

Monografia de Graduação

Estudo do desempenho antioxidativo de um novo composto derivado do cardanol hidrogenado aplicado à gasolina automotiva

Julianna Karla Paiva Alves

Natal, maio de 2006

MONOGRAFIA DE GRADUAÇÃO

TÍTULO:

“Estudo do desempenho antioxidativo de um novo composto derivado do cardanol hidrogenado aplicado à gasolina automotiva”

ALUNA:

Julianna Karla Paiva Alves

ORIENTADORES:

*Afonso Avelino Dantas Neto
Tereza Neuma de Castro Dantas*

COLABORADORA:

Indira Carla Carlos da Costa

PERÍODO:

Fevereiro/2005 a Junho/2006

*Dedicada aos meus
pais José e Zélia que
fizeram tudo por mim.*

Agradecimentos

A Cristo Rei por guiar a minha vida egundo a Sua vontade.

E a ANP que através da comissão gestora PHR-14 forneceu recursos financeiros para a realização deste trabalho.

Sumário

1. Introdução	2
2. Objetivos	4
2.1 Objetivo Geral	4
2.2 Objetivos Específicos	4
3. Aspectos teóricos	6
3.1 Gasolina	6
3.1.1 Considerações Gerais	6
3.1.2 Octanagem da Gasolina	10
3.2 Goma	11
3.2.1 Considerações Gerais	11
3.2.2 Mecanismo de Formação de Goma	12
3.3 Aditivos	17
3.3.1. Antioxidantes	18
3.3.2. Moléculas Antioxidantes	19
4. Estado da Arte	22
5. Metodologia	25
5.1. Metodologia de Coleta	25
5.2. Metodologia de Análise	26
5.2.1. Método da Goma Lavada e Não Lavada (ASTM D381)	26
5.2.2. Método do Período de Indução (ASTM D525)	27
5.2.4. Método da Cor ASTM para Produtos Derivados do Petróleo (ASTM D1500)	27
6. Resultados e Discussões	30
6.1. Resultados de goma lavada	30
6.2. Resultados de período de indução	34
6.3. Resultados de cor ASTM	35
7. Conclusões	38
8. Referências Bibliográficas	40
Anexo A - Relatório de Estágio Supervisionado	42

Lista de Figuras

Figura 3.1	9
Figura 3.2	16
Figura 5.1	27
Figura 6.1	32
Figura 6.2	32
Figura 6.3	33

Lista de Tabelas

Tabela 3.1	17
Tabela 6.1	30
Tabela 6.2	31
Tabela 6.3	31
Tabela 6.4	35
Tabela 6.5	36

Lista de Siglas e Nomenclatura

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

A gasolina pode ficar estocada por algum tempo, desde a produção até a queima nos motores, e durante esse período sofre uma degradação natural, comumente denominada de oxidação, que é função da sua composição, do contato com o oxigênio do ar, da temperatura e da exposição à luz. O principal produto de oxidação da gasolina é a goma, substância que normalmente está dissolvida no combustível, mas que, quando este é totalmente evaporado, permanece nas superfícies como uma resina aderente e insolúvel.

Para melhorar o desempenho da gasolina são adicionados na própria refinaria aditivos classificados em antioxidantes, antidetonantes, detergentes, melhoradores de lubricidade, dentre outros. Os antioxidantes são utilizados para prevenir e reduzir a formação de depósitos de goma, pois funcionam como retardadores do processo oxidativo que leva à formação de goma, razão pela qual, estes compostos são destacados na formulação de aditivos.

Muitos dos problemas existentes nos motores dos veículos são provenientes da formação de grandes quantidades de depósitos no sistema combustível. Estes depósitos afetam a dirigibilidade do veículo (motor engasgando, rateando e afogando), reduzem o desempenho do motor (perda de potência, redução da aceleração, consumo do combustível, detonação, aumento do requisito de octanagem) e aumentam as emissões de gases de exaustão (HO, CO, NO).

Além dos preços dos aditivos importados significarem um custo alto na produção de gasolina, com um preço médio de US\$ 5 por quilo, os antioxidantes utilizados atualmente não estão satisfazendo as especificações da gasolina brasileira que admite no máximo 5mg/100mL de goma lavada, o que justifica o desenvolvimento de trabalhos na área de química fina.

Aminas aromáticas e fenóis substituídos são apresentados na literatura como moléculas com estruturas químicas favoráveis a um bom desempenho antioxidativo (Neri, 1997; Schrepfer e Stansky, 1981; Litwienko, Kasprzycka-Guttman e Jamanek, 1999; Dexter, 1992). Diante disso, o presente estudo pretende avaliar a influência da concentração no desempenho de um antioxidante desenvolvido no Laboratório de Tecnologia de Tensoativos, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, derivado do Cardanol Hidrogenado, comparando com aditivos comerciais utilizados nas refinarias atualmente. Baseado neste estudo, deseja-se determinar a concentração ótima de antioxidante a ser utilizada na gasolina automotiva.

Capítulo 2

Objetivos

2. Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo comparar o desempenho antioxidativo de um novo composto derivado do cardanol hidrogenado, o AOC1 (2,4,6 tri-terbutil ou pentadecilfenol), com antioxidantes utilizados atualmente nas refinarias, o DBPC (Butil Hidroxi Tolueno ou BHT) e o PDA (p-fenilenodiamina), e determinar a concentração desses compostos que corresponda ao melhor desempenho em gasolina automotiva.

2.2 Objetivos Específicos

- Analisar o teor de goma formado na gasolina durante o período de estocagem através do método goma lavada e goma não lavada e período de indução;
- Analisar o aspecto da cor da gasolina durante o mesmo período de estocagem;
- Comparar o novo antioxidante com os atualmente utilizados na refinaria e determinar a concentração ótima de cada um deles.

Capítulo 3

Aspectos Teóricos

3. Aspectos teóricos

3.1 Gasolina

3.1.1 Considerações Gerais

A gasolina é um dos numerosos produtos derivados do petróleo bruto. É composta de mais de 500 hidrocarbonetos que podem variar de 3 a 12 carbonos, e pontos de ebulição na faixa de 30°C a 220°C a pressão atmosférica. Além dos hidrocarbonetos, a gasolina pode conter também compostos oxigenados, compostos de enxofre, compostos de nitrogênio e compostos metálicos, todos eles em baixas concentrações.

A gasolina foi inventada depois da descoberta do petróleo, por volta do ano de 1850, quando diversos processos de refino foram desenvolvidos para fazer o petróleo mais aproveitado. Os primeiros tipos de gasolinas foram produzidos como sub-produtos do processo de obtenção de querosene que era utilizado como combustível para iluminação. Como ainda não tinham sido desenvolvidos os motores de combustão interna, a gasolina não tinha mercado e era descartada.

Quando o automóvel foi criado, surgiu um novo mercado para a gasolina. No início, os motores de automóveis utilizavam como combustível a fração de gasolina retirada diretamente da torre de destilação. Esse processo sozinho rendia menos de 1 barril de gasolina para cada 15 barris de petróleo processado.

Os processos de obtenção da gasolina foram sendo aperfeiçoados simultaneamente com os projetos dos motores de forma a conseguir bons rendimentos nas refinarias e satisfazer os requisitos de qualidade cada vez mais exigentes.

Vários processos podem ser utilizados para obter a gasolina a partir do petróleo. Os principais processos de obtenção de gasolina são:

Destilação

O petróleo aquecido a 350°C-400°C é bombeado para uma torre de fracionamento onde, à pressão atmosférica é separado em várias frações: gasolina de destilação direta ou primária, querosene, óleo diesel, gasóleo e cru reduzido. Tanto a quantidade como a composição de hidrocarbonetos da gasolina primária, dependem do tipo de petróleo destilado. Assim sendo, estas gasolinas diferem bastante em suas propriedades, como densidade, características de vaporização, poder antidetonante, etc. Ela é usada como um dos

componentes do pool de gasolina final já que é considerada uma gasolina de baixa octanagem.

Recuperação da gasolina natural

O gás proveniente dos poços petrolíferos arrasta certa quantidade de hidrocarbonetos da faixa da gasolina. Estes hidrocarbonetos constituem a gasolina natural, possível de ser recuperada por vários processos.

A grande quantidade de hidrocarbonetos parafínicos de cadeia linear, existentes na gasolina natural, a torna altamente volátil comprometendo seu poder antidetonante e, por este motivo, limita sua quantidade na gasolina final.

Craqueamento

Este processo consiste em provocar a “ruptura” ou “quebra” das moléculas de hidrocarbonetos de alto ponto de ebulição para produzir outro de menor ponto de ebulição na faixa da gasolina. Pode-se utilizar o processo térmico ou catalítico. O craqueamento catalítico, usado modernamente permite o uso de pressões mais baixas do que o craqueamento térmico.

A gasolina de craqueamento catalítico constitui um excelente componente para mistura final, pois tem elevado índice de octano. Os hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos da carga de alimentação, de baixa octanagem, são convertidos em sua maioria em olefinas e aromáticos de alto índice de octano.

As gasolinas de craqueamento catalítico possuem índices de octano na ordem de 92 a 94, antes da adição de antidetonante. Possuem uma suscetibilidade razoável ao chumbo tetraetila (CTE) aumentando seu índice de octanagem de 5 a 7 unidades, com a adição de 0,8ml/l desse composto, mas a sua adição não é mais permitida na maioria dos países, inclusive no Brasil.

Hidrocraqueamento

Consiste em craquear frações pesadas de petróleo em presença de hidrogênio e de um catalisador. Este processo aumenta a flexibilidade dos refinadores e permite operar uma grande variedade de cargas como gasóleos virgens, óleos de reciclagem, gasóleo de craqueamento, etc.

As frações produzidas no hidrocraqueamento são muito estáveis; entretanto se elas forem constituir parte substancial da gasolina final, deverão ser submetidas aos processos de reforma para melhorar o índice de octano, por elas não possuírem as olefinas ramificadas de alta octanagem que estão presentes nos produtos oriundos do craqueamento catalítico.

Reforma

Todos os processos de reforma têm a mesma finalidade: converter frações de hidrocarbonetos de baixa octanagem da faixa da gasolina em frações de octanagem elevada.

Normalmente, as cargas das unidades de reforma são destilados primários de faixa 93 a 204°C, pois as frações mais leves não são adequadas.

A reforma pode ser térmica, em desuso, ou catalítica. A melhoria de octanagem advém, principalmente, do craqueamento das parafinas pesadas de baixa octanagem, formando parafinas e olefinas mais leves de elevada octanagem.

Na reforma catalítica, as reações de melhoria de octanagem incluem rearranjos moleculares, bem como, ruptura de moléculas. Dependendo do catalisador utilizado e das condições de operação as seguintes reações podem ocorrer:

- Os naftênicos perdem hidrogênio transformando-se nos aromáticos correspondentes de octanagem mais alta;
- As parafinas de cadeia normal sofrem rearranjos para dar seus isômeros de cadeia ramificada;
- As parafinas pesadas de baixo índice de octano são hidrocraqueadas para dar parafinas mais leves de maior octanagem;
- As parafinas pesadas perdem hidrogênio e formam anéis transformando-se em aromáticos de elevada octanagem.

Alquilação ou alcoilação

Neste processo são produzidos hidrocarbonetos de cadeia maior partindo de outros menores, isto é, líquidos na faixa da gasolina a partir de gases de refinaria são obtidos. É um processo caro, mas o produto final alquilado tem excelentes características antidetonantes. O produto de alquilação tem índice de octano de 95, sem adição de álcool e 106/107, com álcool etílico.

Isomerização

Este processo converte hidrocarbonetos de cadeia linear em seus isômeros de cadeia ramificada. O composto sofre uma reestruturação sem alterar seu peso molecular. Assim, o heptano normal que tem índice de octano zero (um dos padrões na escala de índice de octano) pode ser isomerizado dando uma mistura de iso-heptanos, algum dos quais possuindo índice de octano superior a 100.

A Figura 3.1 mostra a distribuição dos tipos de hidrocarbonetos nas gasolinas obtidas pelos diversos processos.

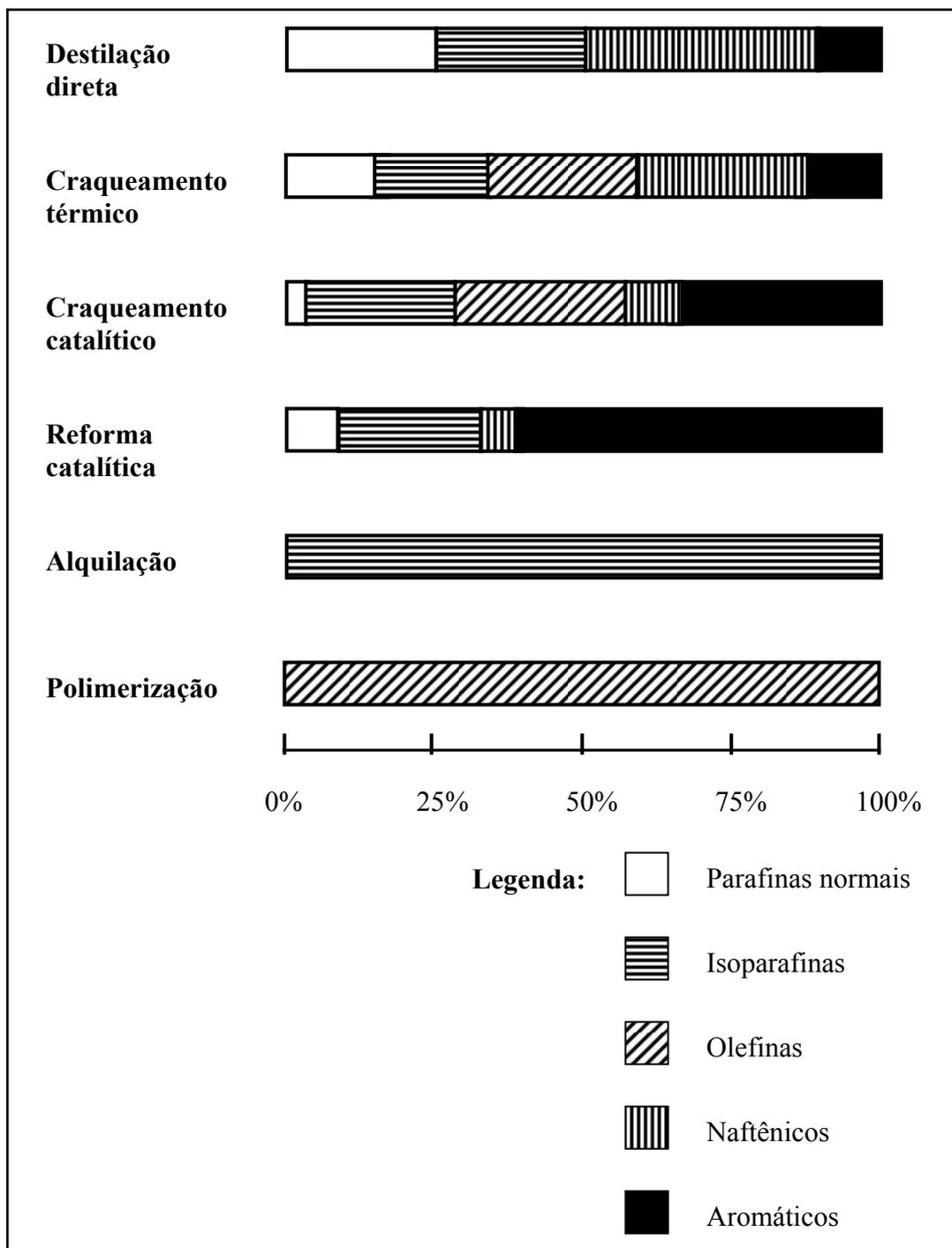


Figura 3.1. Distribuição dos hidrocarbonetos nas gasolinas obtidas por destilação direta, craqueamento térmico, craqueamento catalítico, reforma catalítica, alquilação e polimerização. (Fonte: V.B. Guthrie-Petroleum Products Handbook).

A gasolina básica (sem oxigenados) é constituída pelas misturas de diversas correntes das gasolinas obtidas pelos diferentes processos, cuja composição final dependerá das proporções em que estes constituintes sejam misturados no “pool” de gasolinas.

3.1.2 Octanagem da Gasolina

A octanagem mede a resistência da gasolina à detonação (popularmente conhecida de "batida de pino"), que leva à perda de potência e, se de grande intensidade e persistência, pode causar sérios danos ao motor. Convencionou-se atribuir índice de octanagem zero ao n-heptano, que é uma substância pura pouco resistente à compressão e índice 100 ao isoctano, substância que tem grande resistência à detonação quando sob pressão.

A escala de octanagem foi criada pelo Dr. Graham Edgar, da Ethyl Corporation, em 1926, e possibilitava a avaliação de combustíveis com índices de octano entre zero e cem. Com o desenvolvimento de novos processos de refino e uso de aditivos químicos para aumentar a octanagem, mais tarde a escala foi ampliada para permitir testar combustíveis com índice de octano maior que cem.

Os hidrocarbonetos presentes na gasolina em maior quantidade são os alcanos, compostos estáveis que tendem a ter uma combustão completa e a octanagem depende das ramificações e da quantidade de átomos de carbono na molécula. Nas parafinas de cadeias lineares, a octanagem decresce com a diminuição do número de carbonos, enquanto que numa cadeia ramificada a octanagem aumenta com a adição de carbonos ramificados na cadeia principal. Ainda dentro do grupo dos alcanos, tem-se os naftênicos que são cicloalcanos que contribuem de forma elevada para uma boa octanagem da gasolina.

Os hidrocarbonetos olefínicos podem, dependendo do processo de obtenção da gasolina, estar presentes em grandes quantidades na gasolina. Eles são instáveis, não sofrem uma combustão completa liberando gases tóxicos, mas contribuem para o aumento da octanagem da gasolina. Esses compostos olefínicos são muito susceptíveis ao ataque de oxigênio e desta forma a qualidade da gasolina será prejudicada pela reação de oxidação que leva a formação de goma.

Os aromáticos estão presentes em quantidade significativa na gasolina, e apesar de altamente tóxicos, contribuem para o aumento da octanagem da gasolina. Os aromáticos polinucleados possuem alto ponto de ebulição e estão presentes em pequenas quantidades.

A gasolina na sua composição final também pode apresentar compostos oxigenados, onde os mais comuns são éteres ou álcoois. No caso da gasolina brasileira adiciona-se etanol que atualmente corresponde a 25% em volume.

A adição de álcool contribui para a elevação da octanagem do combustível. Se o teor de álcool for inferior, o motor poderá apresentar problemas com detonação, formação de depósitos generalizados de fuligem e carbonização das velas de ignição, o que poderá causar

falhas no funcionamento do motor. Isso ocorre porque haverá menos oxigênio disponível para participar da queima de gasolina o que pode gerar ainda aumento significativo do teor de CO. Se o teor for superior, ocorrerá perda de potência pelo motor, acompanhada de um aumento no consumo de combustível, o que pode ser explicado pelo menor energético do álcool. (Portaria ANP 309 de 27/12/01)

A presença de compostos oxigenados na gasolina pode, no entanto, causar problemas no motor. Nos tanques de estocagem, devido à alta umidade do ar, o vapor de água pode se condensar e contribuir para a degradação do combustível. A água tende a retirar oxigenados da gasolina para uma camada composta de água/oxigenados, portanto, mudando a composição do combustível.

3.2 Goma

3.2.1 Considerações Gerais

A goma é um polímero de coloração escura que é formada a partir da oxidação ou polimerização de olefinas e di-olefinas. A gasolina que fica armazenada por muito tempo em um tanque de combustível do automóvel, está susceptível a formar goma que precipita e, conseqüentemente, entope o carburador e/ou bico injetores, causando problemas nos motores.

As olefinas e diolefinas, que levam à formação de goma, em temperaturas abaixo da ambiente se combinam lentamente com o oxigênio do ar, ou seja, oxidam. Estas reações se tornam rápidas com o aumento da temperatura da gasolina. Alguns desses depósitos são solúveis em gasolina, mas permanecerá no tanque de estocagem como uma resina adesiva quando a gasolina evaporar. A oxidação severa da gasolina pode também produzir uma goma insolúvel.

A oxidação de hidrocarbonetos durante a estocagem se inicia através da formação dos radicais peróxido e hidroperóxido que resultam, eventualmente, em goma e produtos ácidos. Gomas são levemente solúveis em gasolinas e sua formação é retardada através do uso de um inibidor, conhecido como antioxidante (Lubrizol Corporation, 2004).

A gasolina natural não contém di-olefinas e o problema da formação de goma normalmente não ocorre. Entretanto a gasolina obtida a partir de craqueamento e outros processos em condições severas de temperatura e/ou pressão têm uma grande quantidade de compostos olefínicos. Portanto compostos que não permitam a oxidação e a polimerização de

olefinas, devem ser adicionados a mistura final de gasolinas. Os aditivos com características detergentes, têm a capacidade de dispersar e remover os depósitos de goma do motor, mas só estão presentes na gasolina aditivada.

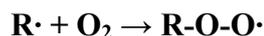
3.2.2 Mecanismo de Formação de Goma

O mecanismo de oxidação de hidrocarbonetos ocorre etapas, como a seguir:

- A etapa de iniciação que envolve a geração de radicais livres:



- A etapa de propagação: Uma vez um radical livre de hidrocarboneto foi formado, ele pode se combinar com o oxigênio para formar um radical peróxido (R-O-O·) que, por sua vez, pode reagir com outro hidrocarboneto, portanto, gerando outro radical livre de hidrocarboneto e um hidroperóxido (R-O-OH):



O processo de oxidação é, portanto, auto-catalisado. Os radicais livres pode também sofrer polimerização, dando origem a moléculas de alto peso molecular que se depositam no tanque de armazenamento de combustível, ou seja, a goma.

- Etapa de terminação: A reação em cadeia apenas é encerrada, na ausência de um antioxidante, por reações que levam a formação de produtos que não são radicais livres.



A função de encerrar ou quebrar a reação em cadeia do antioxidante é realizada através da doação de um átomo de hidrogênio do centro reativo do antioxidante para o radical peróxido. A atividade é suficientemente estabilizada por ressonância para descontinuar a reação em cadeia.

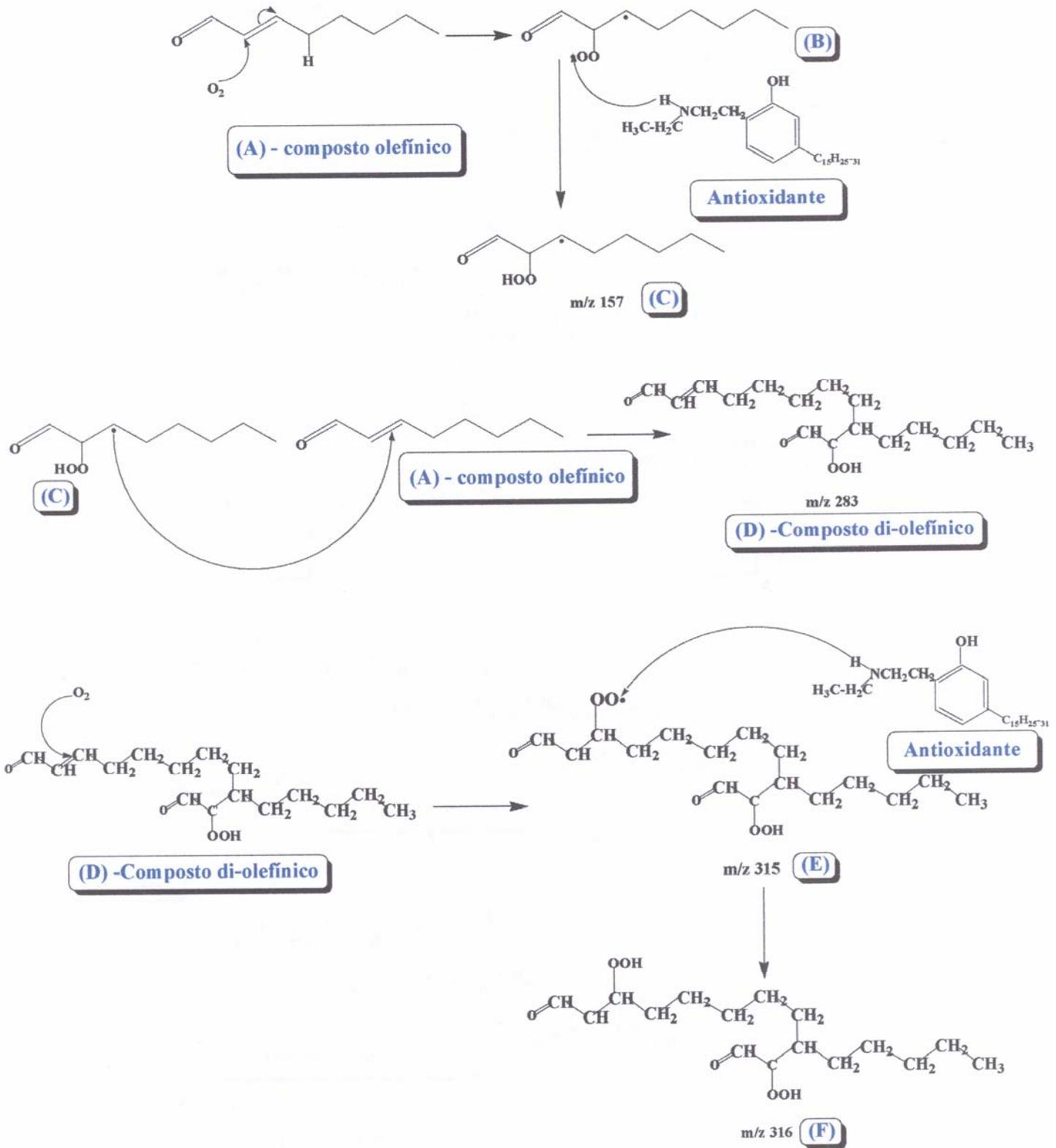
A presença de cobre e outros metais dissolvidos na gasolina irão catalisar ativamente o processo de oxidação. Nesse caso deve-se utilizar um desativador de metal para resolver o problema.

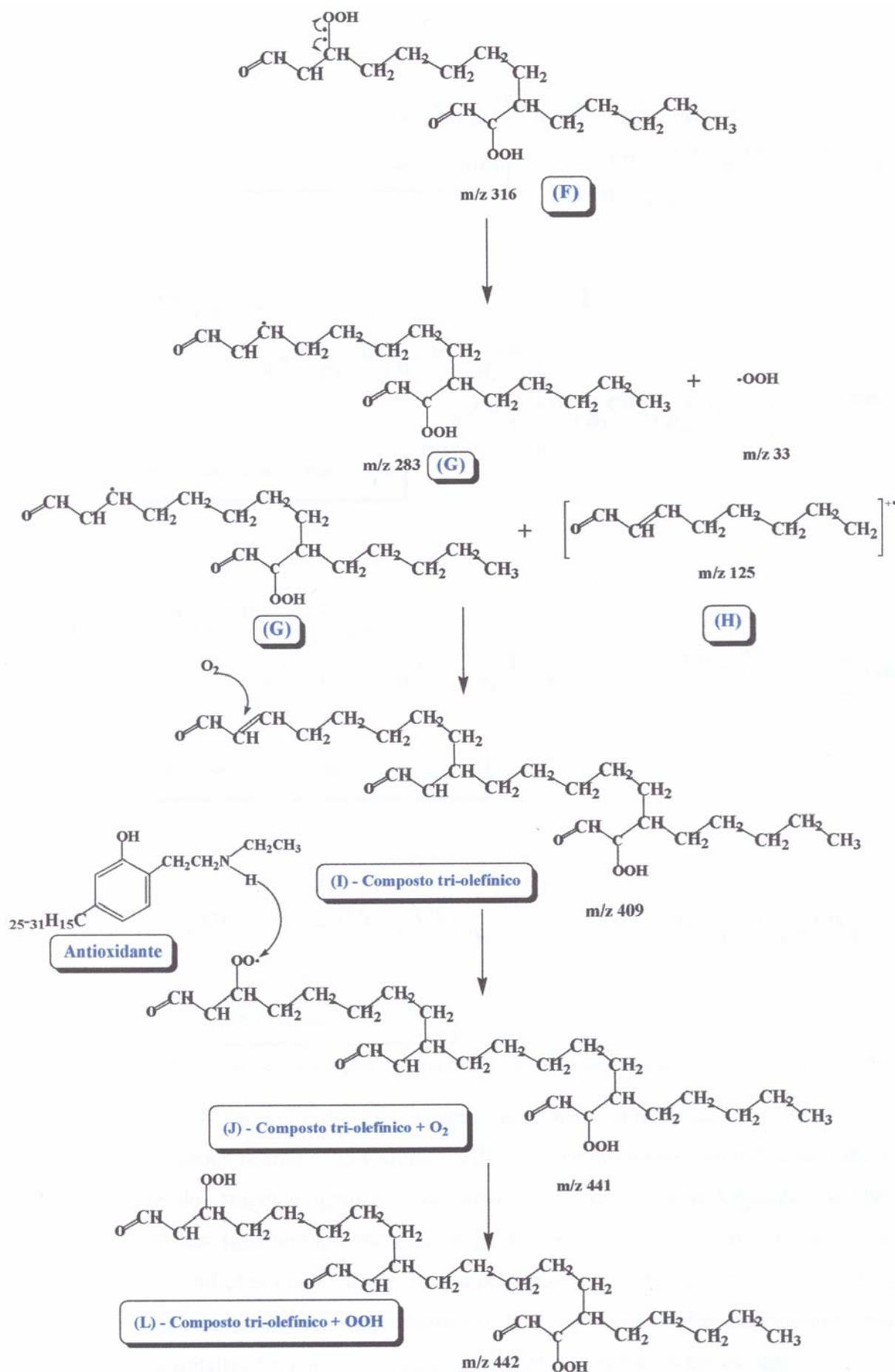
Dantas, 2005 propôs os mecanismos para as reações de polimerização que levam a formação de goma. Na Figura 3.2, a seguir é mostrado o mecanismo proposto. No item D, desta Figura observa-se a formação de um composto di-olefínico, resultante da reação entre

um radical pertencente a um composto olefínico hidroperóxido (C) e o composto 2-octenal (A). As possibilidades de reações com o oxigênio atmosférico são proporcionais às insaturações hidrocarbônicas presentes nas moléculas (itens A, D e I). Duplas ligações estabilizadas com alguns heteroátomos (oxigênio, por exemplo) dificilmente entram em processos oxidativos.

A formação de um composto tri-olefínico (item I) segue o mesmo raciocínio reacional apresentado para a formação do composto di-olefínico. Uma vez formado um composto com alta massa molecular (composto tri-olefínico, por exemplo), onde todas as suas insaturações tenham sido quebradas e estabilizadas posteriormente por radicais hidroperóxidos ($\text{HOO}\cdot$), sugerem-se a ocorrência de algumas fragmentações que geram outros novos compostos radicalares originando, portanto, outras reações em cadeia. (Dantas, 2005)

Com a ruptura subsequente dos compostos, iniciada pelo composto tri-olefínico (itens M, N e O), estes se tornam novamente solúveis nas naftas (gasolinas). (Dantas 2005)





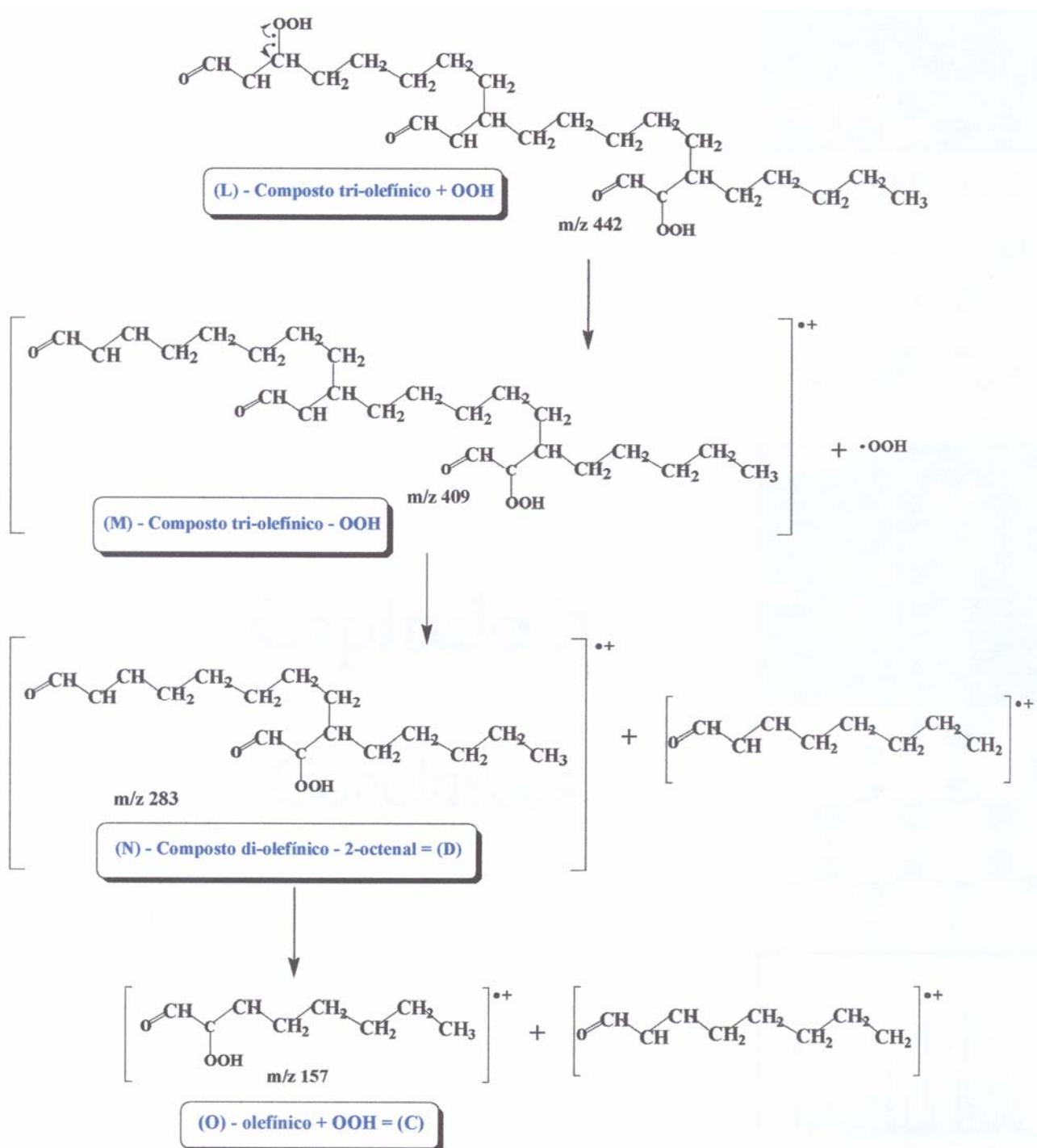


Figura 3.2. Esquematização de mecanismos radiculares que levam à formação de goma.

As substâncias antioxidantes presentes na gasolina doam hidrogênios para interromper as reações de oxidação provocadas pelos radicais. Este mecanismo se repete até que a reação em cadeia atinja a etapa de terminação.

3.3 Aditivos

Os aditivos para gasolina são usados para reforçar ou propiciar várias características de melhor desempenho dos motores. Existem no mercado vários tipos deles, para variados fins, como aditivo para melhoria da qualidade química da gasolina; antioxidante e desativador de metais; aditivo para proteção das tubulações internas da passagem de óleo do motor, além de inibidores de corrosão, biocidas e desemulsificantes. Há, ainda, aqueles para melhoria do desempenho do motor; detergentes, dispersantes e antidetonantes.

Os principais aditivos para gasolina estão ilustrados na Tabela 3.1, a seguir.

Tabela 3.1. Principais aditivos, suas funções e as espécies químicas mais comuns utilizadas.

Classe e Função	Tipo comum do aditivo
<i>Compostos antidetonantes:</i> Melhorar o índice de octano	Chumbo alquilas, tais como chumbo tetraetila, chumbo tetrametila e suas misturas físicas e de reação (não mais utilizados). Compostos de organomanganês, tais como etilciclopentadienilmanganês-tricarbonila, éteres e alcoóis.
<i>Modificadores de depósitos da combustão:</i> Minimizar a ignição superficial, o “rumble”, a pré-ignição e as falhas nas velas.	Compostos orgânicos ou organometálicos, usualmente contendo fósforo.
<i>Antioxidantes:</i> Minimizar a oxidação e formação de goma na gasolina e para melhorar as características de manuseio e armazenamento.	Composto da fenilenodiamina, fenóis, e aminofenóis.
<i>Desativadores de metal:</i> Desativar traços de cobre e outros íons metálicos que são poderosos catalisadores de oxidação.	Compostos de diaminas e aminofenóis.
<i>Inibidores de corrosão ou ferrugem:</i> Minimizar a corrosão e a ferrugem no sistema de combustível e nas facilidades de manuseio e armazenamento.	Derivados de ácidos carboxílicos, fosfórico, muitos das propriedades tensoativas.
<i>Anticongelantes para o carburador:</i> Minimizar a parada do motor devido ao acúmulo de gelo na borboleta do carburador.	Derivados de ácidos carboxílicos, sulfônicos ou fosfórico. Redutores do ponto de congelamento, tais como os alcóois e glicóis.
<i>Detergentes para a gasolina:</i> Remover e/ou minimizar o acúmulo de depósitos na seção da borboleta do carburador.	Aminas e derivados de ácidos carboxílicos, sulfônicos e fosfóricos, tendo propriedades tensoativas, alguns dos quais são polímeros
<i>Dispersantes para a gasolina:</i> Ampliar a vida da válvula de ventilação positiva do cárter, reduzir a borra do motor, e remover e/ou minimizar o acúmulo de depósitos no carburador, coletor de admissão, e lado inferior das válvulas de admissão.	Aminas e polímeros sintéticos de baixo peso molecular. Frações específicas de óleos especiais.
<i>Corantes:</i> Identificar misturas de gasolinas.	Corantes sólidos e líquidos solúveis em óleo

Os aditivos para limpeza de injetores e válvulas, que está presente na gasolina aditivada tem a função de realizar a limpeza do sistema de alimentação do automóvel. Este aumento provoca melhoras na eficácia de limpeza, mas não evita a formação de depósitos no motor nem nos casos mais severos em que existem muitos detritos a obstruir a passagem da gasolina.

3.3.1. Antioxidantes

Antioxidantes são compostos usados para retardar a reação de materiais orgânicos com o oxigênio atmosférico (Exxon USA Lubricants Encyclopedia: Oxidation, 2002).

Diversos produtos antioxidantes específicos têm sido produzidos industrialmente e comercializados no mundo inteiro devido à necessidade de se aumentar a vida útil de materiais e equipamentos em suas condições de trabalho e exposição (condições ambientais).

É difícil prever o tipo e a dosagem ótima do aditivo inibidor de goma e recomenda-se que isto seja estabelecido com as correntes que entrarão de fato na composição da gasolina (Owen & Coley, 1995). A metodologia de avaliação do desempenho dos aditivos é também um fator importante. Apesar de a maioria dos fabricantes de antioxidantes utilizar testes acelerados na comprovação do desempenho do seu produto, a temperatura elevada, característica destes testes, pode acarretar erros de avaliação devido à sensibilidade de gasolinas e aditivos à temperatura. Testes de estocagem a temperaturas moderadas (43°C) são normalmente mais indicados para avaliação destes aditivos, a menos que já se tenham estabelecido correlações contemplando o universo de gasolinas e aditivos em questão (D'Ornellas, 2001).

Os problemas no combustível que podem, tipicamente, ser resolvidos pela adição de antioxidantes são:

- Controle da mudança de cor ou escurecimento;
- Retardamento da formação de depósitos e verniz (goma);
- Melhoria na resistência do combustível à oxidação.

Os problemas no combustível que não podem, tipicamente, ser resolvidos pela adição de antioxidante, são:

- Reverter os efeitos da degradação do combustível como a mudança de cor ou a formação de depósitos;
- Controlar efetivamente o processo de degradação do combustível depois que este tenha progredido significativamente;

- Reduzir o nível existente de goma na gasolina;
- A cor e a formação de depósitos em combustíveis destilados às vezes são muito difíceis de controlar pela adição de um antioxidante. Geralmente outros componentes são necessários.

3.3.2. Moléculas Antioxidantes

3.3.2.1. Fenóis Impedidos

Os antioxidantes de fenóis impedidos normalmente possuem grupos alquil nas posições orto e para. Os grupos alquil são geralmente t-butil ou metil. O menor custo dos antioxidantes de fenóis impedidos é um atrativo para aplicá-los em combustíveis. Na gasolina, os fenóis impedidos são usados em taxas de tratamento de 5 a 50 ppm. As limitações estão nos aditivos de combustível que geralmente controlam a taxa na qual os antioxidantes fenólicos podem ser usados.

Quando contaminado ou estocado em temperaturas abaixo de 60°F, os fenóis impedidos tendem a cristalizar e precipitam da solução como compostos relativamente puros. Geralmente a diluição em solvente dos fenóis impedidos pode ajudar a reduzir a tendência de cristalização, mas não eliminará completamente este problema.

3.3.2.2. Fenilenodiaminas

Os antioxidantes de fenilenodiaminas (PDA) podem ser usados quando os fenóis não funcionam ou sempre que seus custos são melhores do que dos fenóis impedidos. Embora os compostos PDA podem geralmente ser quatro vezes mais caros que os fenóis impedidos, o desempenho dos PDAs é frequentemente melhor do que os fenóis impedidos.

Fenilenodiaminas são bases orgânicas relativamente fracas e podem causar queimaduras se em contato com a pele por mais que alguns minutos. A cor escura delas, faz com que sejam indesejáveis em combustíveis ou frações do petróleo que tenham especificações de cor Saybolt >+15. Por causa da sua natureza alcalina, elas também podem interagir com algum composto ácido que possa estar presente no combustível ou na água de fundo do tanque. Sob condições extremas, esta interação poderá resultar em uma redução ou perda do desempenho do antioxidante PDA.

3.3.2.3. Compostos Organossulfurados

Alguns compostos organossulfurados podem funcionar como inibidores do processo de oxidação de combustíveis através da decomposição de hidroperóxidos, formando sulfóxidos. Estes sulfóxidos, mais adiante, podem reagir com hidroperóxidos para formar mais compostos ácidos. Estes ácidos continuarão os processos de decomposição e reação com hidroperóxidos. Entretanto, na maioria das aplicações em combustíveis compostos antioxidantes sulfurados não são utilizados.

Capítulo 4

Estado da Arte

4. Estado da Arte

O primeiro antioxidante comercial foi desenvolvido em 1930 e era constituído por uma mistura de *p*-fenilenodiamina, *p*-aminofenol e fenol; Pedersen (1956) revisou as várias hipóteses sobre o mecanismo antioxidativo desta mistura em gasolinas craqueadas. Thompson & Chenicek (1955) observaram que o composto 1-naftol (β -naftol) apresentou maior potencial antioxidativo que outros derivados fenólicos e avaliaram essa efetividade através de um método de oxidação forçada da gasolina.

Desde os anos cinquenta até os dias atuais, diversos estudos destacam o alto potencial do composto DBPC ou BHT empregado como antioxidante em gasolina, bem como o seu mecanismo de atuação (Jones et al 1952; Braithwaite, Penketh, Underwood, 1965; Dexter, 1992, Neri, 1997; Schrepfer & Stansky, 1981; Ohkatsu & Nishiyama, 2000; Matsuura & Ohkatsu, 2000; La Puente & Sedran, 2004).

Os compostos 3-BHA e 2-BHA pertencem ao grupo fenólico que pode agir como sinergistas, também empregados como antioxidantes (Lorenc, Lambeth, Schrepfer, 1992). Dantas (2000) desenvolveu um composto alquilado para uso como antioxidante em gasolina automotiva. Matsuura & Ohkatsu (2000) desenvolveram novas moléculas (dois grupos fenólicos, com diferentes substituintes, ligados através de uma metila) e estudaram os efeitos dos seus substituintes como antioxidantes. Estima-se que estes novos compostos possam atuar, também, como antioxidantes em gasolinas.

La Puente & Sedran (2004) estudaram as correntes que têm maior tendência à formação de goma utilizando o teor de olefinas (um dos principais precursores à formação de goma) como parâmetro inicial. Pôde-se concluir que a produção de olefinas e dienos aumenta de acordo com o tempo de obtenção das naftas, com o aumento de temperatura e, principalmente, com o tipo de catalisador utilizado durante o processo.

Dando continuidade a esta linha de pesquisa, Pereira & Pasa (2005) avaliaram a formação de goma na gasolina nacional através da adição de diferentes concentrações de etanol e cobre. Observou-se que a presença do etanol não contribui para a formação de goma; no entanto, constatou-se que a presença do cobre interfere significativamente na formação final de goma por ser um catalisador que desencadeia um mecanismo de oxidação radicalar e acelera a formação de peróxidos.

Dantas (2005) desenvolveu um composto derivado do cardanol hidrogenado e estudou sua aplicação em gasolinas, comprovando sua eficiência antioxidativa. Nesse mesmo estudo, foi proposto um mecanismo para a formação de goma, comprovado por ensaios de cromatografia.

Não há registros na literatura informando sobre concentração ideal de misturas contendo antioxidantes para aplicações em gasolinas. Sendo, portanto, de fundamental importância o desenvolvimento de estudos nesta linha de pesquisa.

Capítulo 5

Metodologia

5. Metodologia

O estudo do desempenho antioxidativo foi realizado com o novo composto derivado do cardanol hidrogenado o 2,4,6 tri-terbutil (pentadecilfenol), que neste texto será indicado por AOC1, bem como com os produtos comerciais Ionol (DBPC ou Butil Hidroxi Tolueno) e Santoflex (PDA ou para-fenilenodiamina). Os antioxidantes foram adicionados em amostras de nafta craqueada da Refinaria Presidente Bernardes de Cubatão e submetidos às análises com diferentes concentrações de antioxidantes (10, 30, 60, e 100 ppm).

As análises realizadas foram:

- Período de Indução
- Goma lavada e não lavada
- Cor ASTM

Devido à instabilidade das correntes que compõem a nafta craqueada são necessários dois frascos com o mesmo material coletado para assegurar a repetibilidade e a reprodutibilidade dos resultados.

As cargas para processamento de gasolina da RPBC são bastante pesadas e favorecem as reações de craqueamento térmico gerando diolefinas, que são facilmente oxidáveis. Portanto, a nafta craqueada da RPBC possui baixa estabilidade, sendo por isso escolhida para realização do trabalho.

5.1. Metodologia de Coleta

Foram preparadas soluções de cada antioxidante com concentrações de 10, 30, 60 e 100 ppm. Foram adicionados 20ml de cada uma dessas soluções às garrafas de vidro âmbar vazias e devidamente identificadas onde, em seguida, foram recolhidos alguns litros da nafta craqueada sem antioxidante, na saída da unidade de tratamento Merox da Refinaria.

A nafta recolhida passou por um desumidificador, que consiste em um filtro de amostragem desenvolvido pelo CENPES para minimizar a presença de água nas amostras coletadas para teste de aditivos inibidores de oxidação antes do recolhimento às garrafas contendo o material a ser avaliado. As garrafas foram então acondicionadas em isopor com gelo e encaminhadas imediatamente ao CENPES e a UFRN para evitar a perda das frações leves de nafta.

5.2. Metodologia de Análise

Para avaliar o nível de oxidação da gasolina existem diferentes testes em laboratório. Neste trabalho foram realizados, durante seis meses, ensaios de goma lavada e não lavada e ensaios de cor ASTM no Laboratório de Tecnologia de Tensoativos da UFRN, em Natal. Foi realizado também o ensaio de Período de indução no CENPES-PETROBRAS, no Rio de Janeiro.

A nafta recolhida na refinaria e destinada aos testes na UFRN foi estocada em estufa apropriada a 43°C e as amostras foram mantidas em garrafas de vidro âmbar. Neste estudo, estabeleceram-se os períodos de 24 semanas para as amostragens realizadas. Considera-se que uma amostra será estável por 24 semanas à temperatura ambiente se for estável por 8 semanas a 43°C. As amostras destinadas aos testes realizados no CENPES foram analisadas tão logo elas chegaram ao laboratório.

Apesar da grande variedade de testes existentes para avaliar a oxidação na gasolina, até hoje, nenhum deles pode precisar a resistência à oxidação durante a estocagem, até mesmo porque estas condições são extremamente variáveis.

5.2.1. Método da Goma Lavada e Não Lavada (ASTM D381)

O ensaio de goma lavada e não lavada é feito em gasolinas de aviação, turbinas de aeronave e motores à gasolina. Este método tem por objetivo, quando aplicado à gasolina automotiva, medir a quantidade de produtos de oxidação (goma) formados na amostra.

Este ensaio foi realizado no período de 6 meses e a periodicidade de 14 dias durante a estocagem de gasolina. O método consiste em evaporar a gasolina através de jateadores de ar à temperatura na faixa de 160-165°C.

Neste estudo utilizou-se 50 ml de cada amostra de gasolina para ser evaporada nos jateadores cônicos durante 30 minutos, e, medindo-se a massa inicial do becker vazio e a massa final do becker com os depósitos de goma, determinou-se a quantidade de goma não lavada na amostra de gasolina.

Já que muitas gasolinas automotivas são propositalmente misturadas com óleos voláteis ou aditivos, a etapa de extração com n-heptano (goma lavada) é necessária para removê-los do resíduo de evaporação, visto que todos os aditivos misturados a gasolina são solúveis em n-heptano e os depósitos de goma não são solúveis. Desta forma após a extração com n-heptano, determina-se a quantidade de goma lavada.

A Figura 5.1 mostra o esquema do procedimento do método de goma lavada e não lavada para determinação da quantidade de depósitos formados no processo de oxidação da gasolina.

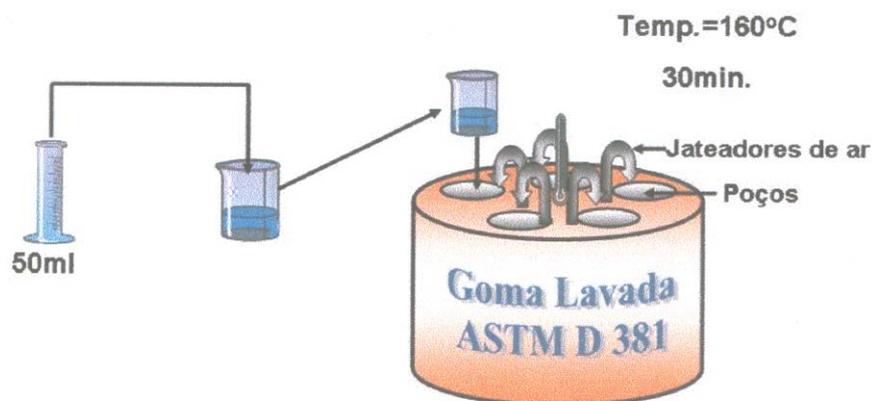


Figura 5.1. Representação esquemática da realização do ensaio de goma lavada. (Dantas, 2005).

5.2.2. Método do Período de Indução (ASTM D525)

O período de indução pode ser usado como uma indicação da tendência da gasolina automotiva, na sua forma acabada, produzir goma na estocagem sob condições de oxidação acelerada. O período de indução é uma medida do tempo decorrido para que a gasolina apresente uma degradação significativa sob condições controladas de temperatura e pressão. Quanto maior o período de indução, menor a tendência à formação de goma, ou seja, mais estável é a gasolina.

Neste ensaio uma amostra de gasolina é oxidada em uma bomba inicialmente cheia a uma temperatura de 15 a 25°C, com oxigênio a 690kPa (100psi) e aquecida a uma temperatura entre 98 e 102°C. A pressão é lida em intervalos estabelecidos, ou registrada continuamente até que o breakpoint (ponto da curva pressão-tempo que é precedido de uma queda de pressão de 14kPa (2psi) no mesmo intervalo de tempo) seja alcançado.

5.2.4. Método da Cor ASTM para Produtos Derivados do Petróleo (ASTM D1500)

Este ensaio cobre a determinação visual da cor de uma extensa variedade de produtos derivados do petróleo (óleos lubrificantes, de aquecimento e diesel, combustíveis e parafinas).

A determinação da cor é usada principalmente para controle de produção de gasolina e é uma característica importante para a qualidade do produto, pois alterações na cor da gasolina podem ocorrer devido à presença de contaminantes ou devido à oxidação de compostos instáveis nela presentes (olefinas e compostos nitrogenados). Entretanto, este não é um guia totalmente seguro e não deve ser o único método usado para especificação em um sistema de produção.

Capítulo 6

Resultados e Discussões

6. Resultados e Discussões

Nesse estudo foi avaliado o desempenho de um novo composto derivado do cardanol hidrogenado desenvolvido por Dantas (2000) frente aos antioxidantes comerciais PDA e DBPC. O composto DBPC é considerado atualmente, a molécula que tem o melhor comportamento antioxidante para gasolina, entre os compostos comerciais. O composto PDA foi analisado por ser o composto antioxidante que estava sendo utilizado no momento da coleta na Refinaria.

6.1. Resultados de goma lavada

Os resultados de goma lavada são mostrados nas Tabelas 6.1 a 6.3 para os compostos analisados. As análises de goma lavada foram realizadas em duplicata e nas tabelas observam-se os valores médios obtidos.

Tabela 6.1. Resultados dos ensaios de goma lavada para o PDA nas concentrações de 10, 30, 60 e 100 ppm durante 24 semanas.

Concentração média de goma lavada para amostras contendo				
PDA comercial (mg/100ml)				
Semanas	10 ppm	30 ppm	60 ppm	100 ppm
2	1,1	0,2	1,3	2,4
4	7,3	9,1	9,9	11
6	4,2	2,2	1,8	2,7
8	2,8	2,3	2,3	3,2
10	2,6	2,2	3,1	1,8
12	3,4	2,1	4,4	3,2
14	5,4	6,2	6,1	5,6
16	3,1	2,8	2,7	3
18	10,4	10,8	11,3	11,5
20	6,7	4,8	8,2	7,2
22	5,3	4,2	3,7	4,7
24	6,2	8,2	8,3	8,7

O antioxidante comercial PDA apresentou altos valores de goma lavada durante a 4^a, 14^a, 18^a e 24^a semanas em todas as concentrações, com o valor mais alto chegando a 11,5 mg/100mL na concentração de 100ppm de antioxidante.

Tabela 6.2. Resultados dos ensaios de goma lavada para o DBPC nas concentrações de 10, 30, 60 e 100 ppm durante 24 semanas.

Concentração média de goma lavada para amostras contendo DBPC (mg/100ml)				
Semanas	10 ppm	30 ppm	60 ppm	100 ppm
2	0,4	0,4	0,9	0,7
4	3,5	3	3,3	3
6	3,7	4,7	3,8	3,1
8	1,2	1,5	0,9	0,9
10	7,1	6,2	4,9	5,5
12	6,7	9,4	6,6	4,9
14	5,1	4,5	7	4,1
16	4	2,4	5,1	5,1
18	6,5	4,8	4,8	4,9
20	4,1	3,5	5,1	3,7
22	9,3	8,4	7,9	6,6
24	6,6	7,9	9,3	9,3

O antioxidante comercial DBPC (ou BHT) também apresentou valores altos de goma lavada a partir da décima semana para todas as concentrações estudadas. Neste antioxidante a concentração de 60ppm apresentou o pior desempenho, não tendo, praticamente, nenhum efeito inibidor de goma depois das primeiras dez semanas.

Tabela 6.3. Resultados dos ensaios de goma lavada para o AOC1 nas concentrações de 10, 30, 60 e 100 ppm durante 24 semanas.

Concentração média de goma lavada para amostras contendo AOC1 (mg/100ml)				
Semanas	10 ppm	30 ppm	60 ppm	100 ppm
2	6,4	4,4	4,1	3,3
4	3,2	3,8	4,5	3,1
6	2,9	3,1	3,3	2,9
8	1,5	1,1	1,3	2,1
10	4,1	4	4,1	3,2
12	2,7	3,5	3,6	2,6
14	3,7	3,8	7,3	6,4
16	6,7	6,9	10,4	9,9
18	3,4	3,6	3,5	3,8
20	2,4	1,7	2,1	2,9
22	3,6	3,6	3,5	4
24	5,9	6	5,6	5,4

O antioxidante proposto AOC1, derivado do cardanol hidrogenado, apresentou o melhor desempenho antioxidativo, com a maioria dos valores abaixo do valor de 5mg/100mL. As concentrações de 10, 30, 60 e 100 ppm apresentaram valores de goma lavada da ordem de 6,4, 6,7, 10,5 e 9,9 mg/100mL na 16ª semana.

Os gráficos a seguir possibilitam visualizar melhor os resultados obtidos e mostram o comportamento da formação de goma, para as amostras contendo os antioxidantes comerciais, PDA e DBPC, e o novo composto AOC1, ao longo do período analisado.

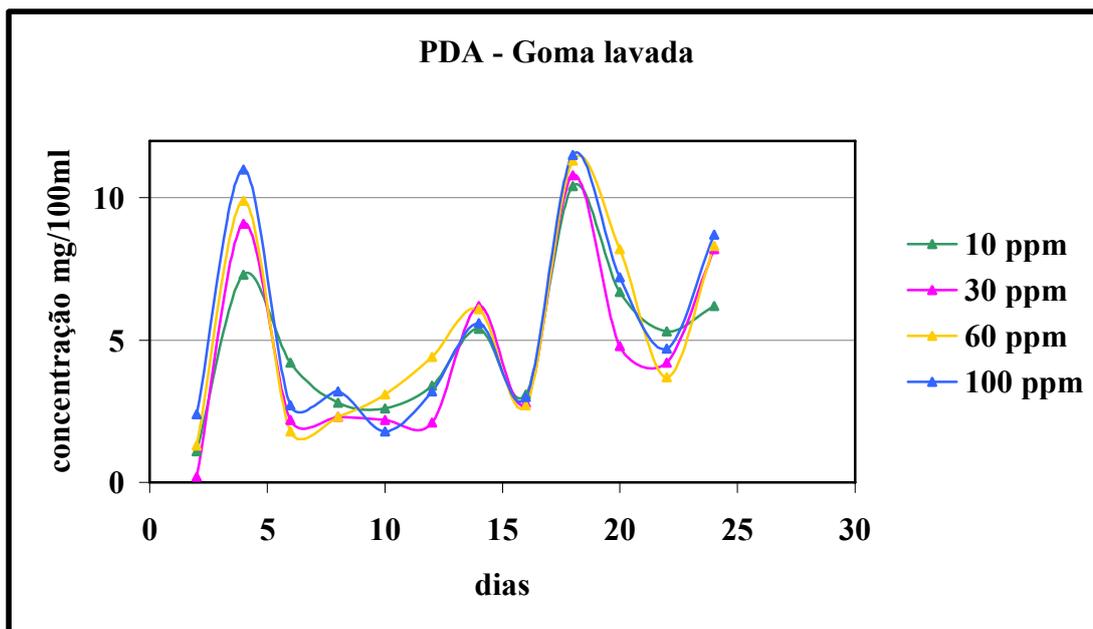


Figura 6.1. Formação de goma para as amostras contendo o composto PDA comercial.

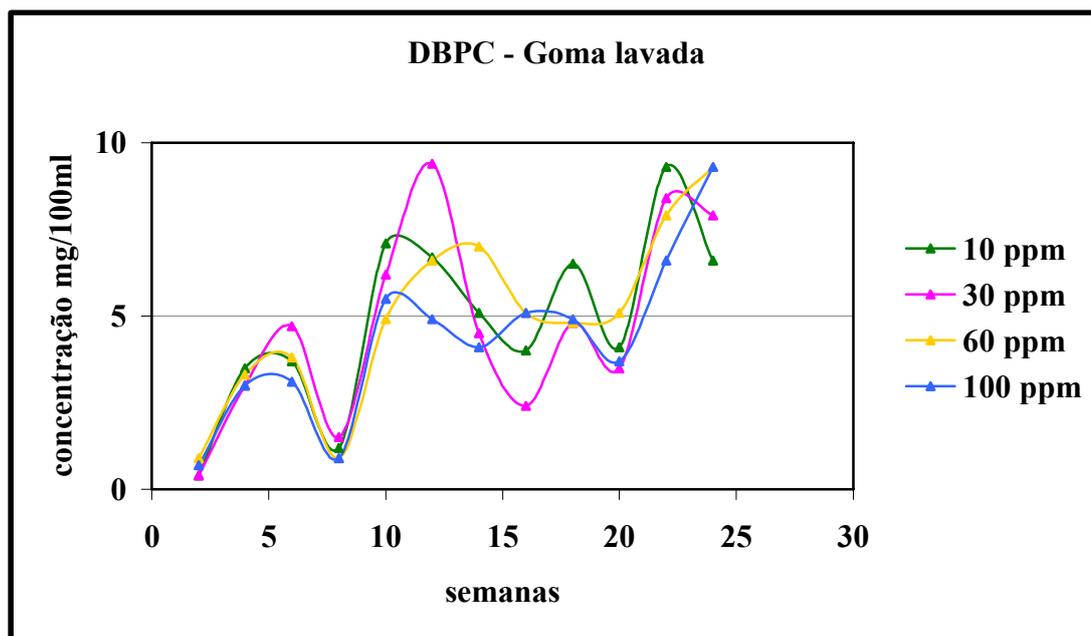


Figura 6.2. Formação de goma para as amostras contendo o composto DBPC

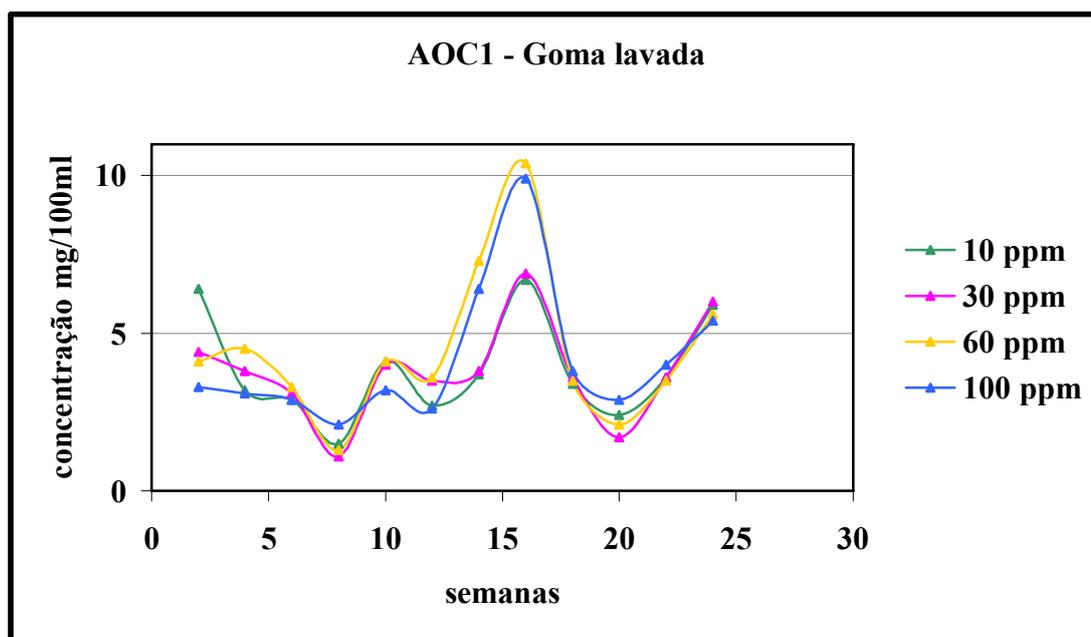


Figura 6.3. Formação de goma para as amostras contendo o composto AOC1

Em uma análise rápida, observa-se que a gasolina tem um comportamento muito instável, o que já era esperado, pois as amostras são oriundas de uma unidade de craqueamento térmico da refinaria e desta forma rica em olefinas, que são os principais compostos precursores de goma. Pode-se observar também, que o aumento da concentração de antioxidante na gasolina não corresponde ao aumento do desempenho oxidativo e, portanto, uma redução na goma formada ao longo das 24 semanas.

Nota-se nesse estudo, que os antioxidantes comerciais se mostraram insatisfatórios para o seu uso em gasolinas. É importante salientar que estes antioxidantes estão sendo utilizados atualmente, apesar de não satisfazerem as exigências das normas da ANP, que permite a presença de 5mg/100ml de goma na gasolina, ao final de 24 semanas de estocagem.

Ao final das análises de goma lavada, percebeu-se que o melhor desempenho antioxidativo foi do novo composto AOC1 na concentração de 30 ppm. Pois este sistema apresentou o menor desvio dentre o limite permitido para goma lavada. Ao contrário de outras amostras que em várias semanas ultrapassaram os 5mg/100ml de goma, a concentração de 30 ppm de AOC1 registrou um pico de 6,9 mg/100ml na 16ª semana e um valor de 6 mg/100ml na 24ª semana, permanecendo dentro da tolerância nas outras semanas.

Este resultado pode ser explicado devido este composto apresentar, em sua estrutura química, um substituinte na posição *orto* ligado ao fenol do cardanol hidrogenado. Esta disposição estrutural aumenta a densidade eletrônica do oxigênio do fenol devido o caráter eletro-doador do substituinte em questão onde as reações radiculares ocorrem,

consequentemente, são interrompidas rapidamente. Esta justificativa entra em concordância com dados retirados da literatura (Matsuura & Ohkatsu, 2000).

Apesar de, ao final de 24 semanas, as amostras contendo o AOC1 terem os menores valores de goma entre as amostras analisadas, nenhum sistema se enquadrou nas normas ANP.

O comportamento oscilante da quantidade de goma registrada é função da instabilidade da gasolina, a formação de moléculas de goma, seguida de sua quebra, devido ao grande tamanho da cadeia polimérica formada, ocorre alternadamente e são registrados, no teste de goma lavada, valores altos e baixos também alternadamente. Este mecanismo foi comprovado por Dantas (2005).

6.2. Resultados de período de indução

O ensaio de Período de Indução determina a estabilidade da gasolina sob condições aceleradas. De acordo com a tabela 6.4 o sistema que obteve melhor desempenho nos testes de período de indução foi o antioxidante PDA na concentração de 100 ppm, que obteve o resultado de 1080 min para que, em condições aceleradas, se iniciasse o processo oxidativo.

Frente ao bom desempenho da Fenilenodiamina, tem-se como pior desempenho no teste de PI o novo aditivo, AOC1, na concentração de 60 ppm, atingindo 245 min. Nos sistemas em que se utilizou o DBPC como antioxidante, atualmente considerado o melhor pela indústria, também foi registrado um tempo pequeno variando entre 337 e 525 minutos.

Percebe-se que o PDA a 100 ppm atingiu um melhor desempenho com relação aos outros antioxidantes, e obteve comportamento satisfatório quando consideramos que a legislação prevê que o período de indução deve ser maior que 1000 minutos.

Os demais sistemas não se enquadraram na resolução da ANP.

Tabela 6.4. Período de Indução

Antioxidante	Concentração de antioxidante ppm	Período de indução min
PDA	30	544,5
	60	868
	100	1080
DBPC	30	337
	60	408
	100	525
AOC1	30	248
	60	245
	100	265

6.3. Resultados de cor ASTM

A Tabela 6.5 mostra os resultados obtidos para o ensaio da Cor ASTM no início e após oito semanas de estocagem. As amostras foram analisadas em triplicata para averiguar a margem de erro que poderia acontecer em uma mesma fração de nafta amostrada. Nesta tabela pode-se observar que os resultados obtidos não apresentaram variações entre os antioxidantes analisados.

Durante a estocagem de 24 semanas pode-se observar, visualmente, que as amostras contendo o antioxidante PDA comercial apresentaram um escurecimento mais rápido do que as outras amostras. As amostras contendo os antioxidantes DBPC e AOC1 não apresentaram variações significativas entre si durante a estocagem, esta observação pôde ser confirmada pelos ensaios de cor ASTM.

Os resultados de cor ASTM isoladamente, não são conclusivos, mas considerando-se as análises de goma lavada, realizadas durante estocagem, a mistura reacional AOC1 na concentração de 30 ppm foi aquela que apresentou melhor desempenho global.

Tabela 6.5. Resultado dos ensaios de cor ASTM antes da estocagem (início) e após 8 semanas estocados a 43°C (amostras A, B e C)

Antioxidante	Concentração	Início	Amostra A	Amostra B	Amostra C	Média
PDA	30	0,75	2,75	3,75	3	3,2
	60	1,25	3,25	3,25	3	3,2
	100	0,75	3,5	2,75	3,25	3,2
DBPC	30	0,75	2,5	2,5	2,75	2,6
	60	0,75	2,75	2,75	2,75	2,8
	100	0,75	2,75	2,75	2,75	2,8
AOC1	30	0,75	2,25	2,75	2,25	2,4
	60	0,75	2,75	2,75	2,75	2,8
	100	0,75	2,75	2,75	2,75	2,8

Capítulo 7

Conclusões

7. Conclusões

O objetivo deste trabalho foi testar um novo antioxidante e estudar alguns parâmetros que esclareçam o comportamento do desempenho antioxidativo de três compostos em gasolina automotiva.

Durante a avaliação dos resultados obtidos experimentalmente, pode-se chegar às seguintes conclusões:

- O melhor desempenho antioxidativo foi do antioxidante AOC1 na concentração de 30ppm, derivado do cardanol hidrogenado, e que os antioxidantes comerciais não satisfazem as normas da ANP que prevê que após 24 semanas o antioxidante deverá ter no máximo 5mg/100ml de goma lavada.
- O novo antioxidante proposto também não alcançou êxito, em relação às normas da ANP, entretanto ao final de 24 semanas todas as concentrações alcançaram valores próximos ao previsto (entre 5,4 e 6 mg/100ml).
- Além disso, o aditivo proposto é mais viável economicamente, visto que ele é proposto e desenvolvido aqui no país sem necessidade de importação o que torna caros os aditivos comerciais, sendo ainda obtido a partir de um subproduto natural que é o cardanol hidrogenado proveniente do líquido da castanha de caju.

Deve-se levar em consideração que neste trabalho os antioxidantes foram testados em uma gasolina proveniente de craqueamento catalítico e por este motivo, rica em olefinas e de baixa qualidade, e pode-se esperar que o desempenho antioxidativo deles seja melhorado em correntes de gasolina de melhor qualidade, observando-se que normalmente o combustível comercializado é na verdade uma mistura de várias correntes de gasolinas provenientes de diversos processos de uma refinaria.

O estudo sobre a concentração adequada dos compostos antioxidantes na gasolina, é muito importante para otimizar os efeitos, visto que nem sempre a maior concentração é a que oferece o melhor desempenho antioxidativo.

Capítulo 8

Referências Bibliográficas

8. Referências Bibliográficas

ASTM- American society for testing materials. Revised in August, 27, 2001.

BRASIL. Portaria nº309, de 27 de dezembro de 2001. Estabelece especificações mínimas a serem observadas para comercialização de gasolinas automotivas em todo território nacional e define responsabilidade dos diversos agentes da cadeia logística.

CASTRO DANTAS, T. N.; DANTAS, M. S. G.; DANTAS NETO, A. A.; D'ORNELLAS, C. V.; QUEIROZ, L. R. Novel antioxidants from cashew nut Shell liquid applied to gasoline stabilization. *Fuel*, v.82, p.1465-1469, 2003.

CEPETRO-Centro de estudos do petróleo. Disponível em:

<www.cepetro.unicamp.br/petróleo/index-petroleo.html> Acesso em: 23 de fevereiro de 2006.

DANTAS, M. S. G. *Obtenção de antioxidante a partir de derivados do lcc*. 2000. 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, Natal.

DANTAS, M. S. G. *Obtenção de novos derivados de β -naftol e cardanol hidrogenado e avaliação dos seus efeitos oxidativos em gasolina automotiva*. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

DEXTER, Martin. *Kirk-Othmer. Encyclopedia of chemical technology*. 4 ed., USA: John Wiley & Sons, 1992, v.3, p.424-427.

D'ORNELLAS, C. V. Avaliação de aditivos inibidores de oxidação para gasolina. In: RELATÓRIO TÉCNICO, 18, 2001, Rio de Janeiro: PETROBRAS/CENPES. **Relatório Técnico**. (Cópia impressa a disposição com o autor)

HAMMERSHAIMB, H. U.; IMAI, T.; THOMPSON, G. J.; VORA, B. V. *Encyclopedia of chemical technology, UOP (Universal Products Company), in Kirk-Othmer*. 4. ed. New York: John Wiley & Sons, 1992.v.2. p.85-112.

LA PUENTE, G.; SEDRAN, U. Formation of gum precursors in fcc naphthas. *Energy & Fuels*, v.18, p.460-464, 2004.

LITWIENKO, G.; KASPRZYCKA-GUTTMAN, T.; JAMANEK, D. DSC study of antioxidant properties of dihydroxyphenols. *Thermochimica Acta*, Poland: Elsevier Science, v.331, p.79-86, 1999.

LORENC, J. F.; LAMBETH, G., SCREPFER, W.; *Encyclopedia of chemical technology. 4 ed.*, U.S.A.: John Wiley & Sons, 1992, v.2, p.113-143.

LUBRIZOL CORPORATION: Ready reference for lubricants and fuels Disponível em: <www.lubrizol.com>. Acesso em: 06 maio 2006.

MATSUURA, T.; OHKATSU, Y. Phenolic antioxidants: effect of o-benzyl substituents. *Polymer Degradation and Stability*, v.70, p.59-63, 2000.

NERI, di Carlo. Antiooxidant. *Chimica e Additivi*, Itália: RICHMMAC Magazine, v.79, p.1223-1232, 1997.

OHKATSU, Y.; NISHIYAMA, T. Phenolic antioxidants-effect of *ortho*-substituents. *Polymer Degradation and Stability*, v.67, p.313-381, 2000.

OWEN, K.; COLEY, T. *Automotive fuels reference book. 2 ed.*, U.S.A.: SAE Publications Group, 1995 A, 8, p.203-221.

PEDERSEN, C. J. Mechanism of antioxidant action in gasoline. *Ind Eng. Chem.*, v.48, 1981

PEREIRA, R. C. C.; PASA, V. M. D., Effect of alcohol and copper content on the stability of automotive gasoline. *Energy & Fuels*, v.19, p. 426-432, 2005

PONTES, L. O combustível automotivo no Brasil. Qualidade e preço. Por que tanta confusão? Dez 2002. Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/petroleo>>. Acesso em: 04 de abril 2006.

SCHREPFER, M. W.; STANSKY, C. A. Gasoline stability testing and inhibitor and application. In: NATIONAL FUELS AND LUBRICANTS MEETING, 1981, **Technical Work**, Houston (Texas): National Petroleum Refiners Association, November 5-6, p.1-8.

Anexo A

**Relatório de Estágio
Supervisionado**

RELATÓRIO DE ESTÁGIO SUPERVISIONADO

EMPRESA:

Weatherford Ind. e Com. Ltda

ALUNA:

Julianna Karla Paiva Alves

ORIENTADORES:

Afonso Avelino Dantas Neto

Antônio Rodrigues Patricio

PERÍODO:

Fevereiro/2006 a Junho/2006

AGRADECIMENTOS

Ao Deus Uno e Trino.

À querida família.

Ao querido namorado.

Aos queridos amigos.

Aos meus mestres pelo ensino da ciência.

Ao Núcleo de Pesquisa em Petróleo e Gás Natural (NUPEG)

À Agência Nacional do Petróleo pelo apoio financeiro em parte da realização deste trabalho.

Sumário

Resumo	47
I. Introdução	49
II. Objetivos	52
III. A Empresa – Weatherford	54
III.1. Localização e distribuição na América do Sul	54
III.2. Histórico	55
III.3. Divisões da Empresa	55
III.4. Políticas da empresa	56
III.4.1. Tecnologia	56
III.4.2. Colaboração e Treinamento	56
III.4.3. Qualidade, Segurança, Meio Ambiente e Saúde	56
III.4.4. Objetivos diretos	57
III.5. Posicionamento para o crescimento	57
IV. Fundamentação teórica	59
IV.1. <i>Gas-lift</i>	59
IV.2. Tipos de <i>gas-lift</i>	59
IV.3. O uso do <i>Gas-lift</i>	60
IV.4. As vantagens da utilização do <i>gas-lift</i>	61
IV.5. Configuração de um sistema de <i>gas-lift</i>	61
IV.5.1. Compressão e distribuição do gás	62
IV.5.2. Válvulas de controle	62
IV.5.3. <i>Packer</i>	63
IV.5.4. Válvulas da coluna de produção	63
IV.5.5. A cabeça do poço e o registrador de 2 penas	63
IV.6. Mandris de <i>gas-lift</i>	64
IV.7. Válvulas de <i>gas-lift</i>	64
V. Atividades Realizadas - Operações em <i>gas-lift</i>	67
V.1. Válvulas de <i>gas-lift</i>	67
V.1.1. <i>IPO R-Series</i> (Injected Pressure-Operated Valves)	67
V.1.1.1. Aplicações da <i>IPO R-Series</i>	69
V.1.1.2. Características, Vantagens e Benefícios da <i>IPO R-Series</i>	69
V.2. Mandris de <i>gas-lift</i>	70
V.2.1. Mandril de bolsa lateral	70

V.2.1.1. SF, SFO, SM, SMO Series _____	70
V.2.1.2. Aplicações das <i>SF, SFO, SM, SMO Series</i> _____	71
VI. Conclusões _____	74
VII. Referências Bibliográficas _____	76

Resumo

O presente relatório de estágio foi desenvolvido a partir da experiência adquirida durante o período de estágio realizado na Base da Weatherford Natal. O estágio foi realizado em 360 horas, e corresponde à disciplina de Estágio Curricular obrigatória para a conclusão da Graduação em Engenharia Química no semestre de 2006.1. Essa disciplina tem como escopo principal mostrar na prática o funcionamento de uma empresa de serviços na área de petróleo, conhecendo os equipamentos e serviços oferecidos por ela. O estágio foi realizado na divisão Completion & Production Systems (CPS – Weatherford) e foi dado ênfase aos equipamentos e operações relacionados a sistemas de *gas-lift*.

Capítulo I

Introdução

I. Introdução

Quando a pressão do reservatório é suficientemente elevada, os fluidos nele contidos alcançam livremente a superfície, dizendo-se que são produzidos por elevação natural. Os poços que produzem desta forma são denominados de poços surgentes.

Quando a pressão do reservatório é relativamente baixa, os fluidos não alcançam a superfície sem que sejam utilizados meios artificiais para elevá-los. O mesmo ocorre no final da vida produtiva por surgência ou quando a vazão do poço está muito abaixo do que poderia produzir, necessitando de uma suplementação da energia natural através de “elevação artificial”. Utilizando equipamentos específicos, reduz-se a pressão de fluxo no fundo do poço, com o conseqüente aumento do diferencial de pressão sobre o reservatório, resultando em um aumento de vazão.

Os métodos de elevação artificial mais comuns na indústria do petróleo são: *gas-lift* contínuo e intermitente (GLC e GLI); bombeio centrífugo submerso (BCS); bombeio mecânico com hastes (BM) e bombeio por cavidades progressivas (BCP).

A seleção do melhor método de elevação artificial para um determinado poço ou campo depende de vários fatores. Os principais a serem considerados são: número de poços, diâmetro do revestimento, produção de areia, razão gás-líquido, vazão, profundidade do reservatório, viscosidade dos fluidos, mecanismo de produção do reservatório, disponibilidade de energia, acesso aos poços, distância dos poços às estações ou plataformas de produção, equipamento disponível, pessoal treinado, investimento, custo operacional, segurança, entre outros (Thomas, 2001).

O uso da elevação artificial continuará sendo necessário em poços submarinos, especialmente em águas profundas. Devido a seu amplo campo de aplicação, com mais de 60% da produção dos poços submarinos, e considerando que a tecnologia já usada em terra e em águas rasas pode ser aplicada com bons resultados (confiabilidade) em águas profundas, o *gas-lift* é considerado o método padrão de elevação artificial. Contudo, a necessidade de melhoria do desempenho da tecnologia atual é um fato. Mesmo pequenos aumentos no desempenho irão resultar numa grande quantidade de óleo produzido. Além do *gas-lift*, outra importante opção pode ser o uso de bombas elétricas submersas (BCS). A escolha de um desses métodos depende das características específicas dos fluidos produzidos, do desempenho do reservatório e do arranjo de desenvolvimento, do campo. Mas a associação de métodos de elevação artificial (métodos mistos), melhorando o desempenho geral, pode ser um fator-chave em águas profundas. Por exemplo, *gas-lift* na base do riser associado a

sistemas de elevação (como uma BCS) pode ser usado na produção de poços a grande distância da plataforma, uma vez que o fluxo com menor fração de gás é mais eficiente em dutos horizontais (ÁGUAS ULTRAPROFUNDAS NO BRASIL, 2006). Em geral, o *gas-lift* como back-up ao sistema de BCS é uma tendência quase que impositiva, principalmente, para poços *offshore* (Patrício, 2005).

Diante da contextualização exposta sobre a elevação artificial no que diz respeito a sua finalidade, ao seu uso, bem como às ferramentas (métodos) que estão envolvidas no seu desenvolvimento, este relatório vem propor uma abordagem sobre o funcionamento de uma empresa de serviços na área de petróleo, destacando-se a política empregada pela empresa, os serviços oferecidos por ela, e a experiência adquirida durante o período de estágio na área de *gas-lift*.

Capítulo II

Objetivos

II. Objetivos

Tendo em vista a importância da elevação artificial na produção dos campos de petróleo e, especialmente, o *gas-lift* como um dos principais e mais utilizados métodos para elevação de petróleo, o presente trabalho objetiva a abordagem dessa no que concerne os seguintes tópicos:

- A política empregada pela empresa Weatherford
- *Gas-lift*
- Tipos de *gas-lift*
- O uso do *gas-lift*
- As vantagens em se utilizar o *gas-lift*
- A configuração de um sistema de *gas-lift*
- As válvulas de *gas-lift*
- Os mandris de *gas-lift*

Capítulo III

A Empresa - Weatherford

III. A Empresa – Weatherford

III.1. Localização e distribuição na América do Sul



Figura III.1. Mapa de localização e distribuição da empresa na América do Sul.

A Weatherford mantém bases, escritórios e fábricas na maior parte da América do Sul. No Brasil, as fábricas estão instaladas nas cidades de São Leopoldo e Caixas do Sul, no estado do Rio Grande do Sul, na cidade de Belford Roxo, no estado do Rio de Janeiro, e no município de Simões Filho, na Bahia. As bases, por sua vez, estão instaladas nas cidades de Natal, Aracaju e Macaé. Por fim, os escritórios estão instalados nas cidades do Rio de Janeiro e São Mateus, no Espírito Santo.

III.2. Histórico

A Weatherford é a quarta maior companhia de prestação de serviços e fornecimento de equipamentos e setor de petróleo e gás no mundo. Foi fundada em 1941, no Texas, como Weatherford Spring Company.

É sediada em Houston e opera em, aproximadamente, 100 países com mais de 15000 colaboradores no mundo todo.

No Brasil a Weatherford adquiriu em 1995 a divisão petróleo da Engemaq, empresa que já atuava no mercado nacional e internacional desde 1973. Em 1997 a empresa adquiriu outra fábrica brasileira, fundada em 1971, com o nome de Bombas Geremia. Atualmente a Weatherford possui nove instalações em todo o Brasil, tendo como principal cliente a Petrobras. A maior base do Brasil está localizada em Macaé.

Além de serviços e equipamentos para perfuração, intervenção, completação e produção, a Weatherford presta serviços de gerenciamento de projetos, incluindo avaliação, planejamento, engenharia e execução operacional.

As linhas de produtos e serviços da Weatherford são aplicáveis a todos os tipos de poços de petróleo e gás. O foco atual da Weatherford está nas tecnologias que oferecem redução dos custos operacionais e aumento da produtividade e rentabilidade dos reservatórios, tais como: tubos expansíveis, sistemas avançados de perfuração sub-balanceada, perfuração com descida de revestimento, completação inteligente e sistemas de otimização de produção.

III.3. Divisões da Empresa

A Weatherford se divide em quatro segmentos:

- Evaluation, Drilling & Intervention Services (EDIS)
- Completion & Production Systems (CPS)
- Pipeline & Specialty Services (PSS)
- International Contract Drilling Division (ICDD) - Precision

O presente estágio foi desenvolvido na divisão Completion & Production Systems (CPS), que fornecem sistemas de completação, todas as formas de elevação artificial, bem como otimização da produção.

III.4. Políticas da empresa

III.4.1. Tecnologia

As linhas de produto e serviços da Weatherford são aplicáveis a todos os tipos de poços de petróleo e gás. Isso porque a empresa disponibiliza, aos seus clientes, soluções customizadas de alta tecnologia. O foco atual da Weatherford está nas tecnologias que oferecem redução dos custos operacionais e o aumento da produtividade e rentabilidade dos reservatórios, tais como: tubos expansíveis, sistemas avançados de perfuração sub-balanceada, perfuração com descida de revestimento, completação inteligente e sistemas de otimização de produção. Estes esforços constantes em pesquisa e desenvolvimento ocorrem em instalações de alta tecnologia em todo o mundo.

III.4.2. Colaboração e Treinamento

A Weatherford, há muito tempo, reconhece a necessidade de um plano de carreira estruturado para seus colaboradores. Nesse sentido, dar-lhes um treinamento eficiente é de fundamental importância para assegurar o sucesso das operações. A fim de atingir esta meta, a Weatherford possui amplas instalações, incluindo plataformas de testes e salas de aula que permitem o contínuo aperfeiçoamento da sua equipe. Além disso, a Weatherford também é conhecida por prover treinamento aos seus clientes de E & P (exploração e produção) e de outros grupos industriais.

Os centros de treinamento da Weatherford incluem o *Training Center*, em Houston, Texas, e o *Rig Train*, em Aberdeen, Escócia, centro especializado em tecnologias *downhole*.

III.4.3. Qualidade, Segurança, Meio Ambiente e Saúde

Durante todas as suas operações, a missão mais importante da Weatherford está em alcançar os mais altos padrões em qualidade, segurança, preservação do meio ambiente e saúde. O cumprimento de todas as leis e regulamentos aplicáveis em cada área de atuação e da condução de todas as operações de forma segura, evitando assim, riscos para os funcionários, comunidade e o meio ambiente, são ações praticadas por toda a companhia.

III.4.4. Objetivos diretos

- Assegurar que, durante todo o processo, a qualidade e a integridade técnica dos produtos e serviços oferecidos estejam de acordo com especificações e objetivos determinados pelos clientes;
- Conduzir as operações com risco zero para pessoas e meio ambiente;
- Buscar o aperfeiçoamento contínuo;

III.5. Posicionamento para o crescimento

A Weatherford, atualmente, é uma nova classe de empresa de serviços, que pode prover a indústria com produtos e serviços estendidos, operações mais eficientes, melhores diversidades geográficas, e as mais poderosas capacidades de pesquisa e desenvolvimento. Isto é evidenciado pela o envolvimento da empresa em cultura de excelência e um firme foco em qualidade, saúde, proteção, segurança e meio ambiente (QHSSE). O objetivo da empresa é disseminar o seu compromisso nessas áreas sem sacrificar o serviço de tradição que tem sido trabalhado exaustivamente para ser construído ao longo dos anos.

Capítulo IV

Fundamentação teórica

IV. Fundamentação teórica

IV.1. *Gas-lift*

É um método de elevação artificial que utiliza a energia contida no gás comprimido para elevar fluidos (óleo e/ou água) até a superfície. O gás é utilizado para gaseificar a coluna de fluido (*gas-lift* contínuo) ou simplesmente para deslocá-la (*gas-lift* intermitente) de uma determinada profundidade até a superfície. É um método muito versátil em termos de vazão (1 a 1.700 m³/d), de profundidade (até 2.600 metros, dependendo da pressão do gás de injeção), e é propício para poços que produzem com alto teor de areia, elevada razão gás-líquido, além de exigir investimentos relativamente baixos para poços profundos (Thomas, 2001).

IV.2. Tipos de *gas-lift*

Existem dois tipos principais de *gas-lift*: o contínuo (GLC) e o intermitente (GLI).

O *gas-lift* contínuo é considerado similar à elevação natural, baseando-se na injeção contínua de gás a alta pressão na coluna de produção com o objetivo de gaseificar o fluido desde o ponto de injeção até a superfície. Até certos limites, aumentando-se a quantidade de gás na coluna de produção, diminui-se o gradiente médio de pressão, com conseqüente diminuição da pressão de fluxo no fundo e aumento de vazão. O gás é injetado na coluna de produção de forma controlada e contínua. Na superfície, o controle da injeção de gás no poço é feito através de um regulador de fluxo, ou *choke*.

O *gas-lift* intermitente se baseia no deslocamento de golfadas de fluido para a superfície através da injeção de gás a alta pressão na base das golfadas. Esta injeção de gás possui tempos bem definidos e, normalmente, é controlada na superfície por um intermitor de ciclo e uma válvula controladora, também conhecida como *motor valve* (Thomas, 2001).

A escolha entre o *gas-lift* contínuo e o *gas-lift* intermitente, para um determinado poço, depende de vários fatores. Em princípio, utiliza-se o GLC em poços com índices de produtividade (IP) acima de 1,0 m³/dia/kgf/cm² e pressão estática suficiente para suportar uma coluna de fluido entre 40% e 70% da profundidade total do poço. Nos poços com IP e/ou pressão estática baixos, utiliza-se *gas-lift* intermitente.

IV.3. O uso do *Gas-lift*

Muitos poços produzem naturalmente, sem estimulação artificial, quando o poço é inicialmente perfurado. Com o passar do tempo, a pressão do gás de reservatório cai, e a produção de óleo começa a decrescer e, por conseguinte, a produção de óleo produzido começa, diariamente, a declinar. Quando o gás é introduzido pelo tubo em um nível abaixo do líquido no fundo do poço, a coluna de fluido no tubo apresenta um peso menor que a pressão no topo, e o poço começa a produzir novamente.

Quando o gás está disponível, o *gas-lift* é usado extensivamente na produção dos poços. Esta estimulação adicional permite ao poço retornar à produção. É especialmente popular para os poços que têm fluxo marginal, fornecendo um pequeno aumento na produção diária, que pode somar muitos barris de produção.

Na produção *offshore*, em que cada pé quadrado de plataforma custa milhões de dólares para construir e o espaço é limitado, o *gas-lift* é usualmente utilizado. Um sistema de *gas-lift* ocupa um espaço muito pequeno na cabeça do poço, e muitos poços direcionais podem ser perfurados bem próximos e ainda serem facilmente produzidos. Este sistema é comumente escolhida quando se desejada a estimulação de elevação *offshore*.

Entre outras situações, o sistema de *gas-lift* novamente se torna a opção favorita quando se objetiva:

- Ajudar um poço em escoamento pelo aumento da produtividade;
- Produzir poços que não escoam sem assistência;
- Descarregar um poço que acumula fluido de completação e/ou água na parte superior dificultando a saída do óleo, escoando o poço naturalmente após esta operação;
- Produzir altos volumes de água para descarte e/ou *waterflood*;
- Remover sólidos pela o escoamento reverso para poços de alívio;

O sistema de *gas-lift* é também utilizado para estimular poços com alta pressão de fluxo no fundo, e onde a água ou o óleo podem sobrecarregar o sistema e matar o poço. O gás é também utilizado para muitos propósitos em diferentes poços, tais como para a injeção em reservatórios e para outros métodos de recuperação secundária.

IV.4. As vantagens da utilização do *gas-lift*

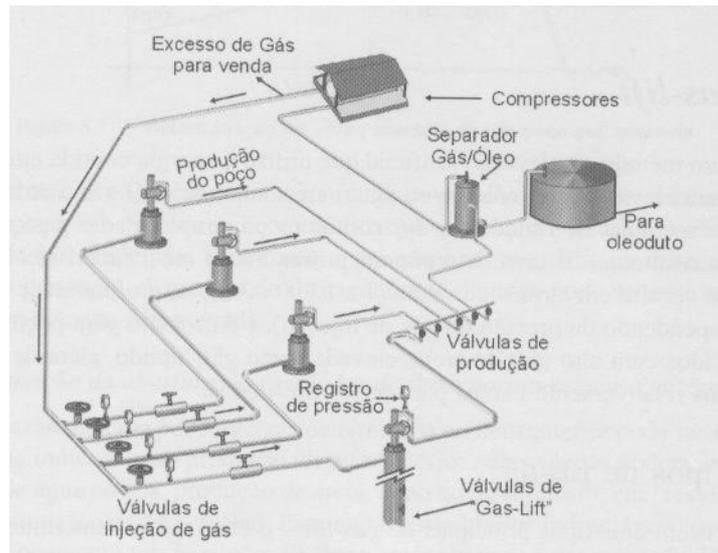
Muitas vantagens podem ser obtidas com a utilização do *gas-lift*. Nenhum gás é perdido para a atmosfera neste processo de produção, e o mesmo gás pode ser utilizado novamente. Não é incomum para um poço de *gas-lift* produzir pouco quanto 40 barris de fluido por dia ou mais de 30.000 barris pela produção através do espaço anular do poço, em preferência à produção através do tubo. Isto permite ao *gas-lift* ser um sistema muito flexível. Há outras vantagens em se utilizar o sistema *gas-lift*:

- Apesar do investimento alto para a fonte de gás de alta pressão, o custo dos equipamentos é mais baixo, em relação a outros sistemas;
- O custo com a manutenção do sistema é menor que o custo inicial de equipamentos;
- O equipamento é facilmente instalado e operado;
- Permite a operação intermitente para poços de baixa produtividade;
- O sistema se adapta facilmente para poços com produção de areia, que pode danificar outros sistemas;

IV.5. Configuração de um sistema de *gas-lift*

Um poço equipamento para produzir através de um sistema *gas-lift* é composto por:

- Fonte de gás a alta pressão (compressores);
- Controlador de injeção de gás na superfície (*choke* ou *motor valve*);
- Controlador de injeção de gás de subsuperfície (válvulas e mandris de *gas-lift*);
- Equipamentos de superfície para separação e armazenamento de fluidos produzidos (separadores, tanques, etc).

Figura IV.1. Sistema de *gas-lift*.

IV.5.1. Compressão e distribuição do gás

O primeiro passo na instalação de um sistema de *gas-lift* é ter um grande fornecimento satisfatório de gás preferencialmente seco e à alta pressão. Se um campo de gás úmido for usado, um depurador de gás deve ser instalado para remover o condensado e a água, e um compressor para passar o gás a uma pressão alta suficiente para permitir a distribuição e a injeção. Purgadores podem também ser instalados para remover uma eventual presença de condensado e a água não removidos pelo depurador, que serão separados abaixo da linha pressurizada. A situação ideal é o processamento facilitado do gás natural, seja ele rico ou úmido, para remover todos os líquidos nele presentes. Então, o gás seco ou pobre é liberado para a compressão e injeção no sistema *gas-lift*. O sistema de distribuição do gás deve ser eficiente de tal forma que o sistema possa fornecer o gás para cada válvula de *gas-lift* presente no projeto.

IV.5.2. Válvulas de controle

Perto da onde a linha a partir do compressor é conectada à cabeça do poço, a válvula é instalada na linha para abrir ou fechar o fornecimento de gás à válvula. Uma segunda válvula de controle é instalada próxima a cabeça do poço para regular ou para impedir que o gás esteja sendo injetado. Esta válvula será controlada para permitir que a bomba injete a quantidade mínima de gás para que se obtenha a produção máxima.

IV.5.3. Packer

O *packer* tem a função de promover a vedação do espaço anular entre o revestimento e a coluna de produção, em uma determinada profundidade, com os seguintes objetivos (Thomas, 2001):

- Proteger o revestimento (acima dele) contra pressões da formação e fluidos corrosivos.
- Possibilitar a injeção controlada de gás, pelo anular, nos casos de elevação artificial por *gas-lift*.
- Permitir a produção seletiva de várias zonas por uma única coluna de produção (com mais de um *packer*).

IV.5.4. Válvulas da coluna de produção

Como a tubulação é colocada no poço, muitas válvulas são instaladas na fileira de tubos em locais específicos pré-determinados ao longo dessa fileira. Todas essas válvulas são localizadas abaixo do nível de fluido no tubo e são espaçadas em muitas centenas de pés de distância. A pressão requerida para abrir cada uma dessas válvulas é pré-determinada pelo fabricante através da injeção de nitrogênio em cada válvula.

IV.5.5. A cabeça do poço e o registrador de 2 penas

Um registrador de pressão de 2 penas pode ser alocado na cabeça do poço para trilhar a operação de *gas-lift* no revestimento e na tubulação. Ele deve registrar as pressões no revestimento e no tubing, no sequenciamento das válvulas de *gas-lift* durante a sequência de descarregamento, permitindo que a eficiência da operação seja monitorada.

Uma carta é então utilizada para calcular o quanto de gás está sendo injetado, e um choke é usado para ajustar a taxa de injeção em cima do volume desejado. Muitos problemas podem ser detectados pelo exame das cartas, tais como: baixa produtividade, ciclos longos ou curtos de intermitência, congelamento na linha de injeção de gás, entre outros.

IV.6. Mandris de *gas-lift*

Os mandris de *gas-lift* são os componentes da coluna de produção que servem para alojar as válvulas que permitirão a circulação de gás do espaço anular para a coluna de produção. Estas válvulas podem ser assentadas e retiradas através de operações a cabo e destinam-se à elevação artificial por *gas-lift*.

Os mandris são excêntricos, isto é, as bolsas de assentamento das válvulas são localizadas na lateral do mandril, só sendo acessíveis com a utilização de ferramentas especiais (desviadores) através de operações com cabo. Assim, os mandris mantêm um diâmetro interno igual ao dos tubos de produção.



Figura IV.2. Mandril de *gas-lift*.

IV.7. Válvulas de *gas-lift*

As válvulas de *gas-lift* são, fundamentalmente, válvulas reguladoras de pressão e operadora, introduzidas entre a coluna de produção e o revestimento com o intuito de:

- Facilitar a operação de descarga do poço, isto é, a retirada do fluido de amortecimento (válvulas de descarga);
- Controlar o fluxo de gás, do anular para o interior da coluna de produção, em profundidades predeterminadas (válvulas de descarga e operadora).

Existem vários tipos de válvulas de *gas-lift* para diversos tipos de aplicações. As válvulas utilizadas para descarregar o poço, denominadas de válvulas de descarga, são do tipo insertável, e são operadas pela pressão do anular, cuja variação determina a abertura e fechamento da válvula. Esse tipo de válvula é utilizado no *gas-lift* contínuo e intermitente.

Outro tipo de válvula utilizada é a válvula insertável operada pelo crescimento da pressão na extremidade inferior da coluna de produção. Esse tipo de válvula é utilizada no *gas-lift* intermitente.

A válvula insertável de orifício, por sua vez, é a mais utilizada em poços de *gas-lift* contínuo. Ela não apresenta partes móveis e se comporta com uma placa de orifício, permitindo a injeção contínua de gás sem prever qualquer mecanismo de fechamento. Assim como todas as válvulas de *gas-lift*, esta válvula possui *check-valve*, que tem a função de não permitir a passagem de fluidos da coluna para o anular.

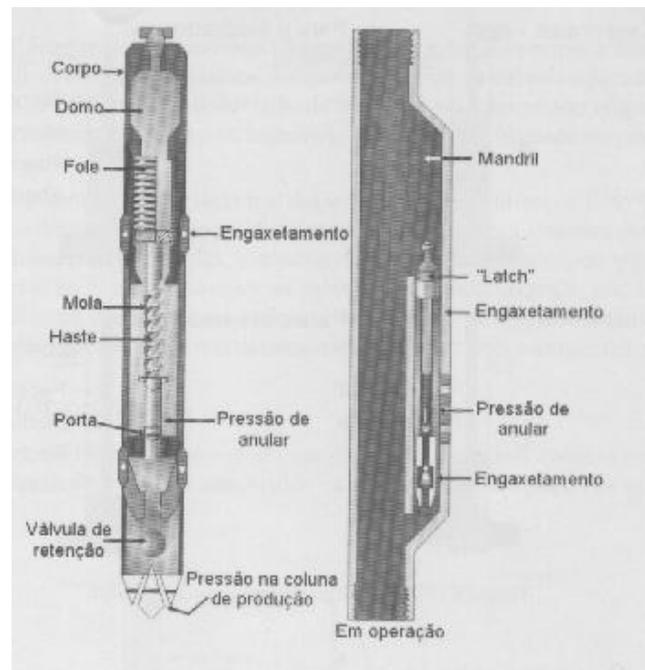


Figura IV.3. Válvulas de *gas-lift*.

Capítulo V

Operações em *gas-lift*

V. Atividades Realizadas - Operações em *gas-lift*

Os sistemas de *gas-lift* da Weatherford oferecem economia e flexibilidade para diversas aplicações *onshore* e *offshore*. Esses sistemas de *gas-lift* incluem uma linha completa de produtos, serviços e soluções para o aumento da produção e para maximizar a recuperação de reservatórios.

A linha completa de produtos de *gas-lift* da Weatherford fornece soluções compatíveis e flexíveis para cada projeto. Seja para poços com produção baixa, alta ou intermitente, *onshore*, em águas profundas, ou intensamente desviados, a Weatherford possui os equipamentos e a mão-de-obra especializada para assegurar o aumento da produtividade e da eficiência operacional.

Dentre os principais equipamentos utilizadas nesses sistemas, destacam-se: as válvulas de *gas-lift*, os mandris de *gas-lift*, ferramentas desviadoras para instalar e recuperar as válvulas, travas, controle de superfície, dispositivos de comunicação e isolamento, equipamentos de *pack-off*, automação, dentre outros.

Considerando a quantidade e a complexidade desses equipamentos, o estágio foi destinado apenas ao estudo das válvulas de *gas-lift* da *R-series* e dos mandris de *gas-lift*.

V.1. Válvulas de *gas-lift*

V.1.1. *IPO R-Series (Injected Pressure-Operated Valves)*

As válvulas de *gas-lift* de injeção operadas por pressão são as mais frequentemente utilizadas em sistemas *gas-lift* nos dias atuais, devido a sua durabilidade, performance, e por elas serem recuperáveis. Estas válvulas versáteis são usadas para operações de *gas-lift* contínuo e intermitente, e para aplicações envolvendo fluxo na coluna de produção ou no revestimento, quando instalados em uma mandril de bolsa lateral com um configuração dos tipos convencionais e EC (produção pelo anular).

Esse tipo de válvula de *gas-lift* apresenta uma configuração em que o domo e fole são carregados de nitrogênio. Esse dispositivo está relacionado com o mecanismo de fechamento da válvula, isto é, a válvula de *gas-lift* fecha quando a pressão no anular diminuir e não for mais suficiente para vencer as forças exercidas pelo nitrogênio no domo e pela tensão da mola. Devido ao nitrogênio ser afetado pela temperatura, uma pressão pré-fixada de

nitrogênio no domo é calculada baseada na temperatura de operação à profundidade de produção. A carga de nitrogênio localizada dentro do fole atua nas três dobras existentes nele para manter ou segurar a válvula na posição de fechamento. A força de fechamento é oposta a duas forças de abertura: a pressão do gás de injeção atuando no lado externo do fole, e a pressão de produção atuando em cima da área de abertura da válvula. Quando a combinação dessas duas forças excedem a carga de nitrogênio, a válvula abre, e todas as válvulas de *gas-lift* contém um *check valve* para prevenir a ocorrência do fluxo reverso da coluna de produção para o revestimento. O *check valve* usa dois lacres. Inicialmente, um lacre de elastômero é fixado. Com o aumento da pressão diferencial, um lacre composto de liga metálica é fixado. As versões de *checks* duais estão disponíveis em válvulas de diâmetro externo de 1 e ½ polegada para aumentar a proteção contra o fluxo reverso.

As válvulas de injeção do tipo *R-series* estão disponível em aço inoxidável, em um material denominado MONEL¹ e dependendo da possibilidade de existência de corrosão, matérias chamados Cromo e Inconel. Esses materiais atendem aos requisitos da NACE MR0175. Estão disponíveis também camadas especiais de resistência à erosão e uma larga variedade de padrões de elastômeros que são resistentes a ataques químicos e à alta temperatura.

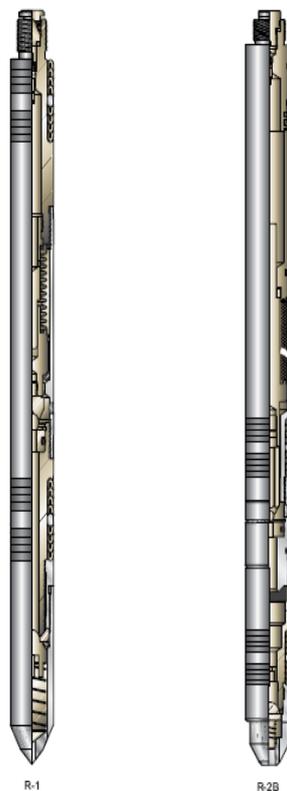


Figura V.1. Válvulas de *gas-lift* de injeção operadas por pressão R-1 (esquerda) e R-2B (direita)

¹ MONEL é uma marca registrada de um grupo de companhias *Special Metals Corporation*.

V.1.1.1. Aplicações da *IPO R-Series*

Dentre as operações que poderiam ser realizadas com as válvulas de injeção operadas por pressão da *R-Series*, destacam-se:

- Operações de *gas-lift* contínuo e intermitente;
- Aplicações envolvendo fluxo na coluna de produção e no revestimento (baseado na abertura do mandril de bolsa lateral);
- *Kicks* em poços de gás que estão sobrecarregados com fluido de produção;
- Estimulação do aumento de fluxo reverso e em aplicações de influxo de água.

V.1.1.2. Características, Vantagens e Benefícios da *IPO R-Series*

Levando-se em consideração as operações envolvendo as válvulas *IPO R-Series*, podem ser destacadas várias características, vantagens e benefícios em sua utilização. Abaixo, estão listas algumas desses aspectos:

- O projeto de recuperação por cabo elimina a necessidade de puxar a coluna de produção para consertar ou substituir a válvula;
- A característica única de proteção de foles positivos (PBP) que cada válvula de diâmetro externo 1 e ½ polegada da *R-Series* apresenta que retém fluidos siliconados dentro do fole quando a válvula alcança sua posição de abertura total. Os fluidos siliconados retidos foram uma barreira hidráulica para proteger o fole de altas pressões hidrostáticas no poço;
- A máxima interrupção na movimentação dos foles previne os mesmos contra o amontoamento;
- Foles com suporte anelado de Teflon patenteado estão disponíveis (nos modelos R-1T e R-2T) para o suporte de juntamento para o enrolamento dos foles;
- O fluido siliconado levemente úmido nos foles também minimiza trepidação, prevenindo tanto danos na sede da válvula quanto vibração, que pode levar a falha de outros componentes da válvula;
- O sistema de orientação de foles interno previne o contorcimento dos foles, portanto, aumentando o seu ciclo de vida;

- A *check valve* de fluxo reverso integrante associado, juntamente com uma trava primária de elastômero e uma secundária de liga metálica, previnem a comunicação da coluna de produção para o revestimento, desta forma, evitando operações de *workover* custiosas;
- O projeto opcional de duas *check valve* (modelo R-2DC) fornece um aumento da proteção contra fluxo reverso;
- O modelo R-1BL inclui um *latch* de fundo integrante que atua como um reforço para o *latch* primário;
- O modelo R-1D se caracteriza por uma trava de *O-ring* dupla no tampão de fundo que fornece um aumento na integridade da tava da carga de pressão do nitrogênio do domo, portanto, aumentando o tempo de serviço da válvula. Além disso, o projeto dessas válvulas permite um aumento do volume do domo, que reduz a taxa de carregamento do fole;
- Compatibilidade com todos *latches* de topo comuns, o que permite que as válvulas sejam usadas efetivamente em uma larga variedade de aplicações;

V.2. Mandris de *gas-lift*

V.2.1. Mandril de bolsa lateral

V.2.1.1. SF, SFO, SM, SMO Series

Os mandris de bolso lateral das *SF, SFO, SM, SMO series* são caracterizados por apresentar um *design* oval e conexões de rosca para a instalação em uma coluna de tubos. O bolso lateral é deslocado a partir do calibre do *tubing*, permitindo a completa flutuação do *tubing*, através do mandril e sem restrição, para operações de serviço no poço. A bolsa lateral cerca os perfis e as travas do poço para acomodar as válvulas de *gas-lift* bem como outros dispositivos de controle de fluxo.

Os dispositivos de controle de fluxo são instalados na bolsa lateral, usando uma ferramenta de *kickover*, que alcança o poço utilizando-se técnicas de cabo padronizadas. A série de mandris SFO e SMO incluem uma junta de total orientação que alinha a ferramenta de *kickover* e o dispositivo de injeção com a bolsa lateral, para a instalação em poços verticais ou desviados. Os mandris da série SF e SFO apresentam uma parte da bolsa/chicana forjada, que guia o dispositivo de controle em direção à bolsa e ferramentas defletoras

(*pulling/running*) que trabalham no *bore* (parte interna do corpo do mandril). Os mandris da série SM e SMO apresentam uma bolsa mecanizada e uma ferramenta de proteção para desempenhar o mesmo papel.



Figura V.2. Mandris de *gas-lift* da *SMO* e *SFO* series.

V.2.1.2. Aplicações das *SF*, *SFO*, *SM*, *SMO* Series

Dentre as aplicações que poderiam ser realizadas com os mandris de *gas-lift* da série em questão, destacam-se:

- Os mandris da série SF, SFO, SM e SMO são usados em completações duais com receptores para as válvulas de *gas-lift* recuperáveis por cabo e vários dispositivos de controle de fluxo para aumentar a produção e prolongar a vida produtiva.
- O mandril SF-1 possui uma parte do bolso/chicano forjado, um bolso de 1 polegada de diâmetro interno, para a instalação em poços verticais.

- O mandril SFO-1 possui uma parte do bolso/chicano forjado, um bolso de 1 polegada de diâmetro interno, e uma junta de completa orientação para a instalação de dispositivos de *gas-lift* em poços desviados.
- Os mandris SM-1 e SM-2 possuem bolsos mecanizada e ferramenta de proteção, e bolsos de 1 e 1 ½ polegada, respectivamente, para a instalação de dispositivos de *gas-lift* em poços verticais.
- Os mandris SMO-1 e SMO-2 possuem bolsos mecanizada e ferramenta de proteção, e bolsos de 1 e 1 ½ polegada; e uma junta de completa orientação para a instalação de dispositivos de *gas-lift* em poços desviados.
- Os mandris SMO-2RA possui bolsos mecanizada e ferramenta de proteção, e bolsos de 1 ½ polegada com um perfil de *latch* de 360° para o uso com o *latch* do tipo RA.

Capítulo VI

Conclusões

VI. Conclusões

Sabe-se que a elevação artificial tem sido muito estudada nos últimos anos dado o crescente aumento do preço do barril de petróleo e da necessidade de se maximizarem a produtividade dos campos, e por conseguinte, os lucros, tendo em vista também a diminuição dos custos operacionais das atividades na indústria de petróleo. Levando-se em consideração essa situação em vigência, o presente estágio na Weatherford Brasil foi muito importante dada a oportunidade de aquisição de conhecimentos específicos na área de petróleo, especificamente em sistemas de *gas-lift*.

O sistema *gas-lift*, assim como outros mecanismos de elevação artificial, é um sistema de alta complexidade. É composto por uma grande diversidade de equipamentos em diversas variações de especificações, de forma a atender aos requisitos do cliente e suas necessidades operacionais em busca do petróleo. Desta forma, a Weatherford, sendo uma empresa prestadora de serviços, e referência em soluções de sistemas *gas-lift*, objetiva sempre a satisfação do cliente, através da qualidade dos seus equipamentos, e da busca de novas soluções nas operações da indústria de petróleo.

Dentre os equipamentos que compõem o sistema *gas-lift*, foram destacadas as válvulas de *gas-lift*. A partir dos estudos realizados, foram identificados os tipos, as especificações e as aplicações de algumas válvulas de *gas-lift* existentes, o que possibilitou o conhecimento técnico para aplicação em projetos da área, contribuindo para o aperfeiçoamento profissional.

Por fim, é com grande satisfação que concluo meu estágio na Weatherford, aonde eu pude adquirir, principalmente, conhecimento técnico e experiência profissional.

Capítulo VII

Referências Bibliográficas

VII. Referências Bibliográficas

ÁGUAS ULTRAPROFUNDAS NO BRASIL. Elevação artificial. Disponível na internet em: <http://www.dep.fem.unicamp.br/boletim/boletim05/art_03.htm>. Acessado em 06 de Maio de 2006.

THOMAS, J. E., *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*, Interciência, Rio de Janeiro, 2001.

PATRÍCIO, A. R., *Sistema Inteligente para Produção e Elevação de Poços de Petróleo*. Unicamp, 1996.

WEATHERFORD HOME. Site que contém catálogos dos equipamentos que a empresa disponibiliza para consulta. Disponível na internet em: <www.weatherford.com>. Acessado no dia 01 de Maio de 2006.