Contém, além de alcanos, uma porcentagem de 15 a 25% de cicloalcanos.
- Petróleo médio ou de base Naftênica: Possui °API entre 20 e 30. Além de alcanos, contém também de 25 a 30% de hidrocarbonetos aromáticos.
- Petróleo pesado ou de base Aromática: Possui °API menor que 20 e é constituído, praticamente, só de hidrocarbonetos aromáticos.

³ Porcentagem de Cera se refere à porcentagem de parafinas presentes no petróleo que se depositam a uma dada temperatura.

Deve-se ressaltar que foram utilizados dois galões de óleo, onde o primeiro galão foi utilizado para os resultados preliminares, e o segundo galão para os resultados de deposição com a metodologia definitiva (conforme será apresentado na seção 3.5). Apesar dos galões serem do mesmo tipo de óleo, eles podem apresentar diferenças nas suas propriedades. *As propriedades do óleo apresentadas na tabela 2 se referem ao óleo do segundo galão.*

3.3. INIBIDOR

O inibidor utilizado é um produto comercial.

3.4. SISTEMA DE DEPOSIÇÃO DE PARAFINA

O princípio geral de funcionamento do aparato experimental utilizado é baseado na geração de um gradiente térmico capaz de criar um gradiente de concentração.

O equipamento utilizado é composto de dois recipientes: um com sistema de aquecimento externo e outro com o sistema de resfriamento. O recipiente com o sistema de resfriamento é cilíndrico fechado, em aço, por onde circula água fria oriunda de um banho ultratermostático (a 0°C) e no seu interior há um ímã para a fixação dos substratos na parte externa, conforme a figura 15(b). Uma chapa de cobre intermediária é utilizada na organização dos quatro substratos no momento da deposição de parafina. Esta placa permite a colocação e retirada dos substratos sem que haja danos ao depósito. O recipiente externo com sistema de aquecimento é cilíndrico, por onde circula a água quente oriunda de um banho ultratermostático (a 35°C), e no seu interior é colocado o petróleo a ser utilizado, conforme a figura 15(a). Para garantir a homogeneidade do petróleo, foi utilizado um agitador magnético.

As figuras 14 e 15 apresentam um esquema geral do equipamento de dedo frio e um esquema detalhado do mesmo. Na figura 16 segue uma foto do aparato experimental utilizado.

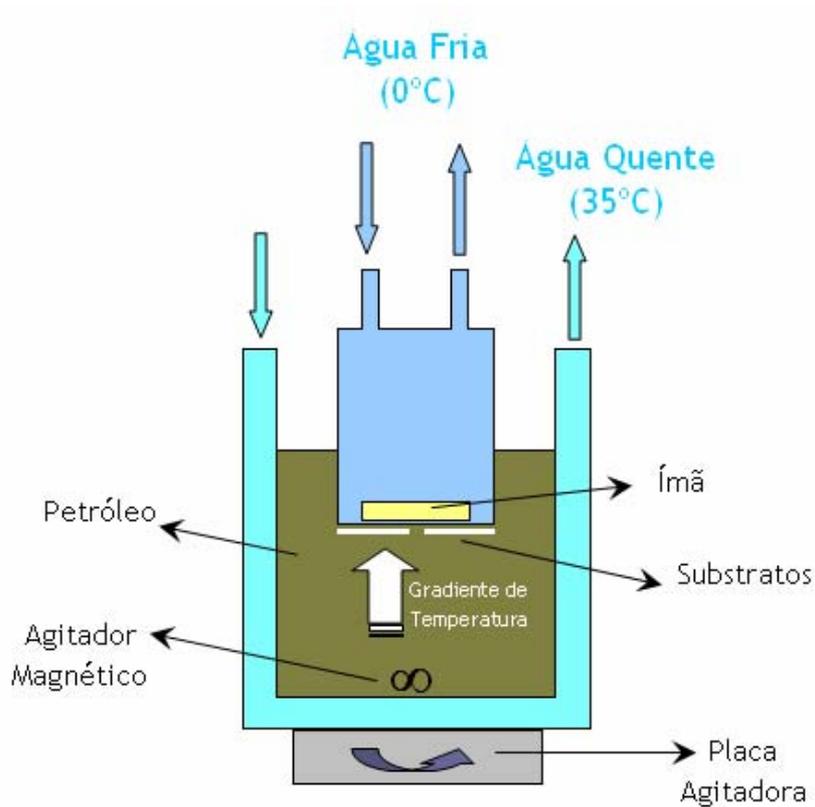


Figura 14. Esquema geral do equipamento de dedo-frio.

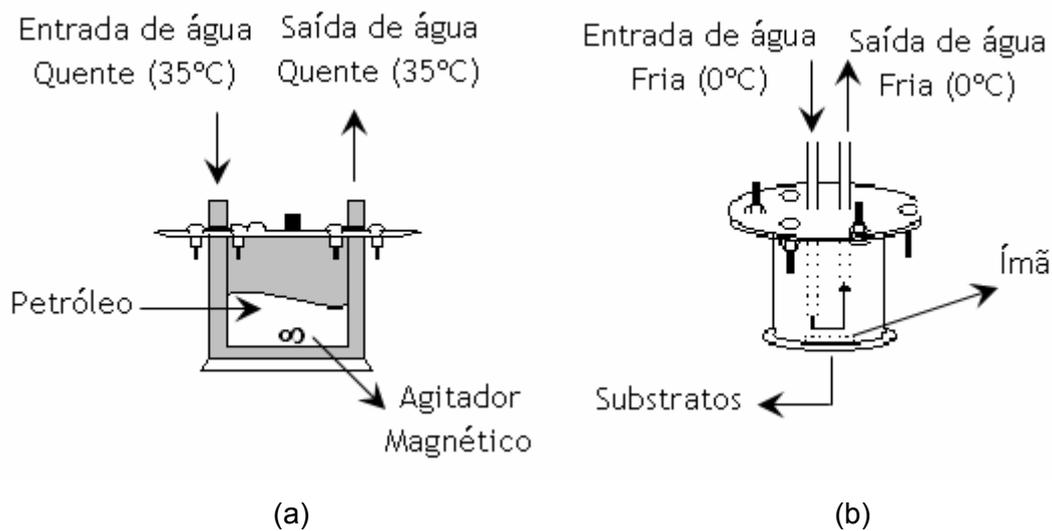


Figura 15. Esquema detalhado do aparato experimental de dedo frio. (a) Reator com sistema de aquecimento e (b) recipiente com circulação de água fria [2].



Figura 16. Foto do aparato experimental utilizado.

3.5. METODOLOGIA DE DEPOSIÇÃO

A metodologia consistiu da utilização do aparato experimental conforme explicado no item 3.4, adicionando ao reator aproximadamente 1,8 litros de petróleo e o inibidor quando necessário.

Assim que os banhos ultratermostáticos atingem as temperaturas desejadas (0°C (fonte fria) e 35°C (fonte quente)), a placa de cobre e os quatro substratos previamente pesados, são colocados no dedo frio para que a sua fixação seja feita pelo ímã. O recipiente com circulação de água fria é mergulhado em um recipiente contendo heptano previamente gelado para que não condense água na superfície das placas ao diminuírem sua temperatura, onde ficará por aproximadamente 1 hora até estabilizar a temperatura dos substratos. O óleo contido dentro do reator também tem a sua temperatura homogeneizada, para garantir que toda a parafina esteja solubilizada.

Estabilizada a temperatura, o heptano é escorrido das superfícies rapidamente, e o dedo frio é colocado no reator contendo petróleo para que seja realizada a deposição em função do tempo de deposição estipulado.

Decorrido o tempo de deposição estipulado, o dedo frio é retirado do reator (conforme a figura 17 (a)). As regiões adjacentes aos substratos onde também foi formado depósito têm sua superfície raspada com uma espátula de forma a retirar

esses depósitos (conforme a figura 17 (b)) e em seguida a placa de cobre, contendo as amostras, é retirada e as amostras separadas (conforme a figura 17 (c)), para que sejam pesadas separadamente.

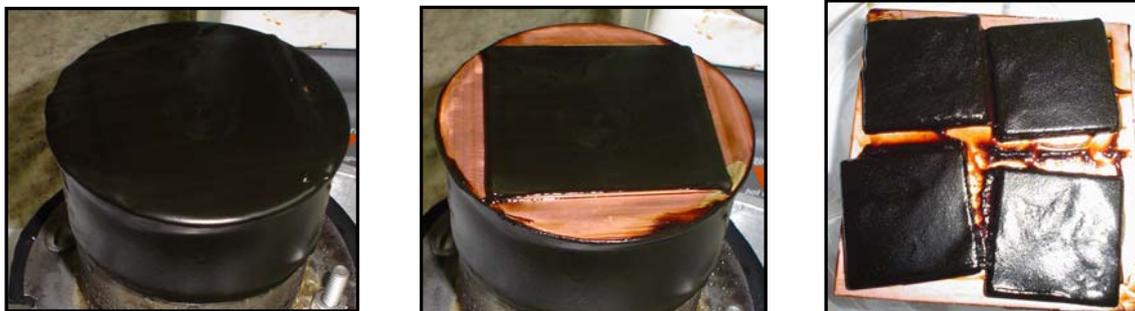


Figura 17. Procedimento de limpeza e separação das amostras após a deposição; (a) tampa fria assim que é retirada do reator; (b) remoção dos depósitos das laterais e (c) amostras após sua separação.

Após as amostras serem pesadas, são colocadas em um dessecador a vácuo por aproximadamente 24 horas para que as frações leves contidas nos depósitos evaporem. As placas são novamente pesadas e apresentam uma pequena redução na massa depositada, mas o depósito se encontra pouco firme, escorrendo da placa, à temperatura ambiente.

Na tentativa de resolver esse problema, as amostras foram deixadas um tempo maior no dessecador (por quase uma semana), mas não houve nenhuma mudança. A solução para que os depósitos se mantivessem firmes, foi o seu armazenamento em um dessecador de plástico contendo sílica gel (para absorver qualquer umidade presente), conforme a figura 23; e colocá-lo em um congelador comercial, fabricado pela Consul.



Figura 18. Dessecador utilizado.

Com o armazenamento do dessecador com as amostras no congelador, pode-se observar que os depósitos se mantiveram firmes. Houve também uma perda de massa devido à evaporação das frações leves do depósito. Então foi utilizado como padrão, o armazenamento do dessecador contendo as amostras dentro do congelador por 24 horas, para que em seguida sejam pesadas. As quatro amostras são pesadas e então é obtida a média de massa depositada.

Conforme foram sendo feitas as deposições, nem tudo que era depositado nos substratos, retornava ao reator, pois parte ficava retida nos substratos, na espátula e na superfície do dedo frio; e como o petróleo contém frações leves, com o aquecimento essas frações evaporam fazendo com que o nível do óleo no reator diminua com o tempo. Para que o nível do óleo volte ao inicial, foi adicionado mais um pouco de óleo. Esse procedimento foi feito repetidas vezes, até que em certo ponto não foi mais possível reproduzir os resultados obtidos anteriormente. Então todo o óleo do reator foi substituído, e mesmo assim os resultados obtidos não reproduziam os resultados que foram obtidos no início dos testes com o óleo anterior.

Os resultados obtidos realizando as deposições conforme descrito, foram chamados de **Resultados Preliminares**.

Para resolver esse problema se decidiu pela troca completa do óleo a cada 15 dias aproximadamente para que a variação na composição fosse a mínima possível. Foram realizados em média 16 deposições (13 para obter uma curva completa de massa depositada em função do tempo de deposição e 3 para avaliar a reprodutibilidade dos resultados), em uma média de 100 horas de deposição. Foi a partir desses resultados que foram realizadas as caracterizações dos depósitos.

3.6. CARACTERIZAÇÃO DOS DEPÓSITOS

3.6.1. ANÁLISES REOLÓGICAS

As análises reológicas foram realizadas utilizando dois reômetros. O primeiro é um reômetro Haake Mars II, da Thermo Electron Corporation, conforme ilustrado na

figura 19 (a), que utiliza um sensor do tipo cilindros coaxiais de titânio Z20, com 20 mm de diâmetro; que foi o reômetro utilizado para a análise reológica dos Resultados Preliminares. O segundo é um reômetro Haake RheoStress 600 da Thermo Electron Corporation, conforme ilustrado na figura 19 (b), que utiliza um sensor do tipo cone-placa de titânio C60 com 60mm de diâmetro, com o ângulo do cone de 1°, que foi o reômetro utilizado para os demais resultados.



Figura 19. Reômetros utilizados: (a) Reômetro Haake Mars II; (b) Reômetro Haake RheoStress 600.

O procedimento para a análise reológica foi o mesmo para ambos os casos. A seguir estão descritas as etapas do procedimento:

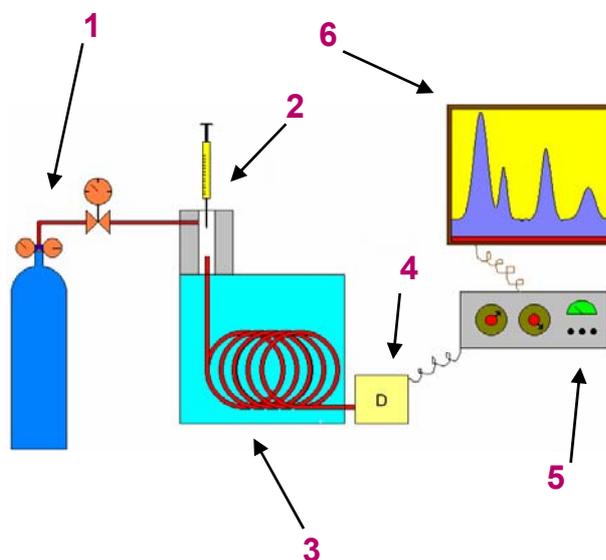
1. Em uma chapa aquecedora, coloca-se um becher contendo água e a amostra nesse banho à temperatura desejada por 15 minutos, para garantir que toda a parafina esteja solubilizada;
2. Em seguida, com uma seringa também aquecida (para que o óleo não se deposite na parede fria da seringa), seu conteúdo é colocado no sensor do reômetro (que está na mesma temperatura da amostra);
3. A amostra é deixada no reômetro por 15 minutos até que a temperatura esteja estabelecida, para garantir sua homogeneização;

4. É medida a curva de viscosidade em função da temperatura, utilizando a taxa de cisalhamento constante de 30 s^{-1} .

3.6.2. ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

A cromatografia gasosa (CG) é uma técnica de separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás adequado denominado de fase móvel (FM) ou gás de arraste, conforme ilustrado na figura 20.

O fluxo de gás com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária FE (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação da mistura. As substâncias separadas saem da coluna dissolvidas no gás de arraste e passam por um detector; que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluído. O registro deste sinal em função do tempo é o cromatograma, onde as substâncias aparecem como picos com área proporcional à sua massa, o que possibilita a análise quantitativa.



- 1 - Reservatório de Gás e Controles de Vazão / Pressão.
- 2 - Injetor (Vaporizador) de Amostra.
- 3 - Coluna Cromatográfica e Forno da Coluna.
- 4 - Detector.
- 5 - Eletrônica de Tratamento (Amplificação) de Sinal.
- 6 - Registro de Sinal (Registrador ou Computador).

Figura 20. Esquema de um cromatógrafo gasoso.

As análises cromatográficas foram realizadas utilizando um cromatógrafo a gás fabricado pela Hewlett-Packard modelo HPCG5890 série 2, com detector FID (Detector por Ionização em Chama) a 350°C, em uma coluna de sílica DB-5 (com fase de 95% de metil polisiloxano e 5% de fenil) com 30 metros de comprimento e fluxo de gás de hidrogênio de 50 cm/s.

Para a realização das análises, foi realizado o seguinte procedimento:

1. Pesar a quantidade de amostra a ser utilizada e adicionar o solvente (no caso foi utilizado hexano grau pesticida) de forma a obter uma solução de 20mg de depósito/ mL de solvente;
2. Filtrar essa solução utilizando um milifiltro (foi utilizado um milifiltro fabricado pela Millipore com porosidade de 0,45 μ m);
3. A solução filtrada é então injetada no cromatógrafo. A temperatura é mantida por 1 minuto a 40°C e a uma taxa de 6°C por minuto a temperatura é aumentada até atingir 340°C, e mantida por 5 minutos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados experimentais do estudo da cinética de deposição para cada tipo de substrato utilizado, a partir do óleo com e sem a adição de inibidor. Neste estudo também foram realizadas análises de caracterização do petróleo utilizado, assim como dos depósitos obtidos em diferentes tempos de deposição para cada condição utilizada.

4.1. RESULTADOS PRELIMINARES

Os resultados de massa depositada em função do tempo para substratos de aço polido para cada deposição realizada, estão apresentados na tabela 3. Os resultados obtidos não foram muito reprodutíveis, pois a cada deposição realizada apresentava uma média de massa depositada diferente da anterior, resultando em altos valores de desvio padrão. A figura 21 apresenta os resultados de média de massa depositada em função do tempo para os substratos de aço polido.

Tabela 3. Massa depositada em função do tempo para cada deposição realizada nos substratos de aço polido.

Média de Massa Depositada (g)					
	35 minutos	1 hora	1,5 horas	2 horas	3 horas
<i>Deposição 1</i>	0,3804	0,6550	0,7068	0,7392	0,9342
<i>Deposição 2</i>	0,6318	0,7546	0,7620	0,8108	1,1125
<i>Deposição 3</i>	0,4992	0,8578	0,8313	0,9433	1,0685
Média Total	0,5038	0,7558	0,7611	0,8311	1,0384
Desvio Padrão	0,0838	0,1014	0,0556	0,1036	0,0929

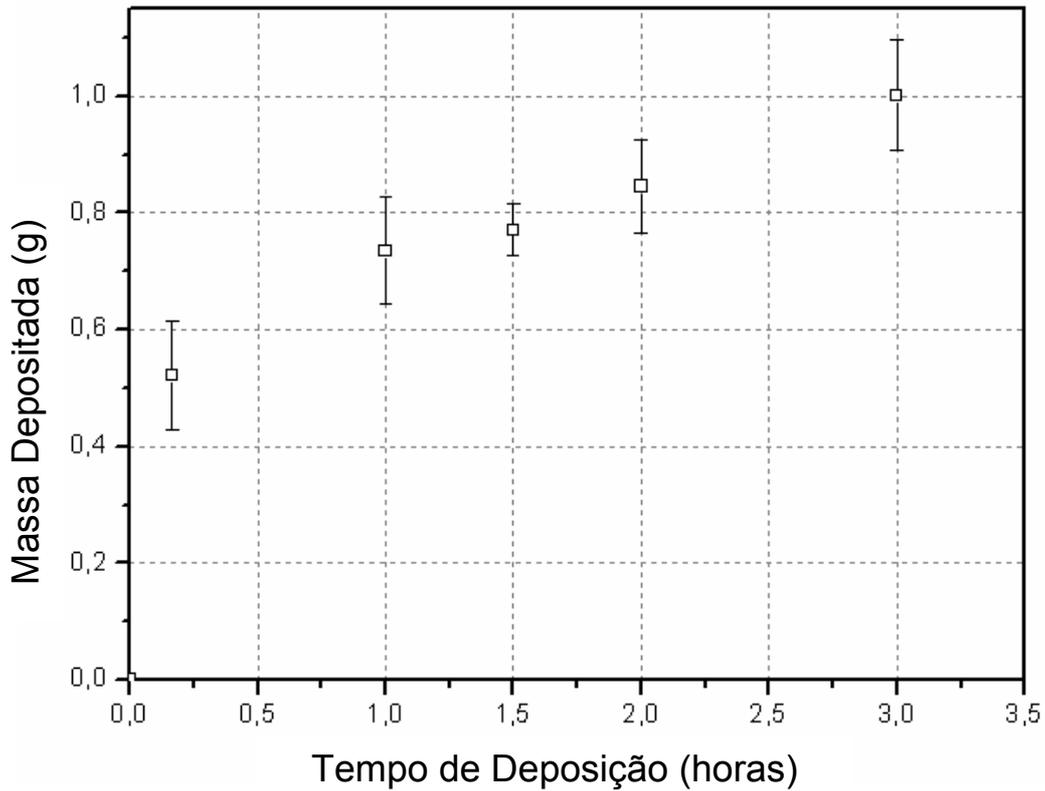


Figura 21. Massa depositada em função do tempo para substratos de aço polido.

Na tentativa de estudar o porquê da não reprodutibilidade dos resultados, foram realizadas medidas de viscosidade em função da temperatura em três situações: óleo original, que se refere ao óleo como recebido; óleo contido no reator após a realização da série inicial de deposições (denominado óleo 1) e óleo restante no galão (denominado óleo 2).

As análises reológicas foram realizadas conforme descrito no item 3.6.1 utilizando o reômetro Haake Mars II, variando a temperatura entre 30°C e 4°C, conforme apresentado na figura 22.

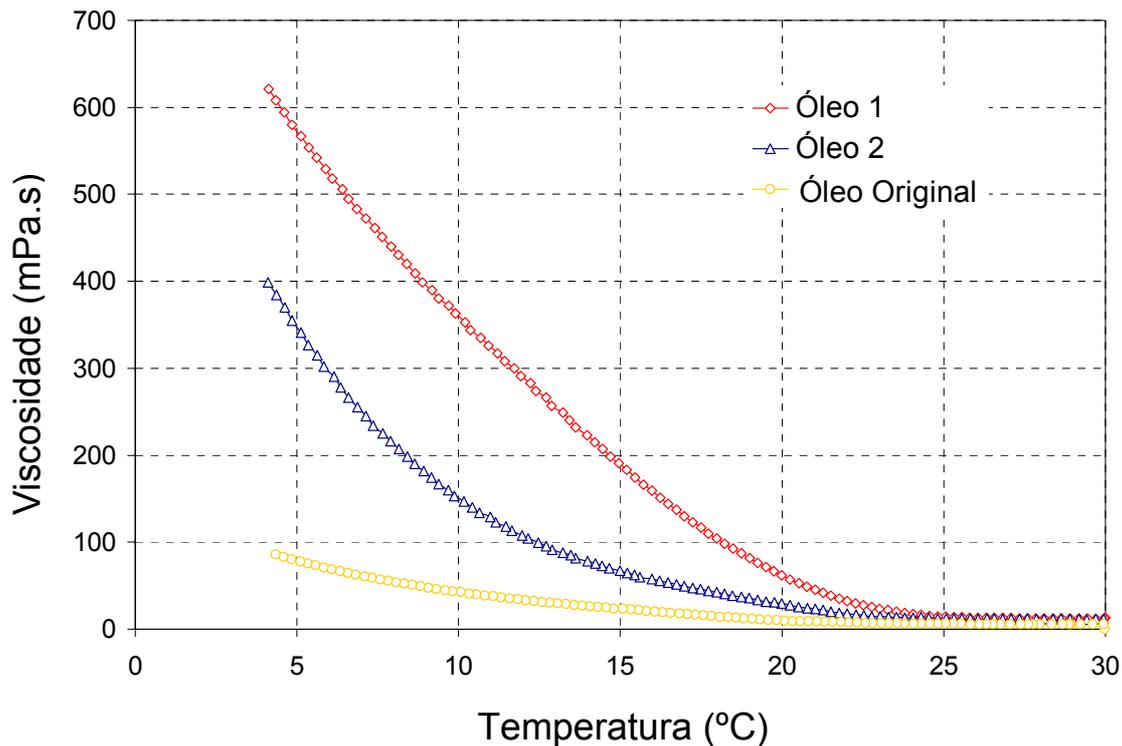


Figura 22. Viscosidade em função da temperatura para o óleo original, óleo 1 e óleo 2.

O comportamento reológico dos óleos é bastante diferente a temperaturas menores que 23°C (aproximadamente), o que indica uma diferença na composição dos óleos, e por isso a não reprodutibilidade dos resultados, conforme observado na figura 22. O óleo 1 apresentou maior viscosidade que os óleos 2 e original, isso se deveu ao fato que conforme as frações leves do óleo evaporavam com o aquecimento, ao adicionar mais óleo, o óleo no reator foi se enriquecendo cada vez mais nas frações mais pesadas, fazendo com que se transformasse em um óleo mais pesado que o óleo original e que o óleo restante no galão (óleo 2).

Além das análises reológicas dos óleos, foram realizadas medidas de densidade dos óleos. Os resultados estão apresentados na tabela 4.

Tabela 4. Densidade e Grau API para os óleos 1 e 2.

	Densidade (g/cm ³) (@20°C)	Grau API (@60°F)
Óleo 1	0,8553	33,16
Óleo 2	0,8487	34,43

Podemos observar que também houve uma diferença na densidade dos óleos 1 e 2. A maior densidade do óleo 1, em relação ao óleo 2, confirma a mudança na composição dos óleos, e isso se deveu ao enriquecimento do óleo 1 com as frações mais pesadas.

Houve a necessidade de alterar a metodologia de deposição, de forma a minimizar esses problemas de variação na composição do óleo. Para isso, foi realizada a troca periódica completa do óleo, conforme explicado no item 3.5.

4.2. DEPOSIÇÕES A PARTIR DO ÓLEO CRU

A figura 23 apresenta os resultados de massa depositada em função do tempo para os substratos de aço polido (SS), sem a adição de inibidor. Podemos observar que há o aumento da quantidade de massa depositada com o tempo. Nos 10 primeiros minutos a quantidade de massa depositada é bastante acentuada (depositando mais de 0,3 g), aumentando gradativamente a quantidade de massa depositada até o tempo máximo de deposição. Até 24 horas de deposição não houve a estabilização da massa depositada. Os resultados obtidos se mostraram reprodutíveis, pois possuem uma pequena barra de erros, ao contrário do observado na figura 21.

O crescimento acelerado nos 10 primeiros minutos pode estar associado ao fato de que ao se inserir o dedo frio com os substratos ($\sim 0^{\circ}\text{C}$) dentro do reator com petróleo quente (35°C), há a rápida formação de depósitos devido ao alto gradiente térmico entre os substratos e o petróleo. Com o tempo, o óleo começa a perder calor devido ao contato com o dedo frio, diminuindo a sua temperatura e, diminuindo o gradiente térmico. Conforme há a deposição na superfície dos substratos, o próprio depósito atua como isolante térmico. Para tempos de deposição acima de 10 minutos o aumento na quantidade de massa depositada é gradual devido à resistência térmica oferecida pela camada de depósito, e não pela diminuição da quantidade de parafinas no petróleo.

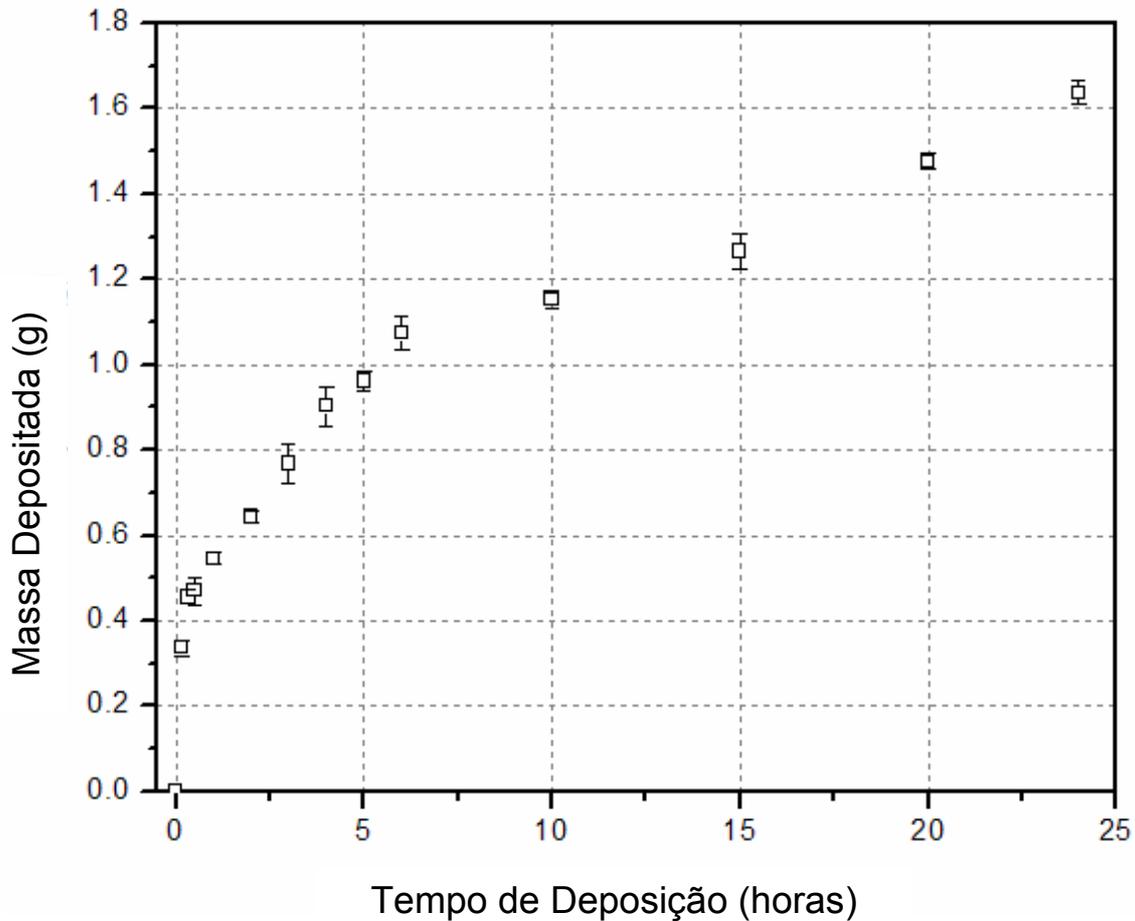


Figura 23. Massa depositada em função do tempo para substratos de aço polido.

Vale ressaltar que para cada condição estudada foram realizadas repetições aleatórias (em média 3 para cada curva) de forma a verificar a reprodutibilidade dos resultados obtidos.

Na figura 24 estão apresentados os resultados de massa depositada em função do tempo para os substratos recobertos com carbono amorfo (DLC). Podemos observar que a quantidade de massa depositada apresenta um crescimento acelerado nos primeiros 10 minutos e depois seu crescimento é gradual, assim como o observado para os substratos de aço polido, na figura 23. Para tempos de deposição acima de 15 horas observa-se uma tendência à estabilização da massa depositada.

Segundo Grischke et al [45] e Martins [34], substratos recobertos com carbono amorfo possuem baixa adesividade (devido a sua baixa energia de superfície). Essa baixa energia superficial pode ser a responsável pela estabilização da quantidade de

massa depositada para os tempos finais de deposição. Conforme a espessura da camada de depósito aumenta, por estar fracamente aderida, é arrancada pelo cisalhamento do fluxo.

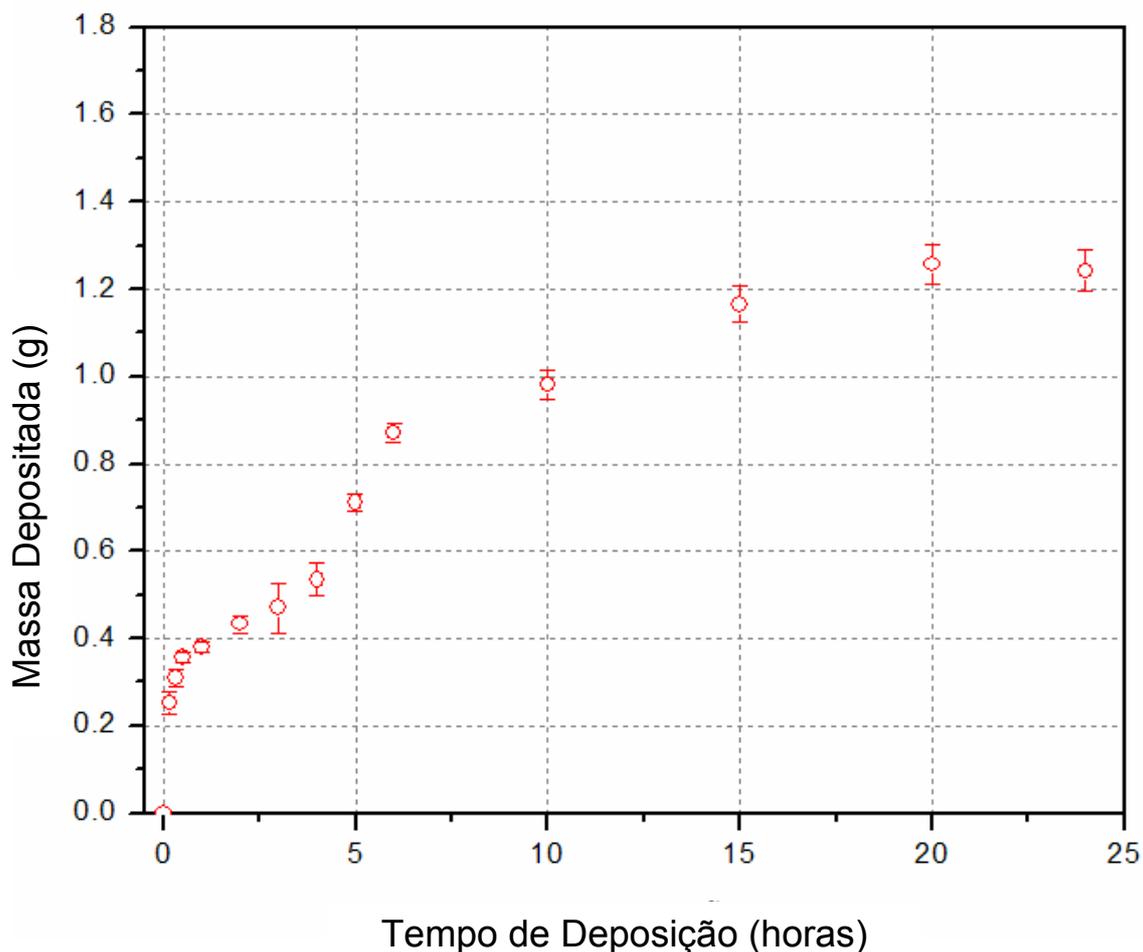


Figura 24. Massa depositada em função do tempo para substratos recobertos com carbono amorfo.

A figura 25 apresenta uma comparação entre os dados de deposição obtidos para substratos de aço polido e recoberto com carbono amorfo. Podemos notar que a quantidade de massa depositada para os substratos recobertos com carbono amorfo é menor que para os substratos de aço polido, para todos os tempos de deposição. Até 24 horas, para os substratos de aço polido não houve uma tendência à estabilidade na quantidade de massa depositada, mas nos substratos recobertos com carbono amorfo houve a estabilidade com aproximadamente 15 horas de deposição. A menor quantidade de massa depositada nos tempos iniciais de deposição para os substratos recobertos com a-C:H, em relação aos substratos de aço polido, pode ser atribuído à

baixa adesividade do recobrimento de carbono amorfo, e por isso a parafina se deposita menos na superfície recoberta. Depois que o depósito é formado, não há mais uma forte interação recobrimento – parafina, e sim parafina (do depósito) – parafina (presente no petróleo).

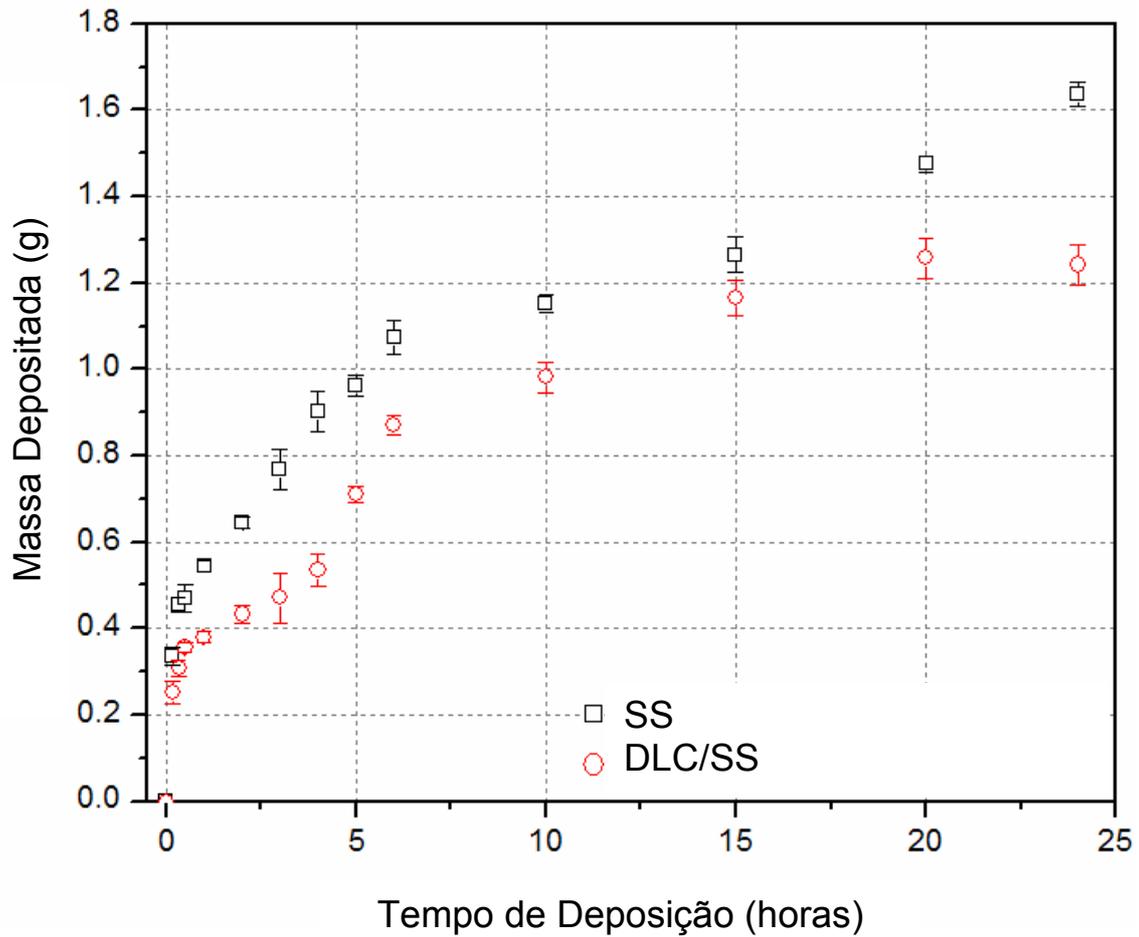


Figura 25. Comparação de massa depositada em função do tempo para substratos de aço polido (SS) e de aço recoberto com carbono amorfo (DLC/SS).

Nos apêndices 1 e 2 estão apresentadas as tabelas de resultados experimentais obtidos para os substratos de aço polido e recobertos com carbono amorfo, respectivamente.

4.3. DEPOSIÇÕES A PARTIR DO ÓLEO CRU COM ADIÇÃO DE INIBIDOR

Antes de realizar as deposições a partir do óleo cru adicionado de inibidor para os substratos utilizados, se fez necessário testes para verificar qual a concentração de inibidor a ser utilizada. O inibidor foi testado variando sua concentração até 700 ppm, realizando deposições sobre substratos de aço polido com o tempo de deposição fixo.

A figura 26 apresenta os dados experimentais de massa depositada em função da concentração de inibidor para os substratos de aço polido para o tempo de deposição de 2 horas.

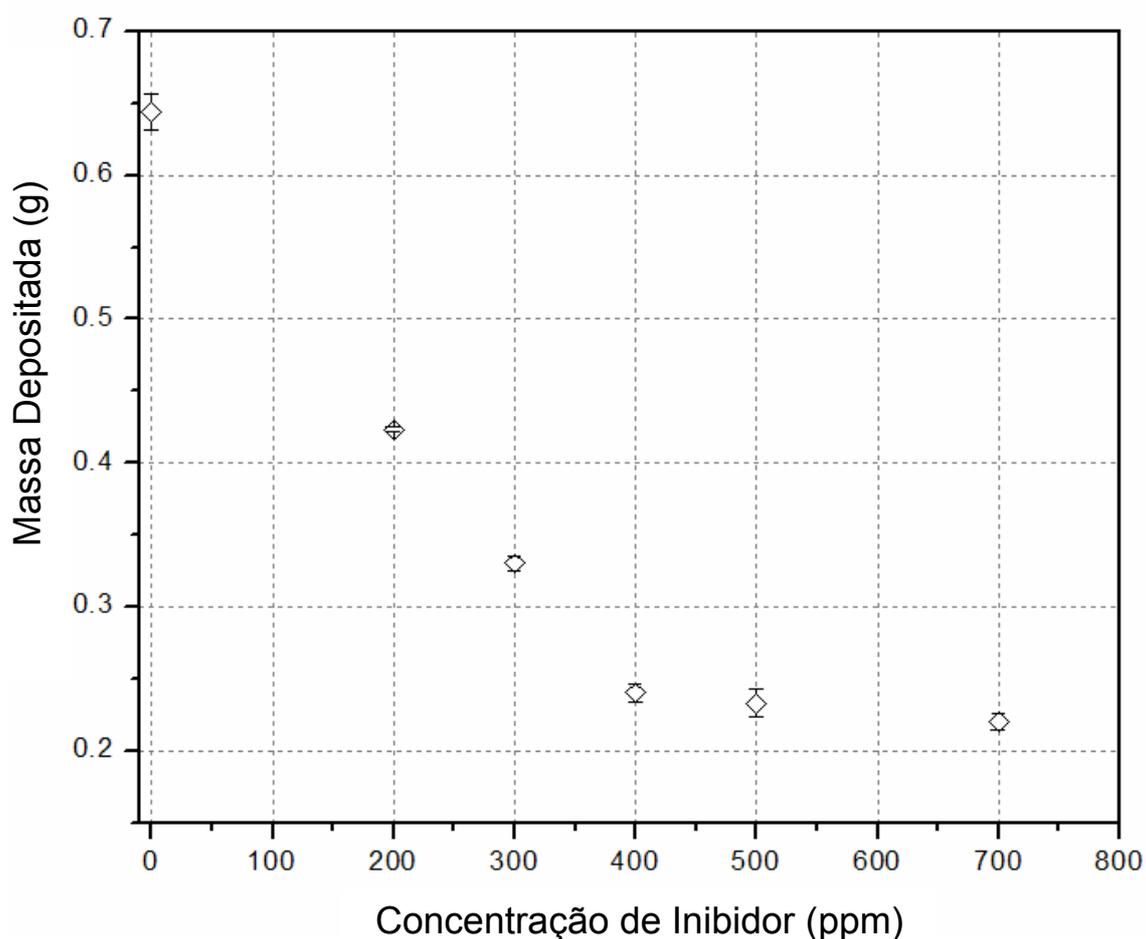


Figura 26. Massa depositada em função da concentração de inibidor para substratos de aço polido com tempo de deposição de 2 horas.

Pode-se notar pela figura 26, que para concentrações de inibidor até 400 ppm a quantidade de massa depositada diminui conforme se adiciona inibidor ao óleo, mas acima dessa concentração, a quantidade de massa depositada não varia muito com a adição de inibidor.

Baseado no fato de que com a adição de 300 ppm de inibidor ao óleo, a quantidade de massa depositada se reduziu à metade em relação à depositada sem inibidor. Foi decidido que a concentração de inibidor a ser utilizada será de 300 ppm, e também porque se utilizarmos uma concentração maior, a quantidade de depósito obtida poderia ser insuficiente para as análises de reologia e cromatografia.

A figura 27 apresenta os resultados de deposição obtidos para os substratos de aço polido a partir do óleo adicionado de 300 ppm de inibidor.

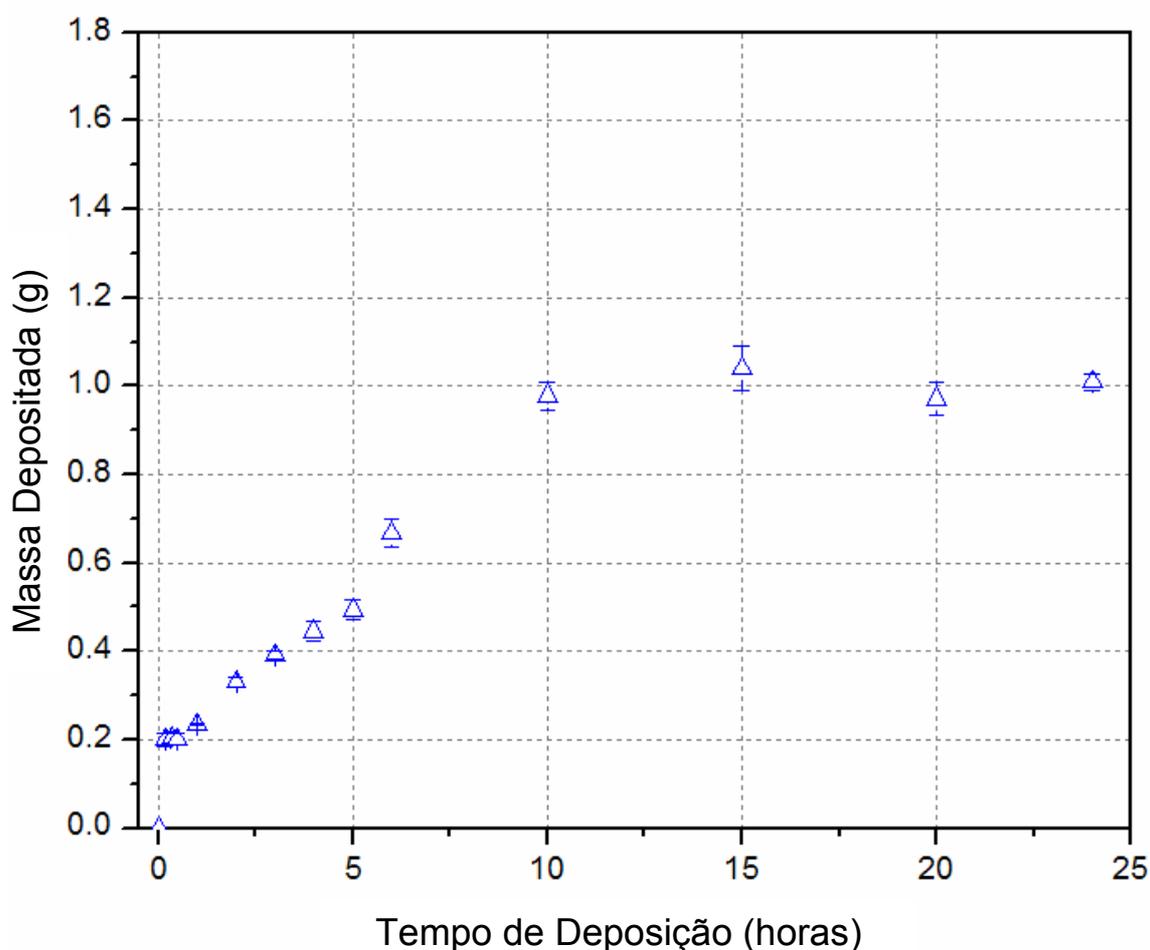


Figura 27. Massa depositada em função do tempo para substratos de aço polido a partir do óleo adicionado de inibidor (SS/Inibidor).

Até 1 hora de deposição não houve variação da quantidade de massa depositada, conforme pode ser observado na figura 27, e após esse tempo seu aumento foi gradual, estabilizando após 10 horas de deposição.

Segundo Jennings [3] o uso inibidores ao óleo alteram a estrutura do depósito a fim de reduzir a sua capacidade de aderir na superfície dos substratos, os tornando suscetíveis ao cisalhamento do fluxo. Esse fato pode ser a explicação para a menor quantidade de massa depositada.

A figura 28 apresenta a comparação de massa depositada em função do tempo para substratos de aço polido utilizando óleo com e sem a adição de inibidor.

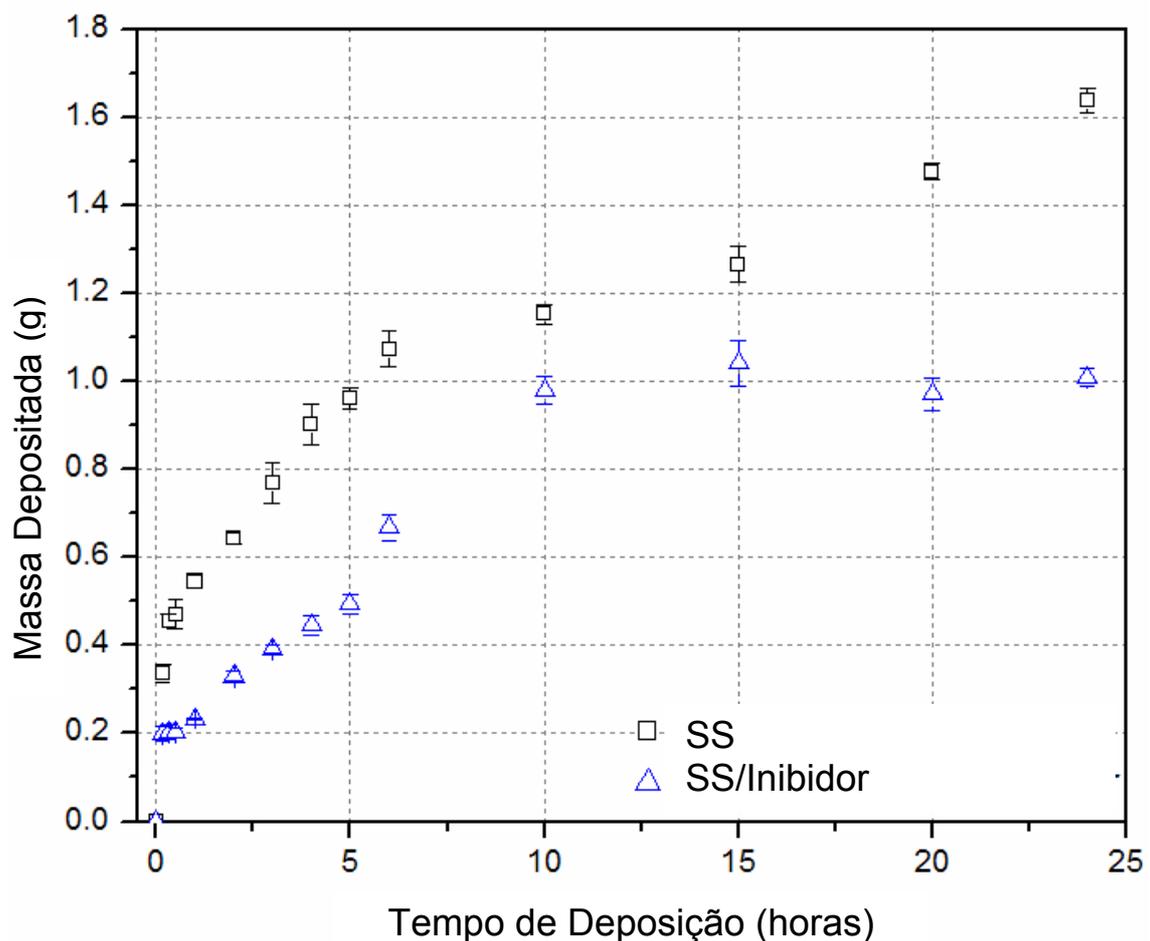


Figura 28. Comparação de massa depositada em função do tempo para substratos de aço polido com e sem adição de inibidor ao óleo.

A quantidade de massa depositada para os substratos de aço polido com adição de inibidor foi menor do que para os sem a adição, para todos os tempos de

deposição; e com 10 horas de deposição pode-se observar a estabilização da quantidade de massa depositada para os substratos de aço polido utilizando óleo com adição de inibidor.

A figura 29 apresenta os resultados de deposição obtidos para os substratos recobertos com carbono amorfo, a partir do óleo adicionado de 300 ppm de inibidor.

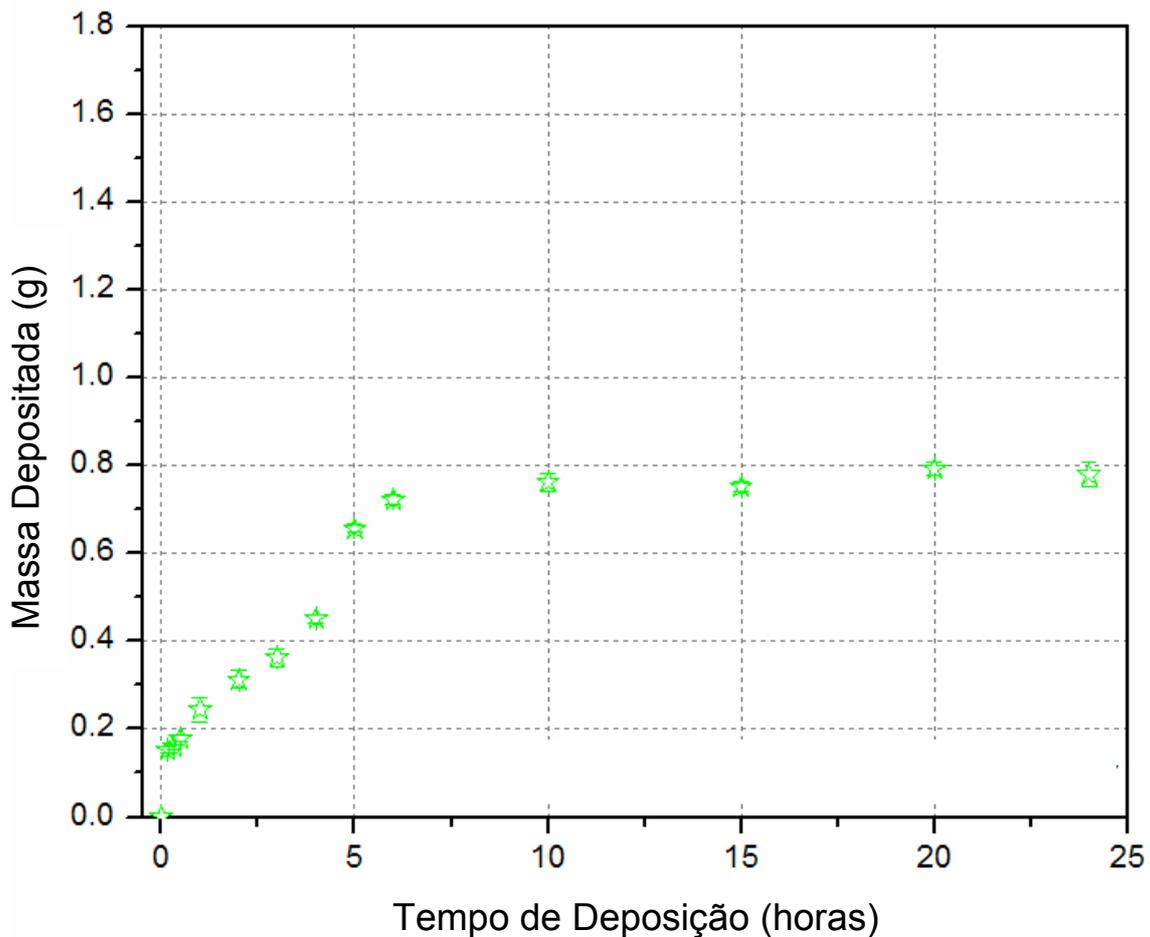


Figura 29. Massa depositada em função do tempo para substratos de aço recoberto com carbono amorfo, utilizando inibidor adicionado ao óleo (DLC/SS/Inibidor).

Para tempos de deposição menores que 30 minutos de deposição não há uma diferença na quantidade de massa depositada, mas após há o seu crescimento, conforme observado na figura 29. Com 6 horas de deposição (aproximadamente) já se observa uma tendência à estabilidade da quantidade de massa depositada.

A figura 30 apresenta uma comparação de massa depositada em função do tempo para os substratos recobertos com a-C:H utilizando óleo com e sem a adição de inibidor.

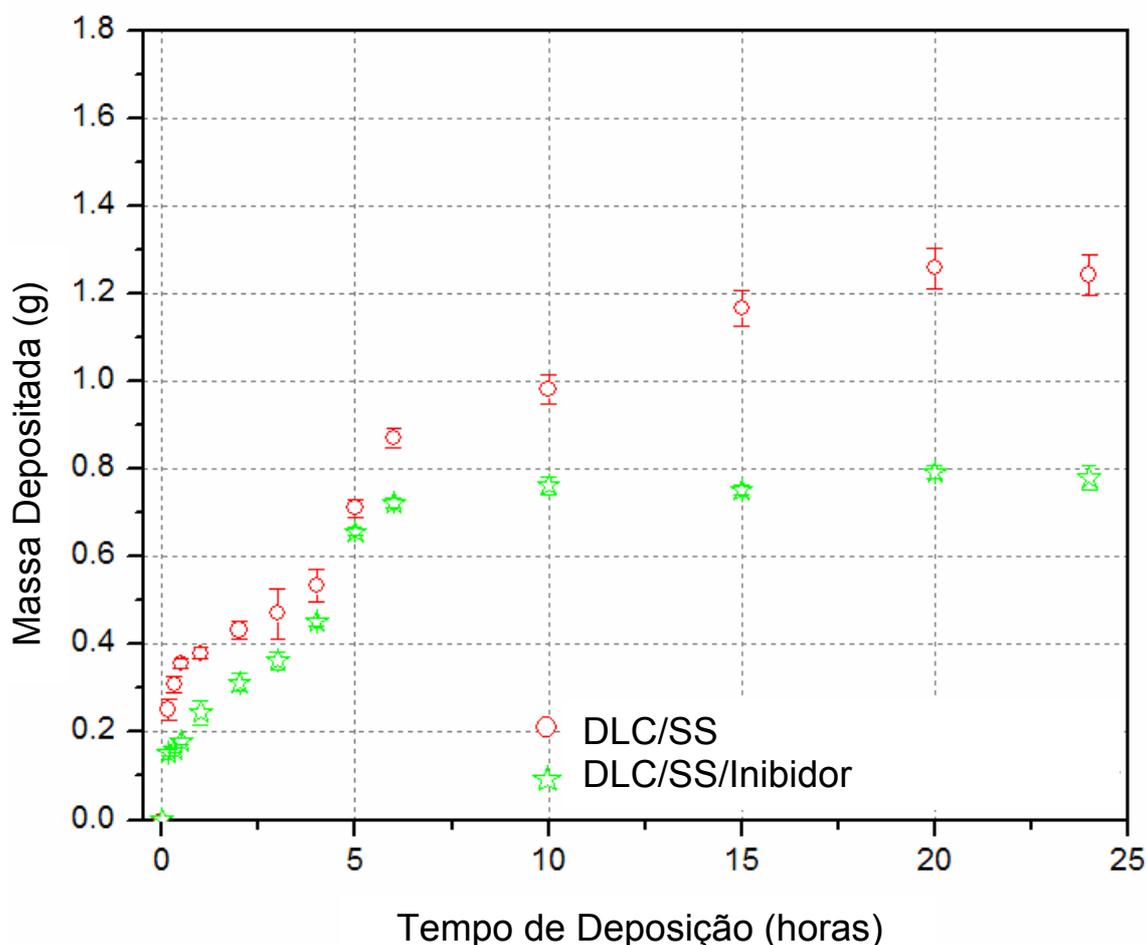


Figura 30. Massa depositada em função do tempo para substratos recobertos com carbono amorfo utilizando o óleo com e sem a adição de inibidor.

Até 5 horas de deposição não houve uma grande diferença na quantidade de massa depositada entre os substratos recobertos com a-C:H com e sem inibidor adicionado ao óleo. A partir de 5 horas a diferença foi se acentuando, e acima de 15 horas de deposição ambos apresentaram uma diferença praticamente constante na quantidade de massa depositada, por ter ocorrido sua estabilização.

A adição de inibidor ao óleo fez com que a quantidade de massa depositada se estabilizasse em praticamente 6 horas de deposição, enquanto que sem a adição de inibidor ao óleo, a estabilização da massa depositada só ocorreu com 15 horas de

deposição, comprovando a influência do inibidor na estabilização da quantidade de massa depositada.

Nos apêndices 3 e 4 estão apresentados as tabelas com resultados de deposição obtidos para substratos de aço polido e recobertos com a-C:H a partir do óleo adicionado de 300 ppm de inibidor.

Na figura 31 está apresentado uma comparação de massa depositada em função do tempo para substratos de aço polido e recobertos com carbono amorfo, com a adição de inibidor ao óleo.

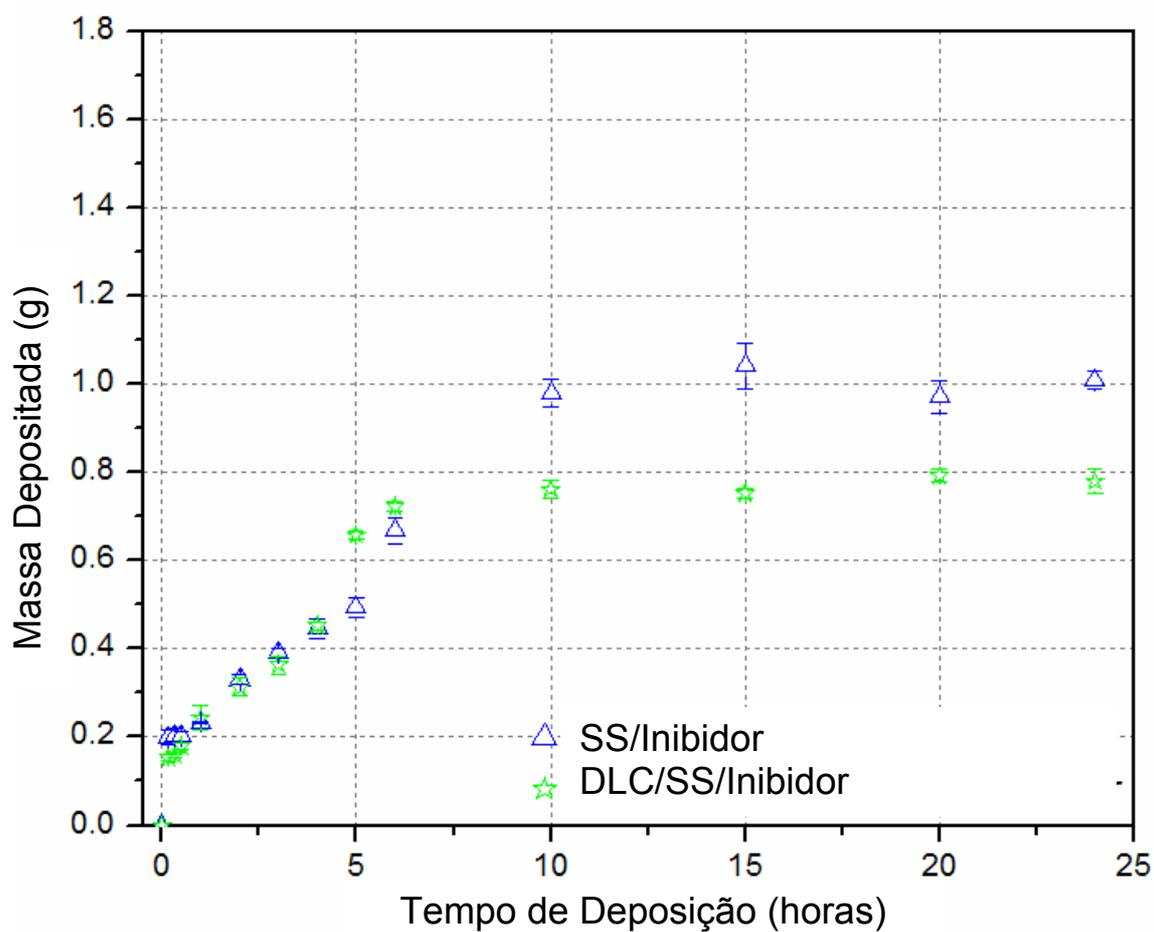


Figura 31. Massa depositada em função do tempo para substratos de aço polido e recobertos com carbono amorfo, utilizando o óleo com a adição de inibidor.

Até 4 horas de deposição a quantidade de massa depositada para ambos os substratos foi praticamente a mesma, mas após 6 horas de deposição a quantidade de massa depositada para os substratos de aço polido foi maior que para os substratos recobertos com a-C:H.

Enquanto que para os substratos de aço polido a estabilização da quantidade de massa depositada ocorreu com 10 horas de deposição, para os substratos recobertos com carbono amorfo com 6 horas já há uma tendência à estabilização; comprovando o efeito do recobrimento na estabilização da quantidade de massa depositada.

A figura 32 mostra uma comparação de massa depositada em função do tempo para substratos de aço polido e recobertos com a-C:H, utilizando óleo com ou sem inibidor.

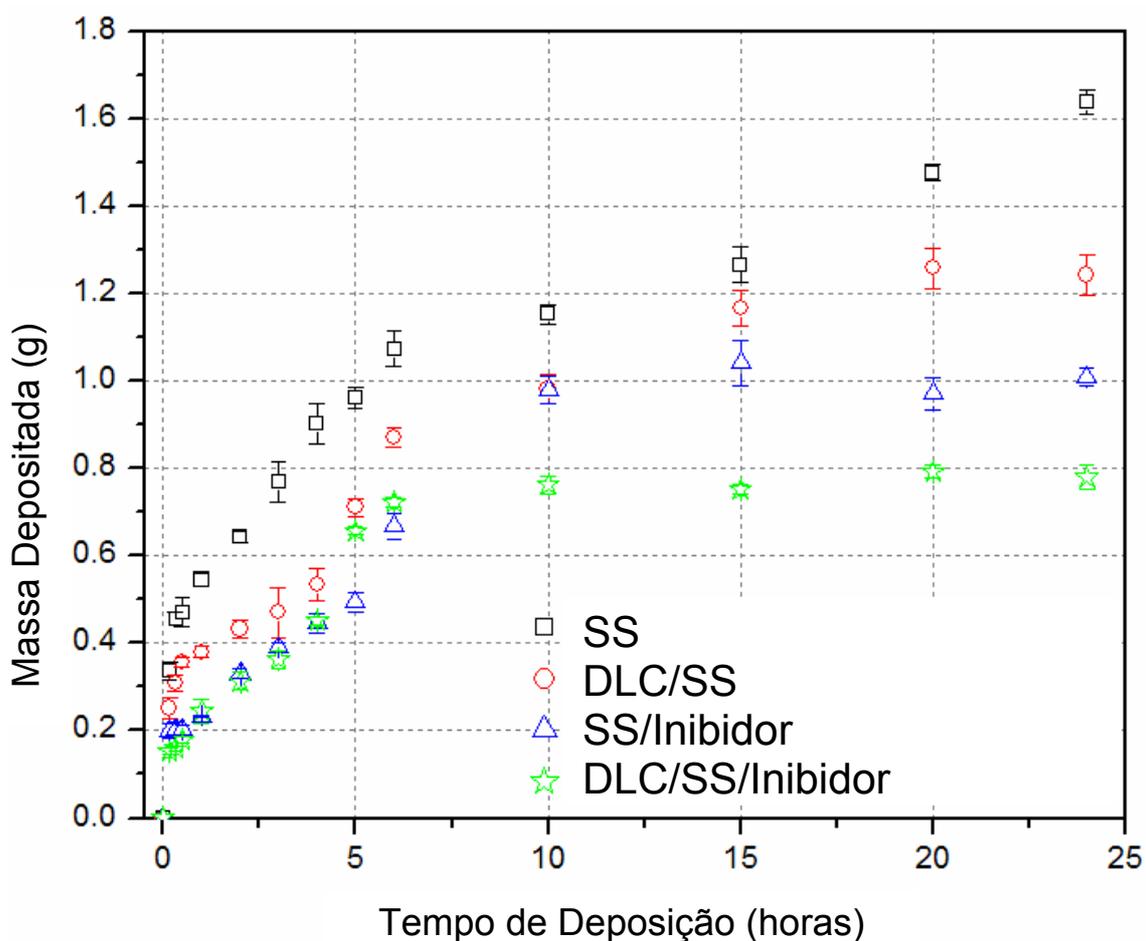


Figura 32. Comparação de massa depositada em função do tempo para substratos de aço polido e recobertos com carbono amorfo, utilizando óleo com ou sem inibidor.

Podemos observar pela figura 32, que a quantidade de massa depositada é bem menor para os substratos recobertos com carbono amorfo do que para os de aço polido, e o mesmo ocorreu com a adição de inibidor ao óleo.

A adição de inibidor ao óleo faz com que a estabilização da massa depositada ocorresse com menor tempo de deposição. Para os substratos de aço polido até 24 horas de deposição não há a estabilização, mas ao se adicionar inibidor, a estabilização ocorre com 10 horas de deposição. Já para os substratos recobertos com a-C:H a estabilização ocorre com 15 horas, e ao se adicionar inibidor, a estabilização já começou a ocorrer com 6 horas.

Podemos observar claramente que há mudanças no comportamento da quantidade de massa depositada em função do tempo, comprovando a influência tanto do recobrimento de carbono amorfo quanto do uso de inibidor adicionado ao óleo.

A adição de inibidor ao óleo associado ao uso do recobrimento de carbono amorfo não só diminui a quantidade de massa depositada em relação ao demais como também apresenta uma tendência a estabilização com o menor tempo de deposição.

4.4. RESULTADOS DAS ANÁLISES REOLÓGICAS

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos de viscosidade em função da temperatura. O procedimento para a obtenção desses resultados está descrito no item 3.6.1. O reômetro utilizado foi o RheoStress 600, com sensor cone-placa.

Na figura 33 estão apresentados os resultados dos módulos de armazenamento e de perda em função da temperatura para a obtenção da temperatura de gelificação do óleo cru.

A temperatura de gelificação obtida para o óleo utilizado é de 23,65°C, conforme apresentado na figura 33. A temperatura na qual o módulo de armazenamento e o módulo de perda se igualam é chamada de temperatura de gelificação, e é a

temperatura na qual o óleo começa a formar um gel. A gelificação do óleo pode levar à formação dos depósitos de parafina.

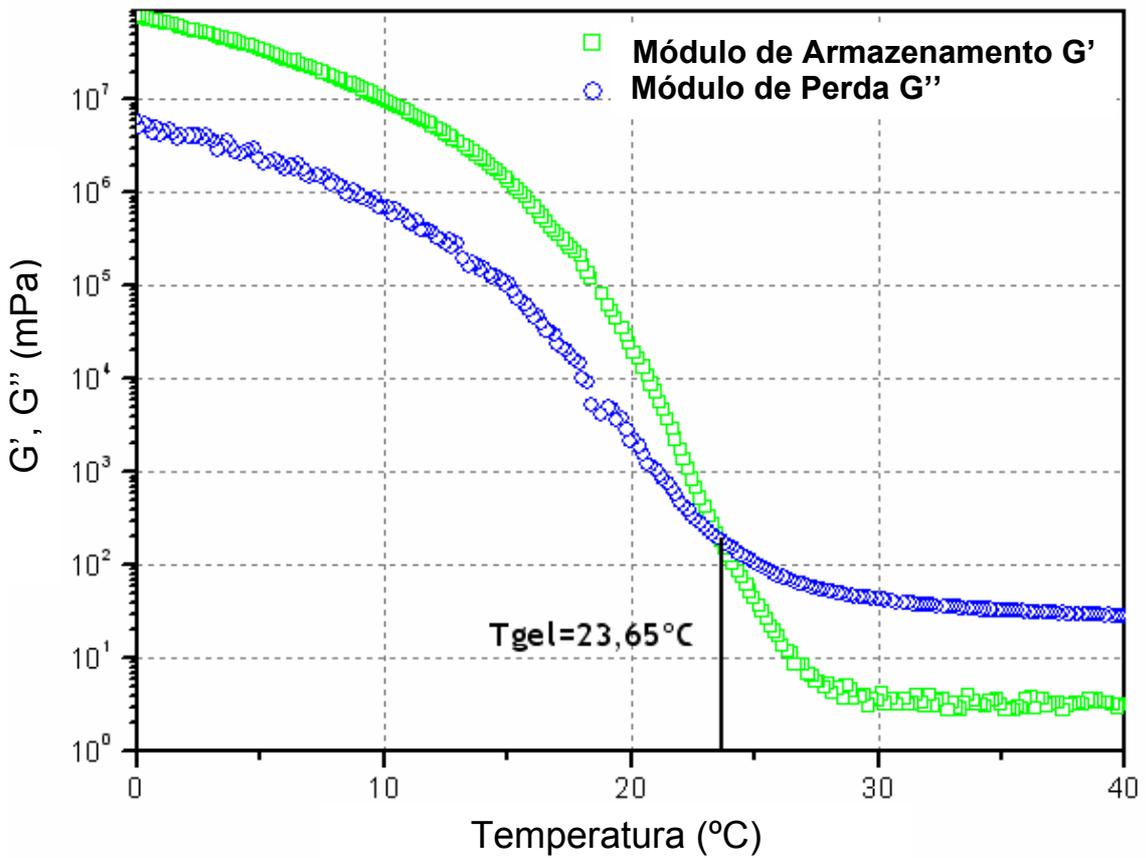


Figura 33. Módulo de perda G'' e módulo de armazenamento G' em função da temperatura para o óleo cru.

4.4.1. RESULTADOS A PARTIR DO ÓLEO CRU

Para avaliar o efeito do tempo de deposição no comportamento da viscosidade em função da temperatura para os depósitos obtidos, as figuras 34 e 35 apresentam os resultados de viscosidade em função da temperatura para os depósitos de 10 minutos, 5 horas e de 24 horas para os substratos de aço polido e recobertos com carbono amorfo, respectivamente.

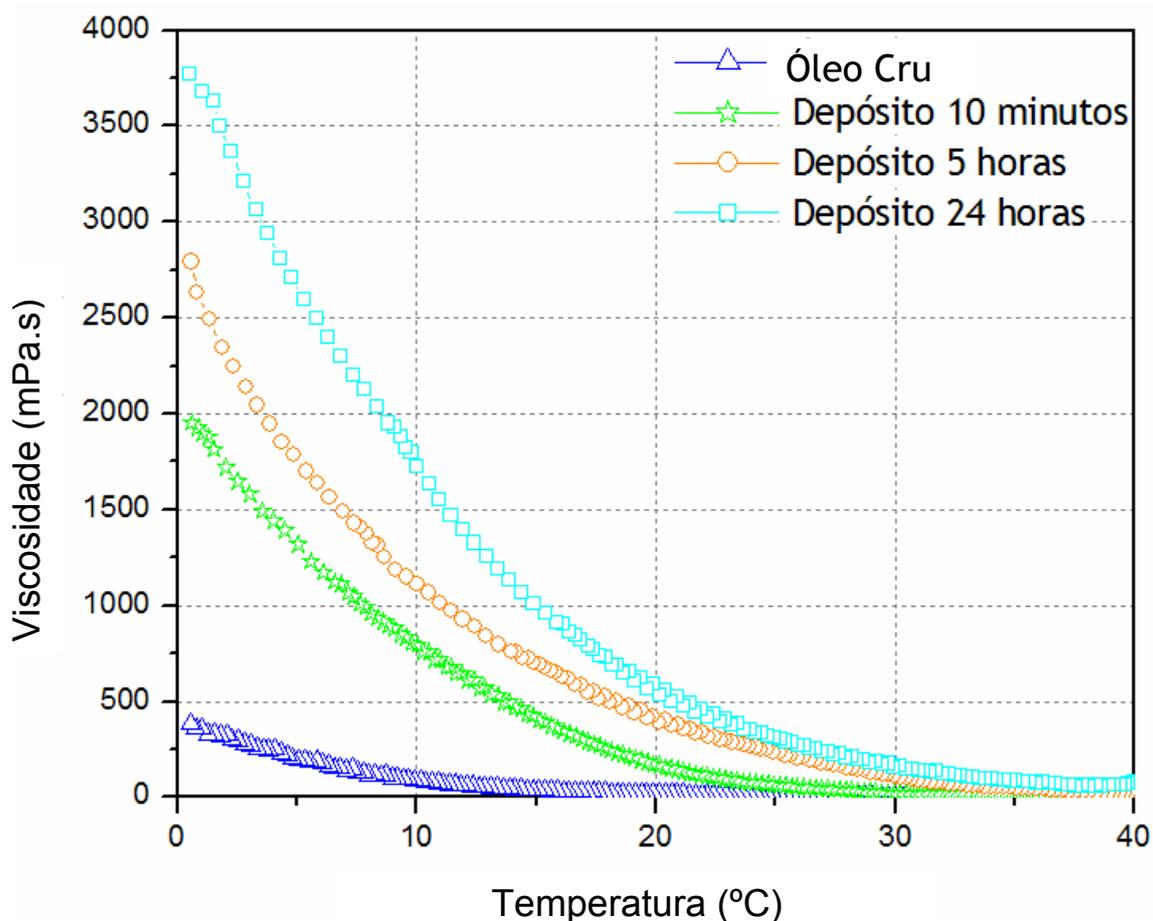


Figura 34. Viscosidade em função da temperatura para o óleo cru, depósitos de 10 minutos, 5 horas e de 24 horas obtidos para os substratos de aço polido.

Conforme pode ser observado pela figura 34, o óleo e os depósitos apresentam viscosidade bastante diferentes. O aumento no tempo de deposição resultou em depósitos com maior viscosidade. Isso significa que houve a formação de depósitos com composições diferentes do óleo cru.

O aumento no tempo de deposição é acompanhado pelo aumento na viscosidade, e isso pode estar relacionado ao fato de que conforme se aumenta o tempo de deposição, o teor de parafinas presentes no depósito aumenta, tornando-o mais viscoso, devido ao envelhecimento.

A figura 35 apresenta os resultados de viscosidade em função da temperatura para os depósitos de 10 minutos, 5 horas e de 24 horas para os substratos recobertos com carbono amorfo.

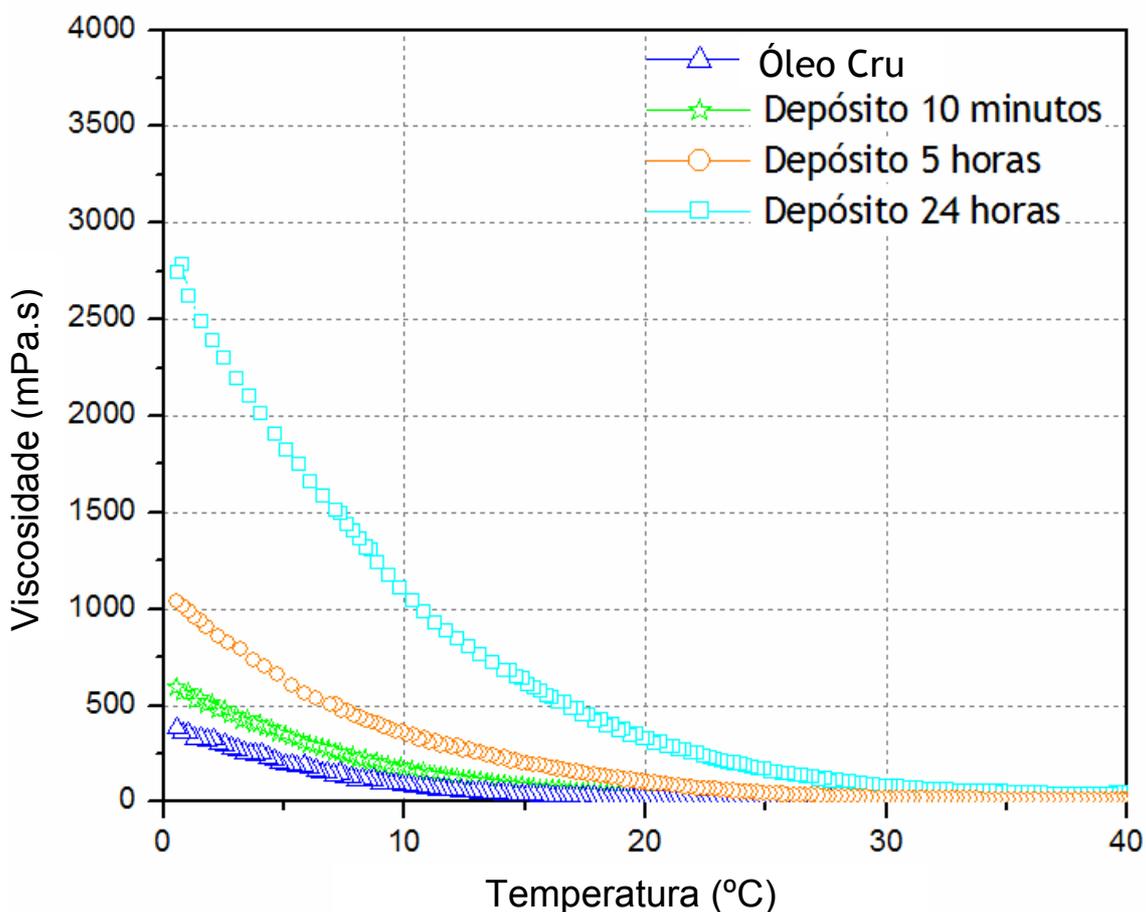


Figura 35. Viscosidade em função da temperatura para o óleo cru, depósitos de 10 minutos, 5 horas e de 24 horas para substratos recobertos com a-C:H.

Para temperaturas menores que 30°C o óleo e os depósitos apresentam viscosidades diferentes, de forma semelhante com o caso anterior. A diferença na viscosidade entre o óleo cru e o depósito de 10 minutos não foi muito grande. Esse fato pode estar relacionado a baixa adesividade dos substratos recobertos com carbono amorfo. Com isso, as parafinas se depositam menos, resultando em um depósito com baixo teor de parafinas, e composição próxima a do óleo cru.

Já os depósitos de 5 e 24 horas, apresentam viscosidade bem maior que a do óleo cru, o que caracteriza a formação de depósitos com composição diferente da do óleo cru.

Há a influência do tempo de deposição na viscosidade apresentada pelos depósitos, e isso foi independente do substrato utilizado, conforme se pode observar pelas figuras 34 e 35. A utilização de recobrimentos de carbono amorfo influenciou na viscosidade dos depósitos obtidos, apresentando menor viscosidade que os depósitos obtidos a partir dos substratos de aço polido. Isso pode estar relacionado ao fato de que os substratos recobertos com a-C:H possuem baixa adesividade, de alguma forma há a influência do recobrimento na formação dos depósitos, agindo de forma seletiva nas parafinas que se depositam, privilegiando as de menor peso molecular.

4.4.2. RESULTADOS A PARTIR DO ÓLEO CRU COM ADIÇÃO DE INIBIDOR

A figura 36 apresenta os resultados de viscosidade em função da temperatura para o óleo cru com e sem a adição de 300 ppm de inibidor, para avaliar o comportamento do óleo ao se adicionar inibidor.

Conforme pode ser observado pela figura 36, há a influência do inibidor no comportamento reológico do óleo. Para temperaturas abaixo de 20°C (aproximadamente) a viscosidade do óleo adicionado de inibidor apresenta menor viscosidade que o óleo cru.

Esse resultado está de acordo com os obtidos por Machado et al [4], que observaram que para temperaturas acima da TIAC do óleo, a adição de inibidor não influencia na sua viscosidade. No caso do óleo utilizado neste trabalho, como sua TIAC é de 18°C (conforme apresentado no item 3.2), praticamente acima dessa temperatura não houve influência do inibidor na viscosidade.

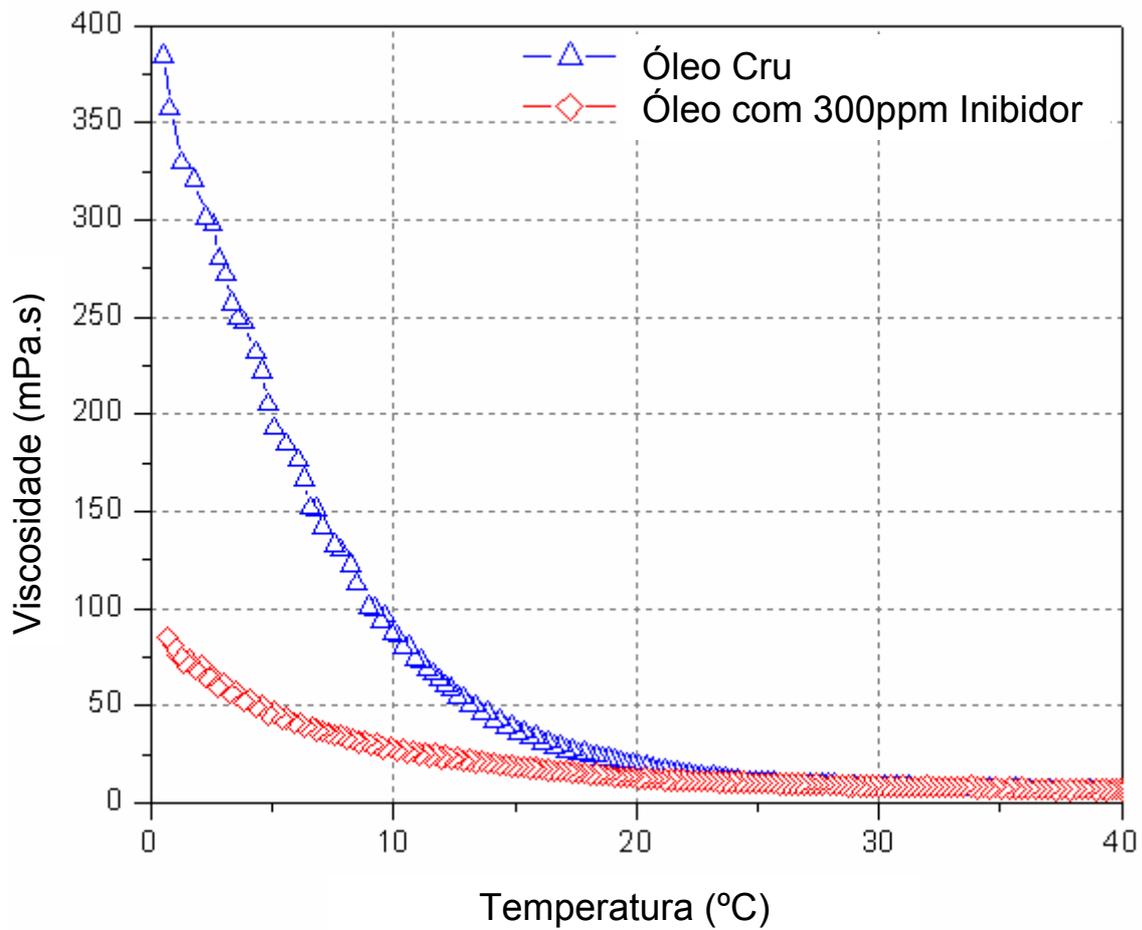


Figura 36. Viscosidade em função da temperatura para o óleo cru com e sem a adição de inibidor.

A figura 37 apresenta os resultados de viscosidade em função da temperatura para o óleo adicionado de inibidor, depósitos de 10 minutos, 5 horas e 24 horas obtidos a partir dos substratos de aço polido.

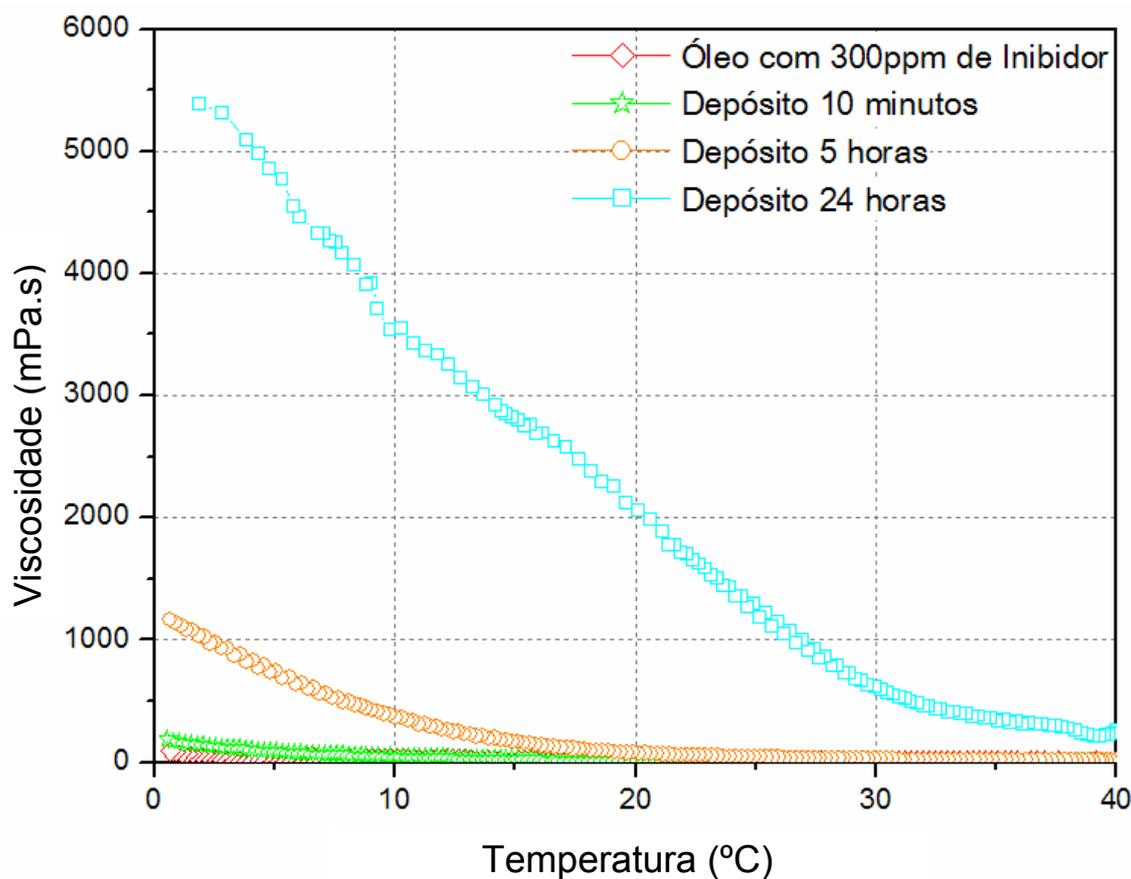


Figura 37. Viscosidade em função da temperatura para o óleo com adição de inibidor, depósitos de 10 minutos, 5 horas e de 24 horas para substratos de aço polido.

Os depósitos de 10 minutos apresentam uma diferença pequena na viscosidade em relação ao óleo cru adicionado de inibidor, havendo a formação de depósitos com composição bastante semelhante a do óleo. Isso pode estar associado ao uso do inibidor, fazendo com que praticamente não houvesse a formação de depósitos de parafina.

Já os depósitos de 5 e 24 horas apresentam uma viscosidade muito alta em relação aos demais depósitos e óleo cru adicionado de inibidor. A adição de inibidor ao óleo pode ter provocado uma possível diminuição na deposição das parafinas mais leves (menor peso molecular), mas não das mais pesadas pela adição de inibidor, fazendo com que o depósito formado seja muito duro.

A figura 38 apresenta os resultados de viscosidade em função da temperatura para o óleo adicionado de inibidor, depósitos de 10 minutos, 5 horas e 24 horas obtidos a partir dos substratos recobertos com a-C:H.

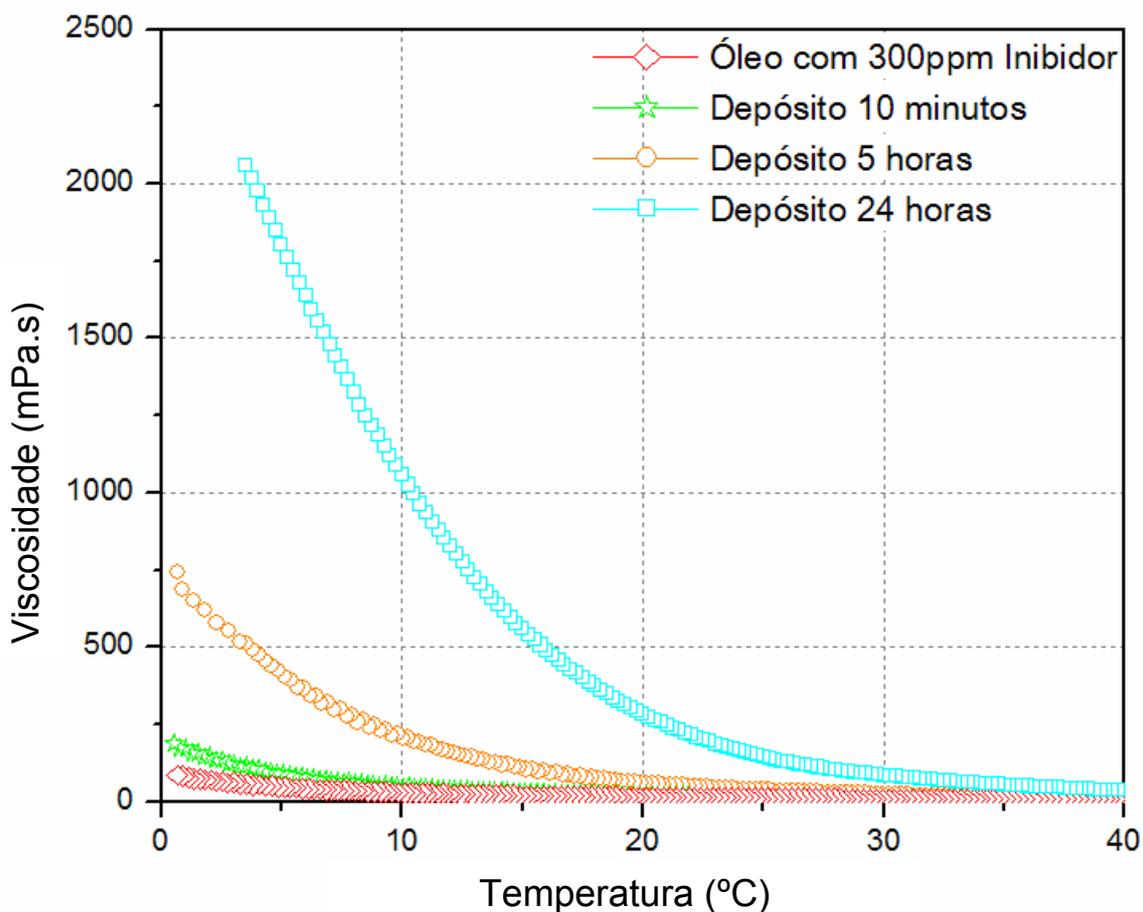


Figura 38. Viscosidade em função da temperatura para o óleo com inibidor, os depósitos de 10 minutos, 5 horas e de 24 horas para substratos recobertos com a-C:H.

Para os depósitos de 10 minutos praticamente não houve diferença na viscosidade em relação ao óleo adicionado de inibidor, conforme apresentado na figura 38. Para os depósitos de 5 e 24 horas houve o aumento da viscosidade com o aumento do tempo de deposição, apresentando viscosidades diferentes que a do óleo com inibidor.

Os depósitos de 10 minutos obtidos sobre os substratos recobertos com a-C:H apresentam o mesmo comportamento que os depósitos obtidos a partir dos substratos de aço polido (conforme observado na figura 37), não apresentando praticamente diferença na viscosidade em relação ao óleo adicionado de inibidor. Isto também pode estar associado ao fato de que não há praticamente parafinas presentes no depósito, devido ao uso de inibidor.

No intuito de comparar as diferenças no comportamento reológico dos depósitos pelo uso de substratos de aço polido e recobertos com carbono amorfo, assim como pela adição de inibidor ao óleo, se obteve os seguintes gráficos comparativos de viscosidade em função da temperatura, para os depósitos de 10 minutos, 5 horas e 24 horas, conforme as figuras 39, 40 e 41, respectivamente.

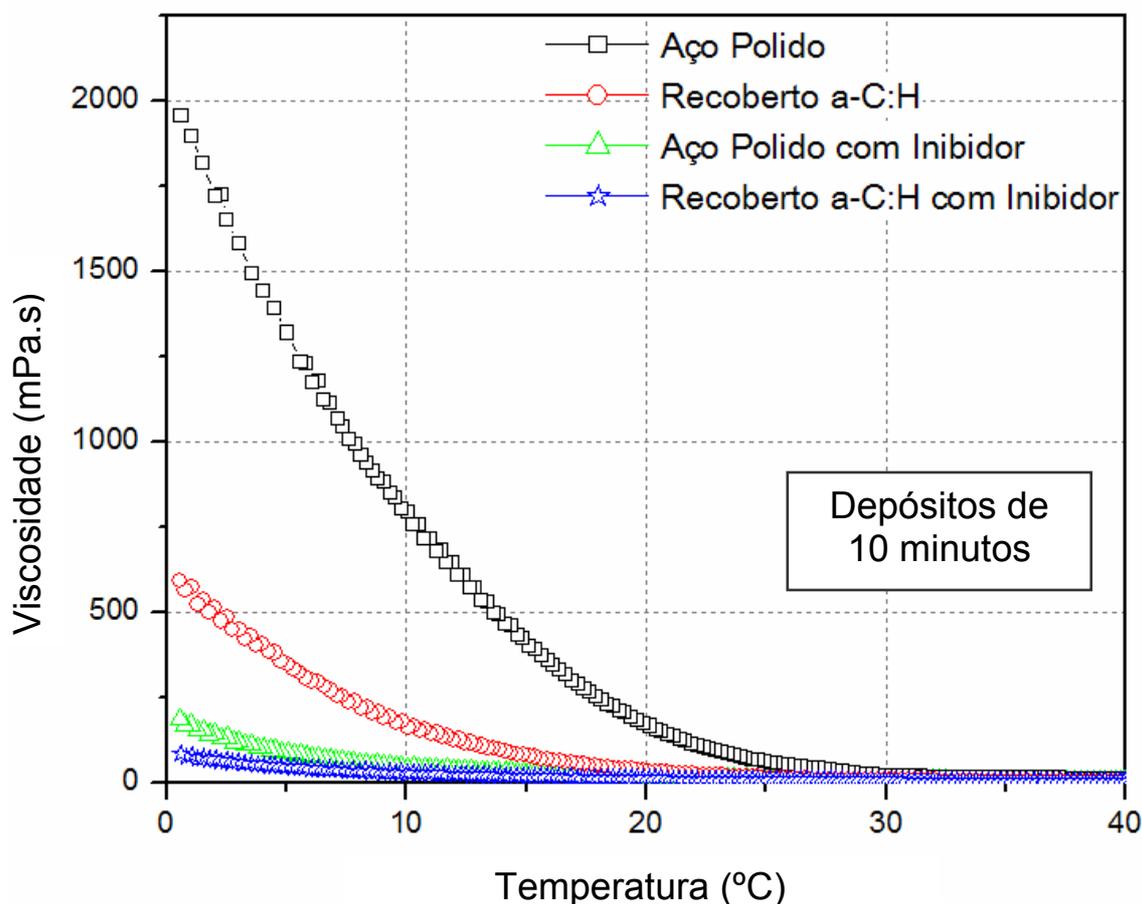


Figura 39. Viscosidade em função da temperatura para os depósitos de 10 minutos dos substratos de aço polido e recobertos com a-C:H, com e sem a adição de inibidor ao óleo.

Para temperaturas abaixo de 25°C a viscosidade dos depósitos de 10 minutos obtidos a partir dos substratos de aço polido é maior que o dos substratos recobertos com a-C:H, conforme apresentado na figura 39. Já com a adição de inibidor ao óleo, não houve uma grande diferença entre os substratos de aço polido e recobertos com a-C:H.

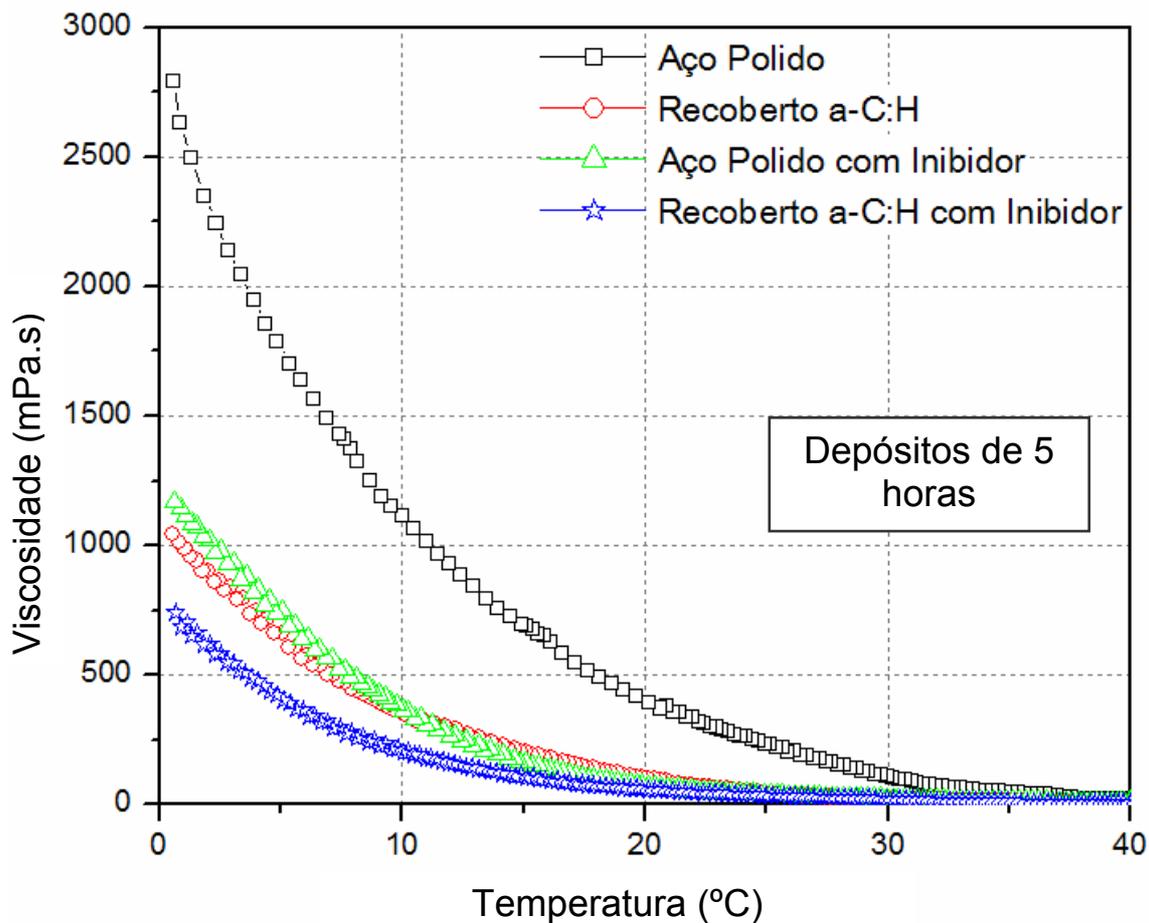


Figura 40. Viscosidade em função da temperatura para os depósitos de 5 horas obtidos a partir dos substratos de aço polido e recobertos com a-C:H, utilizando óleo com e sem a adição de inibidor.

A viscosidade dos depósitos de 5 horas obtidos a partir dos substratos de aço polido é maior que o dos substratos recobertos com a-C:H, conforme pode-se observar pela figura 40. Outra observação importante é que praticamente não houve diferença na viscosidade entre os depósitos obtidos a partir de substratos recobertos com a-C:H e aço polido com a adição de inibidor.

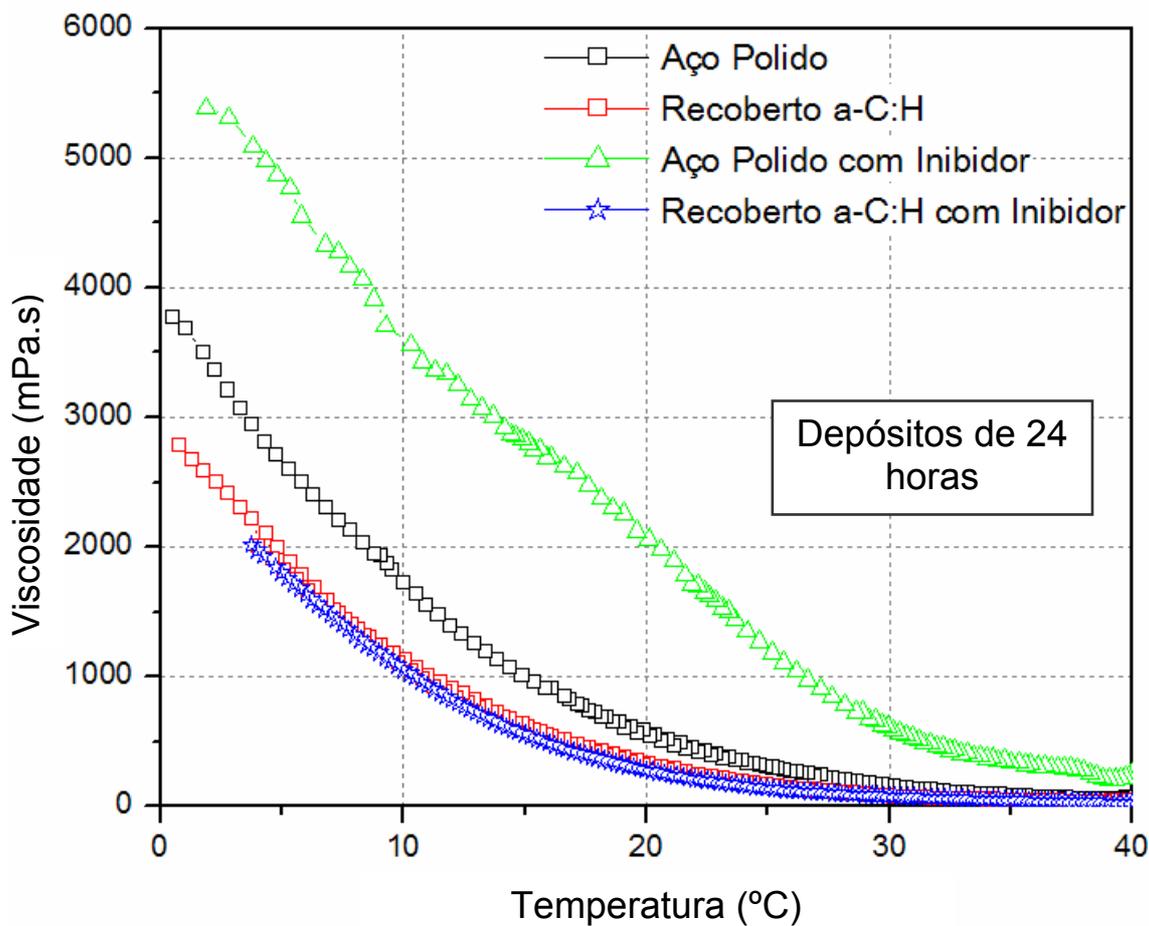


Figura 41. Viscosidade em função da temperatura para os depósitos de 24 horas obtidos sobre os substratos de aço polido e recobertos com a-C:H, com e sem a adição de inibidor.

A adição de inibidor aumentou a viscosidade para os depósitos obtidos a partir dos substratos de aço com inibidor, conforme já explicado anteriormente. Outra observação importante é que praticamente não houve mudança na viscosidade para os depósitos obtidos sobre os substratos recobertos com a-C:H quando se adiciona inibidor ao óleo, ou seja, para depósitos envelhecidos dos substratos de a-C:H, a adição de inibidor não influencia na sua viscosidade.

Estão apresentados nas figuras 42, 43 e 44, comparações dos resultados obtidos para quantidade de massa depositada, tempo necessário para estabilização da massa depositada e viscosidade para cada condição utilizada.

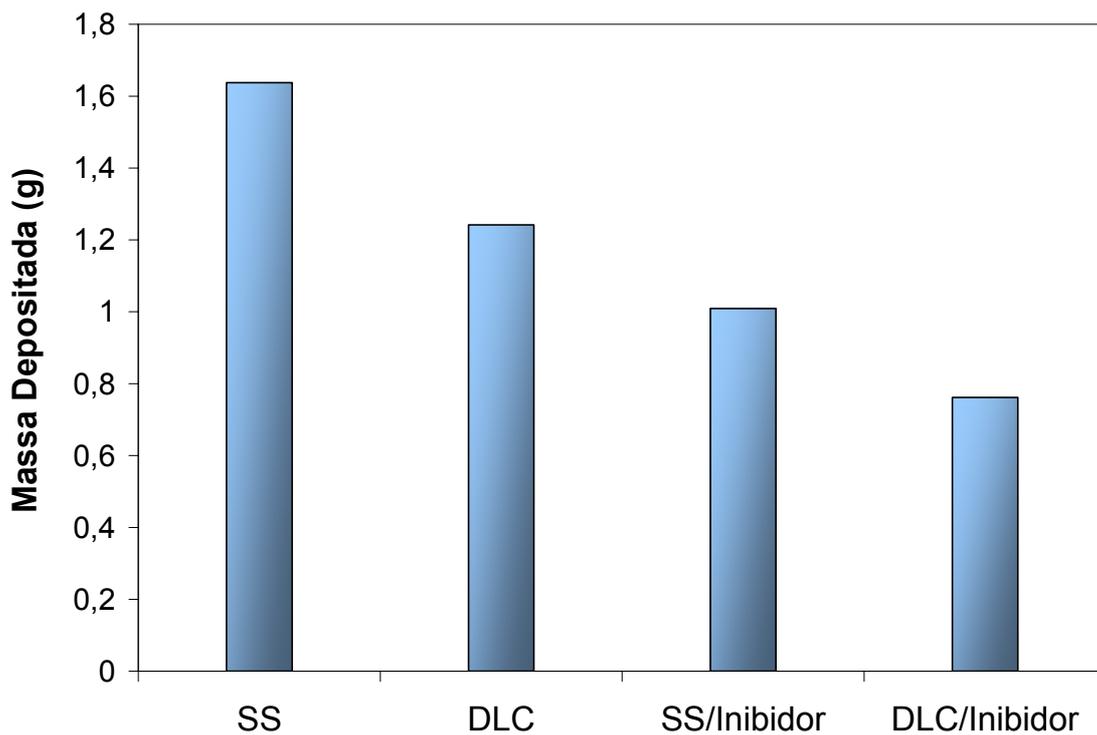


Figura 42. Comparação de quantidade de massa depositada em 24 horas de deposição para cada condição utilizada.

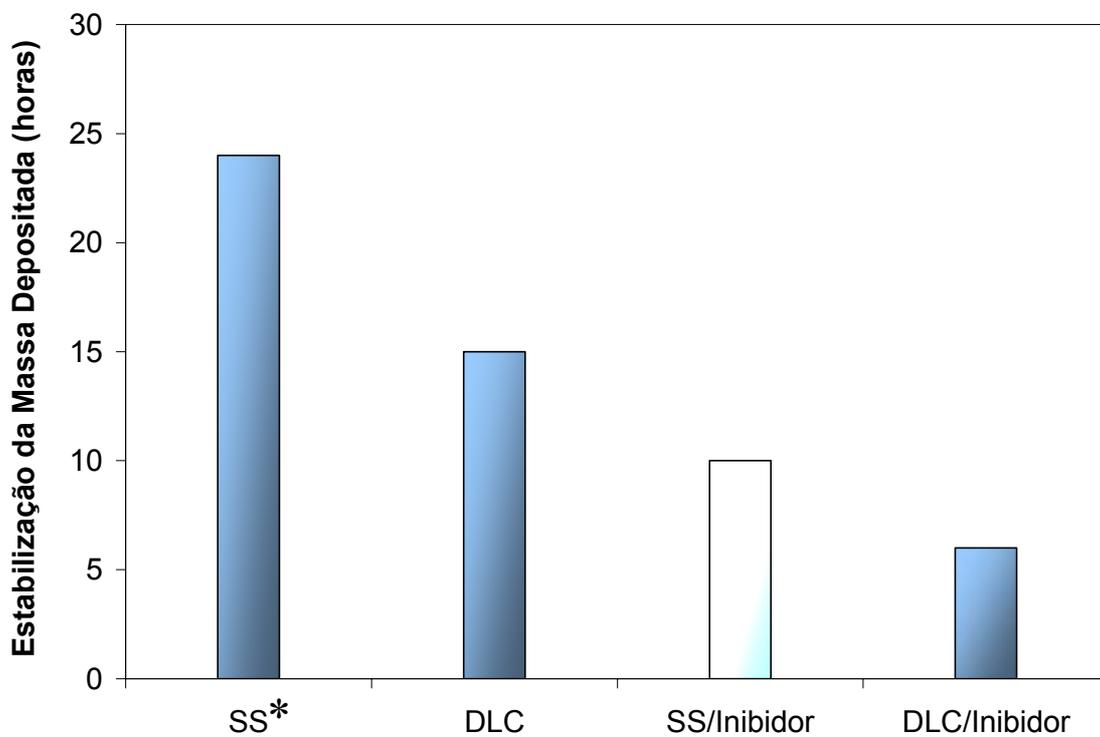


Figura 43. Comparação do tempo necessário para a estabilização da massa depositada para cada condição utilizada.

** Até 24 horas de deposição, não houve a estabilização da quantidade de massa depositada.*

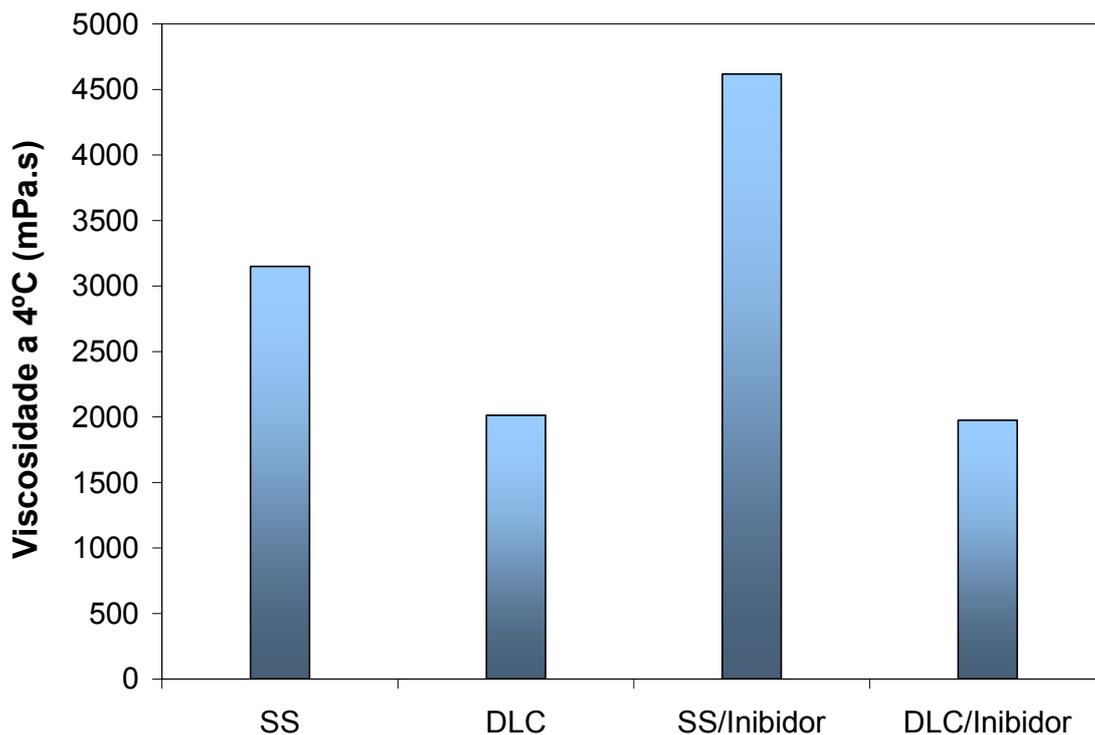


Figura 44. Comparação de viscosidade a 4°C dos depósitos de 24 horas para cada condição utilizada.

O uso de substratos recobertos com a-C:H, não só reduziu a quantidade de depósito formado quando comparado com substratos de aço polido (conforme observado na figura 42), como também apresentou uma tendência à estabilidade e apresentou depósitos menos viscosos (conforme as figuras 43 e 44), o que na prática representa que o uso do recobrimento facilitaria a remoção desses depósitos por métodos mecânicos.

O uso de inibidor adicionado ao óleo cru reduziu a quantidade de massa depositada para ambos os substratos utilizados (conforme observado no gráfico 42), e diminuiu a viscosidade para os depósitos de 10 minutos e 5 horas (conforme as figuras 40 e 41), mas para os de 24 horas, se observou o aumento na viscosidade dos depósitos para os substratos de aço polido e não influenciou na viscosidade dos depósitos obtidos com substratos recobertos com a-C:H, conforme a figura 44.

Uma observação importante é de que a adição de inibidor ao óleo não impediu o envelhecimento dos depósitos como também o tornou ainda mais duro, como no caso

dos substratos de aço, mesmo observando a estabilização da quantidade de massa depositada.

4.5. RESULTADOS DAS ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

Nesta seção serão apresentados os resultados das análises cromatográficas realizadas. O procedimento utilizado para a obtenção das mesmas está descrito no item 3.6.2.

A figura 45 apresenta a distribuição das n-parafinas presentes no óleo cru.

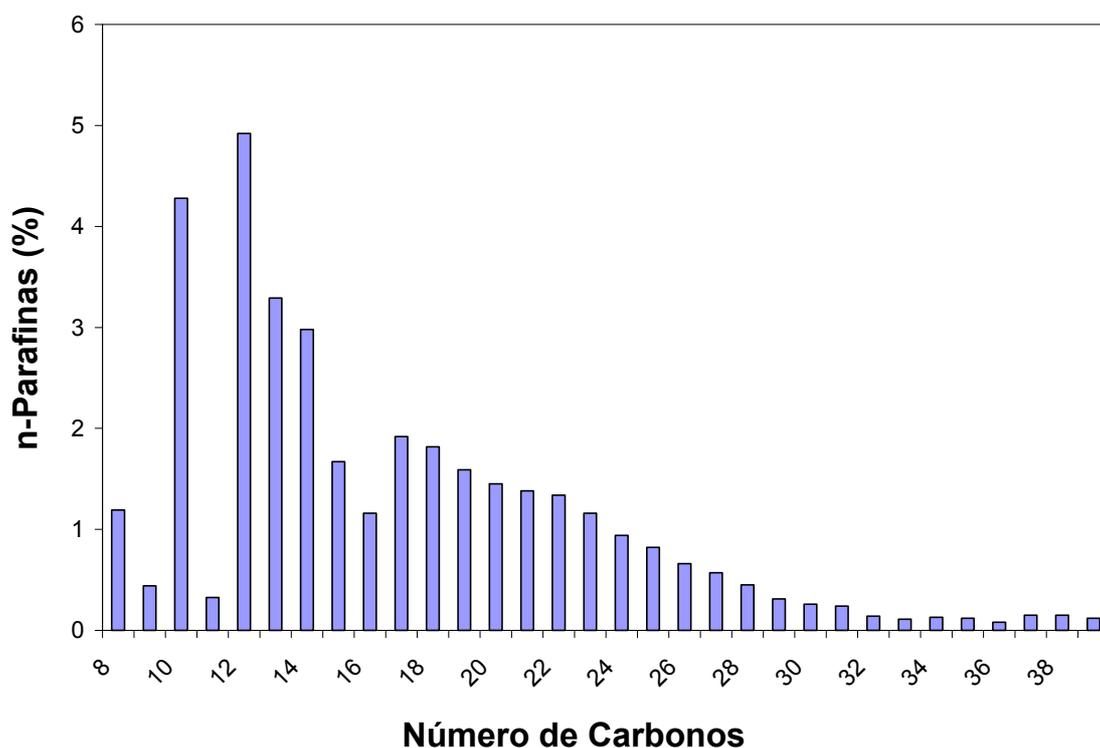


Figura 45. Distribuição das n-parafinas presentes no óleo cru.

Podemos observar pela figura 45, que o óleo utilizado é composto basicamente de parafinas de baixo peso molecular.

Para verificar se existe alguma mudança na distribuição das parafinas que se depositam conforme há o aumento do tempo de deposição, foram analisados os depósitos obtidos com 10 minutos e 24 horas de deposição, a partir dos substratos de aço polido.

A figura 46 apresenta a distribuição das n-parafinas presentes nos depósitos obtidos utilizando substratos de aço polido para os tempos de deposição de 10 minutos e de 24 horas.

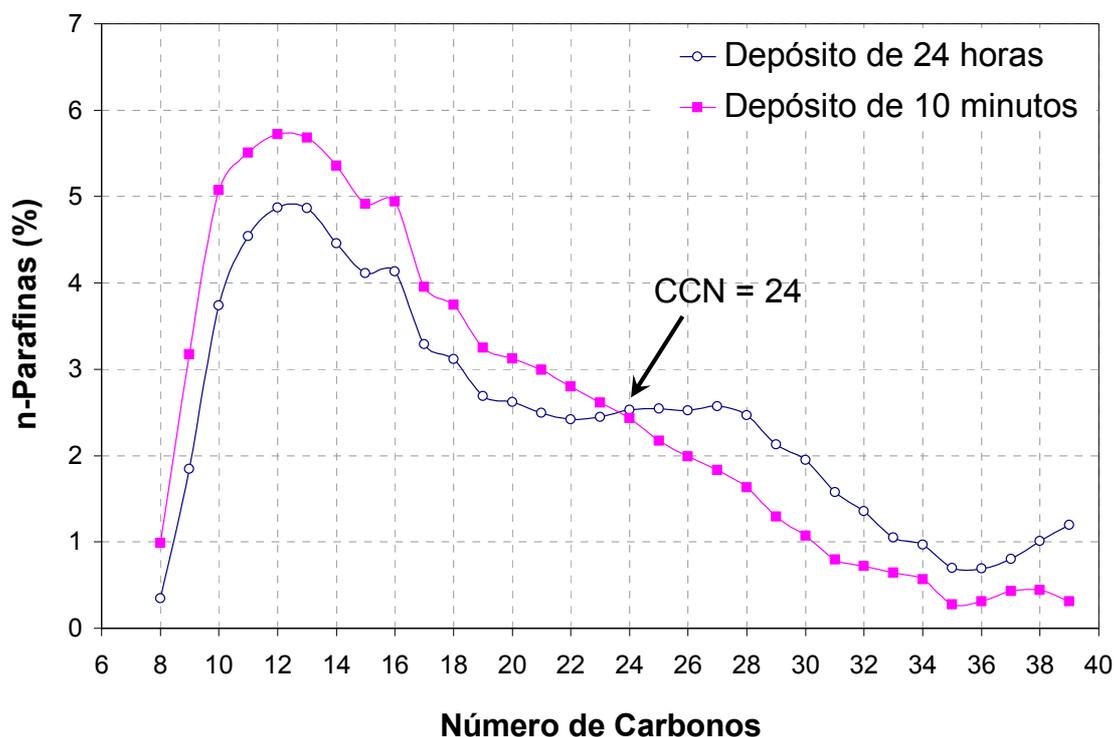


Figura 46. Distribuição das n-parafinas dos depósitos de 10 minutos e de 24 horas obtidos a partir dos substratos de aço polido.

Conforme apresentado na figura 46 podemos observar uma diferença na distribuição das n-parafinas presentes nos depósitos. Para os depósitos de 10 minutos há uma maior porcentagem de n-parafinas de menor peso molecular do que para os depósitos de 24 horas, que apresentou uma maior porcentagem de n-parafinas de maior peso molecular. Esse fato se deveu ao enriquecimento do depósito de 24 horas com as frações mais pesadas.

Paso e Fogler [17] estudando o envelhecimento de depósitos a partir de um óleo parafínico modelo, observaram a existência de um Número de Carbono Crítico (CCN), e com o tempo, parafinas mais pesadas que o CCN, difundem para o depósito a partir do óleo presente, enquanto que os mais leves que o CCN difundem para fora do depósito.

Para as condições utilizadas, o CCN obtido é de 24. Com o aumento do tempo de deposição (24 horas) houve um aumento da fração de parafinas com número de carbonos maior que 24, e a diminuição da fração de parafinas com o número de carbonos menor que 24.

5. CONCLUSÕES

A metodologia do dedo frio se mostrou bastante eficiente e reprodutível para a obtenção de dados cinéticos de deposição de parafinas a partir de um óleo cru.

Observou-se que há a influência do recobrimento de carbono amorfo tanto na cinética de deposição quanto na reologia dos depósitos obtidos. O uso do recobrimento não só diminuiu a quantidade de massa depositada quanto a estabilizou mais rapidamente. Os depósitos obtidos sobre os substratos recobertos apresentam menor viscosidade que os obtidos sobre os substratos de aço, para todos os tempos de deposição estudados. E esse comportamento pode estar associado uma seletividade das parafinas que se depositam, privilegiando as de menor peso molecular.

O uso de inibidor de parafina adicionado ao petróleo também influenciou tanto na cinética de deposição quanto na reologia dos depósitos. Com a sua adição, foi observada uma menor quantidade de massa depositada para ambos os substratos. Para tempos curtos de deposição houve a diminuição da viscosidade para ambos os substratos, mas para tempos longos há o aumento da viscosidade para os depósitos obtidos sobre os substratos de aço e não houve diferença na viscosidade para os depósitos obtidos sobre substratos recobertos com carbono amorfo.

Por meio da metodologia de dedo frio foi possível observar o efeito do envelhecimento do depósito, por análises reológicas e cromatográficas dos depósitos, observando que com o aumento do tempo de deposição há o aumento da viscosidade do depósito e o aumento das frações mais pesadas na sua composição.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para contribuição com futuros trabalhos, no que se refere à formação de depósitos de parafinas, algumas sugestões são apresentadas a seguir.

A utilização de substratos recobertos com outros materiais, como por exemplo, alguns polímeros, para verificar a influência da energia superficial e rugosidade no processo de deposição.

Um estudo que poderia ser realizado mais profundamente seria a análise composicional dos depósitos obtidos para a comparação com os constituintes do óleo cru.

Com o objetivo de melhorar a eficiência dos recobrimentos de carbono amorfo, um estudo para a otimização das suas propriedades superficiais poderia ser realizado.

Seria interessante a utilização dessa metodologia em um tubo, de forma a avaliar os resultados obtidos neste trabalho.

Um estudo mais aprofundado do efeito dos inibidores sobre o processo de formação de depósitos de parafina.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] VENKATESAN, R., NAGARAJAN, N.R., PASO, K., *et al*, “The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions”, *Chemical Engineering Science*, v.60, pp. 3587 – 3598, 2005.
- [2] BALDOTTO, Hudsonil Altoé, *Avaliação da temperatura de início de aparecimento dos cristais (TIAC) e composição do primeiro cristal no fenômeno de precipitação parafínica em petróleos – Método simplificado*. Dissertação de MSc., Centro de Ciência e Tecnologia, UENF, 2004.
- [3] JENNINGS, D.W., WEISPFENNIG, K., “Effect of Shear on the Performance of Paraffin Inhibitors: Coldfinger Investigation with Gulf of Mexico Crude Oils”, *Energy & Fuels*, v. 20, pp. 2457 – 2464, 2006.
- [4] MACHADO, A.L.C., LUCAS, E. F., GONZÁLEZ, G., “Poly (ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) as wax inhibitor of a Brazilian crude oil: oil viscosity, pour point and phase behavior of organic solutions”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v.32, pp. 159 – 165, 2001.
- [5] GUO, X., PETHICA, B.A., HUANG, J.S., ADAMSON, D.H., *et al*, “Effect of cooling rate on crystallization of model waxy oils with microcrystalline poly(ethylene-butene)”, *Energy & Fuels*, v.20, pp. 250 – 256, 2006.
- [6] GENTILLI, D.O., *Avaliação de aditivos poliméricos à base de éster como modificadores da cristalização de parafina*, Tese de D.Sc., IMA/UFRJ, 2004.
- [7] LAZAR, I., VOICU, A., NICOLESCU, C., MUCENICA, D., *et al*, “The use of naturally occurring selectively isolated bacteria for inhibiting paraffin deposition”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 22, pp. 161 – 169, 1999.
- [8] ZHANG, Xuejun *et al*, “Wettability effect of coatings on drag reduction and paraffin deposition prevention in oil”, *Journal of Petroleum Science and Engineering* v.36, pp.87-95, 2002

[9] SARMENTO, R. C., *Análise térmica da remoção de bloqueios de parafina em linhas submarinas de petróleo, utilizando aquecimento indutivo*, Dissertação de M.Sc., PUC-RJ, 2002.

[10] SILVA, R.C.R., *Alteração da molhabilidade de superfícies internas de tubulações utilizadas no transporte de óleos pesados via core-flow*, Tese de D.Sc., UNICAMP, São Paulo, SP, Brasil, 2003.

[11] THOMAS, J. E., *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*, Editora Interciência, Rio de Janeiro, Brasil, 2001.

[12] BURGER, E. D., PERKINS, T.K., STRIEGLER, J.H., "Studies of wax deposition in the Trans Alaska pipeline", *Journal of Petroleum Technology*, v. 33, n. 6, pp. 1075 - 1086, 1981.

[13] DOTTO, Marta Elisa Rosso, *Estudo dos estágios iniciais de formação de depósitos de parafinas em oleodutos*, Relatório de Pós Doutorado, PEMM/COPPE/UFRJ, 2003.

[14] TURNER, William R., "Normal Alkanes", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, v.10, n.3, pp. 238 – 260, 1971.

[15] SINGH, P., VENKATESAN, R., FOGLER, S., *et al*, "Formation and Aging of Incipient Thin Films Wax-Oil Gels", *AIChE Journal*, v. 46, n. 5, pp. 1059 – 1074, May 2000.

[16] PHARTHASARATHI, P., MEHROTRA, A.K., "Solids deposition from multicomponent wax-solvent mixtures in a benchscale flow-loop apparatus with heat transfer", *Energy & Fuels*, v.19, pp. 1387 – 1398, 2005.

[17] PASO, K.G., FOGLER, H. S., "Bulk stabilization in Wax Deposition Systems", *Energy & Fuels*, v. 18, pp. 1005 – 1013, 2004.

[18] BORGUI, G.P., CORRERA, S., MERINO – GARCIA, D., "In-Depth Investigation of Wax Deposition Mechanisms", *Offshore Mediterranean and Exhibition in Ravenna, Italy*, March 16-18, 2005.

- [19] BROWN, T.S., et al., Production Operations and Engineering Proceedings SPE Annual Technical Conference and Exhibition, pp. 353–368, 1993.
- [20] BERN, et al., Proceedings of the European Offshore Petroleum Conference Exhibition, v. 206, pp. 571–578, 1980.
- [21] BIDMUS, H.O., MEHROTRA, A.K., “Heat-Transfer Analogy for Wax Deposition from Paraffinic Mixtures”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 43, pp.791 – 803, 2004.
- [22] MAJEED, A. et al, “Model Calculates Wax Deposition for N. Sea Oils”, *Oil & Gas Journal*, v. 88, pp. 63 – 69, 1990.
- [23] KAMINSKI, R.D., “Several Short Excursions into Wax Deposition Modeling” *Proceedings AIChE Annual Meeting*, Houston, USA, 1999.
- [24] CREEK, J. L., et al, “Wax Deposition in Single Phase Flow”, *Fluid Phase Equilibria* v.158 – 160, pp. 801 – 811, 1999.
- [25] BOMBA, J. G., “Offshore Pipeline Transport of Waxy Crude Oils”, *Paper SPE14622*, 1986.
- [26] SADEGHAZAD, A. et al, “The Prediction of Cloud Point Temperature: In Wax Deposition”, *Paper SPE 64519*, 2000.
- [27] HAMOUDA, A. A., Davidsen, S. - “An Approach for Simulation of Paraffin Deposition in Pipelines as a Function of Flow Characteristics with a Reference to Teeside Oil Pipeline”, *Paper SPE 28966*, 1995.
- [28] MISRA, S. et al, “Paraffin Problems in Crude Oil Production and Transportation: a Review”, *SPE Production & Facilities*, v.10, n.1, pp. 50-54, 1995.
- [29] GRUNG, K. E., “Norsk Hydro’s Collaborative Studies for Multiphase Production Systems Related Produced Fluid Properties Strategy for Wax Studies” - Deepstar 900 Meeting, ARCO E&P, Plano, TX, 1995.
- [30] CÓRDOBA, A. J., Schall, C. A., “Solvent Migration in a Paraffin Deposit”, *Fuel* , v. 80, pp. 1279 – 1284, 2001.

- [31] SANTOS, P. C. S., *Precipitação de Parafinas em Misturas de Petróleo: Medidas Experimentais e Modelagem Termodinâmica*, Dissertação de M.Sc., Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, 1994.
- [32] JORDA, R. M., “Paraffin deposition and prevention in oil wells”, *Journal Petroleum Technology*, v.18, n.10, pp. 1605-1612, 1966.
- [33] SILVA, Luís Carlos, *Influência de tratamentos superficiais no processo de deposição de parafina*, Dissertação de M.Sc., PEMM /COPPE/ UFRJ, 2004.
- [34] MARTINS, Renata, *Influência de recobrimentos de carbono no processo de deposição de parafina*, Dissertação de M.Sc., PEMM /COPPE/ UFRJ, 2005.
- [35] COLE, R. J., “Paraffin deposition”, *Oil & Gas Journal*, v. 58, n. 38, pp. 87 - 91, 1960.
- [36] ABRUNHOSA, Ricardo Pereira, *Estudo da formação de depósitos de parafina em superfícies planas*, Tese de MSc., PEMM/COPPE/UFRJ, 2003.
- [37] SILVA, J.A.L., COUTINHO, J.A.P., “Dynamic Rheological Analysis of the Gelation Behaviour of Waxy Crude Oils”, *Reol Acta*, v. 43, pp. 433 – 441, 2004.
- [38] VENKATESAN, R., SINGH, P., FOGLER, H. S., “Delineating the Pour Point and Gelation Temperature of Waxy Crude Oils”, *SPE Journal*, SPE 72237, Dec. 2002.
- [39] MARTÍN – ALFONSO, M.J., MARTÍNEZ – BOZA, F., PARTAL, P., *et al*, “Influence of Pressure and Temperature on the Behaviour of Heavy Fuel Oils”, *Reol Acta*, v. 45, pp. 357– 365, 2006
- [40] VERCAMMEN, K et al., “A comparative study of state-of-the-art diamond-like carbon films”, *Surface and Coatings Technology*, v. 133 – 134, pp. 466 – 472, 2000.
- [41] GRILL, Alfred, “Diamond-Like Carbon: State of the art”, *Diamond and Related Materials*, v.8, pp. 428–434, 1999.
- [42] ROBERTSON, J., “Mechanical Properties and Structure of Diamond-like Carbon”, *Diamond and Related Materials*, v.1, pp. 397-406, 1997.

[43] FONTAINE, J., LOUBET, J.L., LE MOGNE, T., GRILL, A., "Superlow friction of diamond-like carbon films: a relation to viscoelastic properties", *Tribology Letters*, v. 17, n. 4, 2004

[44] MEMMING, R., TOLLE, H.J., WIERENGA, P.E., *Thin Solid Films*, v.143, n.31, 1986

[45] GRISCHKE, M., HIEKE, A., MORGENWECK, F., et al, "Variation of the wettability of DLC-coatings by network modification using silicon and oxygen", *Diamond and Related Materials*, v.7, pp. 454-458, 1998.

8. APÊNDICES

8.1. APÊNDICE 1: SUBSTRATOS DE AÇO POLIDO

Tempo de Deposição	Massa Média Depositada (g)	Massa Média Depositada por Área* (g/mm ²)	Ganho de Massa** (%)	Desvio Padrão
10 minutos	0,3361	0,00054	14,2873	0,01921
20 minutos	0,4558	0,00074	16,9671	0,01575
30 minutos	0,4708	0,00076	19,9650	0,03219
1 hora	0,5453	0,00088	21,9178	0,01350
2 horas	0,6439	0,00104	24,7906	0,01299
3 horas	0,7510	0,00121	33,2717	0,03563
4 horas	0,9383	0,00152	38,0793	0,03274
5 horas	0,9618	0,00155	40,5824	0,02407
6 horas	1,0561	0,00171	41,3301	0,02462
10 horas	1,1522	0,00186	44,5408	0,0222
15 horas	1,2660	0,00205	51,8334	0,0402
20 horas	1,4761	0,00238	66,4113	0,0192
24 horas	1,6378	0,00265	67,7583	0,02832

* Média da área dos substratos utilizados: 619,05 mm²

** Ganho de Massa em relação à massa inicial do substrato (antes da deposição).

8.2. APÊNDICE 2: SUBSTRATOS RECOBERTOS COM a-C:H

Tempo de Deposição	Massa Média Depositada (g)	Massa Média Depositada por Área (g/mm ²)	Ganho de Massa (%)	Desvio Padrão
10 minutos	0,2515	0,00040	9,9711	0,0256
20 minutos	0,3092	0,00049	13,2092	0,0182
30 minutos	0,3562	0,00057	14,5489	0,0103
1 hora	0,4277	0,00069	18,2421	0,426
2 horas	0,5326	0,00086	21,3893	0,0816
3 horas	0,5701	0,00092	23,4519	0,0642
4 horas	0,7094	0,00111	29,6040	0,0247
5 horas	0,7928	0,00128	33,3287	0,0247
6 horas	0,8713	0,00140	35,1539	0,0231
10 horas	0,9813	0,00158	41,2475	0,0346
15 horas	1,1651	0,00188	49,0364	0,0413
20 horas	1,2574	0,00203	53,0825	0,0468
24 horas	1,2419	0,00200	52,9440	0,0474

8.3. APÊNDICE 3: SUBSTRATOS DE AÇO POLIDO COM ADIÇÃO DE INIBIDOR

Tempo de Deposição	Massa Média Depositada (g)	Massa Média Depositada por Área (g/mm ²)	Ganho de Massa (%)	Desvio Padrão
10 minutos	0,1993	0,00032	7,2870	0,0155
20 minutos	0,2034	0,00032	8,5215	0,0156
30 minutos	0,2016	0,00032	8,8190	0,0124
1 hora	0,2336	0,00037	9,3683	0,0017
2 horas	0,3303	0,00053	11,6908	0,0117
3 horas	0,3911	0,00063	16,0229	0,0094
4 horas	0,4451	0,00071	18,3391	0,0225
5 horas	0,4930	0,00079	19,7630	0,0235
6 horas	0,6674	0,00107	24,8323	0,0304
10 horas	0,9782	0,00158	37,6870	0,0133
15 horas	1,0410	0,00168	44,9887	0,0509
20 horas	0,9705	0,00156	37,2650	0,0370
24 horas	1,0090	0,00162	42,7041	0,0198

8.4. APÊNDICE 4: AÇO RECOBERTO COM a-C:H COM ADIÇÃO DE INIBIDOR

Tempo de Deposição	Massa Média Depositada (g)	Massa Média Depositada por Área (g/mm ²)	Ganho de Massa (%)	Desvio Padrão
10 minutos	0,1529	0,00024	6,440	0,0078
20 minutos	0,1593	0,00025	6,7071	0,0043
30 minutos	0,1787	0,00028	7,4953	0,0076
1 hora	0,2442	0,00039	10,2430	0,0288
2 horas	0,3127	0,00050	13,1709	0,0205
3 horas	0,3631	0,00058	15,2188	0,0203
4 horas	0,4520	0,00073	19,0291	0,0086
5 horas	0,6574	0,00106	27,6724	0,0096
6 horas	0,7227	0,00116	31,1118	0,0113
10 horas	0,7623	0,00123	32,0808	0,0213
15 horas	0,7521	0,00121	31,6691	0,0112
20 horas	0,7420	0,00127	33,3928	0,0152
24 horas	0,7792	0,00125	31,3823	0,0281