

Dissertação de Mestrado

Obtenção de Dados de Solubilidade de Parafinas em n--Alcanos Leves por meio de Métodos Sintético e Analítico

Wellington Barbosa Júnior

Natal, março de 2003

BARBOSA JR., Wellington – Obtenção de Dados de Solubilidade de Parafinas em n-Alcanos Leves por meio de Métodos Sintético e Analítico. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Engenharia de Processos, Termodinâmica e Processos de Separação, Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

Co-Orientador: Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza

RESUMO. Na indústria do petróleo o problema de formação de parafinas durante as etapas de produção, transporte e estocagem de fluidos do petróleo é um agravante. Neste trabalho, propõe-se metodologia experimental e de cálculo para quantificar e caracterizar a parafina formada de um dado fluido de petróleo. A termometria foi empregada para determinar as curvas de solubilidade de parafina em diferentes alcanos lineares leves. A condutivimetria também foi usada nos experimentos para determinar a solubilidade, bem como um método analítico de filtração a temperatura constante para caracterizar as fases sólida e líquida em equilíbrio. Neste trabalho foi projetado e montado um aparato para a aquisição simultânea de dados de temperatura e condutividade bem como uma célula de equilíbrio para a realização dos experimentos. Quanto ao procedimento de cálculo, foi aplicada uma abordagem termodinâmica usando modelos de coeficiente de atividade e foi considerada a hipótese de soluções sólidas para descrever a parafina formada, que foi comprovada experimental e teoricamente.

Palavras-chaves: Parafina; Petróleo; Equilíbrio; Sólido-Líquido; Termometria; Método Analítico

BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO E DATA DE APRESENTAÇÃO:.

Natal, 15 de Abril de 2003

Presidente:

Professor. Dr. OSVALDO CHIAVONE FILHO

Membros:

Professor. Dr. CARLSON PEREIRA DE SOUZA

Professora Dra. ELISA MARIA B DUTRA DE SOUSA

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus que esteve comigo em todas as dificuldades que surgiram no decorrer desta importante etapa de minha vida.

A meus pais Wellington Barbosa e Lindalva Hilária dos Santos Barbosa e meu irmão Warllington dos Santos Barbosa.

A Adriana Karla Virgolino Guimarães por todo apoio, companheirismo e amor.

Aos meus familiares que de forma direta ou indireta contribuíram para que eu chegasse até aqui.

Ao professor Osvaldo Chiavone Filho pela paciência e sabedoria em sua orientação e ao professor Carlson Pereira de Souza pela co-orientação.

Aos professores Josette Lourdes de Sousa Melo e Henio Normando de Souza Melo.

Aos grandes e verdadeiros amigos que fiz durante todo esse tempo na Universidade Federal do Rio Grande do Norte: Sara Amélia de Oliveira Galvão, Douglas Nascimento Silva, Rosiane Silva de Oliveira, Jansen Dantas de Oliveira, Carolina Teixeira da Silva, Geraldine Angélica Silva da Nóbrega, Priscila Vanini Dantas de Medeiros, Iara Medeiros Melo, Marcílio de Melo Bayer, Ivanaldo da Silva Soares, Mirella Cavalcanti de Souza Araújo, Kelson Wagner S. Barros, Humberto Neves Maia de Oliveira, Anita Maria de Lima, Andréa Karla Martins Gomes e José Ermírio Ferreira de Moraes.

A Renan Nóbrega Gadelha de Queiroga, Mairon Antonio Hossanah do Nascimento e Márcio Barbalho pelo bom trabalho realizado durante os experimentos no laboratório.

A todos com quem convivi durante esse tempo no Laboratório de Termodinâmica e Reatores.

A Thyron Barbosa Domingos pela atenção e cuidado com que realizou as análises solicitadas.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para esta dissertação.

Em especial a todo povo brasileiro que através de seus impostos puderam proporcionar gratuitamente meus estudos em uma boa universidade. Espero retribuir a todos colocando os conhecimentos adquiridos a serviço de toda sociedade.

Em especial à Agência Nacional do Petróleo pela bolsa concedida e pelo suporte financeiro para a realização deste trabalho.

“Tu te tornas eternamente responsável por aquilo que cativas”

Saint-Exupèry

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	I
ÍNDICE DE TABELAS.....	VI
NOMENCLATURA.....	VII
1. Introdução	1
2. Aspectos teóricos	4
2.1 - O petróleo	4
2.2 – Parafinas e óleos parafínicos.....	5
2.2.1 - Óleos parafínicos	6
2.3 – Obstrução de tubulações devido à deposição de parafinas	6
2.4 – Mecanismos de deposição.....	8
2.4.1 – Efeito da polidispersão.....	8
2.4.2 – Efeito estérico coloidal	10
2.4.3 – Efeito da agregação.....	11
2.4.4 – Efeito eletrocínético	12
2.5 – Métodos experimentais para a identificação do ponto de formação de parafinas	13
2.6 - Equilíbrio sólido-líquido	13
2.7 - Modelos termodinâmicos	17
2.7.1 - Modelo de solução sólida	18
2.7.2 - Modelo de fases multisólidas	19
2.8 - Redes neurais.....	22
2.8.1 – Processamento de dados nas Redes Neurais Artificiais.....	23
3. Metodologia experimental	27
3.1 - Reagentes e equipamentos.....	27
3.1.1 - Projeto da célula de equilíbrio	28
3.1.2 - Curva de calibração dos sensores de temperatura	29
3.2 - Termometria	31
3.3 - Roteiro dos experimentos	31
3.4 - Métodos experimentais para a caracterização de fases para sistemas parafínicos	33
4. Resultados e discussões	36
4.1 - Experimentos com termometria	36
4.1.1 - Determinação do ponto de solidificação das parafinas utilizadas	36
4.1.2 - Misturas sintéticas	38

4.1.3 - Misturas reais.....	59
4.2 - Experimentos com condutivimetria.....	61
4.2 - Curvas de solubilidade	65
4.3 - Modelagem da fase sólida pelo modelo UNIFAC modificado	71
4.4 - Modelagem com redes neurais	72
5. Conclusões	79
5.1 Agradecimentos	80
11. Referências.....	82

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração do aprisionamento do petróleo conforme as formações geológicas.....	5
Figura 2 - Crescimento em espiral de um cristal de parafina medindo aproximadamente 15 μ m de um lado a outro. Imagem obtida através de um microscópio de força atômica (Scanning Probe Microscopy Group of University of Bristol).....	6
Figura 3 - Entupimento causado por deposição de orgânicos pesados.....	7
Figura 4 – Nível microscópico da composição de um petróleo contendo espécies orgânicas pesadas. Bastões e linhas representam moléculas de parafina; elipses abertas, moléculas de resina; elipses sólidas, moléculas aromáticas; e as formas irregulares, asfaltenos.	9
Figura 5 - Formação de colóides por causa do aumento na concentração de um solvente polar miscível no óleo cru (como anteriormente as moléculas de aromáticos são representadas por elipses sólidas).....	9
Figura 6 - Floculação e precipitação dos componentes pesados do petróleo do petróleo cru como consequência da introdução de um solvente não-polar miscível (hidrocarbonetos parafínicos) no óleo cru.	10
Figura 7 - Formação de colóides devido a um aumento de hidrocarbonetos parafínicos no óleo cru.	10
Figura 8 – Migração das moléculas que se aglomeram (mostradas com as setas preenchidas) na superfície da partícula orgânica pesada por causa da mudança no balanço do potencial químico entre o “bulk” da fase óleo e a superfície da fase. Isto gera um potencial de agregação (setas vazias) das partículas orgânicas devido ao crescimento de sítios ativos livres na superfície e uma eventual floculação.	11
Figura 9 – Floculação e deposição de uma partícula orgânica muito pesada.	12
Figura 10 – Uma possível maneira de crescimento dos agregados de asfaltenos.....	12
Figura 11 – Deposição devido ao efeito eletrocinético e entupimento em uma tubulação.....	12
Figura 12 - Ciclo termodinâmico de mudança de fase (Sólido-Líquido).	15
Figura 13 - Modelo característico de solução sólida-líquido-vapor para precipitação de parafinas.....	18
Figura 14 - Diagrama esquemático do modelo de fases multisólidas para a precipitação de parafinas.....	21
Figura 15 - Exemplo de um neurônio biológico.....	23
Figura 16 - Diagrama esquemático de um neurônio artificial.	23

Figura 17 - Exemplo de uma rede neural com quatro camadas sendo duas camadas intermediárias ou ocultas com quatro neurônios cada.	24
Figura 18 - Esquema do sistema de aquisição de dados utilizados para determinar curvas de solubilidade.	27
Figura 19 - Projeto e especificações da célula de equilíbrio para experimentos de equilíbrio sólido-líquido.	29
Figura 20 - Temperatura informada pelo condutímetro <i>versus</i> temperatura informada pelo WT389.	30
Figura 21 - Temperatura informada pelo RTD PT100 <i>versus</i> temperatura informada pelo WT389.	30
Figura 22 - Alteração no comportamento do sistema heptano (76,91% em massa) + parafina, resultado obtido com o AqDados.	32
Figura 23 - Alteração no comportamento do sistema hexano (75,45% em massa) + parafina, resultado obtido com aparato Digimed.	32
Figura 24 - Célula transparente de separação sólido-líquido utilizada por Daridon (1998): (1) Pistão. (2) Cilindro Transparente. (3) Líquido de aquecimento/resfriamento. (4) Duas fases. (5) Célula transparente. (6) Filtro. (7) Válvula. (8) Purga.	33
Figura 25 - Ponto de solidificação da parafina cedida pela PETROBRAS/RELAM com ponto de solidificação em 63,1°C.	37
Figura 26 - Ponto de solidificação da parafina comercial utilizada com ponto de solidificação em 57,2°C.	37
Figura 27 - Resultado da termogravimetria realizada com as amostras de parafina utilizadas.	38
Figura 28 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 40,00% Querosene + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 51,0°C.	39
Figura 29 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 59,80% Querosene + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 45,3°C.	39
Figura 30 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 70,09% Querosene + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 41,0°C.	40
Figura 31 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 80,02% Querosene + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 37,0°C.	40
Figura 32 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 80,02% Querosene + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 37,0°C.	41
Figura 33 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 89,92% Querosene + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 30,7°C.	41

Figura 34 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 95,00% Querosene + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, $T = 25,6^{\circ}\text{C}$	42
Figura 35 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 40,00% C_5 + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, $T = 40,8^{\circ}\text{C}$	42
Figura 36 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 50,25% C_5 + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, $T = 37,9^{\circ}\text{C}$	43
Figura 37 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 64,88% C_5 + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, $T = 32,7^{\circ}\text{C}$	43
Figura 38 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 72,87% C_5 + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, $T = 30,6^{\circ}\text{C}$	44
Figura 39 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 80% C_5 + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, $T = 27,3^{\circ}\text{C}$	44
Figura 40 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 84,89% C_5 + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, $T = 24,6^{\circ}\text{C}$	45
Figura 41 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 90% C_5 + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, $T = 18,0^{\circ}\text{C}$	45
Figura 42 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 50,06% C_6 + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, $T = 37,7^{\circ}\text{C}$	46
Figura 43 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 60,00% C_6 + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, $T = 35,0^{\circ}\text{C}$	46
Figura 44 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 70,40% C_6 + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, $T = 32,3^{\circ}\text{C}$	47
Figura 45 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 75,45% C_6 + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, $T = 30,5^{\circ}\text{C}$	47
Figura 46 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 80,06% C_6 + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, $T = 24,9^{\circ}\text{C}$	48
Figura 47 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 85,03% C_6 + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, $T = 23,3^{\circ}\text{C}$	48
Figura 48 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 90,10% C_6 + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, $T = 18,6^{\circ}\text{C}$	49
Figura 49 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 94,96% C_6 + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, $T = 9,7^{\circ}\text{C}$	49
Figura 50 - Dados brutos de tempo e temperatura.	50
Figura 51 - Dados submetidos ao filtro matemático.	50

Figura 52 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 34,31% C ₇ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 43,4°C.	50
Figura 53 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 48,42% C ₇ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 38,5°C.	51
Figura 54 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 65,22% C ₇ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 32,5°C.	51
Figura 55 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 76,91% C ₇ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 27,5°C.	52
Figura 56 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 89,58% C ₇ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 22,2°C.	52
Figura 57 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 30,20% C ₁₀ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 47,5°C.	53
Figura 58 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 45,22% C ₁₀ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 43,2°C.	53
Figura 59 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 64,14% C ₁₀ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 37,4°C.	54
Figura 60 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 75,02% C ₁₀ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 33,6°C.	54
Figura 61 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 79,39% C ₁₀ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 31,4°C.	55
Figura 62 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 89,69% C ₁₀ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 25,4°C.	55
Figura 63 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 94,81% C ₁₀ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 19,8°C.	56
Figura 64 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 55,05% C ₁₂ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 41,8°C.	57
Figura 65 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 70,07% C ₁₂ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 36,9°C.	57
Figura 66 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 79,99% C ₁₂ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 32,9°C.	58
Figura 67 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 89,98% C ₁₂ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 26,7°C.	58
Figura 68 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 94,99% C ₁₂ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 21,1°C.	59

Figura 69 – Experimento para identificação do ponto de fusão de uma amostra de petróleo do estado do Rio Grande do Norte, $T = 26,1^{\circ}\text{C}$	60
Figura 70 - Experimento para identificação do ponto de fusão de uma amostra de petróleo do estado da Bahia, $T = 36,5^{\circ}\text{C}$	60
Figura 71 - Experimento para identificação do ponto de formação de fase sólida de uma amostra de petróleo do estado da Bahia, $T = 38,0^{\circ}\text{C}$	61
Figura 72 - Pontos de condutividade e análise diferencial para a determinação do ponto de solidificação da parafina cedida pela PETROBRAS/RELAM (nonacosano, $\text{C}_{29}\text{H}_{60}$), $T = 59,7^{\circ}\text{C}$	62
Figura 73 – Pontos de condutividade e análise diferencial para a determinação do ponto de formação de parafina do sistema Querosene (40% em massa) + C_{29} , $T = 50,4^{\circ}\text{C}$	62
Figura 74 - Pontos de condutividade e análise diferencial para a determinação do ponto de formação de parafina do sistema C_5 (50,25% em massa) + C_{26} , $T = 37,9^{\circ}\text{C}$	63
Figura 75 - Pontos de condutividade e análise diferencial para a determinação do ponto de formação de parafina do sistema C_6 (60,00% em massa) + C_{26} , $T = 29,2^{\circ}\text{C}$	63
Figura 76 - Pontos de condutividade e análise diferencial para a determinação do ponto de formação de parafina do sistema C_6 (75,45% em massa) + C_{26} , $T = 28,3^{\circ}\text{C}$	64
Figura 77 - Identificação do ponto de fusão de uma amostra de petróleo parafínico proveniente de um campo de produção do estado da Bahia, $T = 23,6^{\circ}\text{C}$	64
Figura 78 - Curva de solubilidade do sistema querosene + C_{29} a partir dos resultados da termometria.	66
Figura 79 - Curva de solubilidade do sistema C_5 + C_{26} a partir dos resultados da termometria.	67
Figura 80 - Curva de solubilidade do sistema C_6 + C_{26} a partir dos resultados da termometria.	68
Figura 81 - Curva de solubilidade do sistema C_7 + C_{26} a partir dos resultados da termometria.	69
Figura 82 - Curva de solubilidade do sistema C_{10} + C_{26} a partir dos resultados da termometria.	70
Figura 83 - Curva de solubilidade do sistema C_{12} + C_{26} a partir dos resultados da termometria.	71
Figura 84 - Modelagem da fase sólida por UNIFAC modificado e resultados de caracterização por cromatografia do sistema C_{12} + parafina.	72

Figura 85 - Dados obtidos pela rede <i>versus</i> dados experimentais para os sistemas C ₇ + parafinas.....	73
Figura 86 - Dispersão do erro absoluto entre os dados experimentais e os calculados pela rede para os sistemas C ₇ + parafinas.....	74
Figura 87 - Solubilidade de hidrocarbonetos (C ₂₃ a C ₃₆) em heptano (C ₇) de acordo com resultados obtidos por rede neural	74
Figura 88 - Superfície de contorno da solubilidade de hidrocarbonetos (C ₂₃ a C ₃₆) em heptano (C ₇) de acordo com resultados obtidos por rede neural.	75
Figura 89 - Dados obtidos pela rede <i>versus</i> dados experimentais para os sistemas C ₂₆ + hidrocarbonetos leves.	76
Figura 90 - Dispersão do erro absoluto entre os dados experimentais e os calculados pela rede para os sistemas C ₂₆ + hidrocarbonetos leves.	76
Figura 91 - Solubilidade de hexacosano (C ₂₆) em diversos hidrocarbonetos leves (C ₅ a C ₁₂) de acordo com resultados obtidos por rede neural.	77
Figura 92 - Superfície de contorno da solubilidade de hexacosano (C ₂₆) em diversos hidrocarbonetos leves (C ₅ a C ₁₂) de acordo com resultados obtidos por rede neural.	77

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Condições cromatográficas utilizadas para os experimentos de caracterização de fases.	34
Tabela 2 - Comparação entre a temperatura de alteração de fase obtida pela termometria e condutivimetria em cinco diferentes amostras.....	65
Tabela 3 - Dados experimentais para a construção das curvas de solubilidade para o sistema $C_5 + C_{29}$	65
Tabela 4 - Dados experimentais para a construção das curvas de solubilidade para o sistema $C_5 + C_{26}$	66
Tabela 5 - Dados experimentais para a construção das curvas de solubilidade para o sistema $C_6 + C_{26}$	67
Tabela 6 - Dados experimentais para a construção das curvas de solubilidade para o sistema $C_7 + C_{26}$	68
Tabela 7 - Dados experimentais para a construção das curvas de solubilidade para o sistema $C_{10} + C_{26}$	69
Tabela 8 - Dados experimentais para a construção das curvas de solubilidade para o sistema $C_{12} + C_{26}$	70
Tabela 9 - Parâmetros obtidos após o processo de aprendizagem da rede neural para os sistemas C_7 + parafinas.	73
Tabela 10 - Parâmetros obtidos após o processo de aprendizagem da rede neural para os sistemas C_{26} + solvente.	75

NOMENCLATURA

C_p	Capacidade calorífica
E	Erro
f	Fugacidade
G	Energia de Gibbs
H	Entalpia
K	Coefficiente de distribuição
N	Número de componentes
P	Pressão
R	Constante universal dos gases
S	Entropia
T	Temperatura
v	Volume
W	pesos
x	Fração molar na fase líquida
X	Variáveis de entrada
y	Fração molar na fase vapor
z	Fração molar na fase sólida

Letras gregas

Δ	Variação, diferença
ϕ	Coefficiente de fugacidade
γ	Coefficiente de atividade

Subscritos

$calc$	Calculado
$Cond$	Conduvímémetro
exp	Experimental
i	Índice
j	Índice

<i>k</i>	Índice
<i>P</i>	Pressão constante
<i>puro</i>	Componente puro
<i>RTP PT100</i>	Termopar
<i>T</i>	Temperatura constante
<i>WT389</i>	Termopar

Sobrescritos

<i>l, L</i>	Fase Líquida
<i>m</i>	Fusão
<i>s, S</i>	Fase Sólida
<i>sat</i>	Saturação
<i>v</i>	Fase vapor

Capítulo 1: INTRODUÇÃO

1. Introdução

Na indústria do petróleo um grande problema encontrado é a formação de materiais sólidos durante a produção, o transporte e a estocagem de fluidos do petróleo. Estes problemas são causados por dois componentes do óleo cru, principalmente parafinas e asfaltenos (Manning & Thompson, 1995), lembrando que cada um destes é uma mistura de componentes. Ambas as espécies podem precipitar como sólidos durante o tratamento do óleo cru, ou até mesmo no poço. A deposição destes sólidos é tão significativa que até mesmo pode obstruir tubulações e equipamentos e em casos extremos cessar o fluxo e causar sérias dificuldades ao escoamento.

Mudanças na temperatura e pressão do óleo cru podem resultar numa vaporização das frações leves do óleo e quando isso ocorre à composição da fase líquida é alterada e também pode dar início à floculação. Embora a deposição raramente seja capaz de bloquear o escoamento, em geral causam muitos problemas operacionais.

Parafinas consistem de hidrocarbonetos lineares de C_{16} a C_{30} e tem temperaturas de fusão acima da temperatura ambiente. Parafina pura é um sólido esbranquiçado, mas pode ser uma pasta, dependendo da composição ou da presença de óleo líquido. Se a quantidade de parafina for suficiente no óleo e cristalizar numa linha de escoamento, esta linha pode ter um grau de obstrução tal que pode ser difícil ou até mesmo impossível reiniciar o fluxo.

Dois fatores podem causar a deposição de parafinas. A primeira é simplesmente o abaixamento da temperatura do óleo até atingir a temperatura em que a parafina saia da solução. O segundo, no caso de asfaltenos, podem se separarem do óleo em um equipamento causando o aparecimento de parafinas (Carnahan, 1989). Asfaltenos são partículas que são aglomeradas, ou suspensas no óleo cru pela presença de resinas. Se por alguma razão as resinas são removidas os asfaltenos floculam, se agregam, e por fim formam depósitos (Tawer, 1990). Hidrocarbonetos leves ajudam a manter o ponto de precipitação alto devido ao aumento da solubilidade da parafina no óleo.

Ao longo da vida produtiva de um poço de petróleo, a cada dia fica mais difícil a operação para retirar o óleo de seu reservatório. As frações leves que solubilizam as frações pesadas saem primeiro, e as frações restantes, tendem a aumentar a viscosidade do fluido e até mesmo a formar sólidos. Nessas circunstâncias, o conhecimento do equilíbrio de fases destes sistemas é de grande importância.

Cada tipo de formação sólida acarreta diferentes tipos de obstruções nas tubulações, assim como nos meios porosos nos reservatórios. Portanto, muita atenção deve ser

dada às ações a serem tomadas para evitar este tipo de problema. Logo, é importante dispor de modelos termodinâmicos capazes de prever em que condições podem ocorrer a formação das parafinas e em que quantidades e composições. Estes tipos de modelos precisam ser baseados nas informações básicas dos constituintes e no comportamento das misturas que caracterizam o fluido.

A motivação para a realização deste trabalho é dar subsídios para que a indústria do petróleo possa quantificar e caracterizar a formação de parafinas de maneira simples, rápida e eficiente utilizando a metodologia proposta neste trabalho além de ceder novas informações experimentais para a literatura sobre o equilíbrio sólido-líquido de hidrocarbonetos, pois durante a pesquisa bibliográfica pouco se encontrou sobre este tipo de dado experimental. Dentre os dados encontrados na literatura pode-se citar três autores: Madsen e Boistelle (1976, 1979) [octacosano, dotriacontano e hexatriacontano em *n*-alcanos], Roberts et al. (1994) [tetracosano, dotriacontano e hexatriacontano em heptano] e Provost et al. (1998) [tricosano, pentacosano, hexacosano e octacosano em heptano].

Ao todo foram realizados experimentos de solubilidade de parafina com sete solventes (querosene, pentano, hexano, heptano, decano e dodecano), além de experimentos para se determinar mudanças de fases em amostras de petróleo bruto.

Para a modelagem dos dados obtidos fez-se uso de modelos (Ex.: UNIFAC) e de ferramentas matemáticas (Redes Neurais) para que fosse encontrado resultado mais próximo possível dos valores experimentais.

Capítulo 2: ASPECTOS TEÓRICOS

2. Aspectos teóricos

2.1 - O petróleo

O petróleo é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e de cor variando entre o negro e o castanho escuro. Embora objeto de muitas discussões no passado, hoje se tem como certa a sua origem orgânica, sendo uma combinação de moléculas de carbono e hidrogênio. Admite-se que esta origem esteja ligada à transformação, sob pressão e temperatura, dos seres que compõem o plâncton - organismos em suspensão nas águas doces ou salgadas tais como protozoários, celenterados e outros - causada pela pouca oxigenação e pela ação de bactérias. Estes seres, transformados em hidrocarbonetos, ao longo de milhões de anos, se acumularam no fundo dos mares e dos lagos, sendo pressionados pelos movimentos da crosta terrestre, constituindo as atuais jazidas de petróleo em todos os continentes.

Ao contrário do que se pensa, o petróleo não permanece na rocha que foi gerado - a rocha matriz - mas desloca-se até encontrar um terreno apropriado para se concentrar. As rochas-mãe normalmente são folhelhos e contém cerca de 90 % da matéria orgânica presente nos sedimentos. O maior volume de rochas-mãe são do período jurássico-cretáceo, períodos responsáveis por mais de 70% dos recursos mundiais de petróleo. Estes terrenos são denominados bacias sedimentares, formadas por camadas ou lençóis porosos de areia, arenitos ou calcários. O petróleo aloja-se ali, ocupando os poros rochosos formando as jazidas. Ali são encontrados o gás natural, na parte mais alta, e petróleo e água nas mais baixas. A Figura 1 - Ilustração do aprisionamento do petróleo conforme as formações geológicas. ilustra como o petróleo se aloja nas rochas de acordo com as formações geológicas.

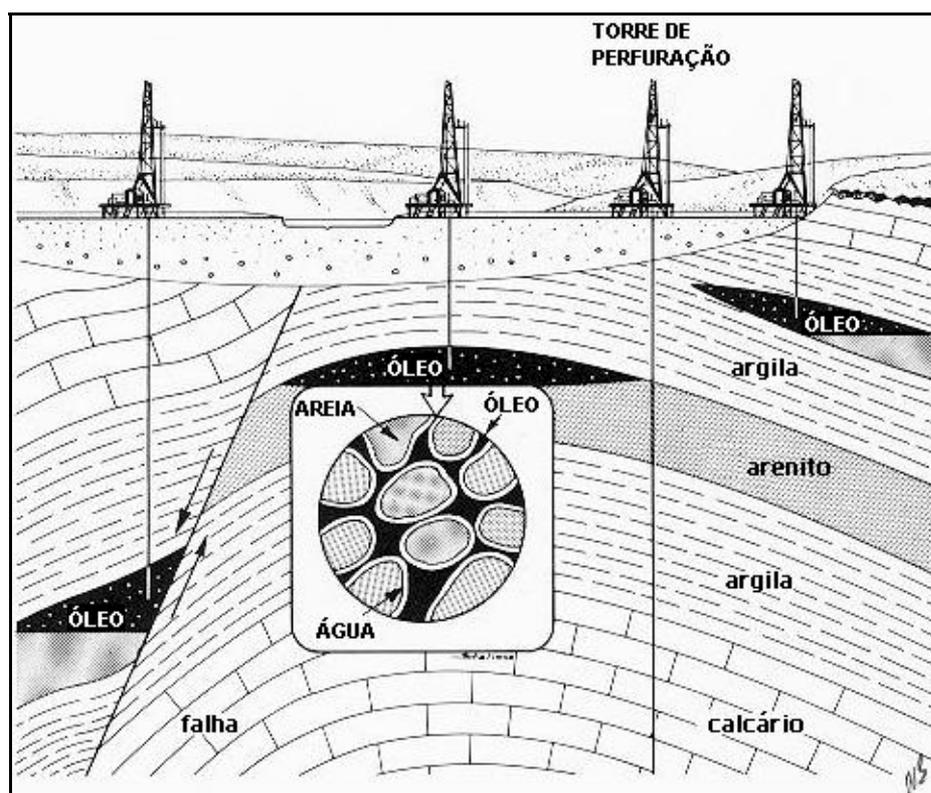


Figura 1 - Ilustração do aprisionamento do petróleo conforme as formações geológicas.

2.2 – Parafinas e óleos parafínicos

A parafina presente no petróleo cru consiste principalmente de hidrocarbonetos, na faixa de C_{18} a C_{36} , também conhecidos como ceras e hidrocarbonetos naftênicos, compreendendo a faixa de C_{30} a C_{60} . Os hidrocarbonetos constituintes da parafina podem existir em vários estados da matéria, ou seja, sólido, líquido ou gás, dependendo das condições de temperatura e pressão a que são submetidos. Quando a parafina é resfriada, esta forma cristais em diferentes estruturas, uma dessas estruturas é mostrada na Figura 2.

Um hidrocarboneto puro tem seus pontos de bolha e de fusão bem definido. Conhecendo as propriedades críticas e o fator acêntrico ou índice de refração dos hidrocarbonetos pode-se prever seus respectivos pontos de bolha através de correlações de pressão de vapor ou equações de estado (EDE) como Van der Waals (vdW), Redlich-Kwong (RK), Peng-Robinson (PR), dentre outras (Manssori, 2002). Contudo, esses métodos não são capazes de prever com exatidão o ponto de fusão dos mesmos hidrocarbonetos. Para isso existem outros métodos que podem ser usados para prever o ponto de fusão de hidrocarbonetos que incluem a teoria da mecânica estatística, teoria funcional da densidade e a teoria do deslocamento.

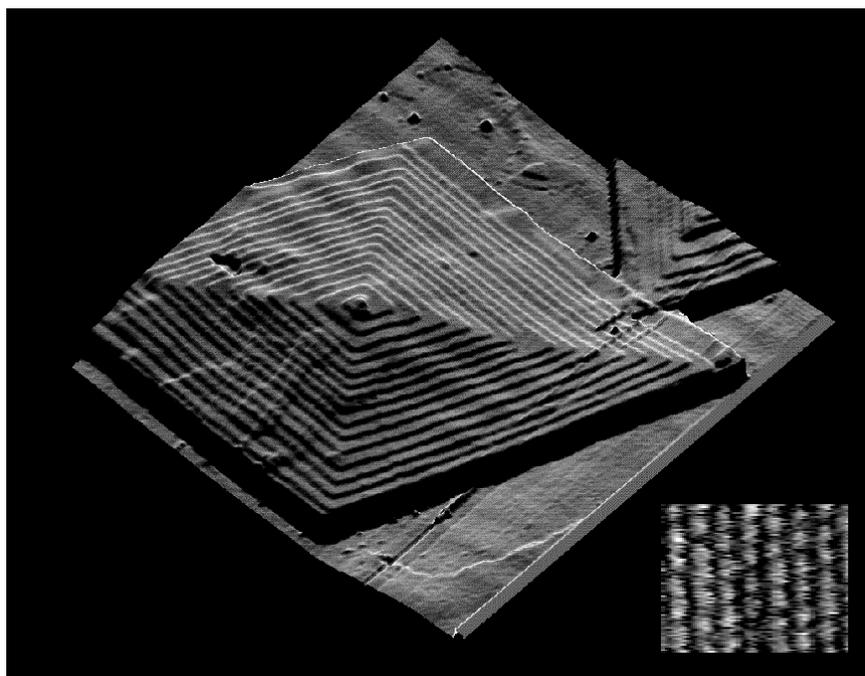


Figura 2 - Crescimento em espiral de um cristal de parafina medindo aproximadamente 15 μ m de um lado a outro. Imagem obtida através de um microscópio de força atômica (Scanning Probe Microscopy Group of University of Bristol).

2.2.1 - Óleos parafínicos

Um óleo considerado parafínico geralmente consiste de uma variedade de hidrocarbonetos leves e intermediários (parafinas, aromáticos, naftênicos, etc.), com os intermediários em maior quantidade e mais uma diversidade de outros compostos orgânicos pesados (não hidrocarbonetos) que, mesmo em baixas concentrações, englobam resinas, asfaltenos, mercaptanas, organometálicos e etc. Quando a temperatura de um óleo parafínico é abaixada, as frações pesadas são as primeiras a solidificar. Para um óleo parafínico o ponto de aparecimento de parafina pode ser medido através de métodos ASTM.

2.3 – Obstrução de tubulações devido à deposição de parafinas

Um óleo parafínico “limpo” é definido com um óleo constituído somente de hidrocarbonetos leves e parafinas como constituintes orgânicos pesados. Como o óleo flui através de uma tubulação fria (com temperatura abaixo do ponto de surgimento da parafina), ocorre que pequenos cristais de parafina começam a se formar no interior da tubulação. Forma-se então uma “nuvem” de cristais de parafina que então crescem em tamanho e fixam-

se sobre a parede da tubulação, até cobrir por completo sua superfície, podendo até mesmo impossibilitar o fluxo conforme as camadas de parafina vão sendo depositadas.

Como a espessura da camada de parafina tende a aumentar, ocorre queda de pressão ao longo da tubulação e se faz necessário aumentar a manutenção para que se tenha um fluxo constante com o passar do tempo. O acúmulo de parafina faz com que a potência necessária para o transporte do óleo precise ser aumentada. Problemas de entupimento de tubulações com óleos limpos podem ser eficientemente controlados pelo isolamento e aquecimento da tubulação a uma temperatura acima da temperatura de aparecimento dos cristais de parafina. A maioria dos problemas de deposição dos óleos limpos é devido à carência ou inadequação dos sistemas de isolamento e aquecimento.

Devido a esses problemas, aplicações de produtos químicos antiincrustadores e o uso frequente da operação de *pigging* se tornam necessárias.

Os óleos parafínicos “sujos” são os que ocorrem com maior frequência no mundo e como são sistemas mais complexos, causam maiores problemas para a produção, processamento e transporte destes fluidos. A baixas temperaturas a cristalização da parafina contida neste óleo é bem mais problemática, pois a formação dos depósitos não desaparece sob aquecimento e a operação de *pigging* não remove completamente as camadas de parafina.

Os óleos sujos ao contrário dos óleos limpos contêm outras espécies orgânicas pesadas tais como asfaltenos e resinas. Estes orgânicos por último citados não cristalizam sob resfriamento, e para a maior parte, eles não têm ponto de congelamento definido.



Figura 3 - Entupimento causado por deposição de orgânicos pesados.

Dependendo de suas naturezas, as determinadas espécies orgânicas pesadas podem ter diferentes interações e podem prevenir a formação de cristais de parafina ou como ocorre geralmente estimular a sua formação. Em geral, para prevenir as obstruções e facilitar

a produção, muitas ações devem ser tomadas, incluindo as seguintes: Caracterizar as propriedades do óleo produzido detalhadamente; ter rotas de produção alternativas; prever o comportamento de deposição e condensação retrograda; estudar a deposição desde o início da produção; desenvolver e usar produtos químicos antiincrustantes e trabalhar com misturas alternativas; planejar a manutenção e performance da planta de operação; e estudar o transporte, estocagem e o comportamento de misturas.

2.4 – Mecanismos de deposição

Conhecer o mecanismo de deposição de compostos orgânicos pesados pode resultar em economia, proteção ao meio ambiente, produção, transporte e processamento mais rápido. As espécies e quantidades precipitadas de compostos orgânicos pesados do petróleo variam dependendo da presença de hidrocarbonetos leves no óleo e de sua quantidade em relação a cada família de orgânicos pesados. Quatro diferentes efeitos (mecanismos) são conhecidos para mostrar como ocorre a deposição de orgânicos pesados. Um ou mais destes mecanismos devem descrever as deposições que ocorrem na produção, transporte ou processamento, Mansoori (1997).

2.4.1 – Efeito da polidispersão

O grau de dispersão dos orgânicos pesados no petróleo depende da composição química. A razão entre espécies polar/não-polares e de espécies leves/pesadas e partículas no petróleo são fatores primários responsáveis pela manutenção da estabilidade da mistura de óleos polidispersos, a Figura 4 mostra uma ilustração. A deposição pode ser explicada por uma interferência no balanço polidispersivo da composição do óleo.



Figura 4 – Nível microscópico da composição de um petróleo contendo espécies orgânicas pesadas. Bastões e linhas representam moléculas de parafina; elipses abertas, moléculas de resina; elipses sólidas, moléculas aromáticas; e as formas irregulares, asfaltenos.

Qualquer mudança na temperatura, pressão, e composição, tal como uma adição de um solvente miscível no óleo, deve desestabilizar a polidispersão oleosa assim como mostrado nas Figura 5.

Por exemplo, um aumento na concentração de hidrocarbonetos aromáticos (solvente polar miscível) contidos no óleo faz com que as partículas de asfaltenos formem micelas agregadas que não crescem em tamanho com o aumento da concentração, como ilustrado na Figura 5. Este fenômeno é principalmente devido ao obstáculo ao empacotamento, resultado da complexa estrutura molecular do asfaleno.

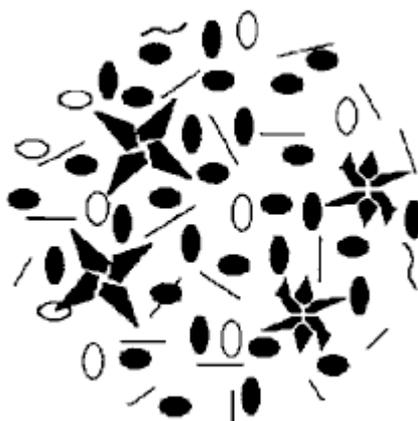


Figura 5 - Formação de colóides por causa do aumento na concentração de um solvente polar miscível no óleo cru (como anteriormente as moléculas de aromáticos são representadas por elipses sólidas).

Por outro lado, o aumento na concentração de hidrocarbonetos parafínicos contidos no óleo, podem surgir partículas de asfaltenos na forma de uma fase sólida agregada. As frações de compostos que contêm enxofre, nitrogênio, oxigênio e/ou hidrogênio podem

ligar as moléculas e iniciar uma floculação e como consequência produzir um depósito orgânico irreversível que deve ser insolúvel nos solventes empregados.

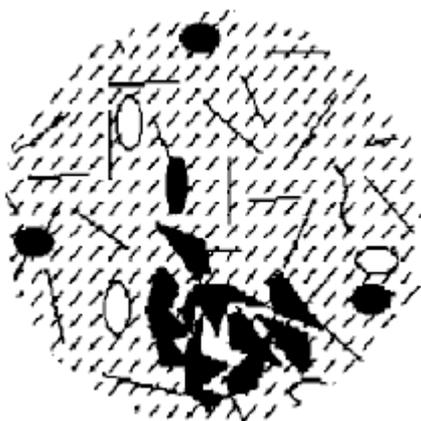


Figura 6 - Floculação e precipitação dos componentes pesados do petróleo do petróleo cru como consequência da introdução de um solvente não-polar miscível (hidrocarbonetos parafínicos) no óleo cru.

2.4.2 – Efeito estérico coloidal

Alguns componentes do petróleo, especialmente os asfaltenos têm forte tendência a se associar com seus semelhantes. Sob um grande aumento dos hidrocarbonetos parafínicos no óleo cru, alguns orgânicos pesados (especialmente asfaltenos) vão formar colóides, e irão se separar da fase óleo (partículas maiores) e então irão ficar suspensas no óleo por algum agente aglomerador, por exemplo, resinas, que serão adsorvidas na sobre a superfície e/ou se manterão suspensas, como mostrado na Figura 7.

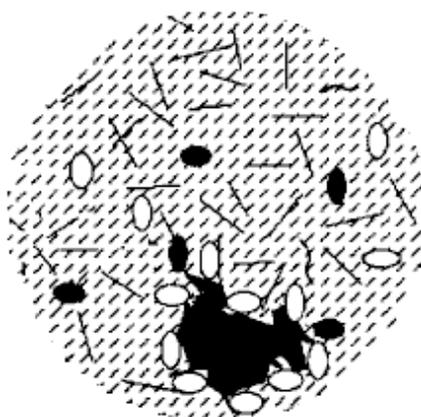


Figura 7 - Formação de colóides devido a um aumento de hidrocarbonetos parafínicos no óleo cru.

A estabilidade estérica dos colóides pode ser considerada como sendo uma função da concentração de agente aglomerador na solução, da fração de orgânicos pesados que ocupam sítios da superfície através do agente aglomerante, e das condições de equilíbrio entre este agente na solução e sobre a superfície das partículas orgânicas pesadas. A quantidade de agente aglomerante adsorvido é principalmente função da concentração no óleo.

2.4.3 – Efeito da agregação

Uma alteração na concentração de agentes aglomeradores (como as resinas) no óleo irá causar adsorção de uma certa quantidade sobre a superfície das partículas orgânicas pesadas. A concentração de agente aglomerante no óleo pode não ser suficientemente alta para cobrir por completo a superfície da partícula orgânica pesada, como mostrado na Figura 8.

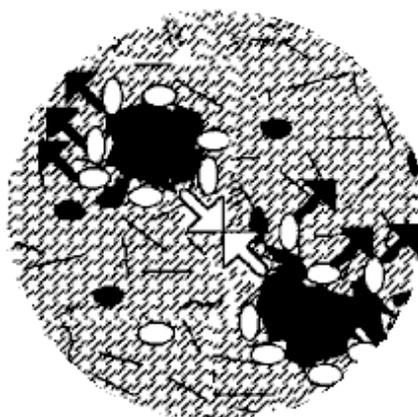


Figura 8 – Migração das moléculas que se aglomeram (mostradas com as setas preenchidas) na superfície da partícula orgânica pesada por causa da mudança no balanço do potencial químico entre o “bulk” da fase óleo e a superfície da fase. Isto gera um potencial de agregação (setas vazias) das partículas orgânicas devido ao crescimento de sítios ativos livres na superfície e uma eventual flocculação.

Esta agregação pode então permitir que as partículas orgânicas cresçam em tamanho e formem agregados irreversíveis, como mostrado na Figura 9. A natureza e a forma dos agregados resultantes irão determinar os efeitos e o comportamento dos fluidos do petróleo.

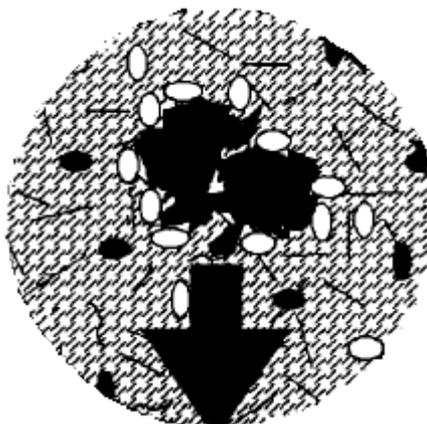


Figura 9 – Flocculação e deposição de uma partícula orgânica muito pesada.

Como exemplo, os agregados irreversíveis de asfaltenos podem crescer da seguinte maneira, mostrada na Figura 10.



Figura 10 – Uma possível maneira de crescimento dos agregados de asfaltenos.

2.4.4 – Efeito eletrocinético

Quando um óleo está fluindo por um condutor, seja o meio poroso, poço, tubulação, etc, existe um efeito adicional a ser considerado na formação de colóides de espécies orgânicas pesadas, que é o efeito eletrocinético. Este efeito é consequência do aumento na diferença do potencial elétrico ao longo da tubulação que então consegue causar mudanças nas cargas e assim os colóides são deslocados para a parede da tubulação e com o passar do tempo causando entupimento. A Figura 11 mostra como o efeito eletrocinético atua numa tubulação.

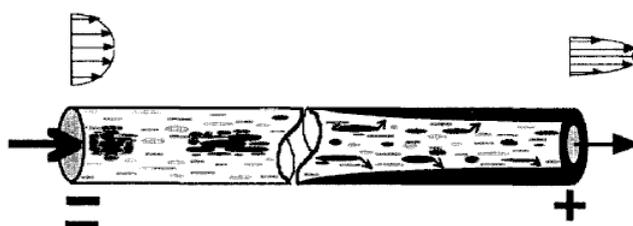


Figura 11 – Deposição devido ao efeito eletrocinético e entupimento em uma tubulação.

Os fatores que influenciam este efeito são:

- Elétricos
- Térmicos
- Regime do fluxo
- Temperatura
- Pressão
- Propriedades do óleo
- Características dos orgânicos polares existentes no óleo

2.5 – Métodos experimentais para a identificação do ponto de formação de parafinas

Determinar a temperatura de aparecimento e a quantidade de parafina precipitada com precisão é muito importante pois essas informações são críticas para o entendimento da reologia e da deposição de sólidos em óleo cru. Dentre os métodos utilizados, pode-se citar diferentes técnicas utilizando como princípios fundamentais, viscosimetria, microscopia, densitometria, espectroscopia e ressonância acústica.

Filtração e centrifugação são métodos tipicamente usados para determinar a quantidade de sólidos contido no óleo cru em uma determinada temperatura. Estes são bastante influenciados pela viscosidade do óleo e de difícil uso em altas pressões.

Espectrofotometria e rastreamento calorimétrico diferencial também podem ser usados mas são se tornam ineficientes quando o óleo apresenta baixa quantidade de parafina (Roehner, 2001).

2.6 - Equilíbrio sólido-líquido

No equilíbrio, a fugacidade de um soluto na fase líquida é igual àquela da fase sólida, Equação 1. Além disso, as fugacidades em ambas as fases, sólida e líquida desse soluto podem ser calculadas pelas Equações 2 e 3, onde usualmente a fase sólida é admitida como sendo pura (Pan, 1999).

$$f_i^l = f_i^s \quad (1)$$

$$f_i^l = \phi_i^l x_i^l P \quad (2)$$

$$f_i^s = f_{i,puro}^s \quad (3)$$

Substituindo as Equações 2 e 3 na Equação 1, encontra-se uma nova expressão, Equação 4.

$$\phi_i^l x_i^l P = f_{i,puro}^s \quad (4)$$

Dividindo a Equação 4 pela fugacidade do componente i puro na fase líquida, $f_{i,puro}^l = \phi_{i,puro}^l P$, onde $\phi_{i,puro}^l$ é o coeficiente de fugacidade do componente i à temperatura e pressão constantes, tem-se a Equação 5.

$$\frac{\phi_i^l x_i^l P}{f_{i,puro}^l} = \frac{f_{i,puro}^s}{f_{i,puro}^l} \quad (5)$$

Aplicando logaritmo em ambos os lados da Equação 5, obtém-se a Equação 6.

$$\ln\left(\frac{\phi_i^l x_i^l}{\phi_{i,puro}^l}\right) = \ln\left(\frac{f_{i,puro}^s}{f_{i,puro}^l}\right) \quad (6)$$

A razão da fugacidade de um componente puro, $f_{i,puro}^s / f_{i,puro}^l$, é encontrada a partir da análise do ciclo termodinâmico (Pan, 1999) similar ao de Prausnitz (1986). Na Figura 12 abaixo se encontra o ciclo da mudança de fase considerando os efeitos da temperatura e pressão.

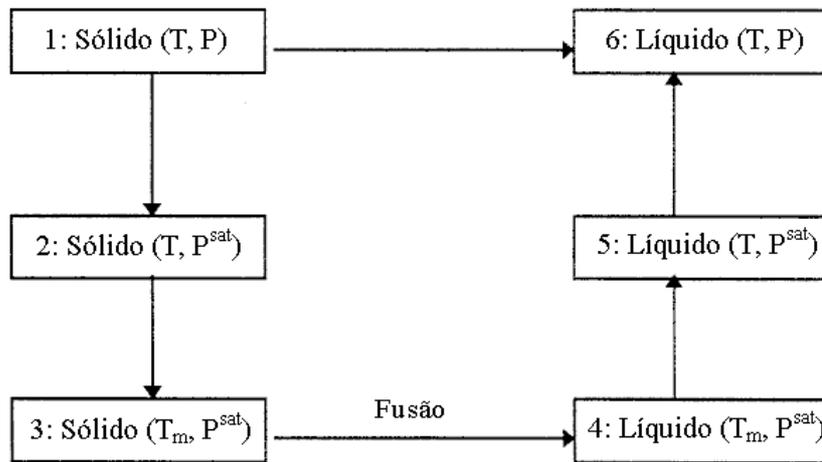


Figura 12 - Ciclo termodinâmico de mudança de fase (Sólido-Líquido).

A energia molar de Gibbs para a mudança do estado 1 para o estado 6 está relacionada às fugacidades do componente i nas fases sólida e líquida puras da seguinte maneira, conforme a Equação 7.

$$\Delta G(1 \rightarrow 6) = RT \ln \left(\frac{f_{i,puro}^l}{f_{i,puro}^s} \right) \quad (7)$$

A Equação 7 também está relacionada as correspondentes entalpias e entropias de transição de fase pela Equação 8.

$$\Delta G(1 \rightarrow 6) = \Delta H(1 \rightarrow 6) = T\Delta S(1 \rightarrow 6) \quad (8)$$

Para a entalpia de transição do estado 1 para o estado 6, tem-se a Equação 9.

$$\Delta H(1 \rightarrow 6) = \Delta H(1 \rightarrow 2) + \Delta H(2 \rightarrow 3) + \Delta H(3 \rightarrow 4) + \Delta H(4 \rightarrow 5) + \Delta H(5 \rightarrow 6) \quad (9)$$

Usando as relações de Maxwell e a Equação 10, a Equação 9 pode ser reescrita em termos de capacidade calorífica, C_p , e a entalpia de fusão, ΔH_m , como a Equação 11.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_T \text{ e } \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_p \quad (10)$$

$$\Delta H(a \rightarrow f) = \int_P^{P^{sat}} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right]^S dP + \int_{T_m}^T C_P^S dT + \Delta H_m + \int_{T_m}^T C_P^L dT + \int_{P^{sat}}^P \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right]^L dP \quad (11)$$

Para a entropia de transição do estado 1 para o estado 6, tem-se a Equação 12.

$$\Delta S(1 \rightarrow 6) = \Delta S(1 \rightarrow 2) + \Delta S(2 \rightarrow 3) + \Delta S(3 \rightarrow 4) + \Delta S(4 \rightarrow 5) + \Delta S(5 \rightarrow 6) \quad (12)$$

Usando as relações de Maxwell novamente, obtendo-se a Equação 13.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \text{ e } \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_P}{T} \quad (13)$$

Com a Equação 13 pode-se reescrever a Equação 12 como,

$$\Delta S(1 \rightarrow 6) = \int_P^{P^{sat}} \left[- \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP + \int_{T_m}^T \frac{C_P^S}{T} dT + \frac{\Delta H_m}{T_m} + \int_{T_m}^T \frac{C_P^L}{T} dT + \int_{P^{sat}}^P \left[- \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right]^L dP \quad (14)$$

Substituindo as Equações 11 e 14 na Equação 7 obtém-se a Equação 15.

$$\begin{aligned} \Delta H(1 \rightarrow 6) &= \int_{P^{sat}}^P (v^L - v^S) dP + \int_{P^{sat}}^P (C_P^L - C_P^S) dT - T \int_{T_m}^T (C_P^L - C_P^S) \frac{dT}{T} + \Delta H \left(1 - \frac{T}{T_m} \right) \\ \Delta H(1 \rightarrow 6) &= \Delta v (P - P^{sat}) + \Delta C_P (T - T_m) - T \Delta C_P \ln \frac{T}{T_m} + \Delta H_m \left(1 - \frac{T}{T_m} \right) \end{aligned} \quad (15)$$

Onde $\Delta C_P = C_P^L - C_P^S$ e $\Delta v = v^L - v^S$. Desde que o efeito da pressão seja pequeno sobre Δv , Δv pode ser encontrado por meio de uma integração direta.

Substituindo a Equação 15 na Equação 7 encontra-se então a razão das fugacidades dada pela Equação 16.

$$\ln \left(\frac{f_{i,puro}^L}{f_{i,puro}^S} \right) = \frac{\Delta H_{m,i}}{RT_{m,i}} \left(\frac{T_{m,i}}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta C_{P,i}}{R} \left(1 - \frac{T_{m,i}}{T} \right) - \frac{\Delta C_{P,i}}{R} \ln \frac{T}{T_{m,i}} + \frac{\Delta v}{RT} (P - P_i^{sat}) \quad (16)$$

Os três primeiros termos do lado direito da equação têm diferentes pesos, como sugerido por Prausnitz (1986), porém o primeiro termo é de maior significado. O segundo e

terceiro termos tem sinais opostos e tendência a ter a mesma magnitude, cancelando assim um ao outro. O efeito da pressão, ou seja, o quarto termo da Equação 16 pode ser considerado desprezível para baixos valores de pressão, contudo, em altas pressões ou quando se trabalha com soluções compressíveis o efeito da pressão se torna significativo. Devido a consideração de solução ideal em baixas pressões os coeficientes de fugacidade ϕ_i^l e $\phi_{i,puro}$ tem valores praticamente iguais.

A partir das considerações feitas anteriormente e substituindo a Equação 16 na Equação 5, encontra-se a reduzida Equação 17.

$$\ln x_i^l = -\frac{\Delta H_{m,i}}{RT_{m,i}} \left(\frac{T_{m,i}}{T} - 1 \right) \quad (17)$$

A Equação 16 é aplicada a solutos cristalinos, que é o soluto 100% cristalizável, como por exemplo, *n*-alcanos puros e hidrocarbonetos aromáticos (Pan, 1999).

2.7 - Modelos termodinâmicos

Como mencionado anteriormente, a precipitação de parafinas é um antigo problema da indústria do petróleo (Goldman, 1957), mas somente recentemente têm sido feito esforços para se conseguir desenvolver modelos termodinâmicos para capazes de descrever essa precipitação.

Os métodos publicados para descrever a formação de parafinas muitas vezes são incapazes de ficar de acordo com dados experimentais, estes tendem a superestimar a quantidade de parafina em temperaturas abaixo do ponto de nuvem (temperatura em que a parafina começa formar cristais). Ferramentas computacionais baseadas em teoria de soluções bem como baseadas em equações de estado tem sido propostas como modelo para a precipitação de parafinas.

Por exemplo, os modelos de Won (1986), Hansen et al., 1988 e Pedersen et al. (1991) assumem que todos os componentes precipitados da fase líquida e/ou vapor formam uma solução sólida e suas formulações estão baseadas sobre as teorias de solução regular ou polimérica. Estes modelos usam dois tipos de modelos termodinâmicos para descrever a não-idealidade da fase líquida, isto é, uma equação de estado para o equilíbrio líquido-vapor e um modelo de coeficiente de atividade para o equilíbrio sólido-líquido. De acordo com Zuo

(2000) isto não é somente termodinamicamente inconsistente, mas também pode gerar resultados de convergência durante os cálculos do equilíbrio de fases.

Contudo, estudos com uso de espectroscopia e calorimetria feitos por Snyder et al. (1992, 1993) e Pedersen et al. (1991) sugerem que hidrocarbonetos de grande cadeia são mutuamente insolúveis no estado sólido. Modelos mais recentes usam somente uma equação de estado para todas as fases com o intuito de superar as discrepâncias, como por exemplo, os modelos de fase multisólidas de Lira-Galeana et al. (1996) e Pan et al. (1997).

2.7.1 - Modelo de solução sólida

Para ilustrar este modelo, a Figura 1 mostra as equações termodinâmicas básicas para o cálculo *flash* trifásico para um óleo cru parafínico, assumindo que somente uma fase sólida está presente e que esta é uma solução.

$$f_i^v = \phi_i^v y_i P$$

$$f_i^l = \gamma_i^l x_i f_{i,puro}^l \text{ ou } f_i^l = \phi_i^l x_i P$$

$$f_i^s = \gamma_i^s z_i f_{i,puro}^s$$


Figura 13 - Modelo característico de solução sólida-líquido-vapor para precipitação de parafinas.

A uma determinada temperatura e pressão, uma fase líquida (*l*) pode coexistir em equilíbrio com a fase vapor (*v*) e a fase sólida (*s*). No equilíbrio, é necessária que, para cada componente *i* seja validada a seguinte igualdade, $f_i^v = f_i^l = f_i^s$, $i=1,2,\dots,N$, onde *f* é a fugacidade e *N* o número de componentes.

Uma equação de estado pode ser usada para descrever a fase vapor. A fase líquida pode ser descrita por um modelo de coeficiente de atividade ou por uma equação de estado. A solução sólida é frequentemente descrita por um modelo de coeficiente de atividade (Prausnitz et al., 1986).

Para o equilíbrio líquido-vapor, é comum fazer uso de coeficientes de distribuição, *K*.

$$K_i^{vl} = y_i/x_i \quad (18)$$

Onde y_i e x_i são as frações molares do componente i na fase vapor e líquida, respectivamente.

A Equação 18 também pode ser escrita como $K_i^{vl} = \phi_i^v/\phi_i^l$, onde ϕ é o coeficiente de fugacidade encontrado a partir de uma equação de estado.

Para o equilíbrio sólido-líquido, pode-se obter um coeficiente $K_i^{sl} = z_i/x_i$, que também pode ser determinado a partir da Equação 19.

$$K_i^{sl} = \frac{\gamma_i^l}{\gamma_i^s} \left(\frac{f^l}{f^s} \right)_{i, \text{puro}} \quad (19)$$

Onde γ é o coeficiente de atividade. Em uma temperatura e pressão fixas, a razão $(f^l/f^s)_{i, \text{puro}}$ é calculada a partir da temperatura de fusão (T^f), da entalpia de fusão ($\Delta H_{m,i}$), e das variações capacidades caloríficas ($\Delta Cp_i = Cp_i^l - Cp_i^s$) e densidades do líquido e sólido i puro (Praisnitz et al., 1986), de acordo com a Equação 20.

$$\left(\frac{f^s}{f^l} \right)_{i, \text{puro}} = -\frac{\Delta H_{m,i}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{m,i}} \right) + \frac{1}{R} \int_T^{T^f} \frac{\Delta Cp_i}{T} dT - \frac{1}{R} \int_T^{T^f} \Delta Cp_i dT \quad (20)$$

O efeito da pressão geralmente pode ser desprezado (Lira-Galeana, 1996), a menos que a pressão seja muito alta e/ou a temperatura muito baixa, caso contrário o uso da correção de Poynting se faz necessário.

2.7.2 - Modelo de fases multisólidas

Recentes relatos na literatura descrevem a física da solidificação dos constituintes do óleo cru abaixo da temperatura de aparecimento de parafina. Transições na fase sólida e separação espontânea são etapas do processo de precipitação de parafinas. Estudos de Pedersen et al. (1991) utilizando rastreamento calorimétrico diferencial em óleos crus do Mar do Norte mostram transições de fase abaixo da temperatura de aparecimento de parafina para diferentes misturas de petróleo. Igualmente, estudos de espectroscopia de Snyder et al. (1992)

sobre a cinética de separação microfásica de misturas binárias de hidrocarbonetos mostram o comportamento da fase sólida abaixo do ponto de aparecimento de parafina destes sistemas compreendem de um estado inicial instável de solução sólida em que os componentes são temporariamente miscíveis em todas as proporções. Após um tempo determinado, entretanto, separações espontâneas da solução sólida conduzem a um estado final estável. As fases finais estáveis consistem predominantemente de componentes puros (Snyder et al., 1993).

Estes estudos sugerem que a precipitação de parafinas no óleo produz uma massa sólida que contém componentes mutuamente imiscíveis. Como a solubilidade de cada espécie precipitante é uma forte função da temperatura, explica-se portanto, que com o resfriamento mais intenso no estado sólido, somente um certo número de espécies poderiam coexistir no equilíbrio sólido-líquido. Ao contrário, assumindo que todos os componentes do óleo cru coexistam no estado sólido, como proposto pelo modelo de solução sólida, ocorre uma superestimação da quantidade de parafina precipitada.

O procedimento de cálculo mais exato termodinamicamente precisaria ser baseado sobre os seguintes:

- a) o componente precipitado do óleo cru consiste essencialmente de componentes pseudopuros que não se misturam com outras fases sólidas após a precipitação.
- b) o número e a identidade dos pseudocomponentes que precipitam como sólidos puros são determinados através de análises de estabilidade de fases.

A Figura 14 mostra o diagrama esquemático de um vaso de separação para petróleo com *flash* no vapor, líquido e diferentes fases sólida imiscíveis do componente puro.

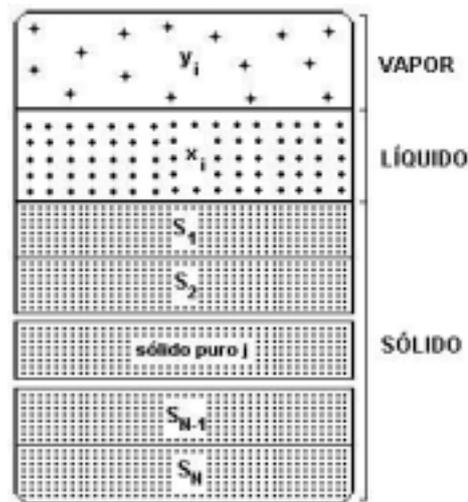


Figura 14 - Diagrama esquemático do modelo de fases multisólidas para a precipitação de parafinas.

A uma dada temperatura, a quantidade total de parafina precipitada é a soma da contribuição de todas as fases sólidas que existem no equilíbrio com o líquido naquela temperatura (Lira-Galeana, 1996).

Abaixo da temperatura de aparecimento de parafina, a precipitação ocorre num processo de deposição contínua e consecutiva de acordo com peso molecular de cada componente inserido no sistema. Este processo de deposição gera fases sólidas puras e completamente imiscíveis entre si.

Fazendo as considerações de estabilidade para que o componente i possa existir como um sólido puro, tem-se:

$$f_i(P, T, z) - f_{i,puro}^s(P, T) \geq 0, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (21)$$

onde $f_i(P, T, z)$ é a fugacidade do componente i na composição z , temperatura T e pressão P . Este critério de estabilidade pode ser derivado de Michelsen (1982). A equação de estado de Peng-Robinson (Robinson et al., 1985) pode ser usada para o cálculo das fugacidades para os componentes em fase fluida.

A uma temperatura e pressão fixas, para qualquer componente i , o modelo de fase multisólida deve satisfazer a Equação 22.

$$f_i^v = f_i^l = f_{i,puro}^s \quad (22)$$

As fugacidades da fase vapor e líquida são encontradas por intermédio de equação de estado como mostrado na Figura 13. Calcula-se a fugacidade do componente i na fase líquida através da Equação 23.

$$f_{i,puro}^l = \phi_{i,puro}(P,T) \cdot P \quad (23)$$

onde o coeficiente de fugacidade do componente puro i na fase líquida, $\phi_{i,puro}^l$, pode ser obtido também por meio de uma equação de estado. Então $f_{i,puro}^l$ é substituído na Equação 20 para que se determine $f_{i,puro}^s$, assim determinando a igualdade da Equação 22.

2.8 - Redes neurais

As redes neurais consistem em um método para solucionar problemas de inteligência artificial, construindo um sistema que tenham circuitos que simulem o cérebro humano, inclusive seu comportamento, ou seja, aprendendo, errando e fazendo descobertas. Essas técnicas computacionais apresentam um modelo inspirado na estrutura neural de organismos inteligentes e que adquirem conhecimento através da experiência (Tatibana, 2003). Uma grande rede neural pode ter centenas ou milhares de unidades de processamento, enquanto que o cérebro de um mamífero pode ter muitos bilhões de neurônios.

Nos neurônios biológicos os sinais chegam através dos dendritos, são processados no corpo celular e a resposta é passada pelo axônio para outro neurônio para ser novamente processada. Assim como nas células biológicas, os neurônios artificiais recebem as informações (X_1, X_2, X_p), o corpo celular representado por uma função simples soma os valores da entrada atribuindo pesos de acordo com sua importância, as processam por meio de uma função $f(a)$ e liberam a resposta para ser novamente processada por um outro neurônio. As Figura 16 mostram as similaridades entre o neurônio biológico e o artificial.

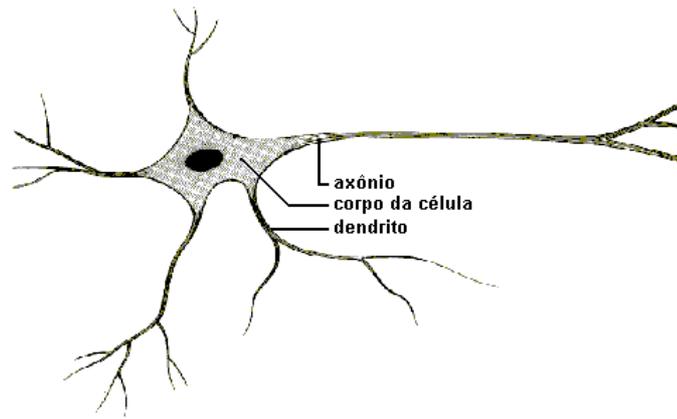


Figura 15 - Exemplo de um neurônio biológico.

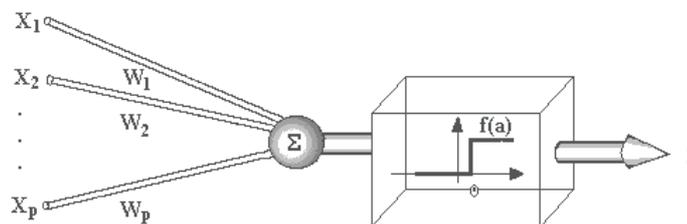


Figura 16 - Diagrama esquemático de um neurônio artificial.

As etapas de desenvolvimento de um modelo de rede neural consiste: na análise do processo e construção da base de dados, configuração de uma estrutura de rede neural e, por ultimo, treinamento ou aprendizado da rede (Silva, 2002).

2.8.1 – Processamento de dados nas Redes Neurais Artificiais

O número de neurônios e camadas e o tipo de conexão entre os neurônios podem variar conforme o tipo de rede que é utilizado.

A maioria dos modelos de redes neurais possui alguma regra de treinamento, onde os pesos de suas conexões são ajustados de acordo com os padrões apresentados. Em outras palavras, elas aprendem através de exemplos. Arquiteturas neurais são tipicamente organizadas em camadas, com unidades que podem estar conectadas às unidades da camada posterior (Tatibana, 2003).

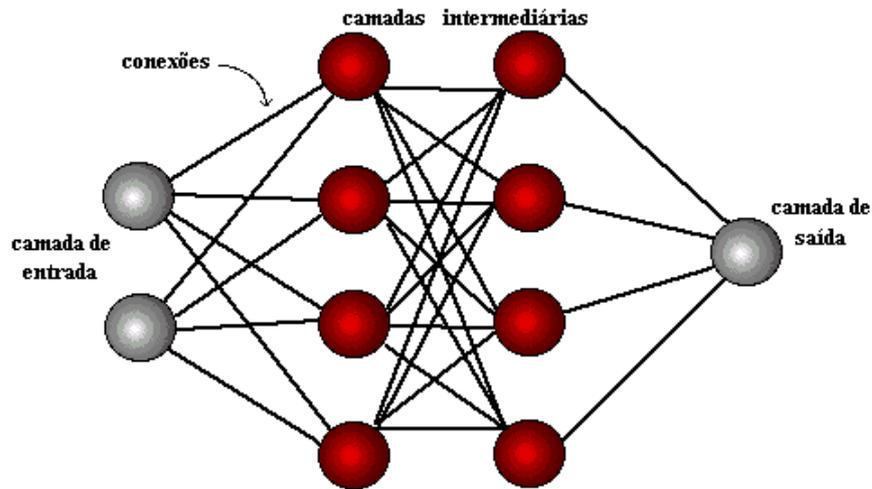


Figura 17 - Exemplo de uma rede neural com quatro camadas sendo duas camadas intermediárias ou ocultas com quatro neurônios cada.

A propriedade mais importante das redes neurais é a habilidade de aprender de seu ambiente e com isso melhorar seu desempenho. Isso é feito através de um processo iterativo de ajustes aplicado a seus pesos, o treinamento. O aprendizado ocorre quando a rede neural atinge uma solução generalizada para uma classe de problemas.

Denomina-se algoritmo de aprendizado a um conjunto de regras bem definidas para a solução de um problema de aprendizado. Existem muitos tipos de algoritmos de aprendizado específicos para determinados modelos de redes neurais, estes algoritmos diferem entre si principalmente pelo modo como os pesos são modificados.

A rede neural baseia-se nos dados experimentais para dele extrair um modelo global. Por isso, a fase de aprendizado deve ser rigorosa, a fim de se evitar modelos espúrios. Todo o conhecimento de uma rede neural está armazenado em suas sinapses, ou seja, nos pesos atribuídos às conexões entre os neurônios.

Entre 50 a 90% do total de dados devem ser separados para o treinamento da rede, dados estes escolhidos aleatoriamente, de modo que a rede "aprenda" as regras e não "decore" exemplos. O restante dos dados só é apresentado à rede neural na fase de testes a fim de que ela possa deduzir corretamente o inter-relacionamento entre os dados (Tatibana, 2003).

Todas as variáveis de entrada X_i são ponderadas por $X_{i,j}$ e somadas, de acordo com a Equação 24, onde i é identifica a variável de entrada e j o número do neurônio.

$$S_j = \sum_{i=1}^n W_{i,j} X_i + W_{n+1,j} \quad (24)$$

A resposta do neurônio y_j é dada pela Equação 25 (Kovács, 1996) podendo ser utilizada outras funções. A função de minimização de erro é dada pela Equação 26.

$$y_j = \frac{1}{1 + e^{-s}} \quad (25)$$

$$\min(E) = \min \left(\sum_{m=1}^{\eta} \sum_{k=1}^{\rho} (y_{k,calc}^m - y_{k,exp}^m)^2 \right) \quad (26)$$

onde η é o número de pontos experimentais, ρ é o número de saídas.

Capítulo 3: METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3. Metodologia experimental

3.1 - Reagentes e equipamentos

Foram utilizados os seguintes reagentes para realização dos experimentos:

Componente	Fabricante	Pureza
<i>n</i> -pentano (C ₅ H ₁₂)	Merck	99%
<i>n</i> -hexano (C ₆ H ₁₄)	CRQ	95%
<i>n</i> -heptano (C ₇ H ₁₆)	Merck	> 99%
<i>n</i> -decano (C ₁₀ H ₂₂)	Merck	> 95%
<i>n</i> -dodecano (C ₁₂ H ₂₆)	Sigma-Aldrich	≥ 99%
Querosene	Petrobras	-
Petróleo	PETROBRAS / BA	-
Petróleo	PETROBRAS / RN	-
Parafina	PETROBRAS / RELAM	Ponto de Fusão 63,1°C
Parafina comercial	Qeel	Ponto de fusão 57,2°C

Utilizou-se dois diferentes sistemas informatizados para a coleta dos dados experimentais, o sistema AqDados que consiste de uma interface analógica/digital, termômetro digital RTD PT100 acoplado a microcomputador provido do software para a coleta e armazenamento dos dados, célula de equilíbrio, agitador magnético Fisatom® e banho termostático Heto®, conforme o diagrama esquemático da Figura 14. Este aparato é utilizado normalmente em experimentos de equilíbrio sólido-líquido baseada na Termometria Quasi-Isotérmica (TQI) (Carvalho, 1997).

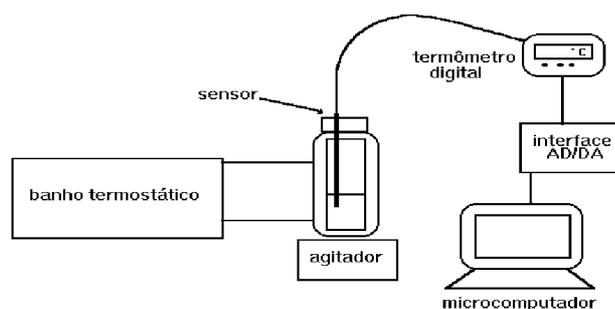


Figura 18 - Esquema do sistema de aquisição de dados utilizados para determinar curvas de solubilidade.

Outro aparato montado posteriormente de esquematização semelhante ao anterior foi composto de microcomputador com o software DM-31, condutivímetro DM-31, célula de condutividade em aço inox, todos fornecidos pela empresa Digimed® e agitador magnético TE-081 e banho termostático TE-1842 ambos da Tecnal® além de uma célula de equilíbrio especialmente projetada (Item 3.1.1).

O último sistema de aquisição de dados citado tem como vantagem à obtenção de dados de temperatura e condutividade simultaneamente.

3.1.1 - Projeto da célula de equilíbrio

Para os experimentos com o aparato Digimed, foi necessário projetar uma célula de equilíbrio que atendesse as necessidades (Ex.: termostatização) e seu projeto com as devidas especificações se encontram na Figura 19. Esta célula de equilíbrio possui um volume útil de aproximadamente 45ml. Esta célula de equilíbrio foi manufaturada pela FGG Equipamentos e Vidraria de Laboratório Ltda em São Paulo.

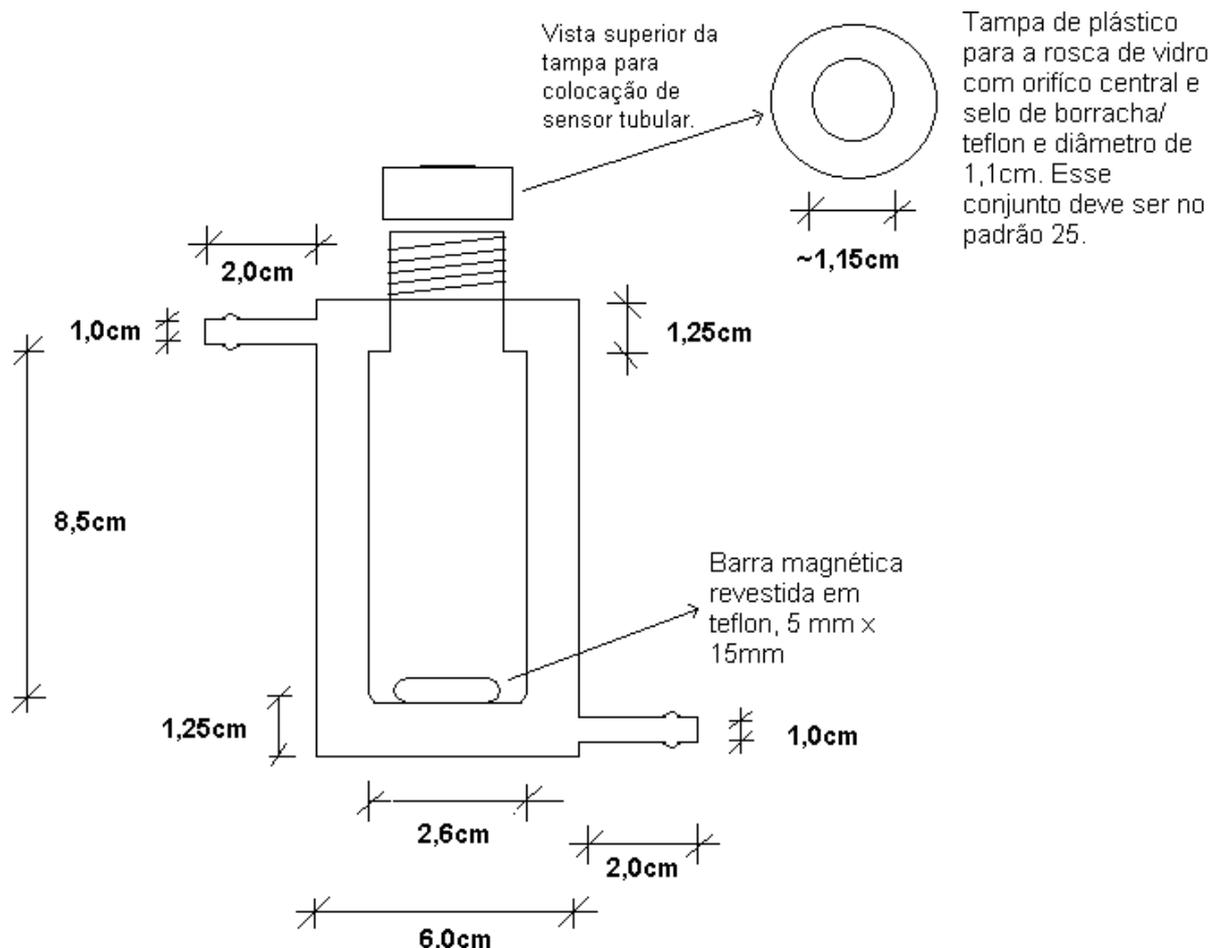


Figura 19 - Projeto e especificações da célula de equilíbrio para experimentos de equilíbrio sólido-líquido.

3.1.2 - Curva de calibração dos sensores de temperatura

Como foram utilizados dois diferentes aparatos para os experimentos com termometria se fez necessário construir uma curva de calibração para os sensores de temperatura, uma vez que por serem de fabricantes e modelos diferentes os mesmos têm características e tempo de respostas ímpares. Escolheu-se como padrão de temperatura aquela informada pelo termômetro digital modelo WT389 que teve sua calibração aferida em 23 de agosto de 2001.

O procedimento para a construção da curva se deu da seguinte maneira: partindo da temperatura 55°C informada pelo banho termostático com passo de -10°C até a temperatura de 5°C. A cada redução de temperatura foi dado um tempo de 30 min para que a temperatura pudesse ser totalmente estabilizada. A Figura 20 mostra a curva obtida para a relação entre as temperatura do condutivímetro e o termômetro digital WT389, a reta ajustada tem como equação $T_{WT389} = 1,09651 \cdot T_{Cond} - 2,54552$ e coeficiente de correlação $R^2 = 0,99953$. A trata

das temperaturas do RTD PT100 e o termômetro digital WT389, a reta ajustada foi $T_{WT389} = 1,04563 \cdot T_{RTD PT100} - 3,09654$ e seu coeficiente de correlação de $R^2 = 0,99999$.

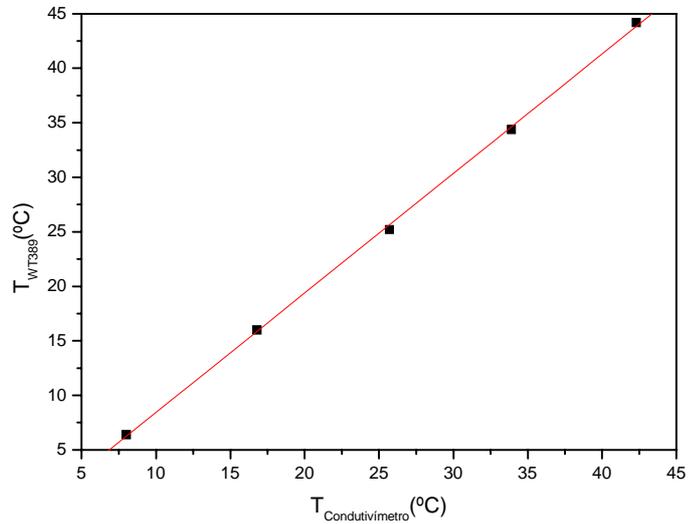


Figura 20 - Temperatura informada pelo condutivímetro *versus* temperatura informada pelo WT389.

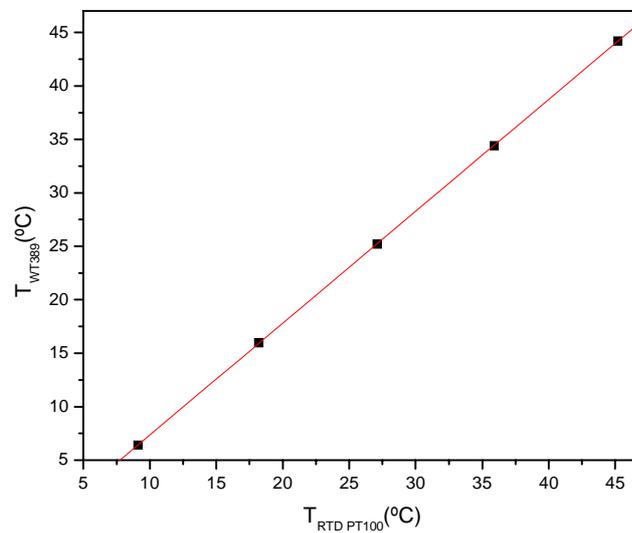


Figura 21 - Temperatura informada pelo RTD PT100 *versus* temperatura informada pelo WT389.

3.2 - Termometria

A termometria é uma moderna técnica aplicada à determinação de solubilidade de sais (Tavares, 1999 e Nascimento, 2001). Esta técnica se baseia nas mudanças térmicas que acontecem em um sistema no decorrer do experimento.

Na metodologia proposta, uma mistura inicial de composição conhecida é monitorada ao longo do tempo conforme a temperatura do sistema abaixa. Com o sistema totalmente informatizado, qualquer variação de temperatura (dentro do limite sensibilidade do sensor) pode ser identificada e posteriormente analisada e interpretada.

Como é conhecido, a temperatura de um sistema é uma função também das entalpias das fases existentes ou que surgem ou desaparecem. Qualquer variação nas entalpias (Ex.: entalpia de formação) altera a temperatura do sistema, que obtida em intervalos constantes de tempo possibilitam determinar o ponto que ocorrem alterações nas fases existentes.

3.3 - Roteiro dos experimentos

Em ambos os sistemas de aquisição de dados utilizados (AqDados e Digimed) se estipulam a frequência com que os dados serão obtidos, o tempo de execução do experimento, o nome do arquivo (com uma breve descrição do experimento) em que os dados vão ser arquivados.

A partir de uma composição gravimetricamente conhecida de parafina em solvente (alcano linear leve), essa mistura é levada até a célula de equilíbrio sob constante agitação e aquecida para que a mesma seja totalmente fundida e seja garantida a homogeneidade do sistema. Depois que a fase líquida única é formada, programa-se o banho termostático para resfriar o sistema até uma dada temperatura inferior ao ponto de formação de parafina.

Inicia-se então o monitoramento gráfico dos dados de tempo e temperatura (Aqdados) ou tempo, temperatura e condutividade (Digimed). Após um determinado tempo para que a taxa de resfriamento esteja constante, dá-se início a coleta e armazenamento das informações relativas a tempo, temperatura e/ou condutividade.

No momento em que a parafina surge em fase sólida no sistema é registrada uma alteração no comportamento da temperatura em função do tempo devido à liberação de calor da fase formada, já que a formação da fase sólida é um processo exotérmico. Como exemplo,

a Figura 22 mostra o resultado para o sistema heptano+parafina (AqDados) e a Figura 16 para o sistema hexano+parafina (Digimed), nota-se claramente o distúrbio na temperatura causado pelo surgimento da fase sólida no sistema.

Os dados de tempo e temperatura foram coletados pelo sistema AqDados a uma frequência de 50 Hz e nesta frequência para cada ponto experimental são coletados aproximadamente 120.000 dados, já para o sistema de aquisição Digimed a frequência utilizada foi de 1 Hz.

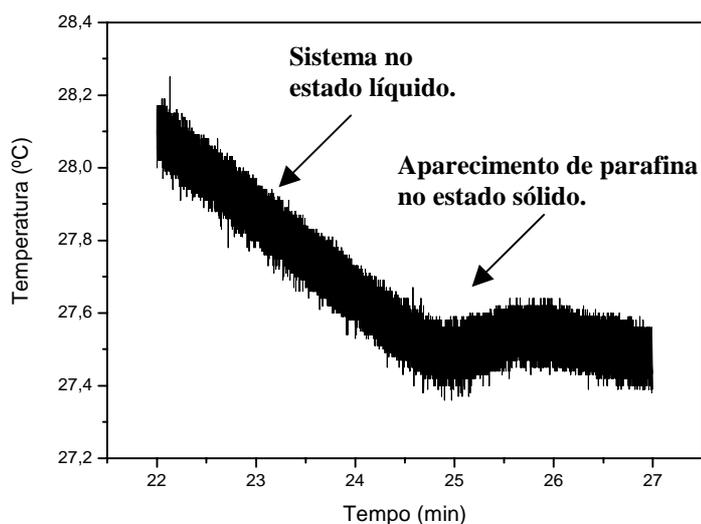


Figura 22 - Alteração no comportamento do sistema heptano (76,91% em massa) + parafina, resultado obtido com o AqDados.

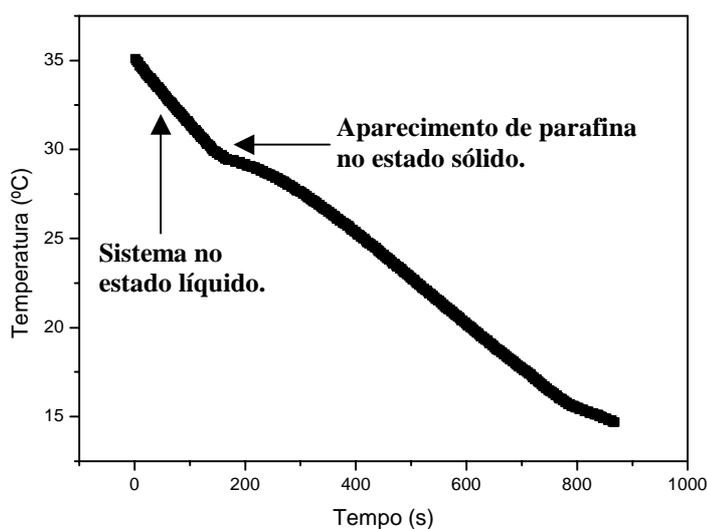


Figura 23 - Alteração no comportamento do sistema hexano (75,45% em massa) + parafina, resultado obtido com aparato Digimed.

A observação do fenômeno neste tipo de experimento para medida de equilíbrio sólido-líquido de orgânicos mostra a versatilidade da técnica empregada, sendo de fácil utilização e interpretação dos resultados para uso em estudos de equilíbrio sólido-líquido.

Foram também realizados experimentos para verificar a formação de fase sólida com petróleo bruto. As amostras foram cedidas pela PETROBRAS, oriundas de campos de produção do estado da Bahia e Rio Grande do Norte.

3.4 - Métodos experimentais para a caracterização de fases para sistemas parafínicos

Para se caracterizar as fases formadas no equilíbrio pode-se utilizar para sistemas parafínicos a técnica proposta por Pauly (1998) que faz uso de uma célula de equilíbrio como a mostrada na Figura 24, composta basicamente de uma seringa de vidro, filtro e uma jaqueta termostaticadora. Esta célula de equilíbrio/separação utiliza um volume pequeno de amostra para cada experimento (ponto) que se deseja obter, o que é uma vantagem pois quando se lida com petróleo a questão da limpeza dos materiais utilizados (Ex.: vidraria) é problemática e dispendiosa em tempo.

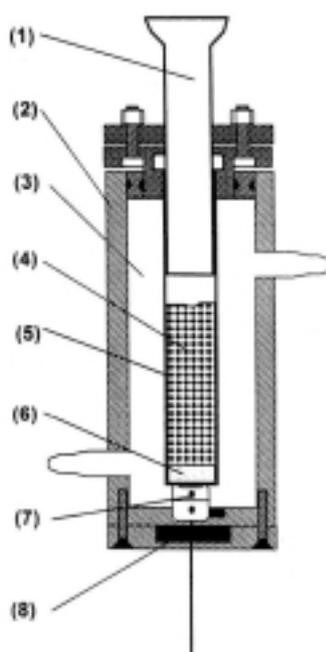


Figura 24 - Célula transparente de separação sólido-líquido utilizada por Daridon (1998): (1) Pistão. (2) Cilindro Transparente. (3) Líquido de aquecimento/resfriamento. (4) Duas fases. (5) Célula transparente. (6) Filtro. (7) Válvula. (8) Purga.

Nesta célula, após a colocação da mistura abaixa-se a temperatura do sistema até abaixo da temperatura de formação. Nesta temperatura a mistura fica por um período em torno de 18 horas, após esse tempo, a fase líquida o pistão é pressionado para a retirada da fase líquida. A fase sólida fica retida na célula e então é retirada por meio de diluição com um solvente de composição conhecida ou através de sua fusão por meio de um aumento de temperatura, esta segunda opção foi à utilizada neste trabalho.

Com as fases em questão devidamente separadas, as mesmas são pesadas e então caracterizadas por cromatografia gasosa (GC). Utilizou-se um cromatógrafo Varian® mod. Star 3400Cx e uma coluna de 30m x 0,25mm, filme de 0,25 μ m e fase estacionária DB-1 (dimetil siloxana). As condições operacionais utilizadas seguem na Tabela 1.

Tabela 1 - Condições cromatográficas utilizadas para os experimentos de caracterização de fases.

1 ^a Rampa	$T_{\text{inicial coluna}} = 170^{\circ}\text{C}$	Taxa de aquecimento, 13°C/min	Tempo de permanência na T_{final} , 2min.
	$T_{\text{final coluna}} = 300^{\circ}\text{C}$		
2 ^a Rampa	$T_{\text{inicial coluna}} = 300^{\circ}\text{C}$	Taxa de aquecimento, 10°C/min	Tempo de permanência na T_{final} , 89min.
	$T_{\text{final coluna}} = 320^{\circ}\text{C}$		
$T_{\text{injetor}} = 250^{\circ}\text{C}$			
$T_{\text{detector}} = 350^{\circ}\text{C}$			

Capítulo 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES

4. Resultados e discussões

A seguir são apresentados os resultados de solubilidade obtidos a partir de técnicas termométricas e condutivimétricas, a caracterização de fases por cromatografia e de experimentos com petróleo bruto.

A parafina foi solubilizada em uma série de alcanos lineares de baixo peso molecular, ou seja, querosene, pentano, hexano, heptano, decano, dodecano.

Para se determinar a temperatura de aparecimento de parafina a partir das curvas de resfriamento utilizou-se o software Origin 6.1® da OriginLab Corporation. Neste programa com as ferramentas de cálculo diferencial, *Interpolate/Extrapolate* e *Data Reader* pode-se obter o momento em que a taxa de resfriamento sofre significativa alteração. O momento em que ocorre a alteração na taxa de resfriamento foi o critério utilizado como o ponto de formação de parafina sólida (ponto de solubilidade).

4.1 - Experimentos com termometria

4.1.1 - Determinação do ponto de solidificação das parafinas utilizadas

Nesta seção estão os resultados dos experimentos que determinaram o ponto de solidificação das parafinas puras utilizadas nesse trabalho. Estas informações são importantes para que se possa estimar o peso molecular da parafina através do modelo de Won (1986).

A parafina cedida pela PETROBRAS/RELAM teve ponto de solidificação em 63,1°C, e por estimativa esta parafina possui peso molecular em torno de 410 g/mol, ou seja, semelhante ao nonacosano (C₂₉H₆₀) que possui peso molecular 408g/mol. Já a parafina comercial utilizada apresentou peso molecular estimado de 372 g/mol, sendo um peso molecular aproximado do hexacosano (C₂₆H₅₄), que é de 366g/mol.

A Figura 27 mostra o resultado da termogravimetria realizada com as amostras de parafinas que foram utilizadas neste trabalho, esta análise confirmou que a parafina PETROBRAS/RELAM é a parafina mais pesada.

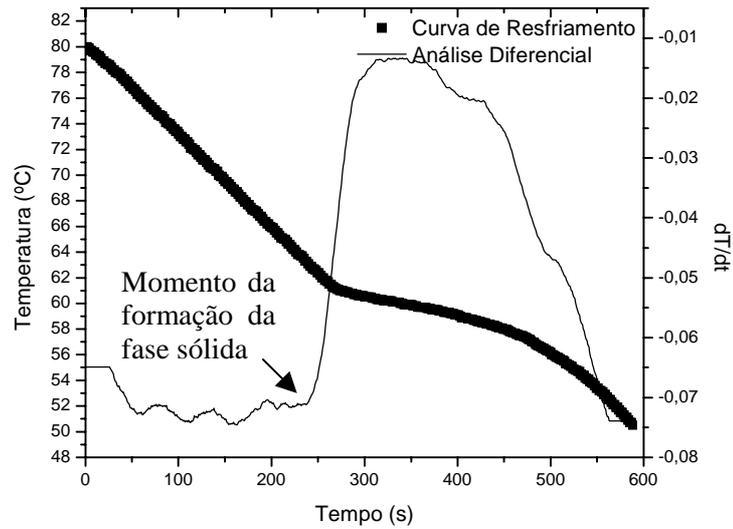


Figura 25 - Ponto de solidificação da parafina cedida pela PETROBRAS/RELAM com ponto de solidificação em 63,1°C.

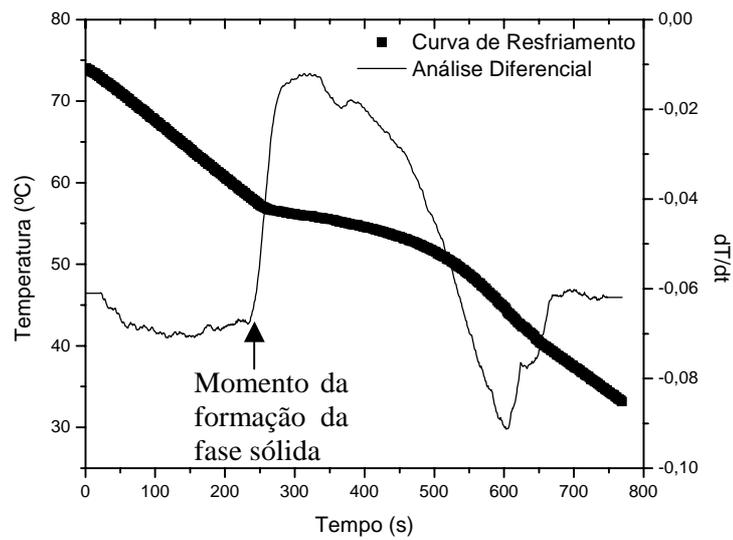


Figura 26 - Ponto de solidificação da parafina comercial utilizada com ponto de solidificação em 57,2°C.

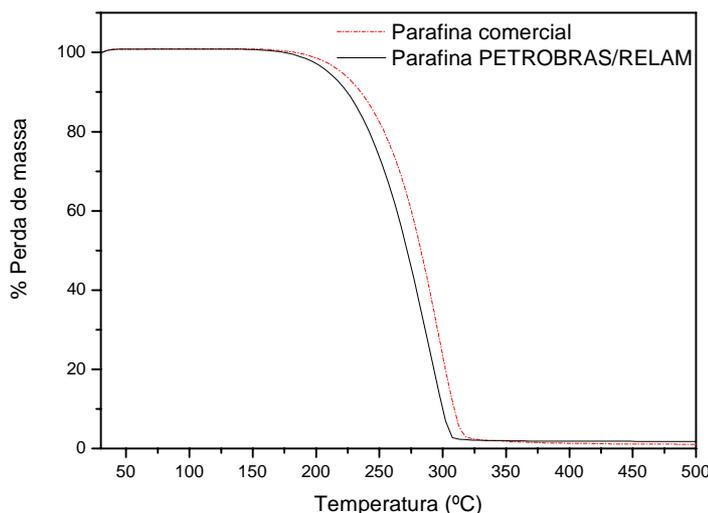


Figura 27 - Resultado da termogravimetria realizada com as amostras de parafina utilizadas.

4.1.2 - Misturas sintéticas

Para a determinação da solubilidade dos sistemas binários, querosene + parafina (PETROBRAS/RELAM), pentano (C_5) e hexano (C_6) + parafina comercial, foi utilizado o sistema da Digimed apresentado anteriormente e para os demais sistemas, ou seja, heptano (C_7), decano (C_{10}) e dodecano (C_{12}) + parafina comercial, utilizou-se o sistema AqDados. Para os experimentos com amostras de petróleo bruto utilizou-se também o aparato Digimed.

Seguindo a metodologia e aparatos já apresentados, conseguiu-se gerar as curvas de solubilidade para os sistemas querosene + parafina (PETROBRAS/RELAM) e C_5 , C_6 , C_7 , C_{10} e C_{12} + parafina comercial.

Os resultados das curvas de resfriamento onde podem ser determinados os pontos de surgimento da parafina são apresentados a seguir juntamente com a análise diferencial destas curvas. Da Figura 28 a Figura 33, Figura 35 a Figura 41, Figura 42 a Figura 49, Figura 52 a Figura 56, Figura 57 a Figura 63 e Figura 64 Figura 68 mostram os resultados obtidos por termometria para os sistemas querosene + parafina (PETROBRAS/RELAM) e C_5 , C_6 , C_7 , C_{10} e C_{12} + parafina comercial, respectivamente.

- a) Querosene + parafina

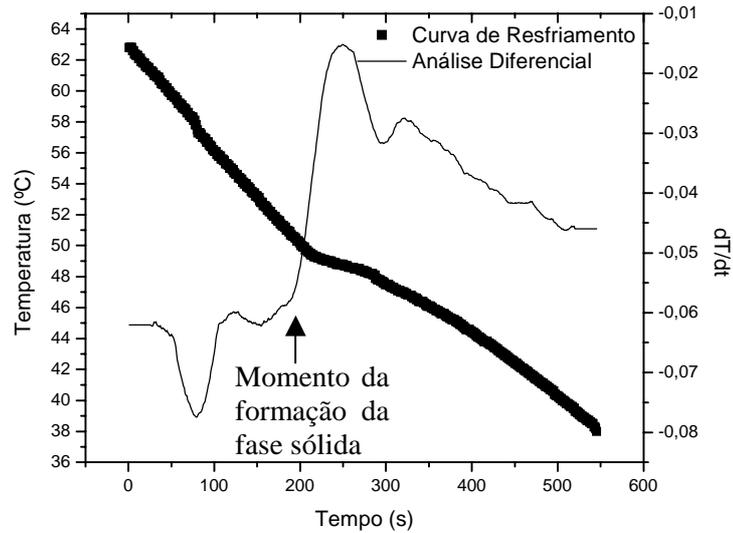


Figura 28 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 40,00% Querosene + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, $T = 51,0^{\circ}\text{C}$.

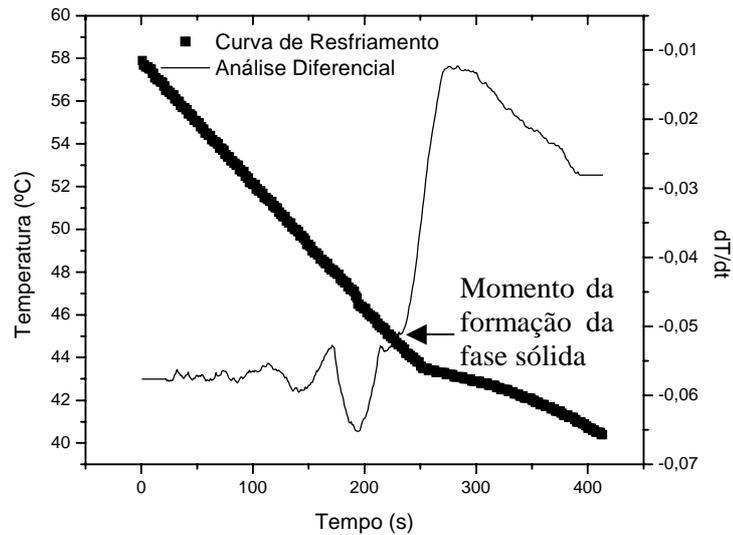


Figura 29 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 59,80% Querosene + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, $T = 45,3^{\circ}\text{C}$.

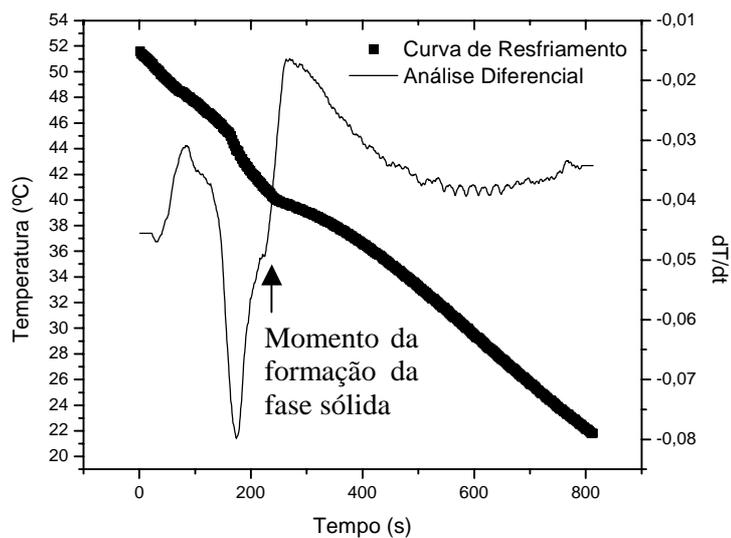


Figura 30 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 70,09% Querosene + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, $T = 41,0^{\circ}\text{C}$.

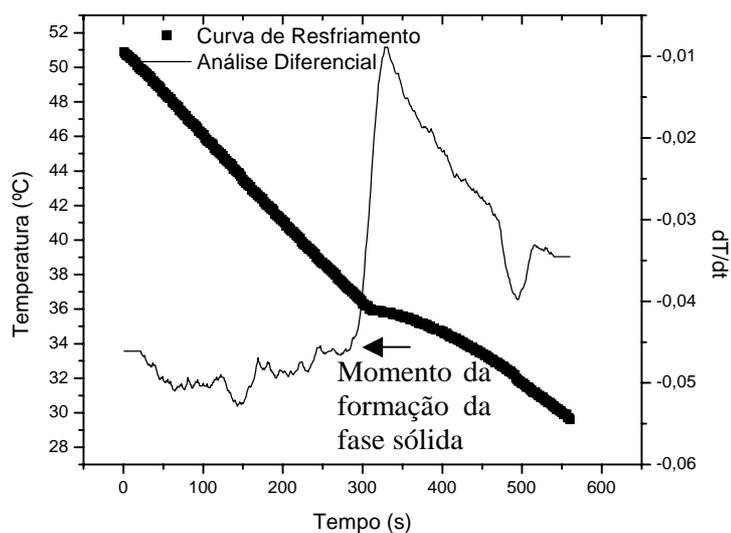


Figura 31 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 80,02% Querosene + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, $T = 37,0^{\circ}\text{C}$.

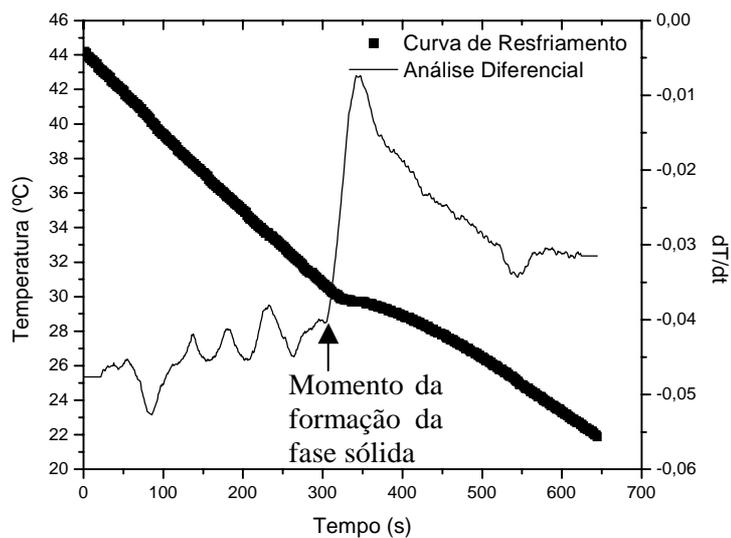


Figura 32 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 80,02% Querosene + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, $T = 37,0^{\circ}\text{C}$.

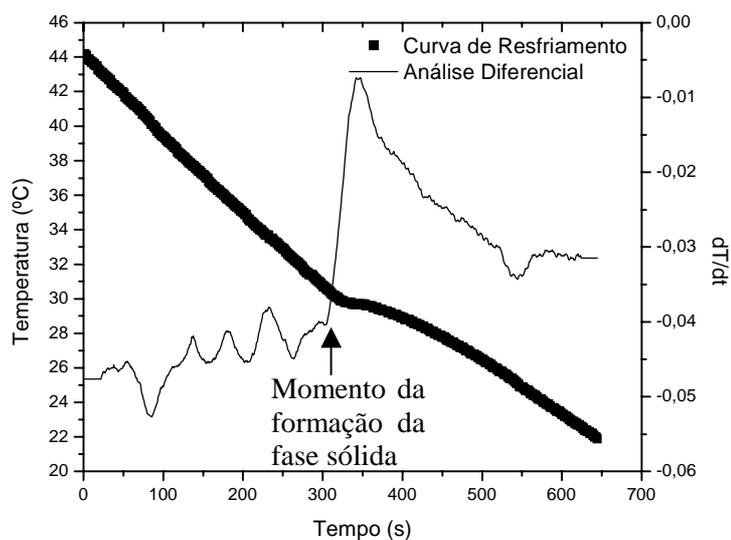


Figura 33 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 89,92% Querosene + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, $T = 30,7^{\circ}\text{C}$.

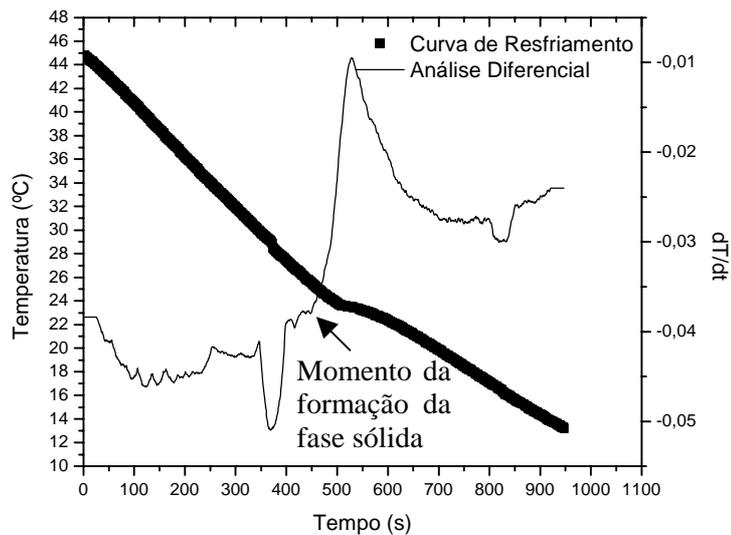


Figura 34 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 95,00% Querosene + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, $T = 25,6^{\circ}\text{C}$.

b) Pentano + parafina.

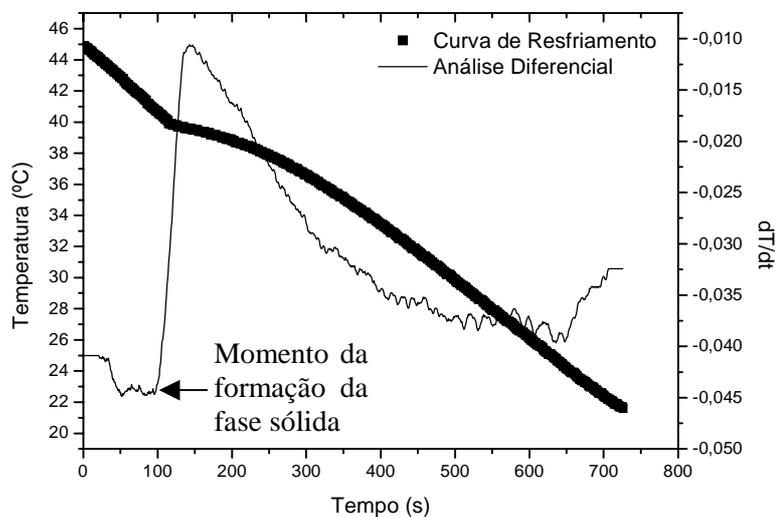


Figura 35 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 40,00% C₅ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, $T = 40,8^{\circ}\text{C}$.

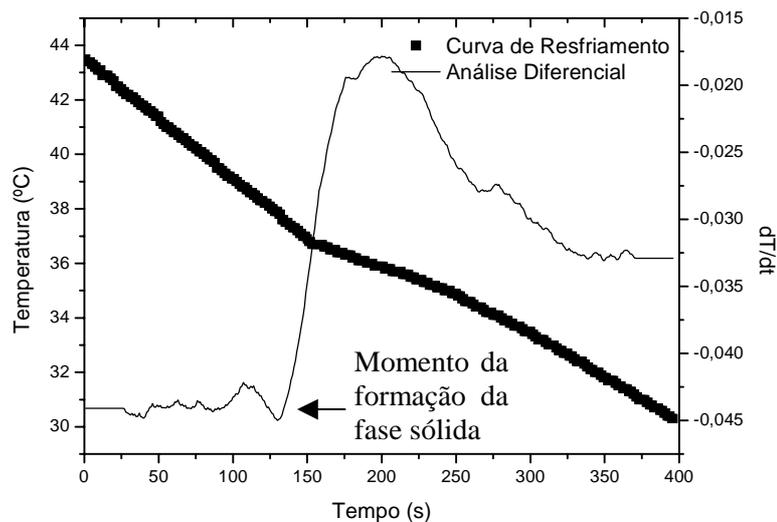


Figura 36 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 50,25% C₅ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 37,9°C.

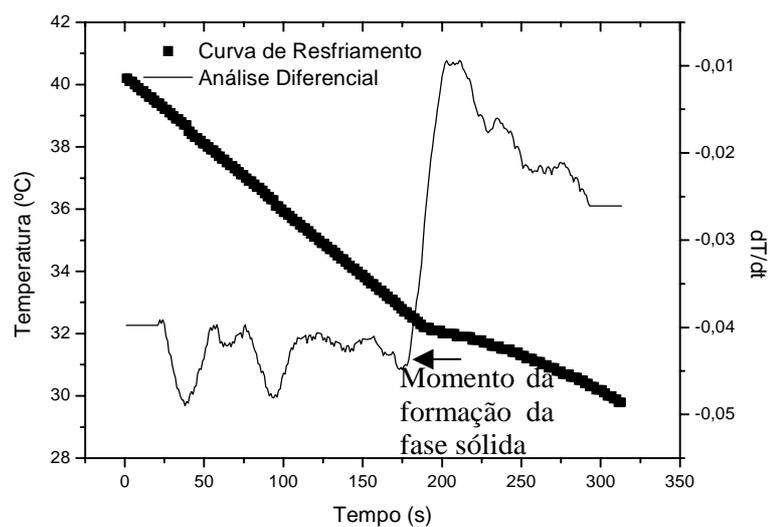


Figura 37 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 64,88% C₅ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 32,7°C.

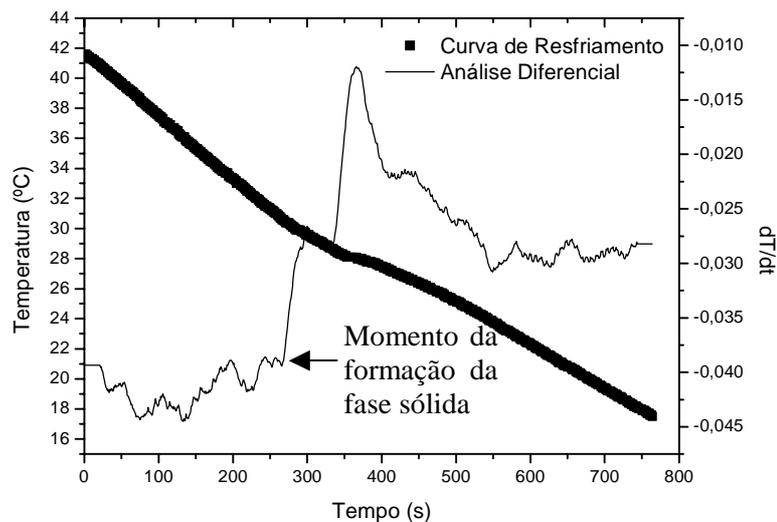


Figura 38 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 72,87% C_5 + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, $T = 30,6^\circ\text{C}$.

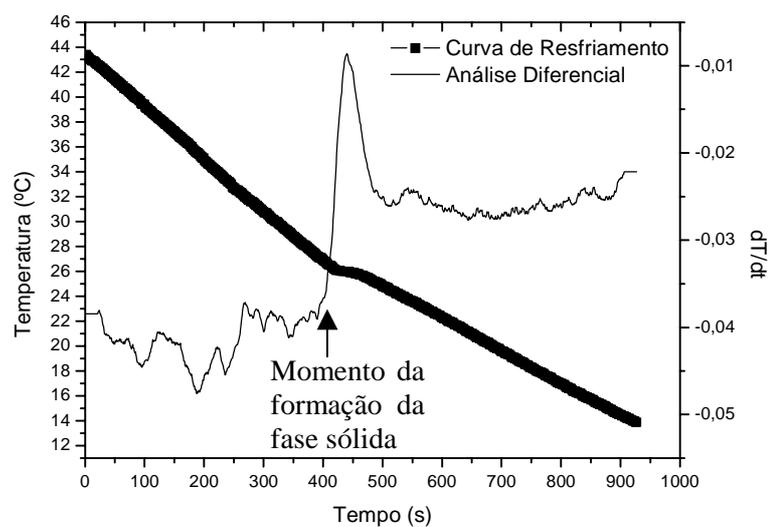


Figura 39 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 80% C_5 + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, $T = 27,3^\circ\text{C}$.

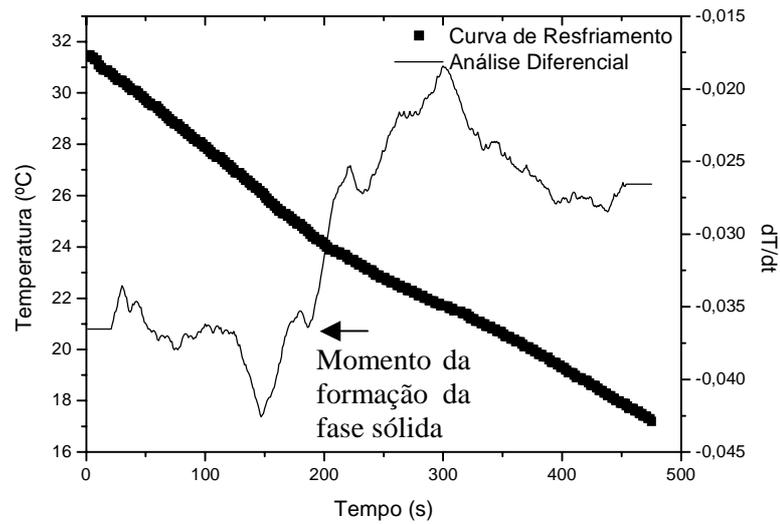


Figura 40 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 84,89% C_5 + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, $T = 24,6^\circ\text{C}$.

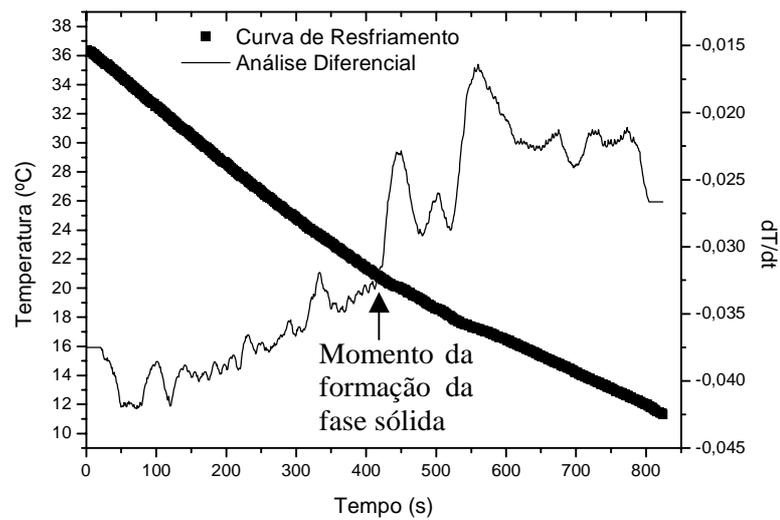


Figura 41 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 90% C_5 + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, $T = 18,0^\circ\text{C}$.

c) Hexano + parafina.

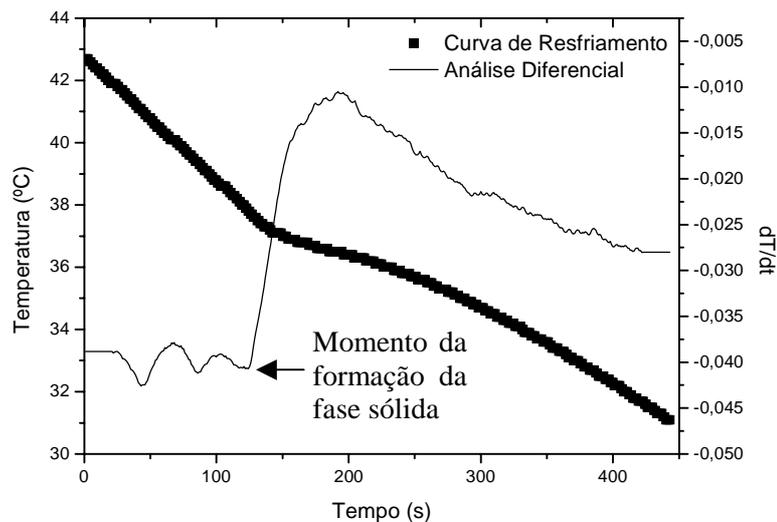


Figura 42 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 50,06% C₆ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 37,7°C.

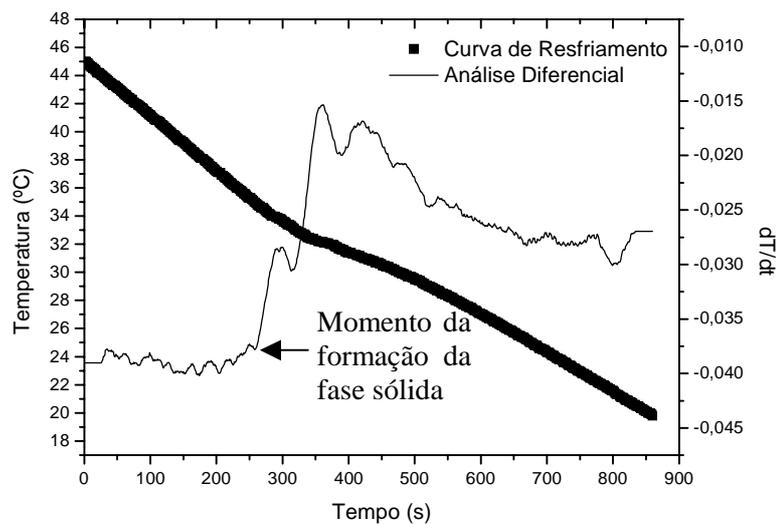


Figura 43 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 60,00% C₆ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 35,0°C.

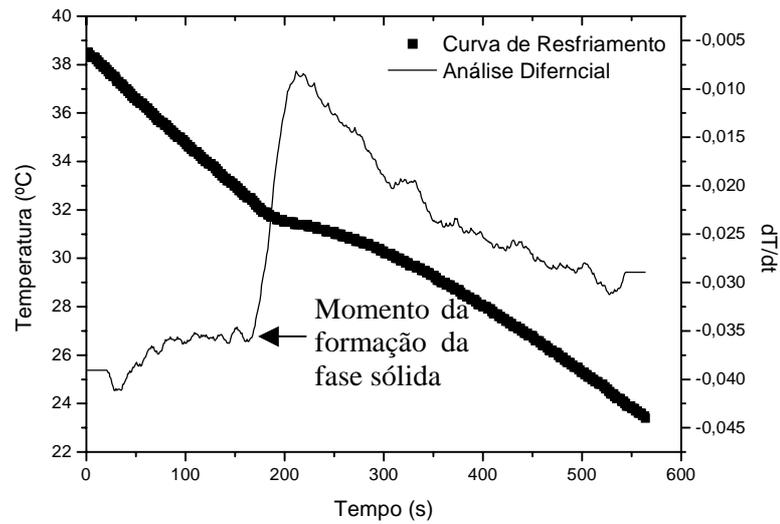


Figura 44 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 70,40% C_6 + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, $T = 32,3^\circ\text{C}$.

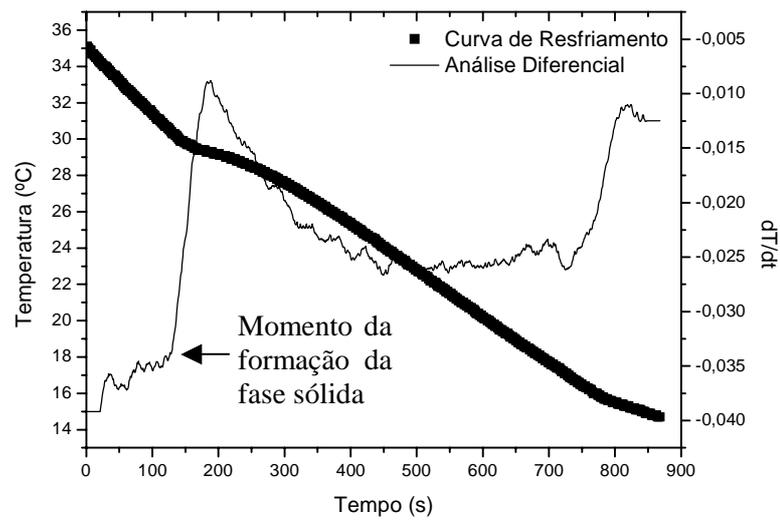


Figura 45 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 75,45% C_6 + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, $T = 30,5^\circ\text{C}$.

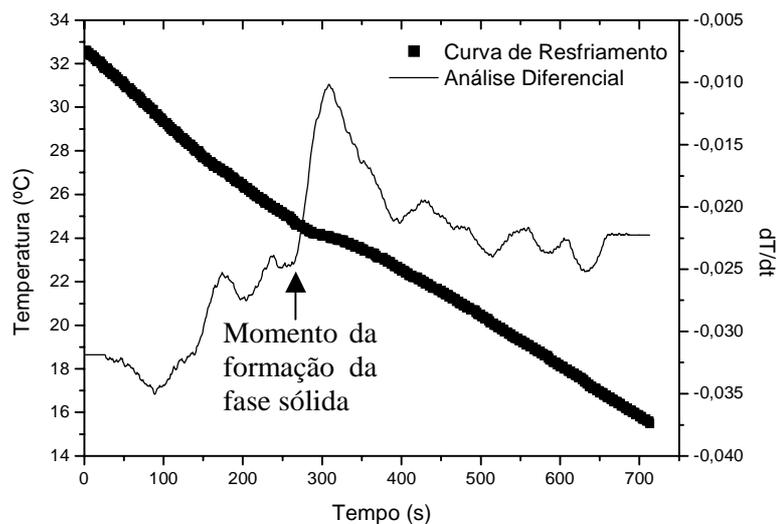


Figura 46 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 80,06% C₆ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 24,9°C.

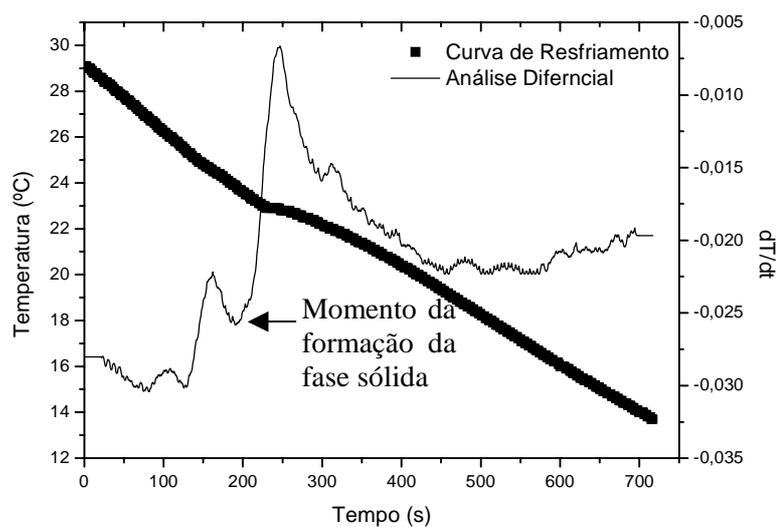


Figura 47 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 85,03% C₆ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 23,3°C.

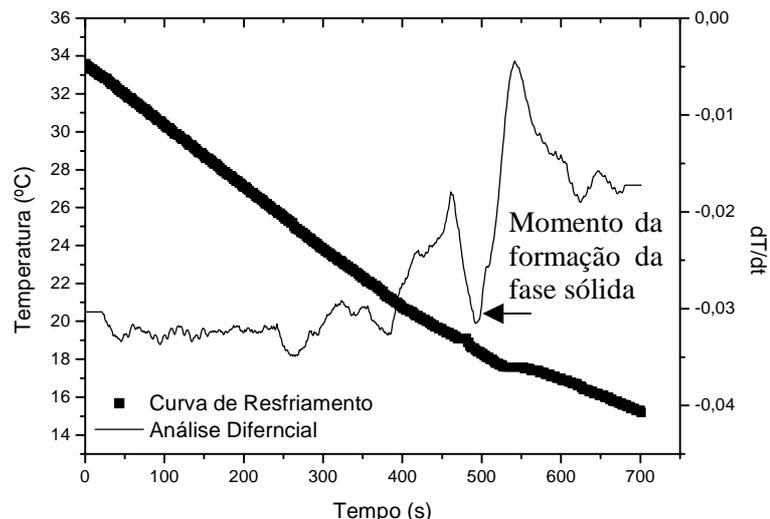


Figura 48 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 90,10% C₆ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 18,6°C.

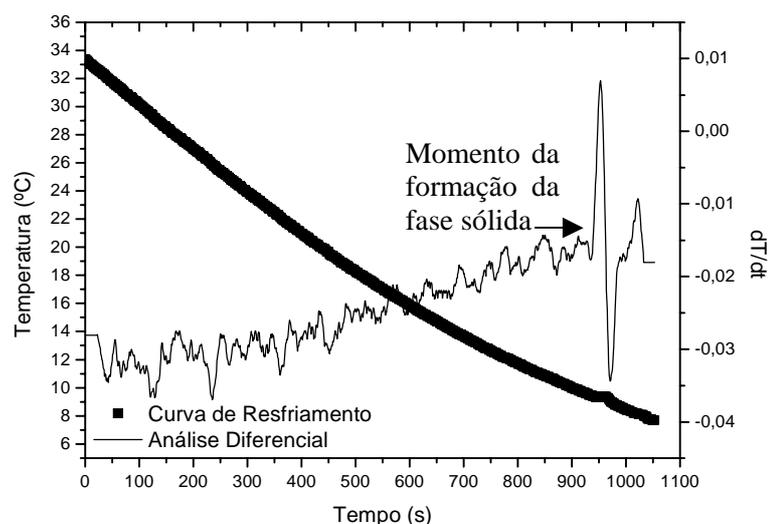
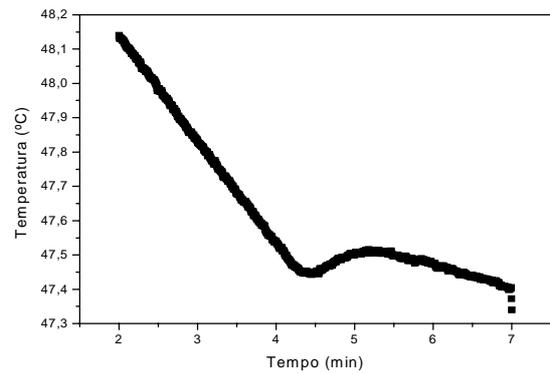
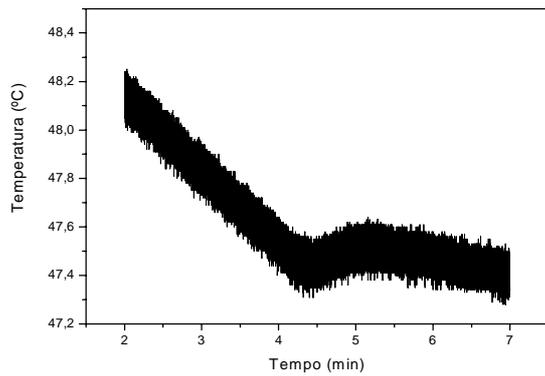


Figura 49 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 94,96% C₆ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 9,7°C.

Durante o uso do sistema Aqdados foi notado o aparecimento de um ruído de aproximadamente 0,2°C na leitura da temperatura, isso devido à sensibilidade do equipamento. Logo, os dados necessitaram de um tratamento matemático, ou seja, precisaram ser filtrados para que se obtivesse o ponto de aparecimento de parafina de forma mais nítida. Um exemplo do tratamento pelo qual os dados foram submetidos pelo programa Origin® é mostrado nas Figura 50 e Figura 51.

**Figura 50 - Dados brutos de tempo e temperatura.****Figura 51 - Dados submetidos ao filtro matemático.**

As Figuras 48 a 64 mostram os resultados obtidos por termometria para os sistemas C_7 + parafina, C_{10} + parafina e C_{12} + parafina utilizando o sistema AqDados.

d) Heptano + parafina.

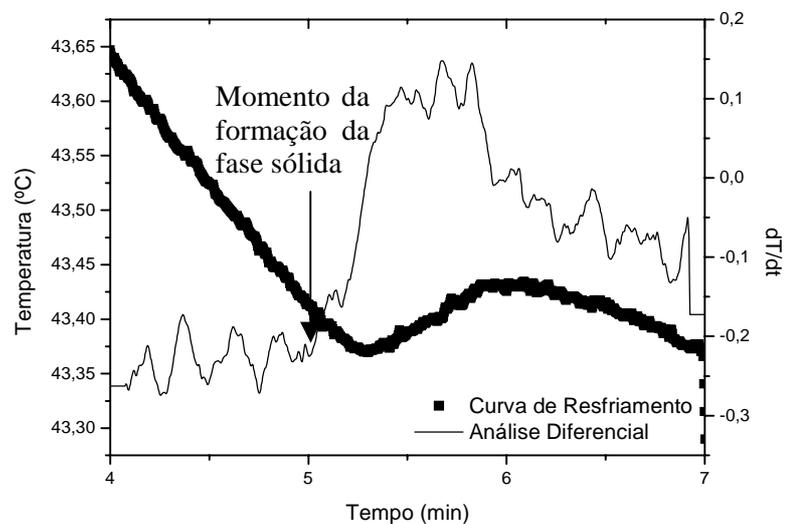


Figura 52 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 34,31% C_7 + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, $T = 43,4^\circ\text{C}$.

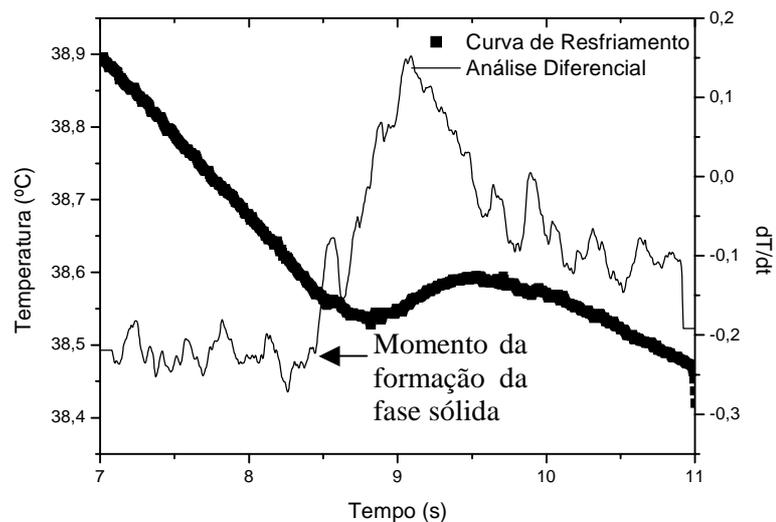


Figura 53 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 48,42% C₇ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 38,5°C.

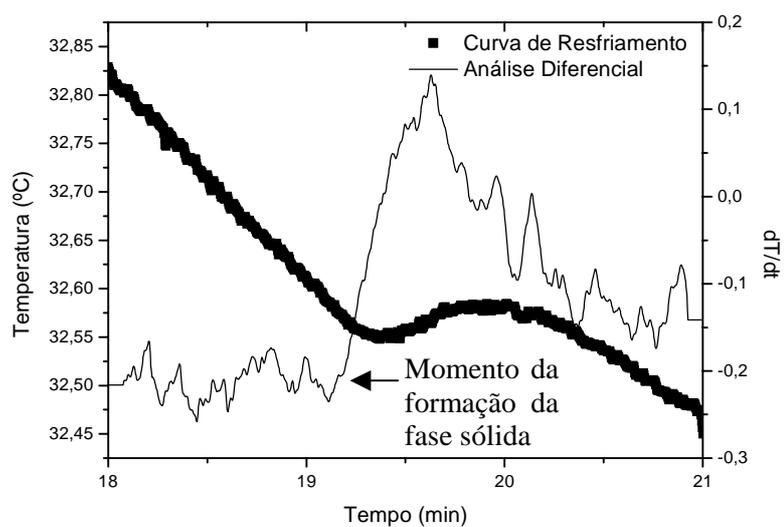


Figura 54 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 65,22% C₇ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 32,5°C.

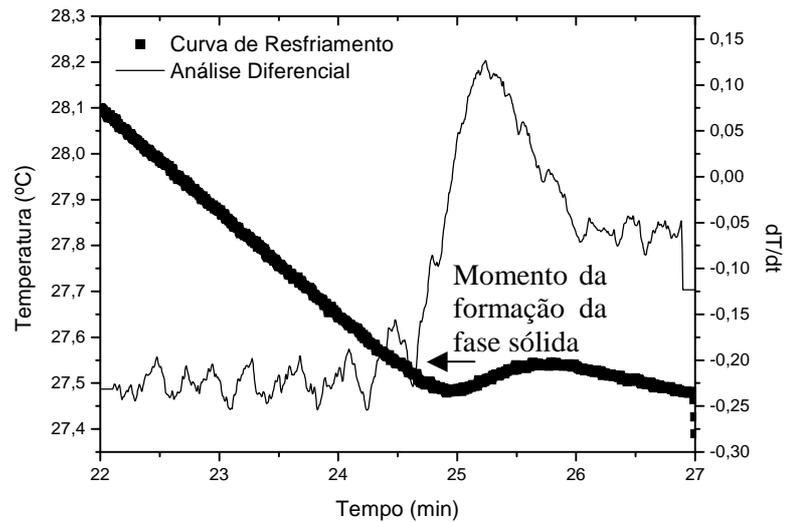


Figura 55 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 76,91% C₇ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 27,5°C.

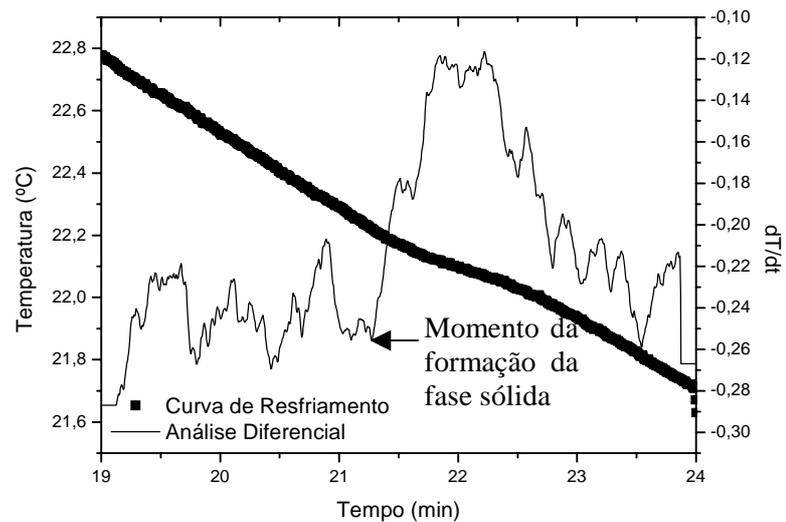


Figura 56 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 89,58% C₇ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 22,2°C.

e) Decano + parafina.

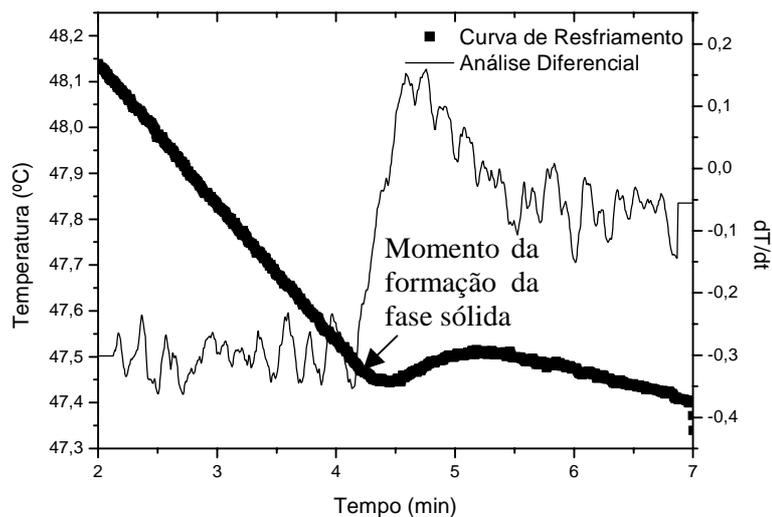


Figura 57 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 30,20% C_{10} + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, $T = 47,5^{\circ}\text{C}$.

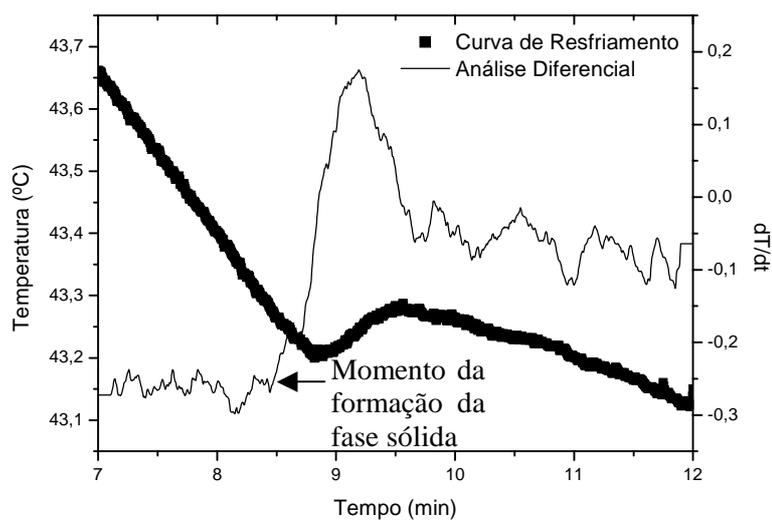


Figura 58 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 45,22% C_{10} + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, $T = 43,2^{\circ}\text{C}$.

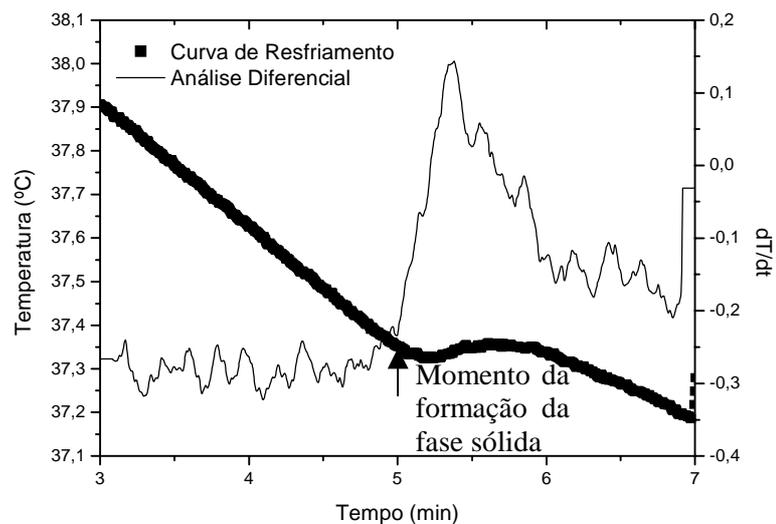


Figura 59 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 64,14% C₁₀ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 37,4°C.

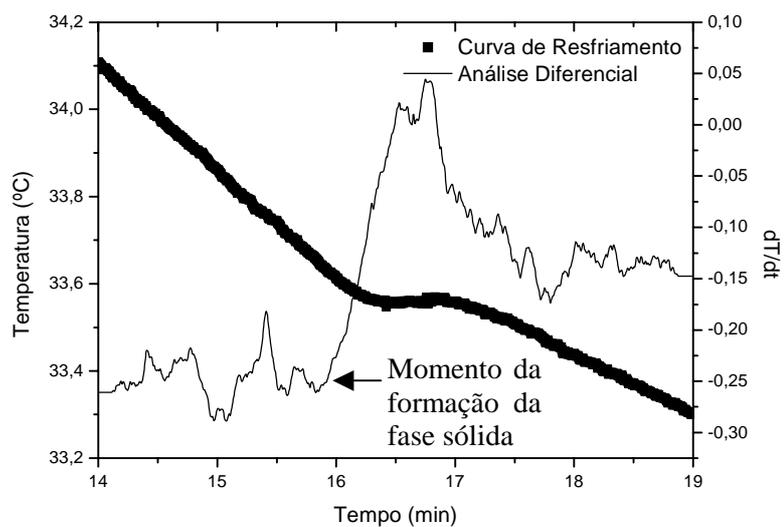


Figura 60 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 75,02% C₁₀ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 33,6°C.

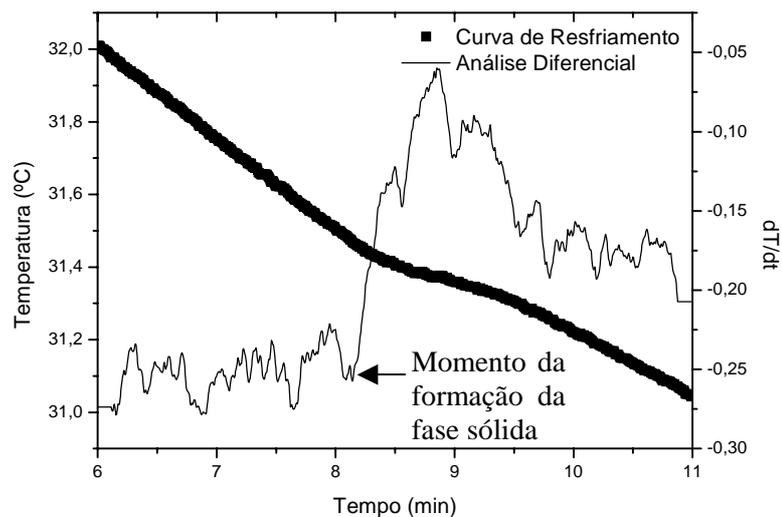


Figura 61 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 79,39% C₁₀ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 31,4°C.

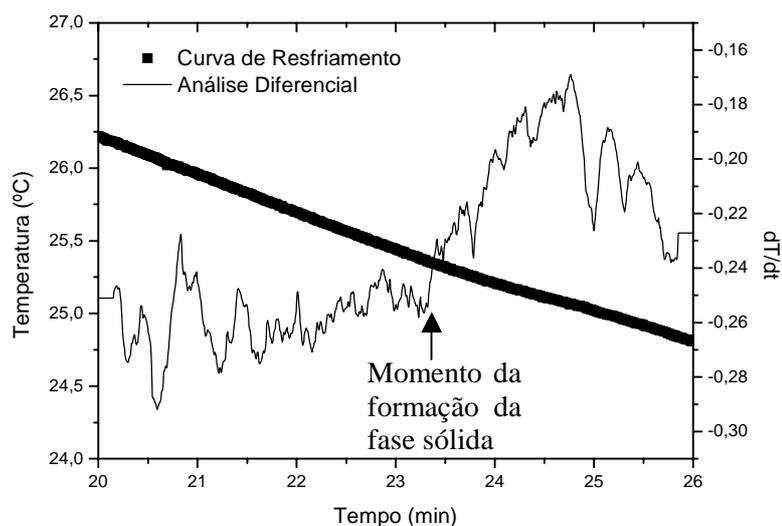


Figura 62 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 89,69% C₁₀ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 25,4°C.

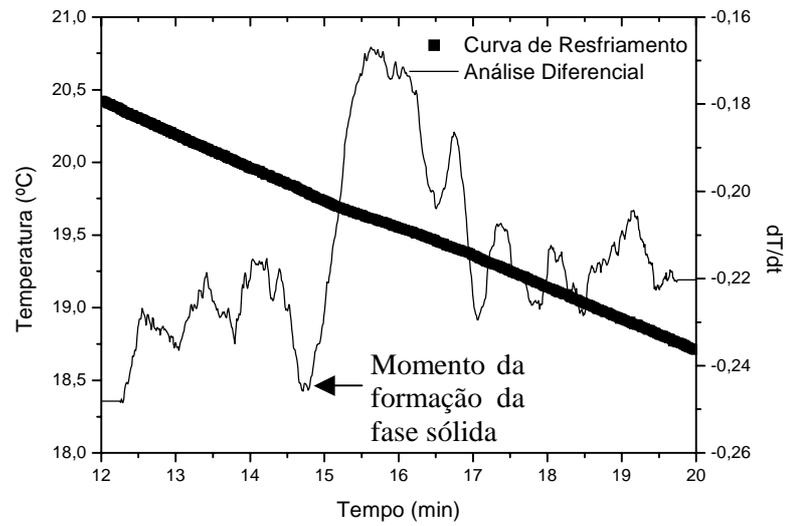


Figura 63 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 94,81% C₁₀ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 19,8°C.

f) Dodecano + parafina.

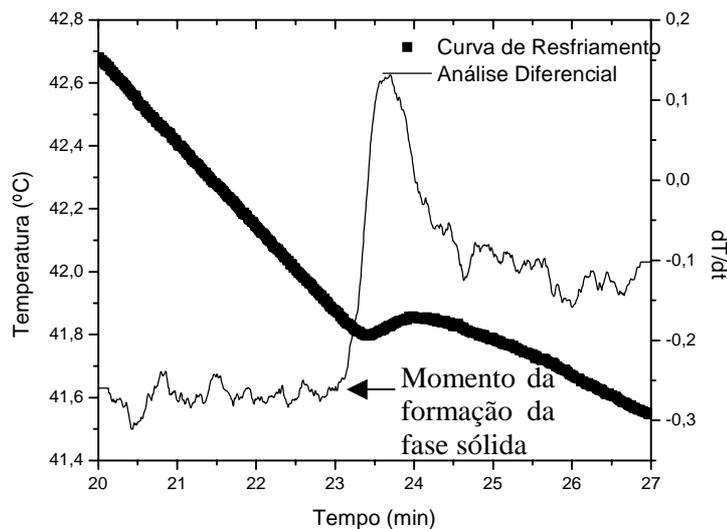


Figura 64 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 55,05% C₁₂ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 41,8°C.

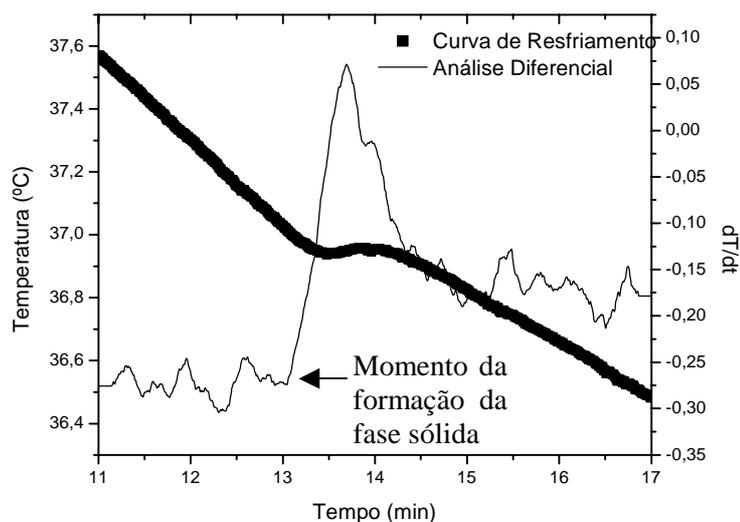


Figura 65 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 70,07% C₁₂ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 36,9°C.

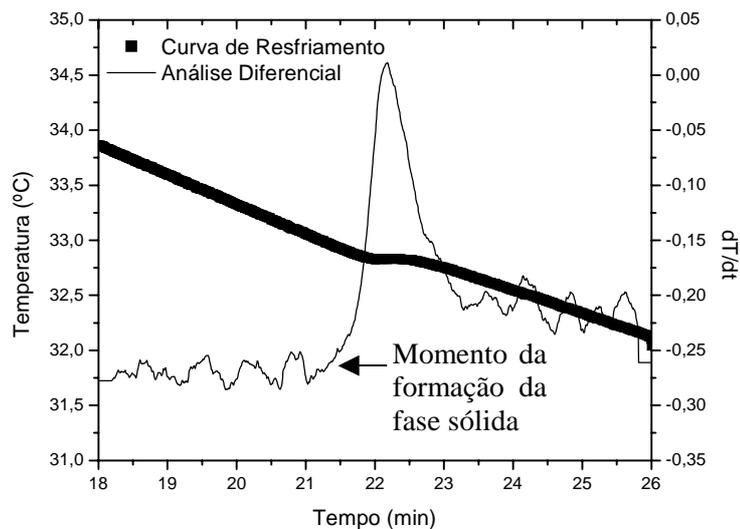


Figura 66 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 79,99% C₁₂ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 32,9°C.

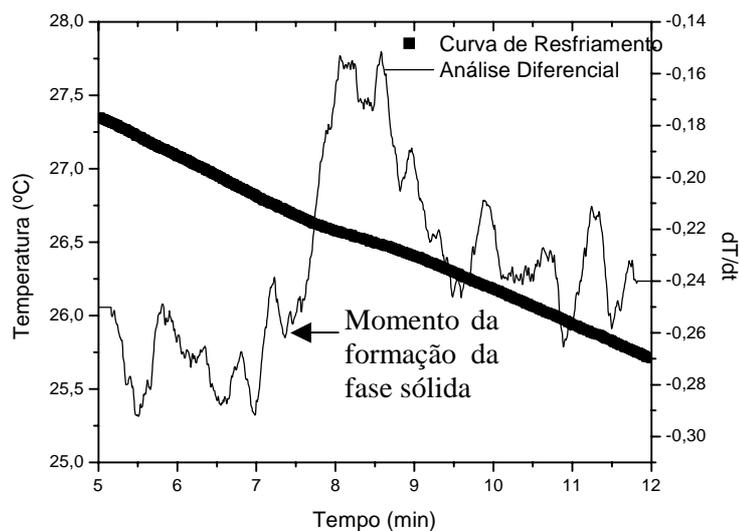


Figura 67 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 89,98% C₁₂ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 26,7°C.

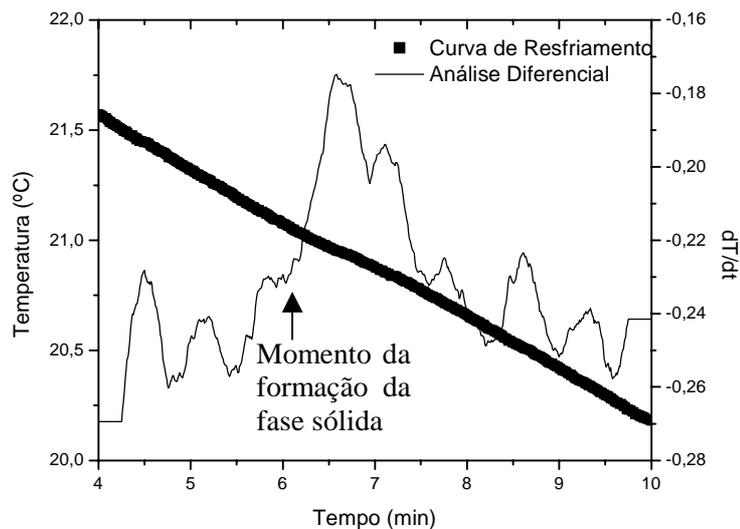


Figura 68 - Curva de resfriamento e análise diferencial para o sistema de composição 94,99% C₁₂ + parafina. Temperatura de aparecimento de parafina sólida, T = 21,1°C.

4.1.3 - Misturas reais

A metodologia empregada neste trabalho foi empregada para identificar mudanças de fases em misturas reais de hidrocarbonetos representadas por amostras de petróleo de campos de produção do estado da Bahia e Rio Grande do Norte. O petróleo baiano usado neste trabalho é considerado predominantemente parafínico e o petróleo potiguar classificado como naftênico.

Foram realizados três experimentos e seguindo a mesma forma de análise e interpretação dos resultados obtidos pode-se determinar alterações de fase, tanto fusão como solidificação das amostras em questão.

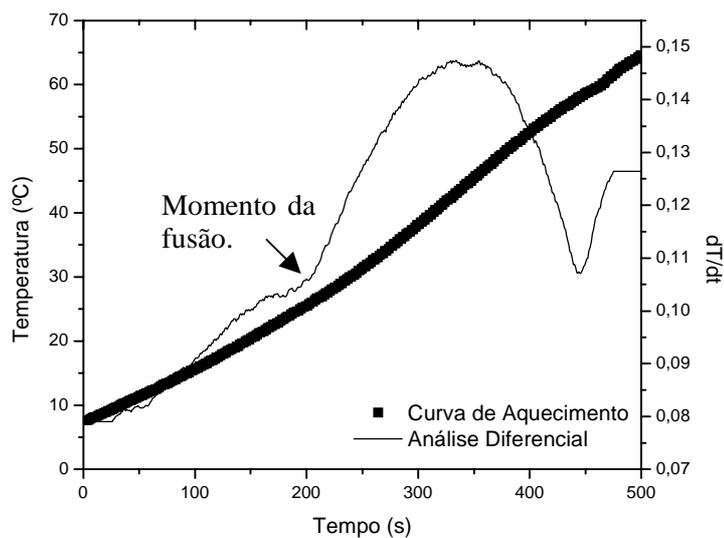


Figura 69 – Experimento para identificação do ponto de fusão de uma amostra de petróleo do estado do Rio Grande do Norte, $T = 26,1^{\circ}\text{C}$.

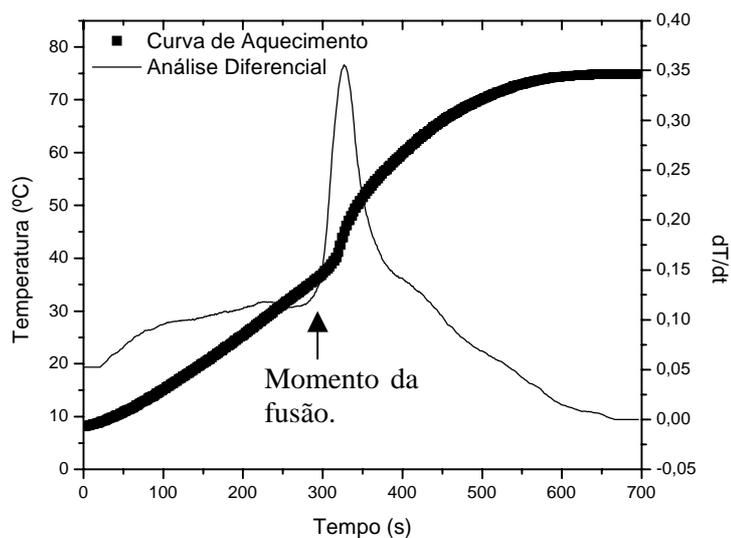


Figura 70 - Experimento para identificação do ponto de fusão de uma amostra de petróleo do estado da Bahia, $T = 36,5^{\circ}\text{C}$.

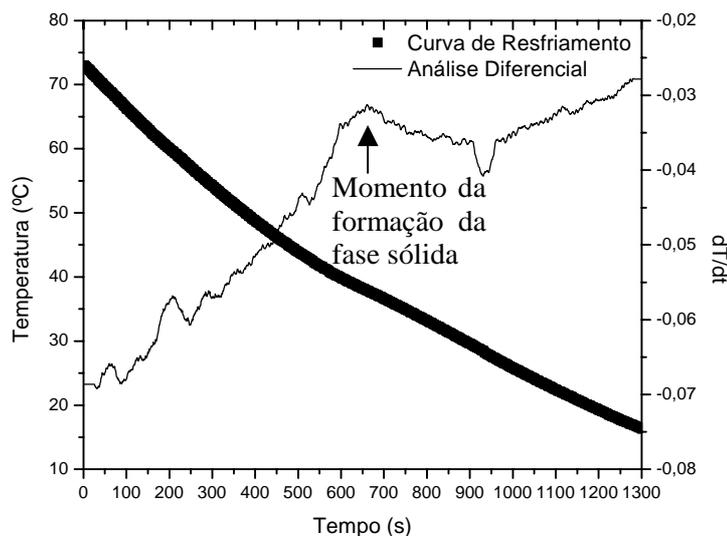


Figura 71 - Experimento para identificação do ponto de formação de fase sólida de uma amostra de petróleo do estado da Bahia, $T = 38,0^{\circ}\text{C}$.

4.2 - Experimentos com condutivimetria

A determinação da solubilidade foi também realizada por meio do monitoramento da condutividade enquanto as amostras eram resfriadas ou aquecidas, ou seja, com o intuito de se determinar o ponto de solidificação e/ou fusão.

Foi utilizada uma célula condutivimétrica da Digimed® para baixas condutividades, pois soluções de hidrocarbonetos apresentam esta característica.

A condutividade de uma solução é função de temperatura e da mobilidade das moléculas. Como os alcanos possuem condutividade praticamente nula, as alterações de condutividade medidas foram àquelas inerentes a mobilidade das moléculas em solução somada a alteração provocada pelo aumento da temperatura devido ao calor liberado (entalpia de formação) para a formação da fase sólida.

A utilização desta técnica se mostrou eficiente para a identificação da formação da fase sólida em concentrações acima de 50% de parafina, porém a mesma não mostrou reprodutibilidade e perde em precisão conforme é diminuída a concentrações de parafina. Isso porque em baixas concentrações as alterações de temperaturas não foram suficientes para influenciar a condutividade de maneira perceptível ao equipamento.

A metodologia de análise matemática baseou-se na que foi usada na termometria, ou seja, verificando alterações na curva (C)onduktividade *versus* (T)emperatura, uma vez que, com o surgimento da fase sólida interfere na propriedade condutiva da solução.

As Figuras abaixo mostram três pontos de solubilidade obtidos através da condutivimetria.

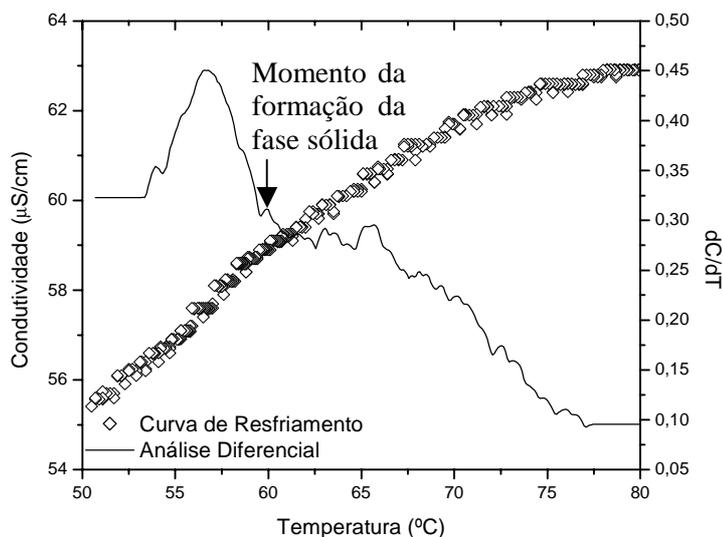


Figura 72 - Pontos de condutividade e análise diferencial para a determinação do ponto de solidificação da parafina cedida pela PETROBRAS/RELAM (nonacosano, C₂₉H₆₀), T = 59,7°C.

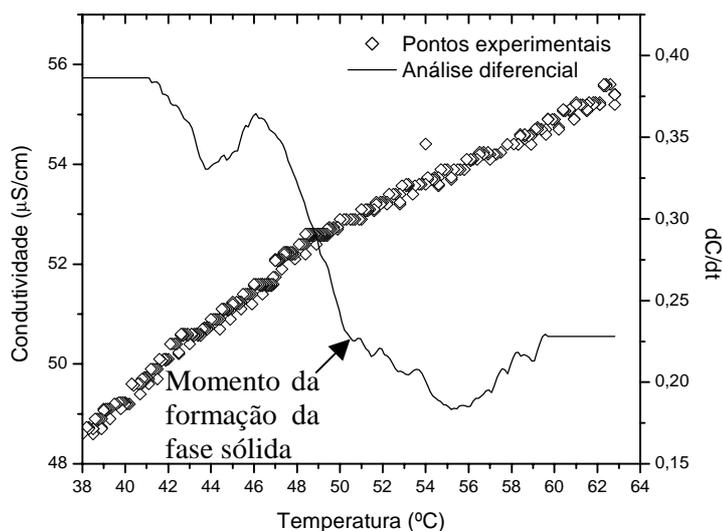


Figura 73 – Pontos de condutividade e análise diferencial para a determinação do ponto de formação de parafina do sistema Querosene (40% em massa) + C₂₉, T = 50,4°C.

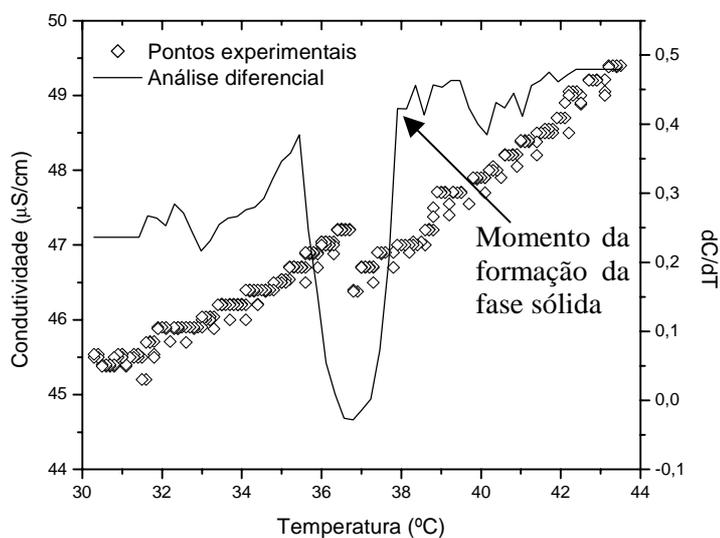


Figura 74 - Pontos de condutividade e análise diferencial para a determinação do ponto de formação de parafina do sistema C₅ (50,25% em massa) + C₂₆, T = 37,9°C.

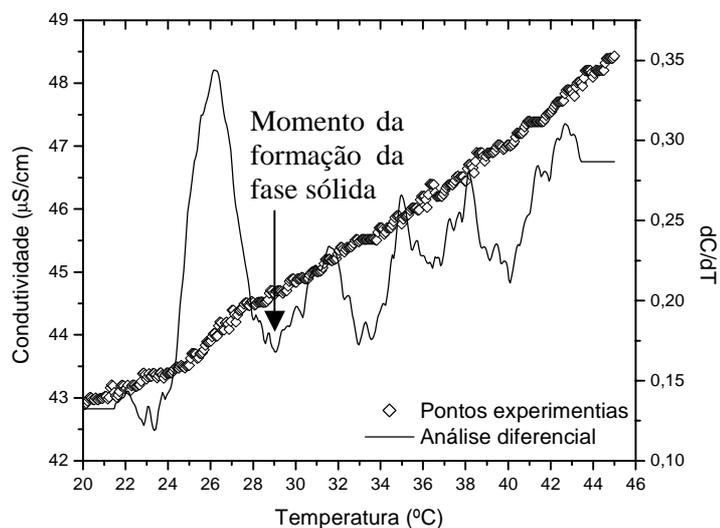


Figura 75 - Pontos de condutividade e análise diferencial para a determinação do ponto de formação de parafina do sistema C₆ (60,00% em massa) + C₂₆, T = 29,2°C.

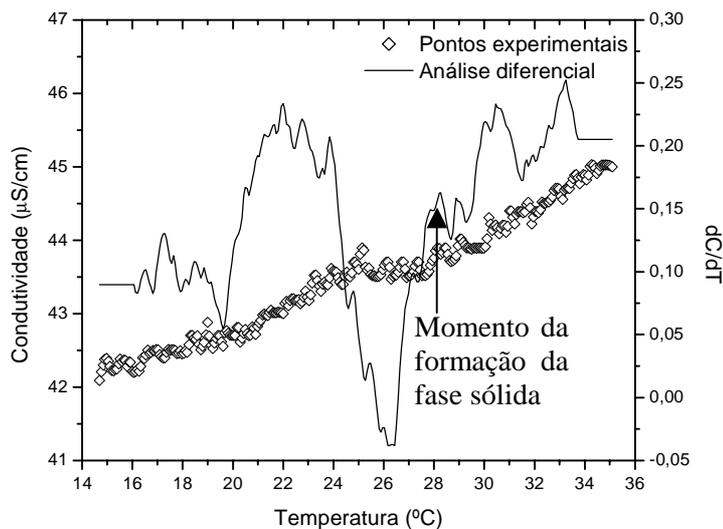


Figura 76 - Pontos de condutividade e análise diferencial para a determinação do ponto de formação de parafina do sistema C_6 (75,45% em massa) + C_{26} , $T = 28,3^{\circ}\text{C}$.

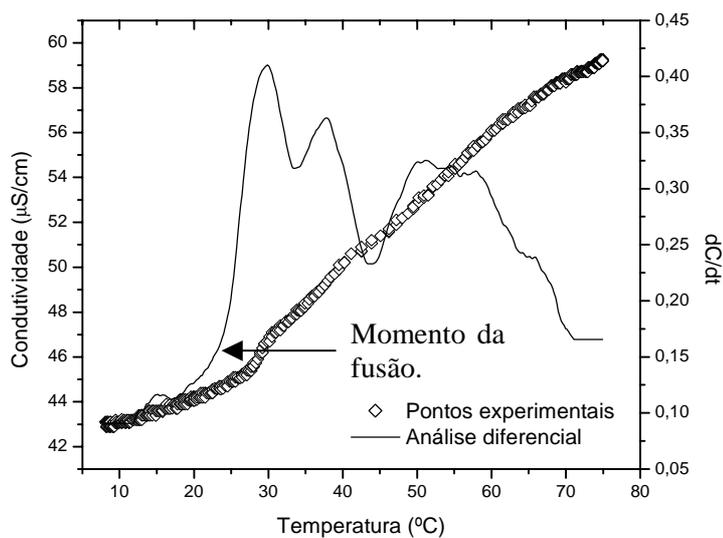


Figura 77 - Identificação do ponto de fusão de uma amostra de petróleo parafínico proveniente de um campo de produção do estado da Bahia, $T = 23,6^{\circ}\text{C}$.

Aplicando a correção de temperatura anteriormente citada no Item 3.1.2 encontra-se a temperatura corrigida e na Tabela 2 apresenta a comparação entre as temperaturas de aparecimento da parafina sólida pelas duas técnicas empregadas.

Tabela 2 - Comparação entre a temperatura de alteração de fase obtida pela termometria e condutivimetria em cinco diferentes amostras.

Sistema	T _{Termometria} (°C)	T _{Condutivimetria} (°C)	Desvio padrão
Parafina PETROBRAS/RELAM (C ₂₉ H ₆₀)	63,1	59,7	2,40
Querosene (40% em massa) + C ₂₉ H ₆₀	51,0	50,4	0,42
C ₅ (50,25% em massa) + C ₂₆ H ₅₄	39,0	37,9	0,78
C ₆ (60,00% em massa) + C ₂₆ H ₅₄	35,0	29,2	4,10
C ₆ (75,45% em massa) + C ₂₆ H ₅₄	30,5	28,3	1,56
Petróleo (BA)	36,5	26,3	7,21
Desvio padrão médio			2,75

4.2 - Curvas de solubilidade

Com os dados experimentais obtidos foi possível construir as curvas de solubilidade de parafina nos hidrocarbonetos leves que foram utilizados como solventes.

A título de conversão para fração molar e posterior uso dessa unidade de concentração em cálculos de modelagem, considerou-se que a parafina comercial utilizada é composta por hexacosano puro (C₂₆), essa consideração é baseada na temperatura de fusão da parafina em questão que é bastante próxima do ponto de fusão do hexacosano, já a parafina cedida pela PETROBRAS/RELAM considerou-se como nonacosano puro (C₂₉) pela mesma razão. A correção da temperatura já anteriormente citada no item 3.1.2 foi aplicada de acordo com o sensor de temperatura utilizado em cada sistema.

Os resultados encontram-se nas Tabelas 1 a 5 e Figuras 56 a 60 e demonstram a comparação do modelo ideal com os dados experimentais bem como uma comparação com dos pontos obtidos com dados da literatura no caso do sistema C₇ + C₂₆. Para os cálculos das curvas de solubilidade utilizou-se a Equação 15.

Tabela 3 - Dados experimentais para a construção das curvas de solubilidade para o sistema C₅ + C₂₉.

T (°C)	% W _{Querosene}	% W _{C₂₆}
63,1	0	100
53,4	40,00	60,00
47,1	59,80	40,20
42,4	70,09	29,91

38,0	80,02	19,98
31,1	89,92	10,08
25,5	95,00	5,00
-20,0*	100	0

* Dado obtido na literatura.

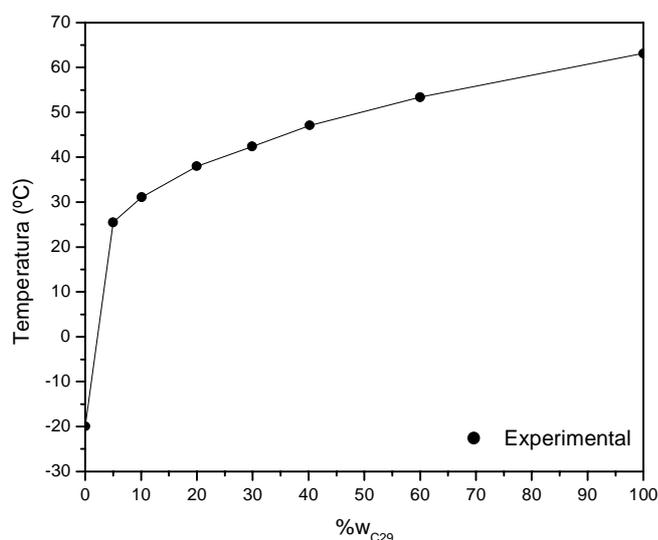


Figura 78 - Curva de solubilidade do sistema querosene + C₂₉ a partir dos resultados da termometria.

Tabela 4 - Dados experimentais para a construção das curvas de solubilidade para o sistema C₅ + C₂₆.

T (°C)	%wC ₅	%wC ₂₆	x _{C₅}	x _{C₂₆}	%wC ₂₆ calculado	x _{C₂₆} calculado	Desvio %wC ₂₆ (%)	Desvio x _{C₂₆} (%)
57,2	0	100	0	1	100	1	0	0
42,2	40,00	60,00	0,772	0,228	70,26	0,317	14,60	28,19
39,0	50,25	49,75	0,837	0,163	61,59	0,240	19,23	32,02
33,3	64,88	35,12	0,904	0,096	45,91	0,143	23,50	32,74
31,0	72,87	27,13	0,932	0,068	39,90	0,116	32,00	40,92
27,4	80,00	20,00	0,953	0,047	31,22	0,082	35,93	42,81
24,4	84,89	15,11	0,966	0,034	25,00	0,062	39,55	45,01
17,2	90,05	9,95	0,979	0,021	13,49	0,030	26,26	28,54
-129,7*	100	0	1	0	0	0	0	0
Desvio Médio (%)							21,23	27,80

* Dado obtido na literatura.

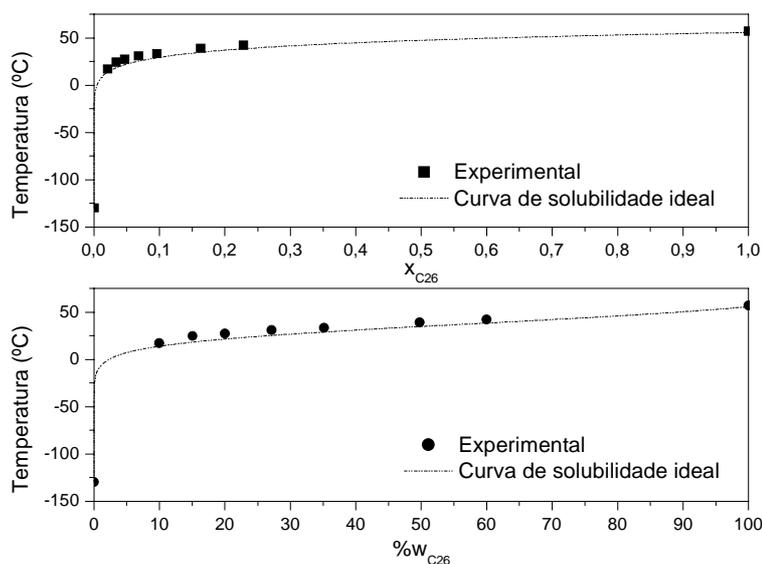


Figura 79 - Curva de solubilidade do sistema $C_5 + C_{26}$ a partir dos resultados da termometria.

Tabela 5 - Dados experimentais para a construção das curvas de solubilidade para o sistema $C_6 + C_{26}$.

T (°C)	% w _{C6}	% w _{C26}	x _{C6}	x _{C26}	% w _{C26} calculado	x _{C26} calculado	Desvio % w _{C26} (%)	Desvio x _{C26} (%)
57,2	0	100	0	1	100	1	0	0
38,8	50,06	49,94	0,810	0,190	57,63	0,235	11,90	19,26
35,8	60,00	40,00	0,865	0,135	47,43	0,180	17,25	24,85
32,9	70,40	29,60	0,910	0,090	39,84	0,137	26,73	33,56
30,9	75,45	24,55	0,929	0,071	34,66	0,114	30,76	35,93
24,8	80,06	19,94	0,945	0,055	25,31	0,064	11,00	37,87
23,0	85,03	14,97	0,960	0,040	19,38	0,053	22,77	12,98
17,8	90,10	9,90	0,975	0,025	12,28	0,032	19,39	20,98
8,1	94,96	5,04	0,988	0,012	4,55	0,011	8,35	8,68
-95,3*	100	0	1	0	0,00	0	0	0
Desvio Médio (%)							14,82	18,49

* Dado obtido na literatura.

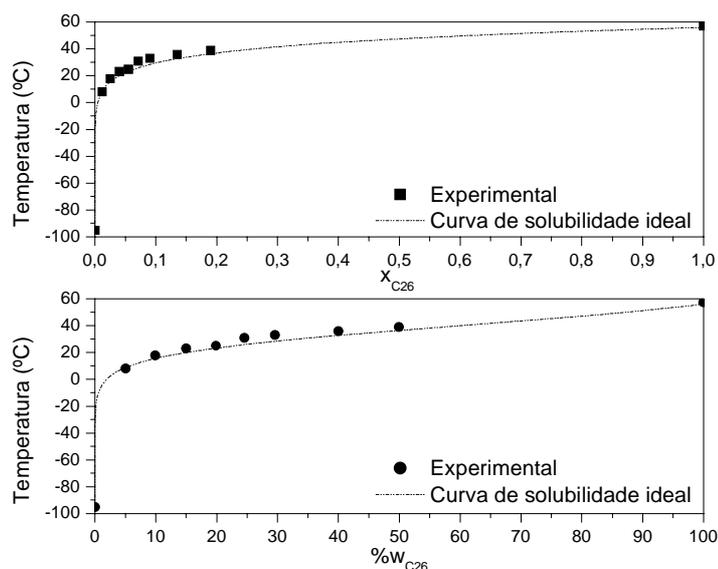


Figura 80 - Curva de solubilidade do sistema $C_6 + C_{26}$ a partir dos resultados da termometria.

Tabela 6 - Dados experimentais para a construção das curvas de solubilidade para o sistema $C_7 + C_{26}$.

T (°C)	%w _{C7}	%w _{C26}	x _{C7}	x _{C26}	%w _{C26} calculado	x _{C26} calculado	Desvio %w _{C26} (%)	Desvio x _{C26} (%)
57,2	0	100	0	1	100	1	0	0
42,3	34,31	65,69	0,657	0,343	63,25	0,320	3,86	7,38
37,2	48,42	51,58	0,775	0,225	48,28	0,203	6,84	10,94
30,9	65,22	34,78	0,873	0,127	32,06	0,114	8,49	11,36
25,7	76,91	23,09	0,924	0,076	21,43	0,069	7,74	9,30
20,1	89,58	10,42	0,969	0,031	13,26	0,040	21,42	23,17
-90,6*	100	0	1	0	0	0	0	0
Desvio Médio (%)							6,79	8,73

* Dado obtido na literatura.

Os dados de Provost (1998) apresentados na Figura 81 apresentaram desvio médio em relação ao modelo ideal de 6,25% e 14,01% para as unidades em porcentagem mássica e fração molar respectivamente.

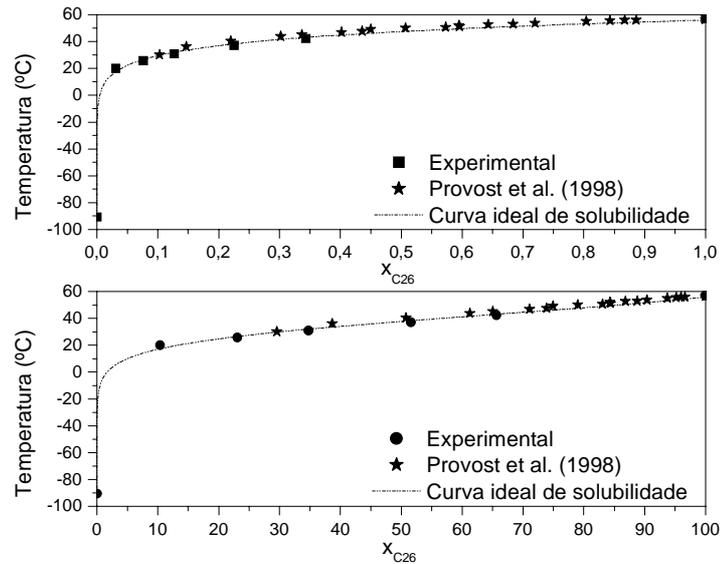


Figura 81 - Curva de solubilidade do sistema $C_7 + C_{26}$ a partir dos resultados da termometria.

Tabela 7 - Dados experimentais para a construção das curvas de solubilidade para o sistema $C_{10} + C_{26}$.

T (°C)	% w C_{10}	% w C_{26}	$x_{C_{10}}$	$x_{C_{26}}$	% w C_{26} calculado	$x_{C_{26}}$ calculado	Desvio % w C_{26} (%)	Desvio $x_{C_{26}}$ (%)
57,2	0	100	0	1	100	1	0	0
46,6	30,20	69,80	0,527	0,473	68,91	0,462	1,30	2,26
42,1	45,22	54,78	0,680	0,320	54,13	0,314	1,20	1,80
36,0	64,14	35,86	0,822	0,178	36,63	0,183	2,09	2,68
32,0	75,02	24,98	0,886	0,114	27,30	0,127	8,49	10,03
29,7	79,39	20,61	0,908	0,092	22,74	0,102	9,37	10,72
23,5	89,69	10,31	0,957	0,043	13,25	0,056	22,21	23,71
17,6	94,81	5,19	0,979	0,021	7,63	0,031	32,02	33,06
-29,7*	100	0	1,000	0	0	0	0	0
Desvio Médio (%)							8,52	9,36

* Dado obtido na literatura.

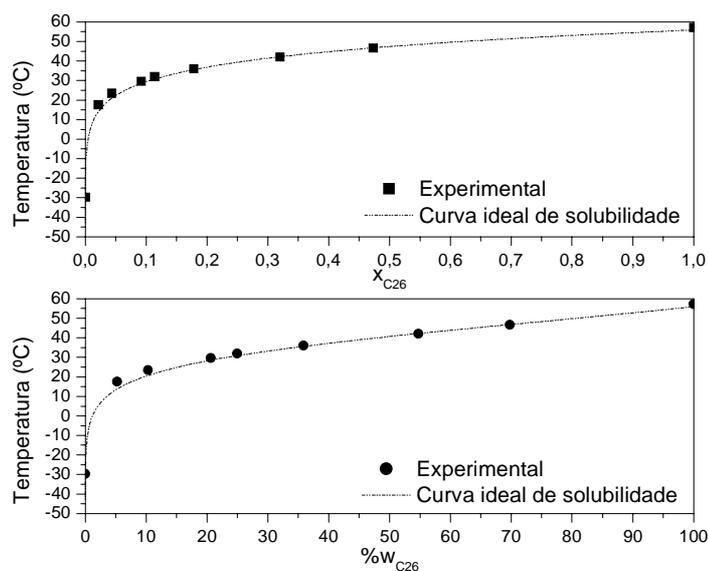


Figura 82 - Curva de solubilidade do sistema $C_{10} + C_{26}$ a partir dos resultados da termometria.

Tabela 8 - Dados experimentais para a construção das curvas de solubilidade para o sistema $C_{12} + C_{26}$.

T (°C)	%w _{C12}	%w _{C26}	x _{C12}	x _{C26}	%w _{C26} calculado	x _{C26} calculado	Desvio %w _{C26} (%)	Desvio x _{C26} (%)
57,2	0	100	0	1	100	1	0	0
40,6	55,05	44,95	0,725	0,275	45,11	0,276	0,36	0,47
35,5	70,07	29,93	0,834	0,166	31,30	0,175	4,38	5,22
31,3	79,99	20,01	0,896	0,104	22,49	0,119	11,03	12,35
24,8	89,98	10,02	0,951	0,049	12,82	0,064	21,84	23,08
19,0	94,99	5,01	0,976	0,024	7,38	0,036	32,12	33,01
-9,6*	100	0	1	0	0,00	0,000	0,00	0,00
Desvio Médio (%)							9,96	10,59

* Dado obtido na literatura.

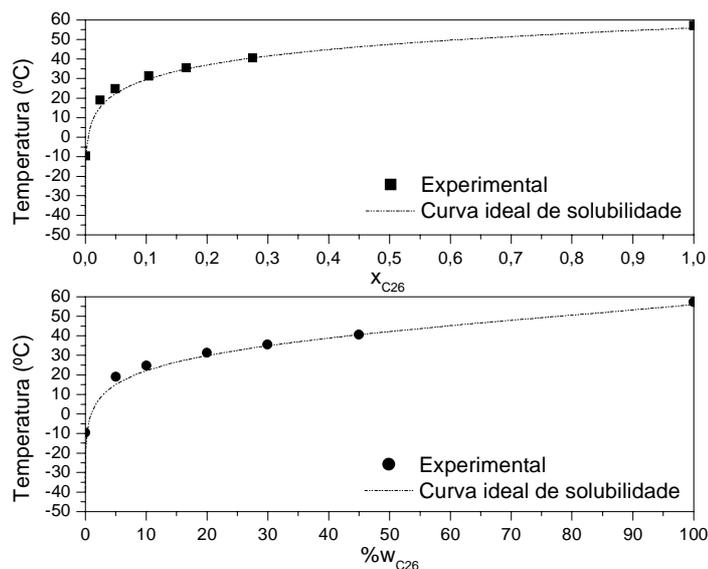


Figura 83 - Curva de solubilidade do sistema C₁₂ + C₂₆ a partir dos resultados da termometria.

4.3 - Modelagem da fase sólida pelo modelo UNIFAC modificado

A devida caracterização das fases após a formação da fase sólida é de grande importância para que se possa quantificar a parafina e as frações leves presentes em uma temperatura de equilíbrio.

Utilizaram-se soluções de dodecano (C₁₂) + parafina comercial (C₂₆) nas seguintes proporções em peso de C₁₂, 20, 50, 80 e 90%. O procedimento experimental para caracterização foi mostrado no Item 3.4.

Os dados encontrados por termometria para o sistema C₁₂ + C₂₆ serviram de base para os cálculos da fase sólida através do modelo de coeficiente de atividade UNIFAC modificado (Nocon et al., 1983), tais coeficientes foram calculados pelo programa escrito em FORTRAN, GAMMA.EXE (Magnussen, 1981). Os resultados encontram-se na Figura 84, a proximidade dos resultados obtidos por meio de análises cromatográficas com os resultados modelo de solução UNIFAC modificado comprova que a solução binária de parafina e alcano linear leve formam solução sólida.

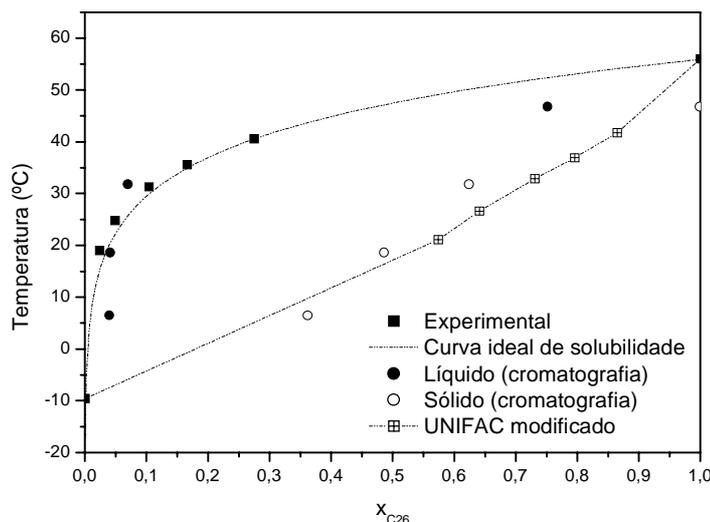


Figura 84 - Modelagem da fase sólida por UNIFAC modificado e resultados de caracterização por cromatografia do sistema C_{12} + parafina.

4.4 - Modelagem com redes neurais

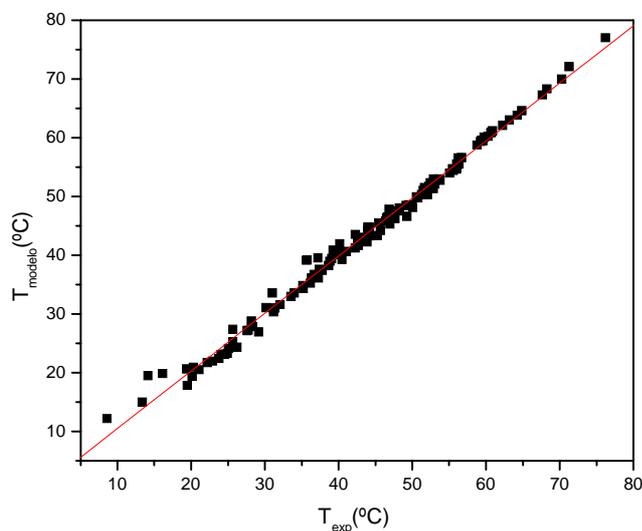
Redes neurais foram utilizadas para que fosse possível conseguir uma superfície de resposta para a solubilidade de parafinas em heptano em função da concentração e do seu número de carbonos. Com isso foi possível unir os dados experimentais obtidos com informações experimentais da literatura (Provost et al. (1998) e Roberts et al. (1994)) formando uma única base de dados totalizando 140 pontos experimentais de modo que a rede obtida é capaz de prever a formação de parafina, de C_{23} a C_{36} , em heptano.

A rede neural utilizada teve a seguinte configuração: uma cama de entrada, uma camada oculta com três neurônios e uma camada de saída com um neurônio. Na Tabela 9 são apresentados os parâmetros de rede obtidos pelo programa NEURO14.EXE escrito em FORTRAN.

Tabela 9 - Parâmetros obtidos após o processo de aprendizagem da rede neural para os sistemas C₇ + parafinas.

Váriavel	Camada Oculta			Camada de Saída
	1º Neurônio	2º Neurônio	3º Neurônio	1º Neurônio
Número de Carbonos da Parafina	0,85522	0,8571	-2,7549	-4,6516
Fração molar da de C ₇	0,58175	-2,1513	-0,66856	0,40058
Fração molar da parafina	-2,6650	19,554	0,97218	-5,1162
Bias	0,39246	0,51706	0,87187	0,98784

A Figura 85 apresenta a comparação dos dados obtidos pela rede com os dados observados experimentalmente. A equação da reta dos dados calculados *versus* experimentais mostrou coeficiente angular igual $a = 0,99463$ e coeficiente de correlação $R^2 = 0,992$ mostrando assim a coerência da predição, o desvio médio relativo foi de 2,936% para toda a base de dados utilizada, ou seja, 135 pontos. A Figura 86 apresenta a diferença entre a temperatura de formação de parafina calculada pelo modelo e a temperatura obtida experimentalmente. A superfície de resposta da solubilidade encontra-se na Figura 87.

**Figura 85 - Dados obtidos pela rede *versus* dados experimentais para os sistemas C₇ + parafinas.**

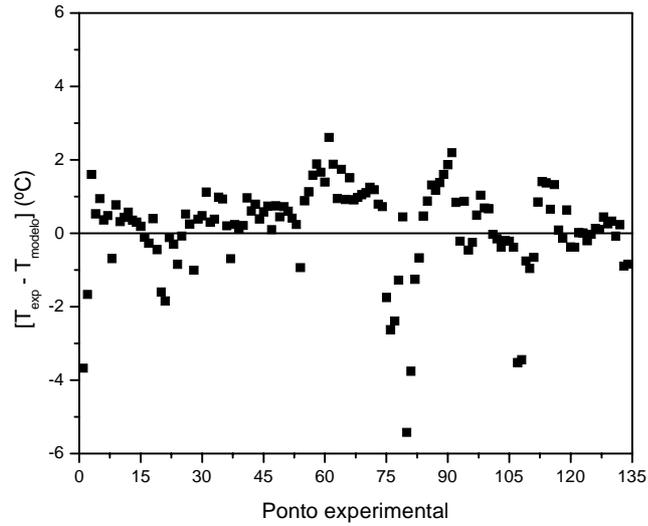


Figura 86 - Dispersão do erro absoluto entre os dados experimentais e os calculados pela rede para os sistemas C_7 + parafinas.

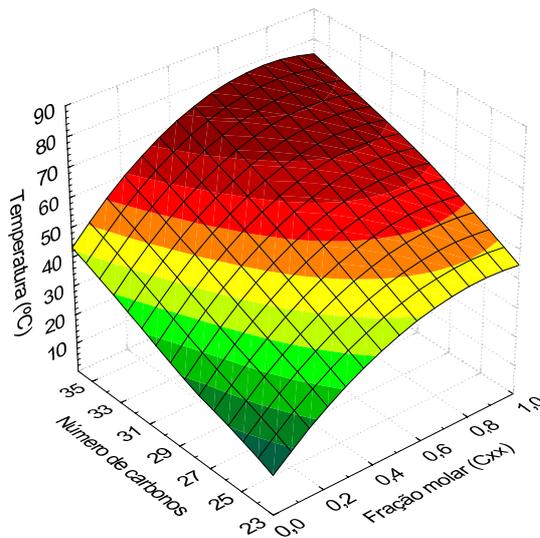


Figura 87 - Solubilidade de hidrocarbonetos (C_{23} a C_{36}) em heptano (C_7) de acordo com resultados obtidos por rede neural .

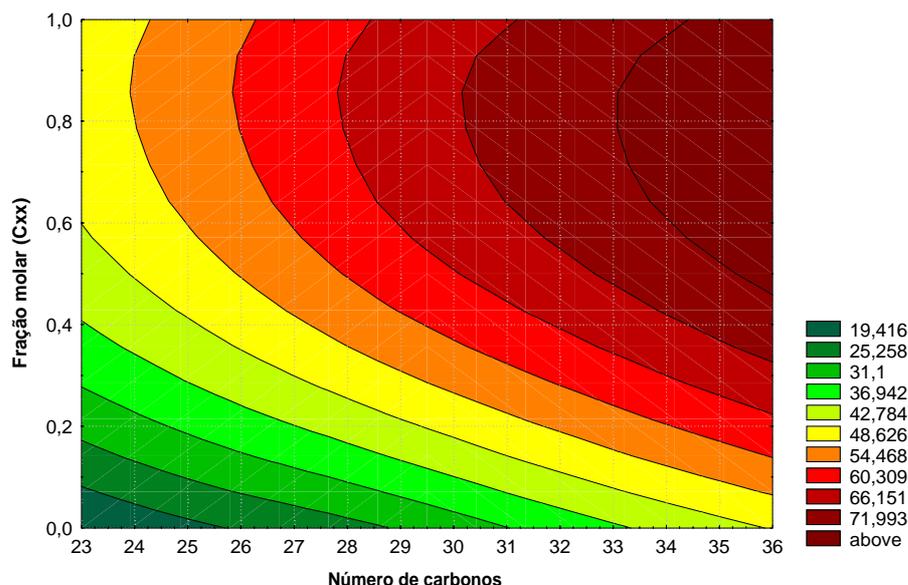


Figura 88 - Superfície de contorno da solubilidade de hidrocarbonetos (C_{23} a C_{36}) em heptano (C_7) de acordo com resultados obtidos por rede neural.

A seguir são apresentados os resultados de solubilidade calculados pela rede neural para os sistemas C_{26} + hidrocarbonetos leve (entre C_5 e C_{12}). Para esta rede foram utilizados 62 pontos e os parâmetros encontrados estão na Tabela 10.

A Figura 89 mostra a comparação dos dados obtidos pela rede com os dados observados experimentalmente. A equação da reta dos dados calculados *versus* experimentais mostrou coeficiente angular igual $a=0,99623$ e coeficiente de correlação $R^2=0,9854$ mostrando assim a coerência da predição, o desvio médio relativo foi de 4,182% para a base de dados utilizada. A Figura 90 apresenta a diferença entre a temperatura de formação de parafina calculada pelo modelo e a temperatura obtida experimentalmente, ponto a ponto. As superfícies de resposta e contorno da solubilidade encontram-se na Figura 91 e Figura 92 respectivamente.

Tabela 10 - Parâmetros obtidos após o processo de aprendizagem da rede neural para os sistemas C_{26} + solvente.

Váriavel	Camada Oculta			Camada de Saída
	1º Neurônio	2º Neurônio	3º Neurônio	1º Neurônio
Número de Carbonos da Parafina	0,33867	-0,29377	-0,44654	-2,9729
Fração molar de solvente	1,3228	0,68273	0,54882	1,3928
Fração molar da C_{26}	-3,5099	10,853	-0,33524	-12,208
Bias	0,39246	0,51706	0,87187	0,98784

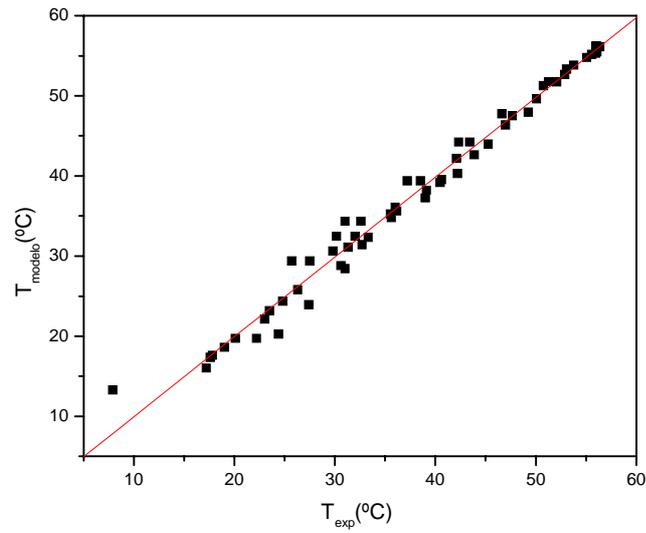


Figura 89 - Dados obtidos pela rede versus dados experimentais para os sistemas C_{26} + hidrocarbonetos leves.

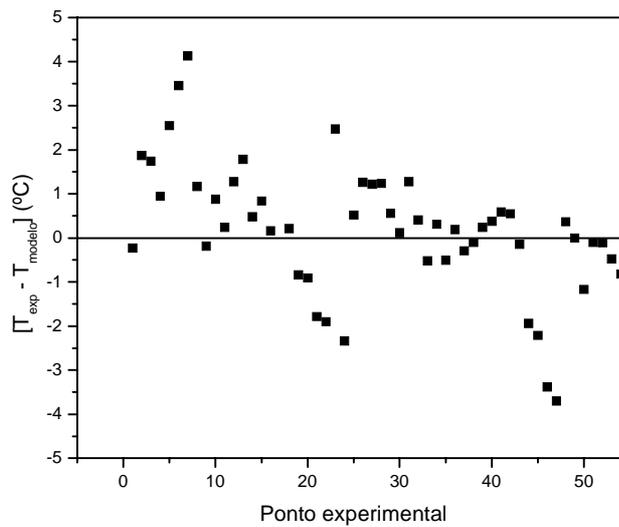


Figura 90 - Dispersão do erro absoluto entre os dados experimentais e os calculados pela rede para os sistemas C_{26} + hidrocarbonetos leves.

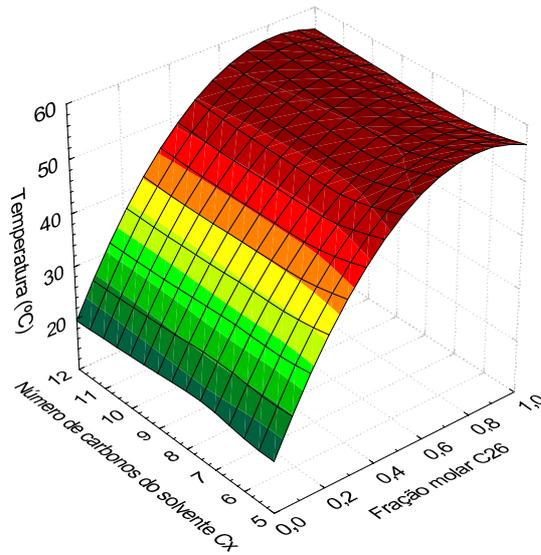


Figura 91 - Solubilidade de hexacosano (C₂₆) em diversos hidrocarbonetos leves (C₅ a C₁₂) de acordo com resultados obtidos por rede neural.

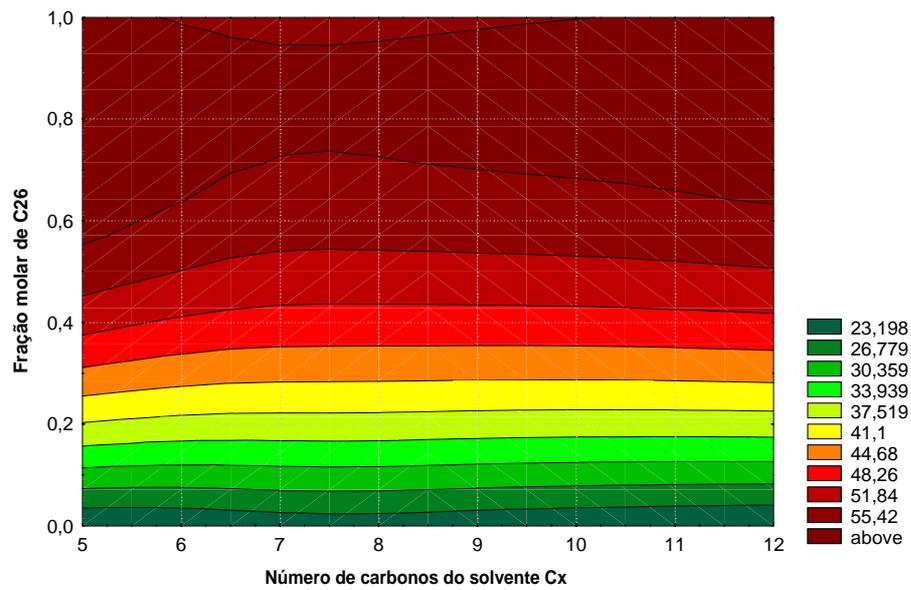


Figura 92 - Superfície de contorno da solubilidade de hexacosano (C₂₆) em diversos hidrocarbonetos leves (C₅ a C₁₂) de acordo com resultados obtidos por rede neural.

**Capítulo 5: CONCLUSÕES
E AGRADECIMENTOS**

5. Conclusões

O emprego da termometria para se obter dados de solubilidade de sistemas de hidrocarbonetos se mostrou uma técnica viável que apresenta vantagens como o uso de pouca quantidade de amostra para se realizar os experimentos, o ponto de formação de parafina sólida é facilmente identificado por meio de um software que possa plotar a taxa de resfriamento na célula de equilíbrio como foi mostrado neste trabalho.

Foi percebido que a técnica perde precisão com a diminuição da concentração de parafina, apesar disso, somente em concentrações menores que 5% de parafina é que foi notado o comprometimento quanto à qualidade dos resultados. Como a técnica baseia nas informações (alterações) de temperatura do sistema, em baixas concentrações o calor mensurável da formação da fase sólida se torna menor e com isso as variações de temperatura podem ser menores que o limite de medição dos sensores prejudicando a identificação da formação.

Comparado-se os resultados obtidos experimentalmente neste trabalho, mas especificadamente o sistema heptano + parafina e os dados de Provost (1998) obtiveram-se desvios relativos médios muito próximos (em torno de 6%) para ambos os conjuntos de dados em relação à solubilidade ideal. Isto mostra que a técnica é capaz de produzir resultados coerentes com a literatura.

Os projetos da célula bem como de todo o aparato informatizado se mostrou bastante versátil e de baixo custo e poderá vir a ser utilizado para a obtenção de outros dados de equilíbrio não só de orgânicos mas de sais como já ocorre com o sistema AqDados. Com o sistema de aquisição de dados montado neste trabalho pode-se coletar e identificar dados de equilíbrio através da termometria simultaneamente a condutivimetria.

Os experimentos condutivimétricos mostraram que os sistemas binários solventes e parafinas apresentam baixa condutividade, em torno de 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e mesmo o petróleo bruto utilizado cujo número de espécies químicas presentes é muito grande apresentou condutividade na mesma magnitude.

Com relação ao uso da condutimetria para identificar mudanças de fases em sistemas com hidrocarbonetos, esta técnica apresentou resultados coerentes para os seis pontos estudados, porém, a mesma não apresentou boa reprodutibilidade. Em concentrações abaixo de 50% de parafina a condutividade perde a capacidade de informar o instante na mudança de fase devido ao pouco calor liberado para a formação da fase sólida que

conseqüentemente leva a uma pequena alteração na temperatura do sistema que não é capaz de influenciar o comportamento da condutividade.

A determinação do ponto de fusão do petróleo baiano através da condutivimetria apresentou desvio padrão de 7,21°C, este alto valor tem uma explicação, ao contrário dos sistemas binários utilizados o petróleo é um sistema multicomponente, por isso possui componentes com diferentes pontos de fusão e como a condutividade é uma propriedade sensível, a alteração no seu comportamento começou bem antes do que a indicada pela termometria devido a fusão das frações mais leves do petróleo.

Quanto à modelagem da solubilidade por redes neurais, o conjunto de dados da literatura acrescido das informações experimentais deste trabalho formou uma base de dados confiável para que se pudesse ser empregada para fins de modelagem matemática. Com isso os resultados da modelagem por redes neurais se mostraram bastante coerentes, conseguindo modelar informações de solubilidade de uma ampla faixa de parafinas (C_{23} a C_{36}) em heptano. O desvio médio para esta modelagem matemática foi de 2,936%. A segunda rede neural obtida somente com dados obtidos neste trabalho também se mostrou confiável, indicando assim a consistência dos resultados experimentais encontrados, esta rede modelou a solubilidade de hexacosano numa ampla faixa de alcanos lineares leves (C_5 a C_{12}). O desvio relativo médio foi de 4,182%. Os baixos desvios com relação à solubilidade encontrada através das redes neurais mostram que o uso dos parâmetros de rede encontrados podem ser utilizados com segurança para se obter dados de solubilidade dentro da faixa de trabalho utilizada.

5.1 Agradecimentos

Os pesquisadores envolvidos nesse projeto agradecem à Agência Nacional do Petróleo - ANP e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pelo apoio financeiro dado para a realização deste trabalho e também o uso das rotinas de cálculo do modelo UNIFAC cedidas gentilmente pelo grupo de pesquisa IVC-SEP da Universidade Técnica da Dinamarca.

Capítulo 11: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

11. Referências

- CARNAHAN, N.F. Paraffin deposition in petroleum production. *Journal of Petroleum Technology*, v.41, n.11, p.1024-1025, 1989.
- CARVALHO, J.M. *Um sistema de aquisição de dados com interface gráfica para aplicações em termometria quasi-isotérmica*. 1997. 89f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Elétrica. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- COUTINHO, J.A.P.; DAUPHIN, C.; DARIDON, J.L. Measurements and modelling of wax formation in diesel fuels. *Fuel*, v.79, n.6, p.607–616, 2000.
- FINKE, H.L.; GROSS, M.E.; WADDINGTON, G. and HUFFMAN, H.M. Low-temperature thermal data for the nine normal paraffin hydrocarbons from octane to hexadecane. *Journal American Chemical Society*, v.76, n.2, p.333-341, 1954.
- GOLDMAN, M.S.; NATHAN, C.C. Prevention of paraffin deposition and plugging. United States Patent Office N° 2,817,365, Dezembro 1957.
- HOLDER, G.D.; ENICK, R.M.; MOHAMED, R. S. Solids formation in hydrocarbon systems. *Fluid Phase Equilibria*, v.117, n.1, p.126-137, 1996.
- KOVACS Z. L. *Redes Neurais artificiais. Fundamentos e Aplicações*. São Paulo: Edição Acadêmica. 1996.
- LIRA-GALEANA, C.; FIROOZABADI, A.; PRAUSNITZ, J.M. Thermodynamics of wax precipitation in petroleum mixtures. *AIChE Journal*, v.42, n.1, p.239-248, 1996.
- MADSEN, L.H.E. and BOISTELLE, R. Solubility of long-chain n-paraffins in pentane and heptane. *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, v.72, p.1078, 1976.
- MADSEN, L.H.E. and BOISTELLE, R. Solubility of octacosane and hexatriacontane in different n-alkane solvents. *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, v.75, p.1254, 1979.
- MAGNUSSEN, T. Description of a library of thermodynamic subroutines MAN-8101. IVC-SEP Phase Equilibria and Separation Processes. Lyngby, Denmark, 1981.
- MANNING, F.S.; THOMPSON, R.E. *Oilfield processing Volume two: Crude oil*. Tulsa, OK: Pennwell Books, 1995. v.2, c.2, p.13-15.
- MANSOORI, G.A. Modeling of asphaltene and other heavy organics depositions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v17, p.101-111, 1997.
- MANSOORI, G.A. ASPHRAC: Asphaltene, Resin, Wax, etc. Deposition Prediction Package and Database. Disponível em: <http://tigger.uic.edu/~mansoori/ASPHRAC_html>. Acesso em: 22 de julho de 2002.

- MICHELSEN, M.L. The isothermal flash problem. Part I. Stability. *Fluid Phase Equilibria*, v.9, n.1, p.1-19, 1982.
- NASCIMENTO, Y. C.; DANTAS, J. H. A.; SOUZA, C. P.; NUNES, A. I. V. Determination of solubility data of solid-liquid equilibrium using quasi-isothermic thermometry technique. In: 6th World Congress of Chemical Engineering, 2001, Melbourne-AUS.
- NOCON, G. ; WEIDLICH, U.; GMEHLING, J.; MENKE, J.; ONKEN U. Prediction of gas solubilities by a modified UNIFAC equation. *Fluid Phase Equilibria*, v.13, p.381-392, 1983.
- PAN, C.; RADOSZ, M. Modeling of solid-liquid equilibria in naphthalene, normal-alkane and polyethylene solutions. *Fluid Phase Equilibria*, v.155, p.57-73, 1999.
- PAULY, J.; DAUPHIN, C.; DARIDON, J.L. Liquid-solid equilibria in a decane + multi-paraffins system. *Fluid Phase Equilibria*, v.149, n.1, p.191-207, 1998.
- PEDERSEN, W.B, HANSEN, A.B.; LARSEN, E.; NIELSEN, A.B.; RONNINGSEN, H.P. Wax precipitation from North-Sea crude oils: 2. solid-phase content as function of temperature determined by pulsed NMR. *Energy&Fuels*, v.5, p.908-913, 1991.
- PEDERSEN, K.S.; SKOVBORG, P.; RONNINGSEN, H.P. Wax precipitation from North-Sea crude oils: 4. thermodynamic modeling. *Energy&Fuels*, v.5, p.924-932, 1991.
- PRAUSNITZ, J.M.; LICHTENTHALER, R.N.; AZEVEDO, E.G. ***Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria***. 1^a Ed. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1986. cap. 9.
- PROVOST, E.; CHEVALLIER, V.; BOUROUKBA, M.; PETITJEAN, D.; DIRAND, M. Solubility of some n-alkanes (C₂₃,C₂₅,C₂₆,C₂₈) in heptane, methylcyclohexane, and toluene. *Journal of Chemical Engineering Data*, v.43, p.745-749, 1998.
- ROBERTS, K.L.; ROUSSEAU, R.W.; TEJA, A.S. Solubility of Long-chain n-Alkanes in Heptane between 280 and 350 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v.39, p.793-795, 1994.
- ROBINSON, D.B.; PENG, D.; CHUNG, S.Y. The development of the Peng - Robinson equation and its application to phase equilibrium in a system containing methanol. *Fluid Phase Equilibria*, v.24, n.1, p.25-41, 1985.
- ROEHNER, R.M. and HANSON, F.V. Determination of wax precipitation temperature and amount of precipitated solid wax versus temperature for crude oils using FT-IR spectroscopy. *Energy & Fuels*, v.15, p.756-763, 2001.
- SILVA, D.N. *Degradacao fotoquímica de hidrocarbonetos da gasolina em efluentes aquosos*. 2002. 105f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia,

- Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- SRIVASTAVA, S.P.; SAXENA, A.K., TANDON, R.S. and SHEKHER, V. Measurement and Prediction of Solubility of Petroleum Waxes in Organic Solvents. *Fuel*, v.76, n.7, p.625-630, 1997.
- STRAPASSON, A.B.; NETO, A.S.; SOLETTI, A.T.; BRIGHENTI, C.R.F. Geologia do Petróleo. Disponível em: <<http://geocities.yahoo.com.br/geologiadopetroleo/>>. Acesso em: 22 de julho de 2002.
- SNYDER, R.G.; GOH, M.C.; SRIVATSAVOY, V.J.P.; STRAUSS, H.L.; DORSET, D.L. Measurement of the growth kinetics of microdomains in binary n-alkane solid solutions by infrared spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry*, v.96, n.28, p.10008, 1992.
- SNYDER, R.G.; CONTI, G.; STRAUSS, H.L.; DORSET, D.L. Thermally-induced mixing in partially microphase segregated binary n-alkane crystals. *Journal of Physical Chemistry*, v.97, n.28, p.7342-7350, 1993.
- TATIBANA, C.Y.; KAETSU, D. Y. Introdução às Redes Neurais. Disponível em: <<http://www.din.uem.br/ia/neurais/>>. Acesso em: 17 de fevereiro de 2003.
- TAVARES, E. C.; MARCELINO, S. I. S.; SOUZA, C. P.; CHIAVONE-FILHO, O. Determination Of Salt Solubility Data For Ternary Systems With A Quasiisothermic Thermometric Technique. *Thermochimica Acta*, v.328, p.253-258, 1999.
- TAWER, R.D.C.A.N.; DICK, G. Asphaltene deposition in production facilities. *SPE Production Engineering*, v.5, n.4, p.475-480, 1990.
- University of Bristol Scanning Probe Microscopy Group Home Page. Disponível em: <<http://spm.phy.bris.ac.uk/>>. Acesso em: 22 de julho de 2002.
- WON, K.W. Thermodynamics for solid-liquid-vapor equilibria: wax phase formation from heavy hydrocarbon mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v.30, p.265-279, 1986.
- ZUO, J.Y.; ZHANG, D.D. A thermodynamic model for wax precipitation. In: 2nd INTERNATIONAL CONFERENCE ON PETROLEUM PHASE BEHAVIOR AND FOULING, 2000, Copenhagen-DK.