AVALIAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO NA REMOÇÃO DO HISTÓRICO TÉRMICO EM PETRÓLEOS PARAFÍNICOS

A. C. DUNCKE[1], A. C. ABRAÃO[2], C. N. BARBATO[1], G. B. FREITAS[3], T. O. MARINHO[3], M. NELE[1]

[1] Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química
[2] Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química
[3] Universidade Federal do Rio de Janeiro, PEQ/COPPE
E-mail para contato: angeladuncke@eq.ufrj.br

RESUMO – *A espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) utiliza um feixe de luz que reflete em contato com partículas cristalinas. A variação no tamanho destas, altera a intensidade da absorção da luz. Isto é útil na avaliação da remoção do histórico térmico (HT) em petróleo. Neste trabalho, empregou-se a espectroscopia de NIR em petróleos parafínicos para verificar o tempo necessário para remoção HT à temperatura fixa. Ao se apagar o HT assegura-se que não existam núcleos de crescimento de cristais de parafinas pré-existentes. Para isso, utilizou-se o equipamento FTLA 2000 da ABB, com sonda de transreflectância, que ficou imersa em petróleo parafínico durante o aquecimento do óleo em Becker encamisado. Medidas de NIR foram coletadas a cada 20 min durante 4 h corridas, totalizando 13 espectros. Ao final, verificaram-se as variações das linhas de base dos espectros em função do tempo. A partir do momento em que as variações cessaram, cerca de 40 min, consideraram-se solubilizadas as parafinas. Assim, NIR mostra-se satisfatório na avaliação da remoção de HT em óleos parafínicos*

1. INTRODUÇÃO

Os petróleos obtidos em reservatórios *offshore* encontram-se a temperaturas de 70 a 150°C e pressões de 8.000 a 15.000 psi (Venkatesan *et al*., 2005). Nestas condições o óleo bruto comporta-se como um fluido newtoniano com baixa viscosidade. Porém, durante a produção o duto de transporte do óleo pode sofrer um resfriamento ao atingir a água do mar que encontra-se em cerca de 4-5°C (Azevedo e Teixeira, 2003). A maior parte da produção de petróleo brasileiro é proveniente de campos *offshore*, dentre eles, estão os poços da camada pré-sal. O petróleo proveniente destes poços possui elevados teores de parafinas (hidrocarbonetos saturados contendo entre 15 e 75 carbonos) com alta propensão a precipitação, devido às baixas temperaturas marinhas. Basicamente, quando a temperatura da linha de escoamento encontra-se abaixo da temperatura inicial de aparecimento dos cristais (TIAC), inicia-se um processo de precipitação, que se torna cada vez mais crítico conforme ocorre a diminuição gradual da temperatura (Lin *et al*., 2011).

Sabe-se que a precipitação das parafinas, assim como a precipitação de muitos compostos, é influenciada pela taxa cisalhamento, (Kané *et al*., 2003), pela taxa de resfriamento (Guo *et al*., 2006) e pela pureza da amostra durante os estágios de nucleação e crescimento dos cristais (Kané *et al*., 2003; Venkatesan *et al*., 2005). Os cristais de parafina, durante todo o processo de produção de petróleo, sofrem a ação de vários fatores externos como: resfriamento e cisalhamento nos dutos submarinos, aquecimento e cisalhamento durante o transporte fora da água, variação de temperatura durante o armazenamento, etc. Estas variações nos fatores afetam a morfologia e estrutura do cristal, criando o que se chama de histórico térmico. Assim, durante as análises laboratoriais de petróleos parafínicos, é necessário remover essa história térmica, ou seja, solubilizar completamente as parafinas para que se crie o panorama mais próximo possível da primeira precipitação, para verificar as características dos cristais assim como nos dutos submarinos.

Estudar a precipitação e a morfologia destes cristais, bem como a estrutura dos géis formados, é importante para a indústria do petróleo, pois a partir deste conhecimento pode-se propor melhorias nos inibidores de deposição, depressores de ponto de fluidez, etc. Entretanto, existe uma grande variação na literatura sobre o método de remoção do HT, envolvendo tempo e temperatura. Kok *et al*. (1996) e Létoffé *et al*. (1995) utilizam frascos fechados sob agitação a 80°C por 1 hora, já Bai e Zhang (2013) e Pedersen e Rønningsen (2000) utilizam as mesmas condições porém num tempo de 2 horas. Lin *et al*. (2011) aquecem a amostra a 50°C sem agitação por 20 minutos, Visintin *et al*. (2005) utilizam 1 hora na mesma temperatura. Kané *et al*. (2003) aquecem o petróleo a cerca de 70-80°C por alguns minutos em condição quiescente. Vignati *et al*. (2005) acreditam que 60°C por uma hora é suficiente para a solubilização total das parafinas.

A espectroscopia de NIR utiliza um feixe luminoso com comprimentos de onda entre 780 a 2.500 nm (14.000 a 4.000 cm^{-1}), que, neste caso, passa por uma fenda em uma sonda de transreflectância e reflete em uma superfície. Caso existam partículas cristalinas no caminho óptico (fenda), haverá uma alteração na intensidade de luz que é refletida/transmitida, assim o feixe luminoso detecta partículas cristalinas, que neste caso são predominantemente cristais de parafinas. A variação no tamanho destes cristais também altera a intensidade do espectro. Paso *et al*. (2009) verificaram a TIAC durante o resfriamento de petróleos parafínicos utilizando a espectroscopia de NIR, e verificaram ser possível detectar partículas menores que 55 nm.

Assim, este trabalho tem por objetivo avaliar o tempo necessário para a remoção do HT de petróleos parafínicos por meio de espectroscopia de NIR e microscopia. Outro fator que pode influenciar os resultados das análises com petróleo parafínico é a homogeneidade das amostras. Na literatura, não são muito claros os processos de quarteamento das amostras. Para tanto, neste trabalho sugere-se um protocolo de quarteamento para volumes de 5 litros.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Utilizaram-se quatro amostras de petróleo parafínicos denominados A, B, C e D, cedidos pela Petrobras.

2.2. Densidade

Utilizou-se o densímetro SVM 3000 (Anton Paar) conforme a norma ASTM D7042 à 20°C.

2.3. SARA

Os teores de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA) foram obtidos por meio de cromatografia em camada fina por detecção com ionização de chama (TLC-FID) no Iatroscan MK-6 (NTS International).

2.4. TIAC

Utilizou-se o micro calorímetro Evo VII (SETARAM). As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente à 80°C com uma taxa de 1°C/min. Ao atingir 80°C, manteve-se à temperatura por 15 minutos. Em seguida, iniciou-se o resfriamento das amostras com uma taxa de 0,48°C/min até a temperatura de –10°C. Manteve-se à temperatura de –10°C por 15 minutos. Por fim as amostras foram aquecidas até a temperatura de 30°C com uma taxa de 1°C/min. Nitrogênio foi utilizado como gás de purga. Os valores de TIAC foram definidos como a temperatura *onset* do pico exotérmico.

2.5. Microscopia Óptica

Utilizou-se a técnica de microscopia óptica de luz polarizada no microscópio óptico invertido Axiovert 40 MAT (Carl Zeiss), associado a um computador que possui o software Axiovision, versão 4.8.1, da mesma fabricante.

2.6. Separação Seletiva de Parafinas

Realizou-se a separação seletiva das parafinas do petróleo por meio do método padrão UOP 46-85, que confere a porcentagem mássica de parafinas precipitadas até –30°C de petróleos isentos de asfaltenos.

2.7. Protocolo de Quarteamento

As amostras de petróleo cedidas pela Petrobras vêm armazenadas em recipientes fechados de cinco litros. Para facilitar o uso de pequenas quantidades e garantir a homogeneidade das amostras, é necessário realizar a divisão do volume (quarteamento do óleo). O procedimento de quarteamento consiste em aquecer o recipiente de cinco litros em banho-maria a 70°C por 60 min, e durante o aquecimento, realizar agitações manuais vigorosas de 15 s de duração, a cada 5 min, totalizando 12 ciclos de agitação. Antes e após cada ciclo deve-se abrir a tampa do recipiente para liberação dos gases. Em seguida, deve-se verter o conteúdo do recipiente em garrafas de vidro de 1 L, que posteriormente devem ser aquecidas em estufa a 80°C por 2 horas.

Após este aquecimento deve-se verter o petróleo em um Becker de 2 L e homogeneizar, com o auxílio de um agitador mecânico a 700 rpm/min por 10 min, durante esta etapa, a cada 1 minuto, deve-se girar o Becker 90° em sentido anti-horário. Após decorrido o tempo de agitação, dividir o óleo contido no Becker em 10 garrafas de 100 mL.

2.8. Espectroscopia de NIR

Utilizou-se o espectrômetro FTLA 2000 (ABB), equipado com sonda de transreflectância de imersão. Para controle da temperatura utilizou-se um Becker encamisado, acoplado a um banho de circulação (F25-Julabo). Utilizou-se *background* no ar, 1,4 mm de caminho óptico e resolução 4 cm^{-1}. Adicionou-se ao Becker, à temperatura ambiente, 100 ml do petróleo parafínico e imergiu-se a sonda. Neste instante, alterou-se a temperatura do banho para 80°C (taxa de aquecimento aproximada de 1,75°C/min), e iniciaram-se as medidas de NIR a cada 20 min durante 4 h consecutivas, totalizando 13 espectros. Ao final do experimento, verificaram-se as variações das linhas de base dos 13 espectros em função do tempo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com base na Tabela 1, que apresenta as caracterizações dos petróleos A, B, C e D, é possível notar que todos os quatro óleos possuem densidades relativamente próximas, bem como altos teores de saturados (> 40% m/m) e baixos teores de asfaltenos (< 0,7% m/m). Entretanto, o teor de parafinas de cada óleo não ultrapassa 6% m/m. Esta distinção de valores se deve a presença de outros compostos saturados diferentes de parafinas, como os cicloalcanos. A TIAC dos quatro petróleos avaliados encontra-se na faixa de valor estipulada pela literatura. Segundo Hansen *et al*. (1991) as temperaturas de precipitação das parafinas variam entre –26,0 e 39,5°C, porém, nos petróleos brutos, por se tratar de sistemas químicos complexos, estes valores encontram-se entre 25 e 50°C (Kané *et al*., 2003).

Tabela 1 – Caracterizações dos petróleos: SARA, densidade, teor de parafinas e TIAC

Óleo	SARA (% m/m)				$\rho_{20°C}$ (g/cm³)	Teor de parafina (% m/m)	TIAC (°C)	
	Sat.	Aro.	Res.	Asf.			1° Evento	2° Evento
A	54,0	24,0	22,0	< 0,50	0,88	3,72 ± 0,32	46,2 ± 1,83	26,4 ± 0,32
B	53,1	25,6	21,1	< 0,17	0,91	5,72 ± 0,40	47,5 ± 0,04	26,8 ± 0,01
C	63,1	18,2	18,6	< 0,50	0,89	5,04 ± 0,14	50,6 ± 1,9	27,7 ± 0,35
D	40,4	16,2	42,7	0,65	0,91	3,59 ± 0,18	53,9 ± 0,73	30,8 ± 0,28

A Figura 1 apresenta os espectros de NIR na faixa de 6000 a 7000 cm^{-1} para o óleo A durante o

aquecimento da temperatura ambiente até 80°C, nos tempos 0 min (temperatura ambiente), 20 min, 40 min, 1 h, 2 h, 3 h e 4 h. O intervalo dos números de onda dos espectros que provê melhor comparação das linhas de base, em termos visuais, situa-se entre 6.000 a 7.000 cm^{-1}, portanto optou-se por focar nesta região.

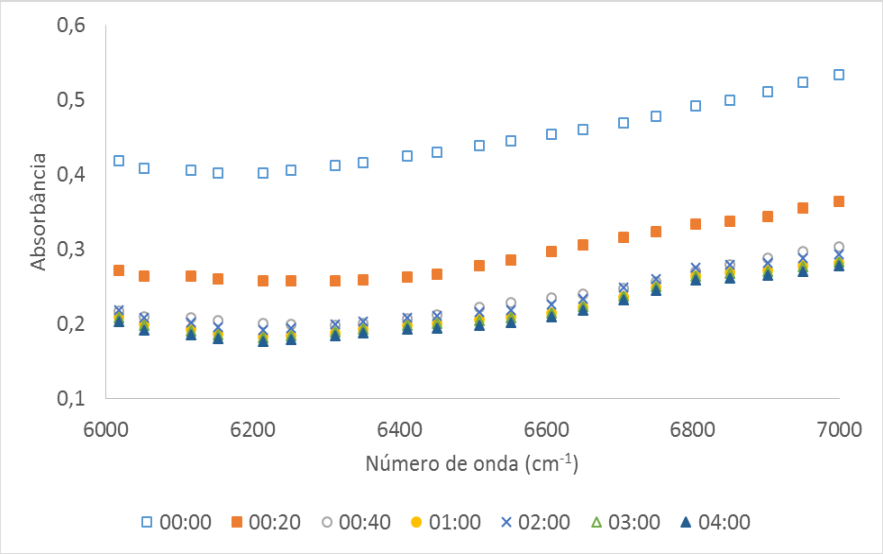

Figura 1 – Espectros de NIR do óleo A à 80°C, na faixa de 6000 a 7000 cm^{-1}, a cada 20 min na primeira hora e após 1, 2, 3 e 4 horas.

Nota-se que a linha de base do espectro referente ao tempo zero (linha superior) está distante das demais. Isso se deve ao fato de existirem muito cristais de parafina que interferem na absorbância do feixe luminoso, pois a temperatura neste momento é a temperatura ambiente. Durante o aquecimento, as parafinas são solubilizadas gradativamente, até o momento da estabilização das linhas de base, que ocorre após cerca de 40 min após o início dos experimentos. Este comportamento pode ser confirmado por meio do cálculo do desvio médio de cada espectro em relação ao espectro inicial. A Figura 2 apresenta os gráficos de variação média da linha de base em função do tempo com relação ao espectro inicial para os quatro petróleos. Observa-se claramente que a partir de 40 min de aquecimento, o espectro do óleo A mantém-se estável. O mesmo tempo de aquecimento para remoção do HT é válido para o petróleo C. O petróleo B necessita pouco mais de 20 min para apresentar a parafina completamente solubilizada. O petróleo D necessita cerca 40 min para remoção do HT, entretanto é possível verificar um incremento na curva de variação média da linha de base, possivelmente associada a deposição de resinas e asfaltenos sobre a sonda, tendo em vista que esta amostra possui mais que 40% m/m de polares.

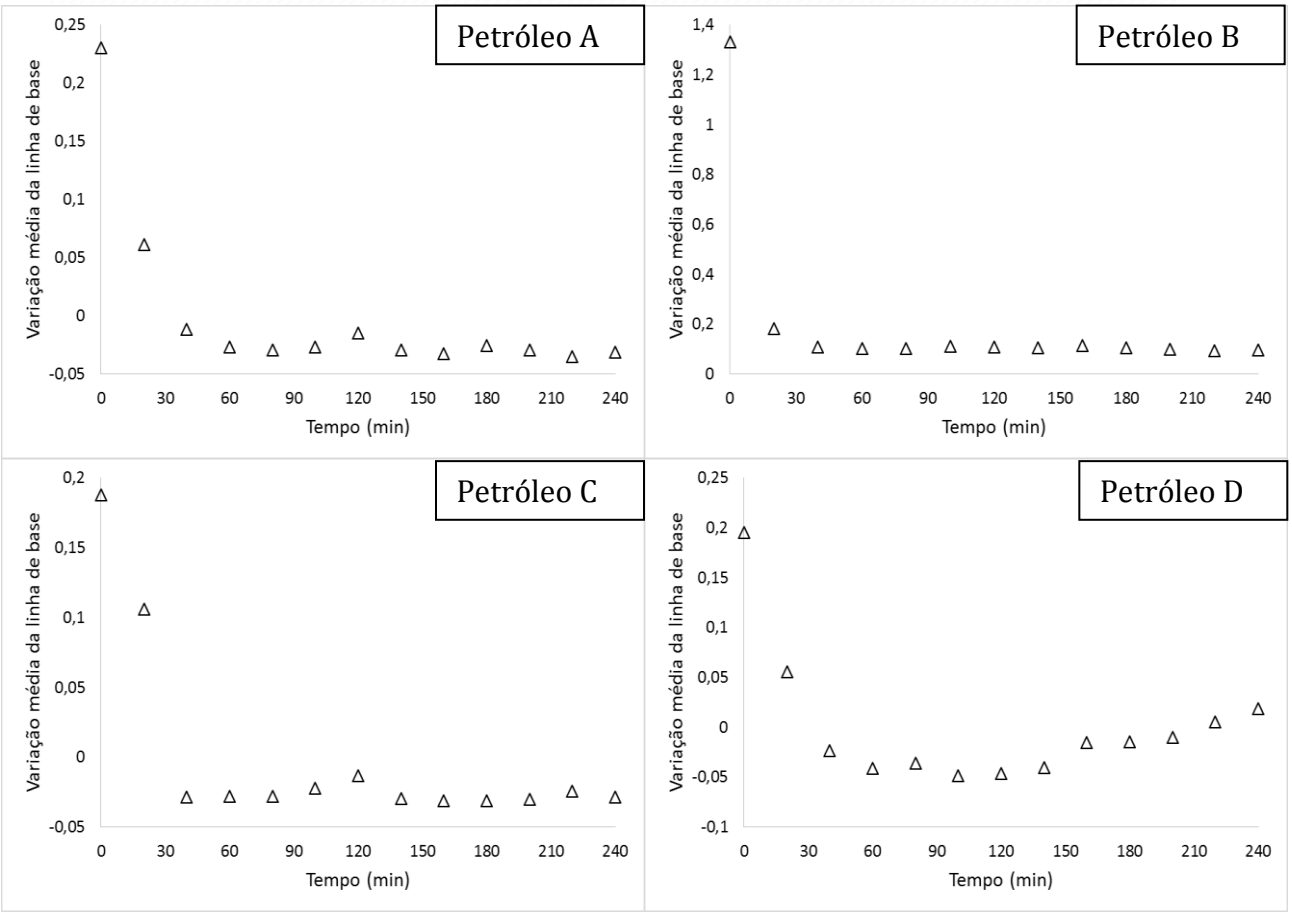

Figura 2 – Variação média da linha de base de cada espectro em relação ao espectro inicial, dos óleos A, B, C e D à 80°C, em função do tempo, para 10.000 a 4.000 cm^{-1}.

Como forma de verificação da remoção do HT, realizaram-se microscopias ópticas de luz polarizada nos mesmo intervalos avaliados na espectroscopia de NIR. A Figura 3 apresenta as micrografias do óleo A durante aquecimento, nos tempos 00:00; 00:20; 00:40; e 01:00. É possível notar claramente a presença de cristais de parafina (pontos claros) no tempo 00:00, em que a temperatura da amostra é a temperatura ambiente. Após decorridos 20 min as estruturas cristalinas birrefringentes de parafina não são mais observadas, entretanto, por meio da espectroscopia foram necessários 40 min para remoção do HT. Esta diferença no tempo de aquecimento pode ser atribuída a sensibilidade das técnicas, tendo em vista que a técnica de microscopia observa cristais relativamente grandes (maiores que 1 µm), enquanto que a técnica de NIR é capaz de detectar partículas menores.

Assim, utilizando um sistema de aquecimento composto por banho de circulação e Becker encamisado, para volumes de 100 mL de petróleo parafínico, bastam 40 min para a remoção de HT. Após este procedimento assegura-se a ausência de cristais pré existentes, que podem servir de núcleos de crescimento.

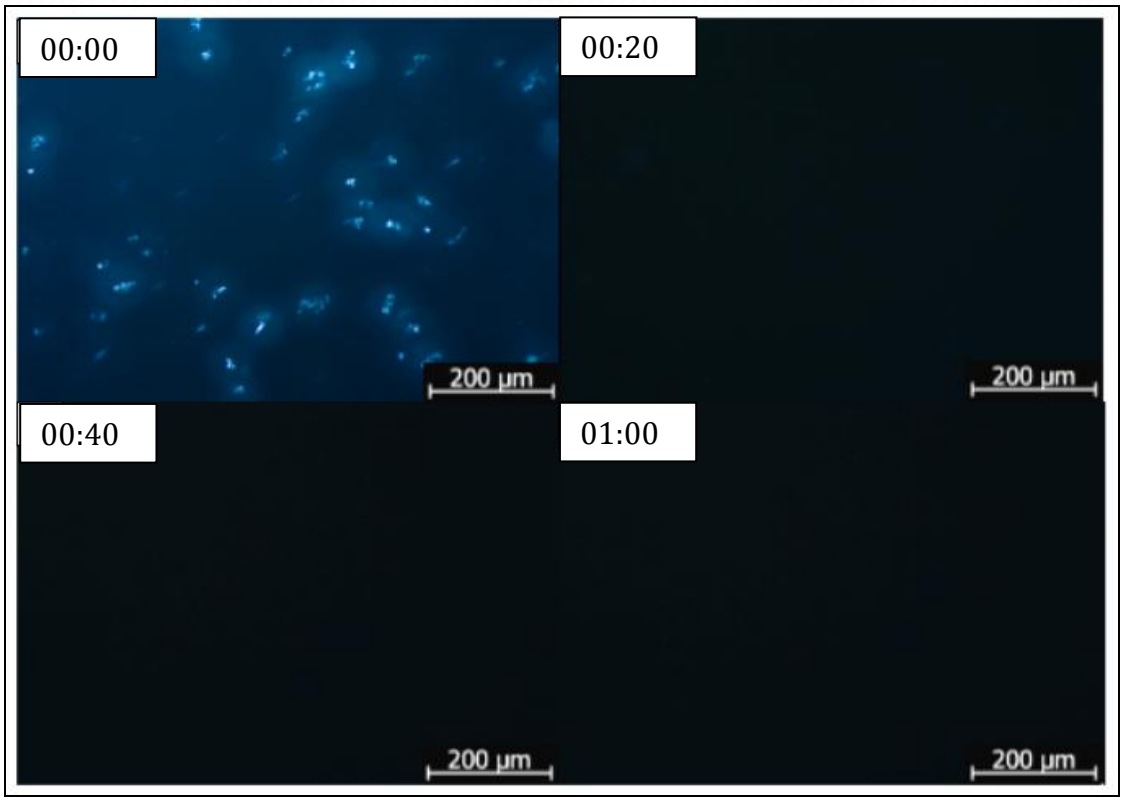

Figura 3 – Micrografias óptica de luz polarizada do petróleo A, durante aquecimento à 80°C, nos tempos 00:00; 00:20; 00:40; e 01:00.

4. CONCLUSÃO

A técnica de espectroscopia de NIR mostra-se efetiva na avaliação da remoção do HT de petróleos parafínicos devido a maior sensibilidade da técnica em comparação com a microscopia óptica de luz polariza. A espectroscopia de NIR é capaz de perceber partículas menores que 1 µm, enquanto que a microscopia só percebe partículas maiores que 1 µm.

Para volumes de 100 mL de petróleo parafínico bastam 40 min para que não exista uma quantidade de material precipitado observável por NIR, em sistema de aquecimento composto por banho de circulação e Becker encamisado.

6. REFERÊNCIAS

AZEVEDO, L. F. A.; TEIXEIRA, A. M.; A critical review of the modeling of wax deposition mechanisms. *Pet Sci Technol*, v. 21, p. 393-408, 2003.

BAI, C.; ZHANG, J.; Effect of carbon number distribution of wax on the yield stress of waxy oil gels. *Ind Eng Chem Res*, v. 52, p. 2732-2739, 2013.

GUO, X.; PETHICA, B. A.; HUANG, J. S.; ADAMSON, D. H.; PRUD'HOMME, R. K.; Effect of cooling rate on crystallization of model waxy oils with microcrystalline poly(ethylene butene). *Energ Fuel*, v. 20, p.250-256, 2006.

HANSEN, B. A.; LARSEN, E.; NIELSEN, A. B.; RØENNINGSEN, H. P.; Wax precipitation from North Sea crude oils. 3. Precipitation and Dissolution of Wax Studied by Differential Scanning Calorimetry. *Energ Fuel*, v. 5, p. 914-923, 1991.

KANÉ, M.; DJABOUROV, M.; VOLLE, J. L.; LECHAIRE, J. P.; FREBOURG, G.; Morphology of paraffin crystals in waxy crude oils cooled in quiescent conditions and under flow. *Fuel*, 82, p. 127-135, 2003.

KOK, M. V.; LÉTOFFÉ, J. M.; CLAUDY, P.; MARTIN, D.; GARCIN M.; VOLLET, J. L.; Comparison of wax appearance temperatures of crude oils by differential scanning calorimetry, thermo microscopy and viscosimetry. *Fuel* v. 75, n. 7, p. 787-790, 1996.

LÉTOFFÉ, J. M.; CLAUDY, P.; KOK, M. V.; GARCIN M.; VOLLET, J. L.; Crude oils: characterization of waxes precipitated on cooling by d.s.c. and thermo microscopy. *Fuel*, v. 74, n. 6, p. 810-817, 1995.

LIN, M.; LI, C.; YANG, F.; MA, Y.; Isothermal structure development of Qinghai waxy crude oil after static and dynamic cooling, *Pet Sci Eng*, v. 77, p. 351-358, 2011.

PASO, K.; KALLEVIK, H.; SJÖBLOM, J.; Measurement of wax appearance temperature using Near-Infrared (NIR) scattering, *Energ Fuel*, v. 23, p. 4988-4994, 2009.

PEDERSEN, K. S.; RØNNINGSEN, H. P. Effect of precipitated wax on viscosity: a model for predicting non-Newtonian viscosity of crude oils. *Energ Fuel*. v. 14. p. 43-51, 2000.

VENKATESAN, R.; NAGARAJAN, N. R.; PASO, K.; YI, Y. B.; SASTRY, A. M.; FOGLER, H. S.; The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions. *Chem Eng Sci*, v. 60, p. 3587-3598, 2005.

VIGNATI, E.; PIAZZA, R.; VISINTIN, R. F. G.; LAPASIN, R.; D'ANTONA, P.; LOCKHART, T. P.; Wax crystallization and aggregation in a model crude oil. *J. Phys: Condens Matter*, v. 17, p. 3651-3660, 2005.

VISINTIN, R. F. G.; LAPASIN, R.; VIGNATI, E.; D'ANTONA, P.; LOCKHART, T. P.; Rheological behavior and structural interpretation of waxy crude oil gels, *Langmuir*, v. 21, p. 6240-6249, 2005.