

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO - UFRJ
INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO – IMA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE POLÍMEROS

Camilo Andrés Guerrero Martin

Estimativa da precipitação de asfaltenos sob condições de reservatório a partir de ensaios na pressão atmosférica usando aditivos para aumentar a produção de petróleo

Rio de Janeiro

2018

CAMILO ANDRÉS GUERRERO MARTIN

Estimativa da precipitação de asfaltenos sob condições de reservatório a partir de ensaios na pressão atmosférica usando aditivos para aumentar a produção de petróleo

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Orientadora: Prof.^a Dra. Elizabete Fernandes Lucas

Coorientadora: Dra. Marcia Cristina Khalil de Oliveira.

Rio de Janeiro

2018

CIP - Catalogação na Publicação

G934e Guerrero Martin, Camilo Andrés
Estimativa da precipitação de asfaltenos sob condições de reservatório a partir de ensaios na pressão atmosférica usando aditivos para aumentar a produção de petróleo / Camilo Andrés Guerrero Martin. -- Rio de Janeiro, 2018.
100 f.

Orientadora: Elizabete Fernandes Lucas.
Coorientadora: Marcia Cristina Khalil de Oliveira.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, 2018.

1. Asfaltenos. 2. Cardanol. 3. Nonilfenol nitrado. 4. Produção de petróleo. 5. Aditivos inibidores. I. Lucas, Elizabete Fernandes, orient. II. Oliveira, Marcia Cristina Khalil de, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

CAMILO ANDRÉS GUERRERO MARTIN

Estimativa da precipitação de asfaltenos sob condições de reservatório a partir de ensaios na pressão atmosférica usando aditivos para aumentar a produção de petróleo

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Aprovado em: (20 de agosto de 2018)

BANCA EXAMINADORA



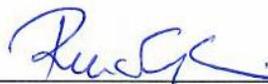
Professora Elizabete Fernandes Lucas, D.Sc. (IMA/UFRJ)



Professora Luciana Spinelli Ferreira, D.Sc. (IMA/UFRJ)



Professora Erika Christina Ashton Nunes Chrisman, D.Sc. (EQ/UFRJ)



Pesquisadora Renata Vieira Pires, D.Sc. (Halliburton)

A Blanca Cecilia, Laura Estefanía y William Alberto. . .

A nuestra gente más sencilla que con su trabajo honrado y ternura nos enseñan que hoy es posible sembrar el mañana, dedico éste simple texto a el pequeño productor agrícola, el campesino, el mensajero, el obrero de construcción, la estilista, el pescador artesanal, el comerciante minorista, la comerciante informal, los indígenas y a todos los trabajadores que se levantan de madrugada para con sacrificio, llenar de esperanza, alegría y felicidad cada una de sus familias. Ya llegará el día en que todo será por y para ustedes.

AGRADECIMENTOS

I would like to express my gratitude to my advisor, the professor Elizabete Fernandes Lucas for her supervision and support throughout the course of this project and is her ability to be encouraging at all times. She introduced me to research starting from my last year as a Master student and I learned from her directly or indirectly.

IMA for the opportunity, thanks a lot!

CAPES for the financial support

RESUMO

A precipitação de asfaltenos é considerada um problema de dano de formação, o que pode reduzir o fator de recuperação de óleo. Os asfaltenos podem ser depositar nas tubulações e instalações de superfície, além de causar graves complicações na garantia de escoamento, diminuindo a produção de poços de petróleo. A precipitação de asfaltenos pode ser minimizada pela redução da vazão de produção do petróleo ou pelo uso de inibidores químicos. O objetivo deste trabalho é avaliar a influência de inibidores químicos sobre a pressão de precipitação dos asfaltenos. Uma vez que este tipo de determinação tem limitações práticas em laboratório, optou-se pelo uso da Equação de Buckley. Para tanto, foram determinados o onset de precipitação de asfaltenos de óleos crus na ausência e na presença de inibidores, titulando o petróleo com n-heptano sob temperatura ambiente e pressão atmosférica. Além disso, também foram determinados os valores de índice de refração dos petróleos e das misturas petróleo:n-heptano. A influência da concentração de inibidores na estabilização do asfalteno de três amostras brasileiras de óleos crus (com densidades API semelhantes) foi estudada. Por isso, foram preparadas três formulações de cardanol: As formulações foram adicionadas ao produto bruto a proporções de 1,5:98,5, 2:98 e 4:96. As amostras de petróleo foram caracterizadas por densidade API, análise elementar e teste de liberação diferencial. O início da precipitação do asfalteno foi determinado por titulação com n-heptano e monitoração com infravermelho próximo (NIR). As pressões de início da precipitação de asfaltenos foram estimadas. A fase de envelope dos óleos brutos também foi determinada por simulação numérica (pipesim). Além disso, apoiado no perfil do poço de fundo e uma metodologia de triagem, os sistemas de elevação artificial adequados (ALS) para os óleos foram selecionados. Finalmente, as vazões de óleo foram modeladas pelo sistema de produção de análises NODAL no software SNAP. Os resultados deste estudo mostram o índice de refração de cada amostra e a pressão preditiva para a instabilidade do asfalteno. O cardanol se mostrou um inibidor eficaz da precipitação de asfaltenos, uma vez que desloca a pressão de precipitação do óleo para valores mais baixos, indicando que pode aumentar a produtividade dos poços de petróleo.

Palavras chave: Asfaltenos, Cardanol, Produção de petróleo, Análise nodal

ABSTRACT

Asphaltenes precipitation is considered a formation damage problem, which can reduce the oil recovery factor. It fouls piping and surface installations, as well as cause serious flow assurance complications and decline oil well production. Therefore, researchers have shown an interest in chemical treatments to control this phenomenon. The aim of this work is to assess the asphaltenes precipitation onset of crude oils in the presence of inhibitors, by titrating the crude with n-heptane. Moreover, based on this results obtained at atmosphere pressure, the asphaltenes precipitation onset pressure were calculated to predict asphaltenes precipitation in the reservoir, by using differential liberation test and refractive index data of the oils. The influence of inhibitors concentration on the asphaltenes stabilization of three Brazilian crude oils samples (with similar API densities) was studied. Therefore, three formulations of cardanol were prepared: The formulations were added to the crude at 1.5:98.5, 2:98 and 4:96 ratios. The petroleum samples were characterized by API density, elemental analysis and differential liberation test. The asphaltenes precipitation onset was determined by titrating with n-heptane and monitoring with near-infrared (NIR). The asphaltenes precipitation onset pressures were estimated. The envelope phase of the crude oils were also determined by numerical simulation (pipesim). In addition, supported in the downhole well profile and a screening methodology, the adequate artificial lift systems (ALS) for the oils were selected. Finally, the oil flow rates were modelling by NODAL analysis production system in the SNAP software. The results of this study show the refractive index for each sample, and the predictive pressure to asphaltene instability. The cardanol and the cardanol mixed with nitrated nonylphenol was an effective inhibitor of asphaltenes precipitation, since it displaces the precipitation pressure of the oil to lower values. This indicates that these inhibitors can increase the oil wells productivity.

Keywords: asphaltenes, cardanol, petroleum production, nodal analysis

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Possíveis problemas operacionais associados com a precipitação e deposição de asfaltenos	13
Figura 2. Estrutura supramolecular asfáltica com ligações químicas (A) e representação com distribuição espacial de nuvens eletrônicas. As cores se relacionam aos tipos de ligação intermolecular. Azul: ácido-base (iônicas); vermelho: coordenação por metais; laranja: van der Waals; verde, $\pi - \pi$	17
Figura 3. Diagrama de fases de um hidrocarboneto standard.....	21
Figura 4. Envelope de fases típico da precipitação de asfaltenos.....	22
Figura 5. Efeito da pressão sobre o onset de precipitação de solução 0,5% em peso de asfaltenos C7 com propano a 56°C a diferentes pressões: de 362,59 Psi a 5801,51 Psi. (HARTMANN et al, 2016).....	23
Figura 6. Curva de De Boer Modificado de: De Boer et al, 1995.....	26
Figura 7. Petróleos submetidos ao <i>Oliensis spot test</i>	27
Figura 8. Porcentagem em peso de saturados e asfaltenos versus porcentagem de aromáticos e resinas para determinar a possibilidade de precipitação e deposição de asfaltenos	29
Figura 9. Diagrama esquemático do ensaio gravimétrico	30
Figura 10. Resultados do análise pelo método gravimétrico em condições isotérmicas e de despressurização de um óleo com componentes C7+ de 26,88%mol	31
Figura 11. Diagrama esquemático da técnica de ressonância acústica.....	32
Figura 12. Resposta acústica típica (Despressurização isotérmica com óleo de T=100°C	33
Figura 13. Envelope de deposição de asfaltenos (ADE) e área de precipitação.....	34
Figura 14. Diagrama esquemático do sistema LST-SDS-NIR e o princípio de transmitância de luz	35
Figura 15. Esquema do sistema de aquisição de dados de precipitação de asfaltenos por NIR ou espectroscopia de ultravioleta visível (Garreto, 2011)	37
Figura 16. Exemplo de predição de pressão de precipitação (Wang e Buckley, 2001)..	39
Figura 17. Localização de nodos para um sistema de produção simples.	40

Figura 18. Determinação da vazão de produção num análise cujo nodo foi localizado no reservatório.	41
Figura 19. Fator volumétrico de formação (B_o) e razão de solubilidade gás/óleo (R_s) em função da pressão para as 3 amostras de petróleo estudadas	43
(b) Instituto de Física da UFRJ. Figura 20. Interferómetro de Michelson. (A) Arranjo experimental, (B) especificações do emissor do feixe de luz, (C) Feixe de luz incidindo no petróleo contido no tubo capilar.	44
Figura 21. Reação para a obtenção no nonilfenol nitrado	46
Figura 22. Representação esquemática do sistema de determinação da precipitação de asfaltenos com titulação de n-heptano e detecção com infravermelho próximo (NIR), operado com software Opus 6,5	48
Figura 23. Gráfico de absorbância (a 1600 nm) em função do volume de n-heptano titulado.....	49
Figura 24. Representação esquemática da interferência das ondas na medição do índice de refração das diluições de óleos: (A) sem tubo capilar e (B) com tubo capilar contendo a amostra.....	52
Figura 25. Índices de refração para diferentes pressões.	53
Figura 26. Determinação da pressão de precipitação de asfaltenos a partir do índice de refração.	54
Figura 27. Informações do software PIPESIM®.....	55
Figura 28. Parâmetros de entrada para a determinação da vazão de produção e visual do simulador de análise nodal SNAP.	56
Figura 29. Micrografias ópticas de petróleo:n-heptano (10:90 v:v) das amostras de SARA 03 (a), SARA 08 (b) e SARA 09 (c)	57
Figura 30. Espectros de infravermelho das amostras de: (a) cardanol, (b) nonilfenol e (c) nonilfenol nitrado.	62
Figura 31. Estruturas químicas de: (a) cardanol e (b) nonilfenol nitrado.	63
Figura 32. Comportamento dos índices de refração para os petróleos SARA 03, SARA 08 e SARA 09.....	68
Figura 33. Comportamento do índice de refração versus a pressão e o ponto do corte com o P_{RI} obtido da adição de 0,30 g de Cardanol a 7 g de petróleo.	70

Figura 34. Envelopes de fase dos petróleos SARA 01, SARA 02 e SARA 03 obtidos a partir do software PIPESIM®, utilizando dados de PVT.....	72
Figura 35. Geometria de injeções do fluido de potencia no bombeio hidráulico tipo Jet	74
Figura 36. Seleção do sistema de elavação mais adequado para os poços dos petróleos SARA 03 e SARA 08	76
Figura 37. Análise nodal e quantificação de barris incrementais para o petróleo SARA 03 sem (a) e com (b) adição de cardanol.....	77
Figura 38. Análise nodal e quantificação de barris incrementais para o petróleo SARA 08 sem (a) e com (b) adição de cardanol.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Publicações relevantes relacionadas a modelos moleculares de asfaltenos (ALTOÉ, 2014)	18
Tabela 2. Metodologias para precipitação de asfaltenos	19
Tabela 3. Fração molar dos componentes leves (C_1 , C_2 e C_3) de cada uma das amostras de petróleo.....	43
Tabela 4. Massas de amostras dos aditivos utilizadas em 7 gramas de petróleo.....	49
Tabela 5. Teores de C,H,S,N e O nas amostras de petróleo	58
Tabela 6. Viscosidade dinâmica das três amostras de petróleo variando entre 5 taxas de cisalhamento	59
Tabela 7. Resultados obtidos de densidade relativa e densidade API, valores obtidos de análise em duplicata e seus valores médios	60
Tabela 8. Análise de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA).....	60
Tabela 9. Teores de C,H,S,N e O nas amostras de nonilfenol nitrado.....	64
Tabela 10. Onset de precipitação dos petróleos e dos petróleos com aditivos	66
Tabela 11. Valores de coeficiente angular, coeficiente lineal e coeficiente de correlação para as retas que descrevem a variação do índice de refração segundo a fração de volumen de petróleo na mistura com n-heptano.	68
Tabela 12. Valores de índices de refração dos petróleos puros (n_{sto}) e dos índices de refração das misturas petróleo/n-heptano nas condições de onset de precipitação (P_{RI}) para cada amostra de petróleo.....	69
Tabela 13. Pressão de precipitação de asfaltenos dos petróleos SARA 03, SARA 08 e SARA 09 sem inibidor e em presença de varios inibidores.....	70

SUMARIO

1.	INTRODUÇÃO	13
2.	OBJETIVOS	15
2.1.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1.	ASFALTENOS.....	16
3.2.	PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS	18
3.3.	MODELOS TERMODINÂMICOS DA PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS ...	22
3.4.	TECNICAS DE DETECÇÃO DE PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS	25
3.5.	MÉTODO DE PREDIÇÃO ASSIST.....	38
3.6.	ESTRATÉGIAS DE INCREMENTO DA PRODUÇÃO	40
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1.	REAGENTES E MATERIAIS.....	42
4.2.	EQUIPAMENTOS.....	44
4.3.	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	45
4.3.1	Síntese do nonilfenol nitrado	45
4.3.2	Caracterização dos materiais	46
4.3.2.1	Microscopia óptica	46
4.3.2.2	Espectrometria de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	46
4.3.2.3	Análise elementar	46
4.3.2.4	Reologia.....	47
4.3.2.5	Densidade.....	47
4.3.2.6	Teor de SARA.....	47
4.3.3.	Determinação do <i>onset</i> de precipitação dos asfaltenos em condições ambiente mediante titulação com n-heptano	48
4.3.4.	Estimativa da determinação da pressão de <i>onset</i> de precipitação dos asfaltenos a partir dos dados obtidos em condição ambiente.	50
4.3.5.	Determinação do índice de refração das misturas petróleo-heptano em condições ambiente usando o interferômetro de Michelson	51
4.3.6.	Construção dos diagramas de fases dos petróleos	54
4.3.7.	Seleção do sistema de elevação artificial mais adequado.	55

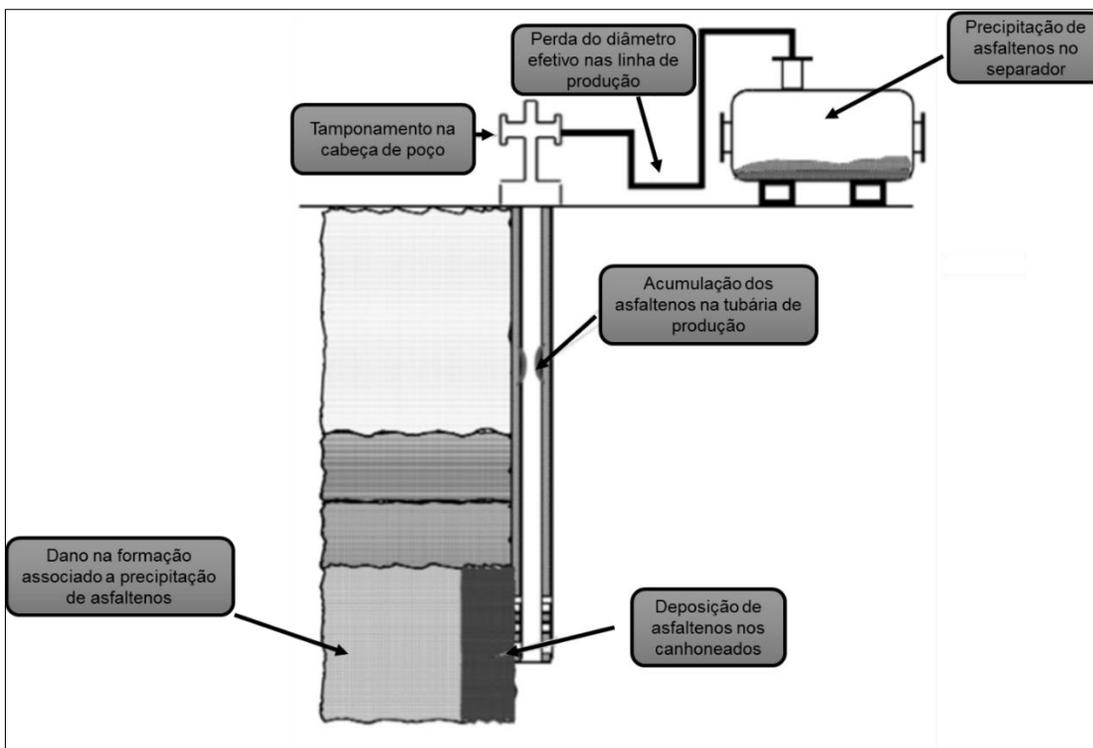
4.3.8.	Determinação da produção do poço	56
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PETRÓLEO.....	57
5.1.2.	Microscopia óptica	57
5.1.3.	Análise elementar	58
5.1.4.	Viscosidade Dinâmica ¡Error! Marcador no definido.	
5.1.5.	Densidade	59
5.1.6.	Teor de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA)	60
5.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS ADITIVOS	61
5.2.1.	Espectrometria de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .	61
5.2.2.	Análise elementar	64
5.3.	ONSET DE PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS EM CONDIÇÕES AMBIENTE MEDIANTE TITULAÇÃO COM N-HEPTANO	64
5.4.	ESTIMATIVA DA PRESSÃO DE ONSET DE PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS A PARTIR DOS DADOS OBTIDOS EM CONDIÇÕES AMBIENTE	67
5.4.1.	Índice de refração nas condições ambientes	67
5.4.2.	Determinação da pressão de precipitação de asfaltenos a partir dos dados de índice de refração nas condições ambientes	69
5.5.	DETERMINAÇÃO DO AUMENTO DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO EM FUNÇÃO DA ADIÇÃO DE ADITIVO	71
5.5.1.	Construção do envelope de fases dos petróleos	72
5.5.2.	Determinação do sistema de elevação	73
5.5.3.	Determinação do ganho na produção ao reduzir a pressão de fundo de poço	76
6.	CONCLUSÕES	79
7.	SUGESTÕES	80
	REFERÊNCIAS	81
	APÊNDICE A- DETERMINAÇÃO DA PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS COM E SEM ADITIVOS	88
	APÊNDICE B -TRABALHO APRESENTADO EM CONGRESSO	89
	APÊNDICE C -TRABALHO ACEITE PARA PUBLICAÇÃO	90
	ANEXO A - DADOS SINTÉTICOS, ESTADOS MECÂNICOS DOS POÇOS CORRESPONDENTES AOS PETRÓLEOS SARA 03, SARA 08, SARA 09	91

1. INTRODUÇÃO

O petróleo pode ser subdividido em quatro frações que podem ser identificadas mediante à análise SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos). A fração asfáltica é a mais complexa de ser caracterizada, por ser constituída pelas moléculas mais pesadas, de polaridade mais elevada e estrutura molecular composta por anéis aromáticos individuais e/ou condensados. (LEÓN, 2012)

Vários problemas operacionais estão associados com os asfaltenos, os quais, devido à variação de composição, pressão e temperatura, podem precipitar e, posteriormente, formar depósitos sólidos no meio poroso, dutos, linhas de produção ou equipamentos de tratamento de óleo. A Figura 1 esquematiza e identifica os problemas relacionados pela precipitação e deposição de asfaltenos em campos de produção de petróleo.

Figura 1. Possíveis problemas operacionais associados com a precipitação e deposição de asfaltenos



Fonte: Adaptado de Jamaluddin, 2002

Estes inconvenientes geram prejuízo econômico, pois podem alterar propriedades petrofísicas causando danos severos no reservatório. Por exemplo, a presença de asfaltenos na forma sólida pode levar ao bloqueio de poros da formação produtora, a perda da porosidade efetiva, a alterações na permeabilidade, a mudanças na molhabilidade e o incremento na viscosidade do óleo. (SOULGANI, 2011; CHAMKALANI, 2012; CHARLES, 1994; ASOMANING, 2001).

A problemática com os asfaltenos pode ser distinguida em quatro etapas: precipitação, floculação, agregação e deposição (KHANIFAR, 2011), sendo a precipitação o processo mais difícil de prever, podendo ser identificada quando uma fase insolúvel composta por sólidos aparece no hidrocarboneto. (CHAMAKALI, 2012; AKBARZADEH *et al.*, 2004; FIGUERA, 2010). A pressão na qual, a uma determinada temperatura, será detectado material asfáltico, que antes de sua precipitação se encontrava em dispersão coloidal, é chamada de *onset* de precipitação; conhecer esse valor com exatidão fornecerá mais ferramentas para a tomada de decisões de engenheiros de reservatórios e de produção para propor alternativas e soluções para contornar esta problemática. (LEÓN, 2012)

Diante destes aspectos, nesta dissertação será apresentado um levantamento bibliográfico sobre os modelos termodinâmicos de precipitação de material asfáltico e as diferentes técnicas de detecção de precipitação de asfaltenos, buscando comparar o comportamento de fases a diferentes pressões, aliado a resultados experimentais de *onset* de precipitação de asfaltenos usando técnica de titulação por floculante e monitoramento por infravermelho próximo.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal desta dissertação é estimar a pressão de precipitação dos asfaltenos nas condições reservatório, a partir de resultados de desempenho obtidos com inibidores de precipitação de macromoléculas asfálticas na pressão atmosférica, evidenciando a possibilidade de aumento de produção pela presença do aditivo.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- (1) Seleção de três tipos de petróleos e de moléculas com potencial para estabilizar macromoléculas asfálticas no petróleo.
- (2) Caracterização do petróleo por análise elementar e análise SARA e caracterização das moléculas inibidoras (Cardanol, nonilfenol e nonilfenol nitrado) por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise elementar.
- (3) Determinação do *onset* de precipitação das frações asfálticas em condições ambientes para três tipos de petróleo, sem e com a presença do inibidor.
- (4) Cálculo do índice de refração de petróleos cru a partir da determinação dos índices de refração de misturas petróleo: n-heptano.
- (5) Determinação das pressões de precipitação de asfaltenos dos petróleos puros e dos petróleos aditivados, utilizando a equação de Buckley (BUCKLEY et al, 1998).
- (6) Determinação do sistema de elevação artificial mais adequado para as características do reservatório, propriedades dos fluidos e dos poços.
- (7) Quantificação do ganho na produção pela injeção inibidor de precipitação de asfaltenos mediante análise nodal.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentado o levantamento bibliográfico sobre os asfaltenos e seus modelos termodinâmicos, métodos para a detecção da pressão de precipitação de asfaltenos em condições de reservatórios, e a ferramenta usada para prognosticar o desempenho de um sistema de produção (Análise NODAL®)

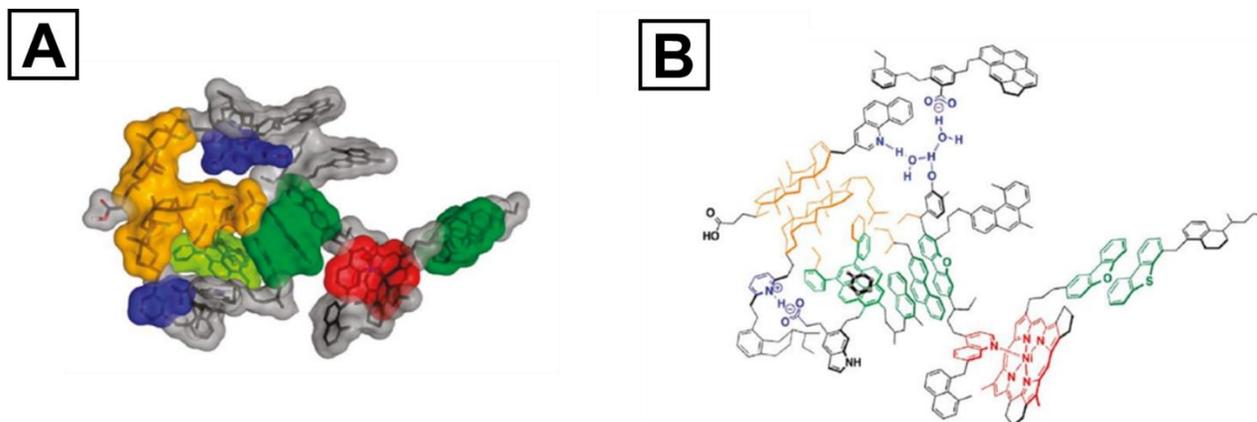
3.1. ASFALTENOS

Os asfaltenos são moléculas ou estruturas complexas que existem nos petróleos, mudando sua densidade, viscosidade e faixa de composições desde o gás natural até o alcatrão. (ARKBARZADEH, 2007; YANG; ESER, 1999) Pontualmente, são definidos como a fração do petróleo insolúvel em n-alcanos (como o n-pentano e n-heptano) e solúvel em solventes aromáticos (como tolueno). (YANG; ESER, 1999; CENTENO et al., 2004; DAVARPANAH; VAHABZADEH; DERMANAKI, 2015; AKBARZADEH et al., 2004; HARTMANN, 2016)

O trabalho mais recente e de maior impacto foi realizado por Gray e colaboradores (2011), no qual os asfaltenos são concebidos como supramoléculas associadas por meio de ligações não covalentes como mostrado na Figura 2. (ALTOÉ, 2014)

Ao longo do tempo têm sido desenvolvidos diferentes modelos moleculares clássicos de asfaltenos. Em 1924 Nellensteyn introduziu a possibilidade de que os asfaltenos fossem coloides; este conceito perdurou durante 16 anos e foi mantido nos trabalhos de Marck (1932) e Peiffer *et al.* (1940). Posteriormente, Dickie e Yen (1961) sugeriram a proposta que se manteve até recentemente de considerar que os asfaltenos têm estrutura micelar. Anos mais tarde este modelo seria tomado como base por Wiehe (1994) (SHEU 2002) para a construção dos modelos de *Pendant-Core* e *Building Block*, que, em 2009, sofreria algumas modificações substanciais propostas por Mullins. (ALTOE 2014; GRAY 2011)

Figura 2. Estrutura supramolecular asfáltica com ligações químicas (A) e representação com distribuição espacial de nuvens eletrônicas. As cores se relacionam aos tipos de ligação intermolecular. Azul: ácido-base (iônicas); vermelho: coordenação por metais; laranja: van der Waals; laranja, van der Waals; verde, $\pi - \pi$



Fonte: Adaptado de GRAY et al, 2011; ALTOÉ 2014

A Tabela 1 apresenta a relevância e considerações de cada um desses modelos.

O asfalto é um componente fundamental para seu estudo e, por este motivo, deve-se contar com a maior pureza possível. A Tabela 2 resume as principais metodologias para a extração dos asfaltenos, assim como as considerações necessárias para assegurar a efetividade no processo (HARTMANN, 2016; CENTENO *et al*, 2004; GARRETO *et al*, 2011).

Tabela 1. Publicações *relevantes relacionadas a modelos moleculares de asfaltenos*

Autor	Relevância
Nellensteyn (1924)	Esboço conceitual do comportamento coloidal de asfaltenos. Definição das bases do principal método de separação de asfaltenos por insolubilidade em heptano e em pentano.
Marck (1932)	Relação entre a viscosidade e a concentração dos asfaltenos.
Dickie e Yen (1961)	Definição de estrutura micelar dos asfaltenos no petróleo. Relação viscosidade <i>versus</i> asfaltenos – interações intermicelares e formação de gel.
Wiehe (1994)	Justificativa para a existência e composição de frações destiláveis e não destiláveis de petróleo. Introdução da ideia de continuidade composicional do petróleo e suas frações.
Mullins (2009)	Aprimoramento do modelo de Yen (1961). Efetivação dos conceitos de concentração crítica para agregação de asfaltenos

Fonte: Adaptado de ALTOÉ 2014

3.2. PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS

Diversos autores concordam que as variáveis preponderantes que determinam a precipitação dos asfaltenos são a pressão e a composição, porém a temperatura pode também ter influência na tendência de precipitação asfáltica de um petróleo. (CARRILLO *et al*, 2012; ESCOBEDO, MANSOORI, 1997; LEONTARITIS, 2005).

Tabela 2. Metodologias para precipitação de asfaltenos

Método	Agente precipitante	Condições	Razão solvente/ amostra (mL/g)	Metodologia
ASTM D893	n-C5 comercial	65±5°C. Filtrar os sólidos com 150 mL n-C5 à temperatura ambiente	10	Centrifugar a 600-700 rpm por 20 min. Decantar até que sobre somente 3 mL de solução no tubo. Centrifugar novamente sob as mesmas condições. Secar ±105°C por 30 min.
ASTM D2006	n-C5 comercial	Não requer aquecimento	50	Deixar em repouso por 15 h, filtrar e lavar três vezes com 10 mL de n-C5 em cada lavagem.
Syncrude	n-C5 grau analítico e benzeno comercial	Aquecer para dissolver se necessário	40 mL n-C5 e 1 mL benzeno	Dissolver em benzeno e aquecer se necessário. Adicionar n-C5 e agitar por 5 min. Deixar em repouso por 2h. Filtrar a vácuo. Lavar o balão onde o teste foi feito. Secar a 105°C.
ASTM D2007	n-C5 Comercial	Requer aquecimento	10	Adicionar n-C5 e agitar bem. Aquecer por alguns segundos até dissolução. Deixar em repouso por 30 min. Lavar com 10-20 mL de n-C5.
IP 143-77	n-C7 e tolueno	Requer Refluxo	100	Adicionar n-C7 e refluxar por 1 h. Resfriar de 1,5 a 2,5h ao abrigo de luz. Filtrar em papel Whatman nº 42. Enxaguar o papel de filtro com n-C7 quente por 1 h. Manter sob refluxo com 30-60 mL de tolueno em um banho de água. Secar a 100-110°C por 30 min
ASTM D3279	n-C7 com pureza > 99%	Requer Refluxo	1000	Adicionar n-C7 e refluxar por 15-20 min. Resfriar por 1h. Filtrar a vácuo. Lavar três vezes com 10 mL de n-C7 em cada lavagem. Secar a 107°C por 15 min
ASTM 6560	n-C7 e tolueno (Metilbenzeno)	Requer Refluxo	30	Adicionar n-C7 uma proporção de 30 mL para cada 1 g de amostra, se o esperado o teor de asfaleno é inferior a 25% m / m. Ferver a mistura sob refluxo durante 60 min, seguidamente guardar a amostra num armário escuro

para 90 min a 150 min, someter a refluxo, extrair e secar o conteúdo asfáltico.

Fonte: Adaptado de HARTMANN, 2016; CENTENO et al, 2004; GARRETO et al, 2011

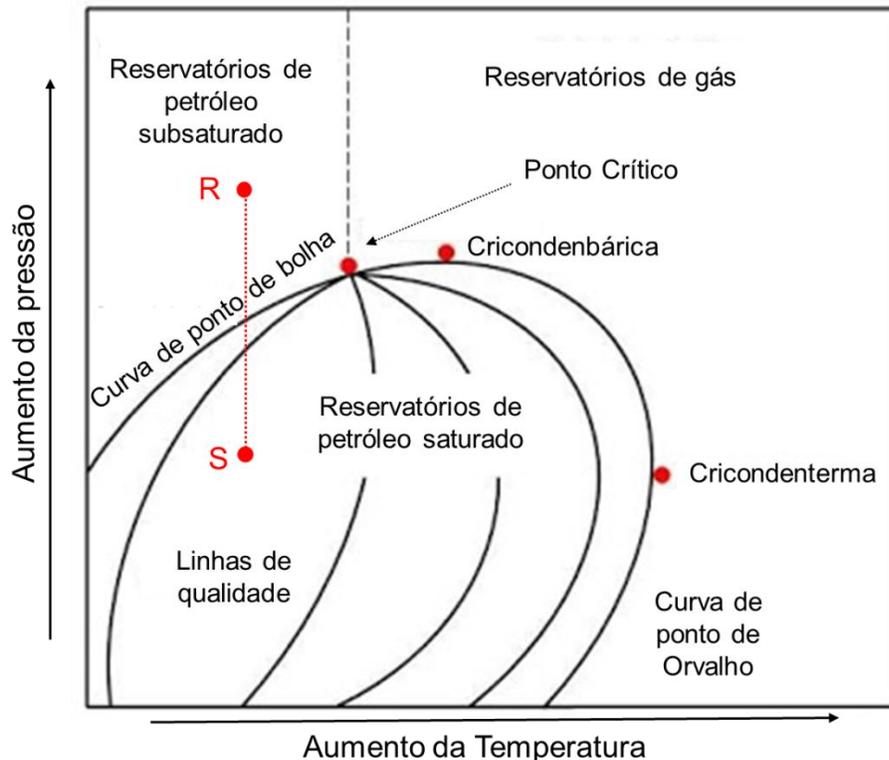
Um exemplo claro do efeito da composição sobre a precipitação de asfaltenos pode ser observado nos processos que requerem a injeção de algum tipo de fluido no reservatório, como no caso da recuperação avançada ou da estimulação de poços, onde são injetadas quantidades consideráveis de substâncias que desestabilizam os asfaltenos no petróleo. Isso ocorre porque tais substâncias geram uma alteração no parâmetro de solubilidade do petróleo e, portanto, a precipitação de asfaltenos pode ocorrer quando o petróleo é misturado com substâncias não compatíveis, sendo críticas as operações de injeção de CO₂, gases ou solventes. (CARRILLO *et al*, 2012; MULLINS 2007)

Por outro lado, a variação da pressão afeta significativamente as propriedades dos fluidos e o predomínio de moléculas leves ou pesadas dentro do sistema. A Figura 3 ilustra o comportamento de um fluido em um reservatório padrão, onde o ponto de orvalho indica a mudança do fluido de monofásico para bifásico em função da variação de temperatura, enquanto o ponto de bolha indica o mesmo tipo de mudança em função da variação da pressão. O ponto crítico indica o lugar onde as fases líquida e gasosa coexistem em equilíbrio. As linhas de qualidade determinam o percentual de líquido do fluido. O ponto cricondenbárico indica a pressão máxima onde as duas fases do fluido ainda estão em equilíbrio. (LEE, 1996; PARIS DE FERRER 1984)

Conforme o petróleo é produzido, o diagrama de fases muda e o ponto de pressão de bolha pode variar. Por exemplo, na Figura 3 evidencia-se que, se o gradiente geotérmico é constante e não há variação de temperatura, o fluido que se encontra no reservatório sofre uma queda drástica da pressão. Este fenômeno é altamente decisivo na precipitação de asfaltenos já que o volume de fração leve na fase líquida aumenta quando a pressão “R” tem uma única fase; a medida que o hidrocarboneto é produzido até a superfície (ponto “S”), sua composição será afetada, passando a conter duas fases, o que é causado quando o petróleo atinge o ponto de bolha, fazendo que o óleo tenha mais tendência a precipitar asfaltenos. Além disso, a presença de gás muda o

fator de solubilidade, o que também constitui um fator de risco para a operação. Diversos autores concordam que o volume máximo de asfaltenos precipitados se dá quando se está próximo de atingir a pressão de bolha. (MULLINS, 2007; MUHAMMAD, CREEK, MCFADDEN, 2003)

Figura 3. Diagrama de fases de um hidrocarboneto padrão

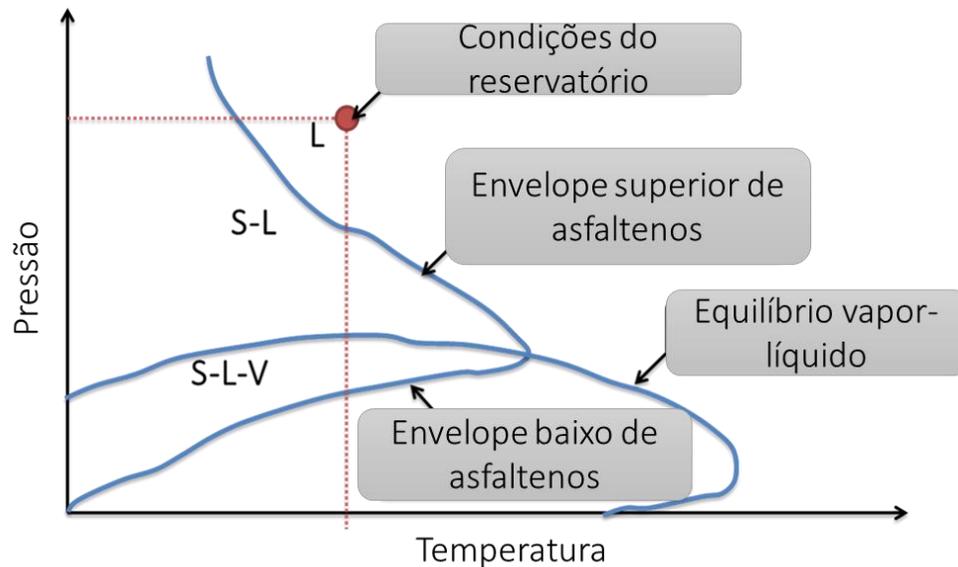


Fonte: Adaptado de CRAIG, 1971

Essa variação de pressão faz com que, em algum estágio da produção, seja atingida a pressão do envelope de precipitação de asfaltenos (APE), que é a pressão do início da precipitação dos asfaltenos. Neste ponto, todo o material asfáltico dissoluto no óleo será precipitado e, possivelmente, depositado no reservatório ou nas tubulações. A Figura 4 mostra os pontos críticos para que a precipitação se inicie: em geral, quando a pressão é reduzida a quantidade de asfaltenos precipitados aumenta, constituindo uma relação inversa. Do mesmo modo, a curva vermelha delimita a zona de estabilidade dos asfaltenos em solução, o que significa que quando a pressão chega ao envelope superior, os asfaltenos menos solúveis serão precipitados, até atingir a pressão de bolha e o gás em solução será liberado. Com essa queda de pressão o gás liberado

dissolverá as frações asfálticas no envelope inferior. (HAMMAMI *et al*, 2000; HOTIER, ROBIN, 1983; HIRCHBERG *et al*, 1984)

Figura 4. Envelope de fases típico da precipitação de asfaltenos



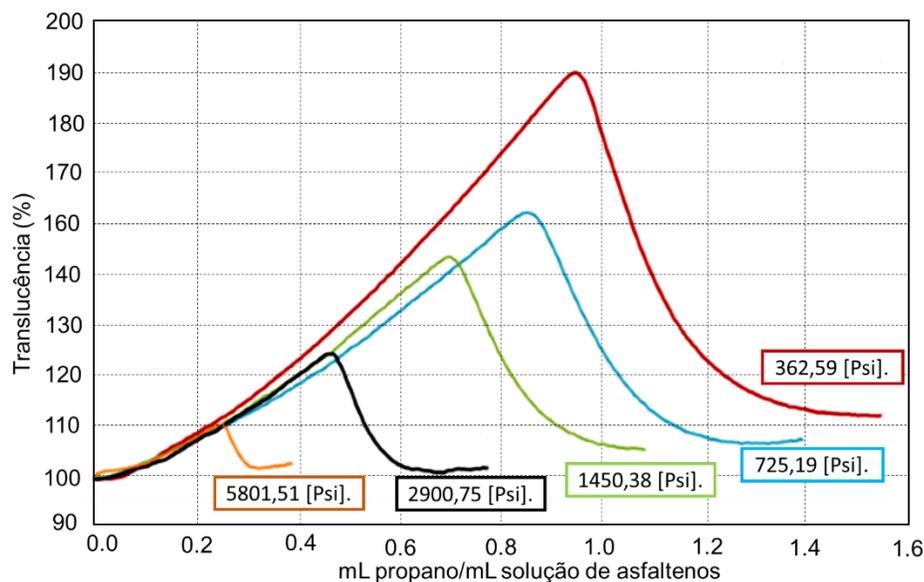
Fonte: Adaptado de HAMMANI, 2000

Adicionalmente, Hartmann (2016), utilizando a técnica de UV-Visível e propano como solvente floculante de asfaltenos, reportou um decréscimo do valor do *onset* de precipitação com o aumento da pressão. Este comportamento foi atribuído ao fato do parâmetro de solubilidade do propano sofrer alterações quando submetido à pressão. Na Figura 5 pode-se observar que o *onset* a 5802,51 Psi é praticamente um quinto daquele medido a 362,59 Psi. (HARTMANN *et al*, 2016)

3.3. MODELOS TERMODINÂMICOS DA PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS

Para compreender melhor o fenômeno de precipitação de asfaltenos é importante estabelecer as diferentes variáveis que influenciam o processo. Deste modo, a identificação das condições termodinâmicas aportou conhecimento sobre o comportamento dos asfaltenos. (ZENDEHBOUDI, 2014)

Figura 5. Efeito da pressão sobre o onset de precipitação de solução 0,5% em peso de asfaltenos C7 com propano a 56°C a diferentes pressões: de 362,59 Psi a 5801,51 Psi. (HARTMANN et al, 2016).



Fonte: HARTMANN *et al*, 2014

Em 1942 a teoria da solução polimérica de Flory-Huggins foi aplicada aos asfaltenos. Os componentes asfáltênicos foram considerados como uma solução não ideal, tendo sido testada a quantidade de asfaltenos precipitados mediante a adição de massa asfáltênica em uma solução polimérica previamente preparada. (FERREIRA, *et al*. 2015; GABRIENKO, *et al*. 2015), O objetivo do pesquisador foi demonstrar que a fração pesada não era solúvel na solução polimérica, corroborando assim que as duas substâncias não eram compatíveis, mesmo tendo elevada massa molar. Anos mais tarde Burke *et al* (1990), Novosad (1990) e Kokal (1992) incluíam a natureza micelar do asfalteno e testaram novamente a teoria introduzida por Flory-Huggins, tendo obtido resultados similares.

Por outro lado, Leontaris e Mansoori (1987) propuseram um modelo termodinâmico coloidal, onde foi considerado que as moléculas asfáltênicas encontravam-se rodeadas por resinas. Apoiados no modelo de solução polimérica de Flory-Huggins, os pesquisadores determinaram o potencial de um petróleo de precipitar asfaltenos,

levando em conta as condições termodinâmicas. Além disso, testes de laboratório sugeriram que a associação de asfaltenos é reversível.

O modelo de sólidos proposto por Gupta (1986) e Thomas *et al.* (1992) considerou o componente asfáltico como um sólido e a fase oleosa como líquido modelado com equações cúbicas de estado; e a precipitação dos asfaltenos foi representada como uma fase sólida multicomponente (NGHIEM, HASSAM, NUTAKKI, 1993). Do mesmo modo, Chung *et al.* (1991) modelaram duas frações presentes no petróleo pesado: uma destas corresponderia a uma fração precipitada, o asfaleno; e uma resina totalmente solúvel e não precipitável. Este modelo tinha como objetivo identificar os parâmetros que influenciavam na estabilidade dos asfaltenos e, assim como Gupta e Thomas, também consideravam esta fração como sólidos puros.

Em 1993 Nghiem *et al.* desenvolveram uma equação de estado (EOS) para prever a precipitação de asfaltenos usando considerações termodinâmicas. O modelo consistiu na identificação e divisão de duas partes: uma seria um material que teria tendência à precipitação (asfaleno); e outra, uma fase contínua que não precipitaria. Esta EOS baseou-se na equação de Peng-Robinson e, mediante lógica difusa e coeficientes de interação binária, faria uma análise estatística de precipitação do asfaleno na fase não precipitada. Este trabalho não considerou a natureza micelar dos asfaltenos. Anos mais tarde, em 1998, Nghiem junto com Coombe complementaria esta equação com cálculos de vaporização *flash* em três fases.

Hirschberg e sua equipe de pesquisa, em 1984, apresentaram um trabalho sobre um modelo termodinâmico líquido o qual descreve o comportamento das moléculas asfálticas no reservatório de petróleo, levando em consideração as variações de pressão, temperatura e o gradiente composicional. Este modelo incluiria também o conceito de reversibilidade na precipitação dos asfaltenos descrita por Fussel em 1979.

No entanto, Hirschberg fundamentou seu modelo na equação de estado de Redlich-Kwong.

Uma constante nos modelos apresentados anteriormente diz respeito à fração asfáltica ser representada como um sólido ou um conglomerado mássico, até que,

em 1996, Victorov e Firoozabadi inseriram o modelo de micelização termodinâmica, o qual apresentava os asfaltenos como micelas contidas em óleo. Este trabalho aplicou a equação de estado Peng-Robinson para descrever a fase oleosa que incluiria misturas de petróleo, com componentes pesados e leves, e empregaria o conceito de energia livre de Gibbs para minimizar o tamanho das micelas, garantindo assim que a massa molar destas não ultrapassasse o valor de massa de um oligômero.

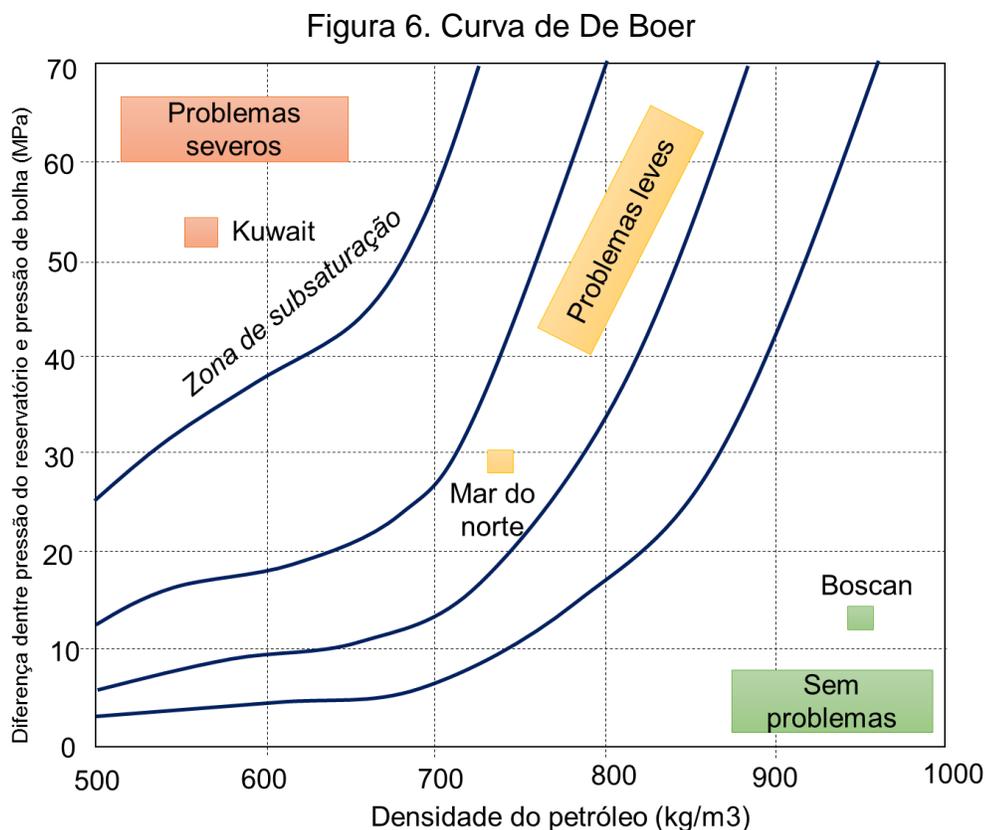
Após esse estudo, outros modelos foram apresentados como equações complexas. Em 2004, Chapman modelou uma equação de estado para a previsão do equilíbrio da fase baseado na associação estatística da teoria dos fluidos (*statistical association of fluid theory* – SAFT). Este modelo dá importância ao impacto da forma molecular, da associação intermolecular e das forças de interação de van der Waals. Três anos mais tarde, em 2007, Pedersen e Hasdbjerg ampliaram a equação utilizando resultados de testes realizados com fluido extraído de reservatórios de gás condensado com conteúdo asfáltico e de óleo pesado. Este modelo introduz um comportamento mais realista dos asfaltenos, já que permite a modelagem do equilíbrio termodinâmico entre três fases (líquido, vapor e sólido). (ZENDEHBOUDI *et al*, 2014)

3.4. TÉCNICAS DE DETECÇÃO DE PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS

Analisar a estabilidade e tendência de precipitação dos asfaltenos no petróleo é vital para a garantia de escoamento. Para este fim tem-se diversos métodos experimentais e numéricos. Uma vez que se estabeleça o risco de precipitação, estratégias poderão ser formuladas para a prevenção e diagnóstico de problemas de deposição em linhas de produção ou na formação produtora. Os testes podem ser feitos com petróleo morto, disponível na cabeça de poço, e ajudam na compreensão do comportamento dos asfaltenos.

Em 1995, De Boer *et al.*, baseados em experiências de campo, compararam os diferentes parâmetros de pressão em reservatórios de petróleos com alta tendência a precipitar asfaltenos com reservatórios que não apresentavam deposição. Esta pesquisa obteve como produto uma correlação entre a densidade do petróleo e o diferencial de pressão (pressão do reservatório menos pressão de bolha). Após

processados, os resultados forneceram a curva de De Boer *et al.*, apresentada na Figura 6.



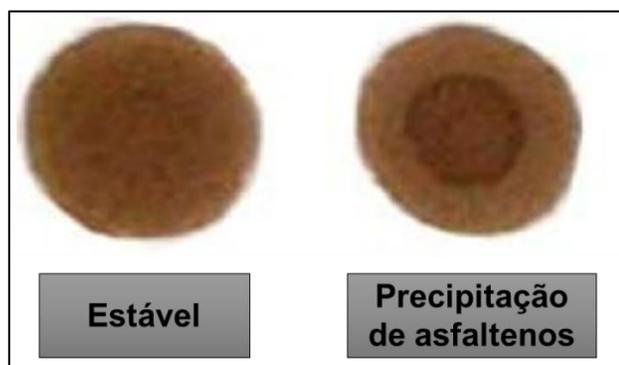
Fonte: Adaptado de DE BOER et al, 1995

Segundo o estudo de De Boer *et al.*, o petróleo cru do Kuwait possui maior tendência a precipitar asfaltenos devido a seu diferencial de pressão acima de 30 MPa, o que corresponderia a um petróleo subsaturado, que tem elevada quantidade de frações leves e baixo conteúdo de asfaltenos. Por último, o petróleo de Boscan da Venezuela não tem indício de precipitação de asfaltenos dada sua estabilidade. (WANG, 2006)

O *Oliensis spot test* (OLIENSIS, 1935) é uma técnica qualitativa de identificação da estabilidade de asfaltenos. Nesta técnica, gotículas de uma solução composta por óleo e solvente precipitante são depositadas sobre papel filtro. Se o resultado mostrar somente uma fase, a amostra é considerada estável. Porém, os asfaltenos estarão precipitados quando se evidenciam duas fases. Esses dois tipos de resultados podem ser observados na Figura 7. Dado que a avaliação é feita usando técnicas

espectroscópicas é recomendável só aplicar em petróleos de elevado grau API. (ASOMANING, 2003; ANDERSEN, 1999)

Figura 7. Petróleos submetidos ao *Oliensis spot test*



Fonte: Adaptado de PADRÓN, LIZCANO, 2013.

Em 2011 Yen *et al.* reportaram o uso do índice de instabilidade coloidal (*IIC*), o qual relaciona os asfaltenos e os saturados (frações do óleo que podem ser precipitadas) com os aromáticos e as resinas (frações do óleo que não precipitam). O índice *IIC* de um petróleo pode ser calculado pela Equação (1)

$$IIC = \frac{S + A}{AR + R} \quad (1)$$

Onde, "S" representa o percentual em peso de saturados, "A" é o percentual em peso da fração asfáltica, "AR" corresponde ao percentual em peso dos aromáticos e finalmente "R" é valor do percentual em peso das resinas.

A interpretação do valor do *IIC* é descrita na Tabela 3.

Tabela 3. Estabilidade do petróleo segundo o parâmetro de índice de instabilidade coloidal

Valor	Interpretação do sistema oleoso
$0,7 \leq IIC$	Estável
$0,7 < IIC < 0,9$	Predominantemente instável (risco de precipitação)
$IIC \geq 0,9$	Instável (tem tendência a precipitar)

Fonte: Elaborado pelo autor

A Equação 1 tem diferentes variações, sendo uma delas representada pela simples relação de dois componentes “complementares”: resinas e asfaltenos. Desta maneira a expressão matemática está expressa pelo quociente destas variáveis, como mostra da Equação 2.

$$I = \frac{R}{A} \quad (2)$$

Quando "I" é inferior a 2,5 significa que o petróleo terá tendência a precipitar asfaltenos. Segundo o modelo termodinâmico coloidal proposto por Leontaritis e Mansoori em 1988, isto ocorre pelo fato das resinas inibem a precipitação e estabilizarem os asfaltenos.

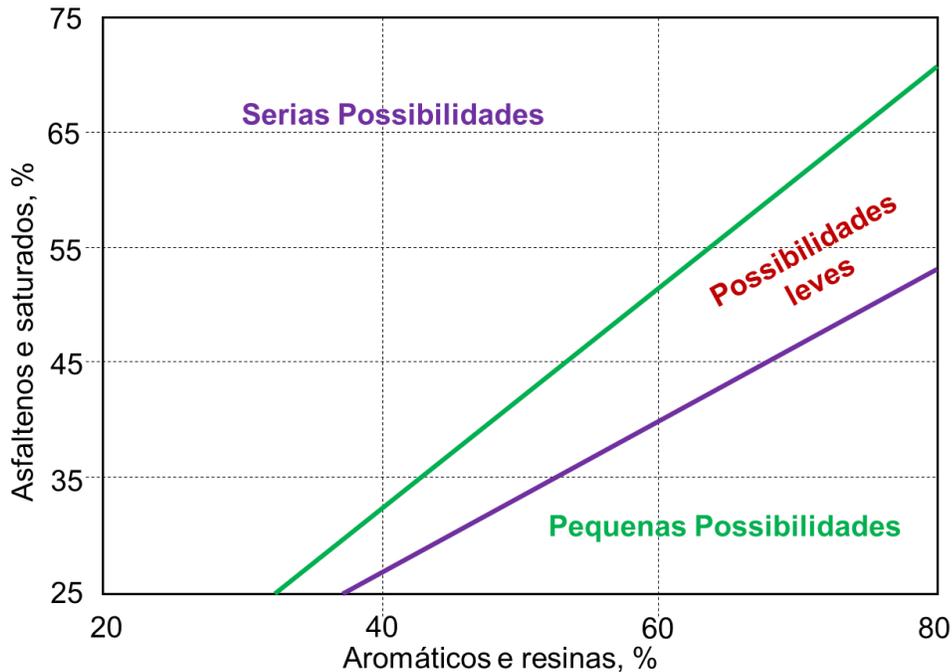
Em 2014, fundamentados na Equação (1) e para facilitar o processo dos especialistas em campo, Zendehboudi *et al.* desenharam um gráfico de probabilidade (Figura 8) para estimar a tendência a precipitação, baseado nas porcentagens dos componentes brutos estabilizantes e instáveis. Deste modo, um petróleo constituído de 25% saturados, 34% aromáticos, 28% resinas, 13% asfaltenos terá pequena probabilidade de precipitar.

O uso deste gráfico é recomendável para avaliar a estabilidade do sistema quando o óleo está armazenado (processo conhecido na indústria como medição de hidrocarbonetos ou medição de tanques *Gun Barrel*) em razão de não considerar o efeito da pressão no fluido.

De outro lado estão os métodos que levam em conta as variáveis que afetam diretamente a massa asfáltica, como a composição e as propriedades PVT (Pressão, volume e temperatura) do petróleo. Com as informações obtidas com estes ensaios

pode-se avaliar o possível dano no meio poroso da formação rochosa ou em algum outro sistema de produção, devido à precipitação de asfaltenos. (PADRÓN, LIZCANO, 2013)

Figura 8. Porcentagem em peso de saturados e asfaltenos versus porcentagem de aromáticos e resinas para determinar a possibilidade de precipitação e deposição de asfaltenos

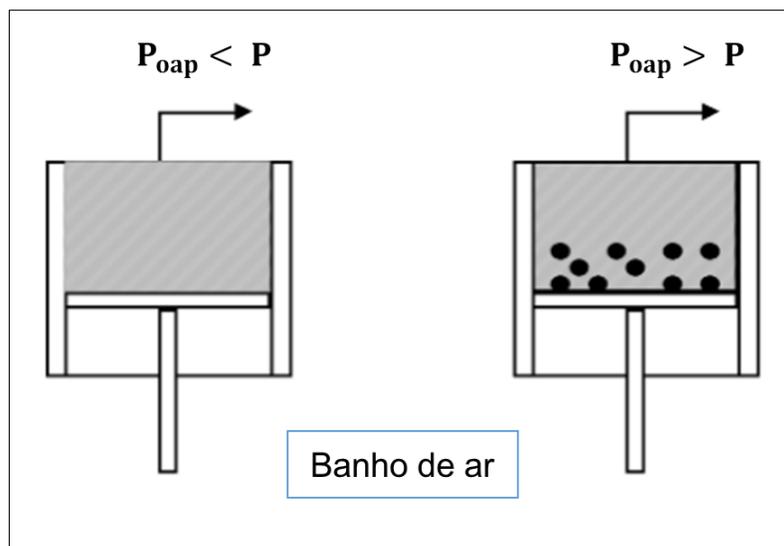


Fonte: Adaptado de ZENDEHBHOUDI *et al*, 2014.

A técnica gravimétrica foi reportada por Akbarzadeh *et al.* e Jumaladdin *et al.* em 2002. A precisão desta técnica depende da exatidão na medição e do gradiente de pressão aplicado (BURKE, HOBBS, KASHOU, 1990). A Figura 9 esquematiza o procedimento que consiste no confinamento de asfaltenos dissolvidos e dispersos em solução oleosa em uma célula PVT, onde inicialmente o sistema estará acima da pressão de *onset* de precipitação (P_{oap} por suas siglas em inglês: *Onset of asphaltene precipitation pressure*) e seguidamente ocorrerá uma queda controlada até uma pressão inferior a P_{oap} , obtendo assim a precipitação dos componentes asfálticos, que por ação da gravidade ficarão no pistão da célula. Dentre as principais desvantagens do método

estão o tempo requerido para o processo e a considerável quantidade de petróleo necessária.

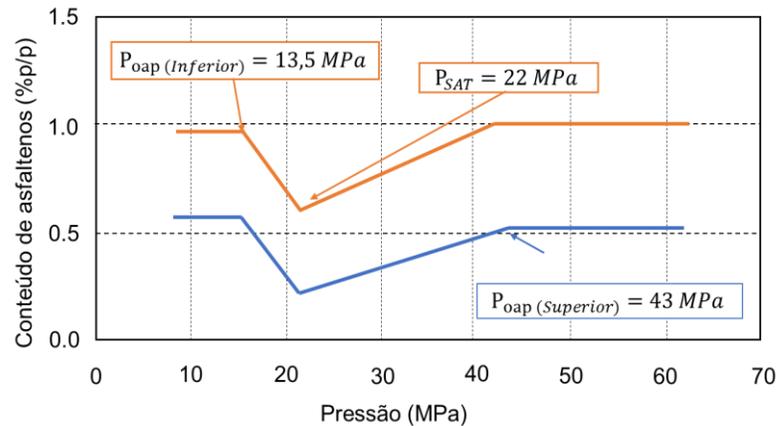
Figura 9. Diagrama esquemático do ensaio gravimétrico



Fonte: Adaptado de JAMALUDDIN, 2002

A Figura 10 mostra os resultados obtidos pela técnica gravimétrica para um petróleo com 26,88 %mol de componentes C7+ . Pelo gráfico, fica evidente que o início da precipitação dos asfaltenos ocorreu quando o sistema atingiu 13,5 MPa e se prolongou até 43 MPa. A representação gráfica também fornece a pressão de saturação da amostra, a qual se situou em 22 MPa.

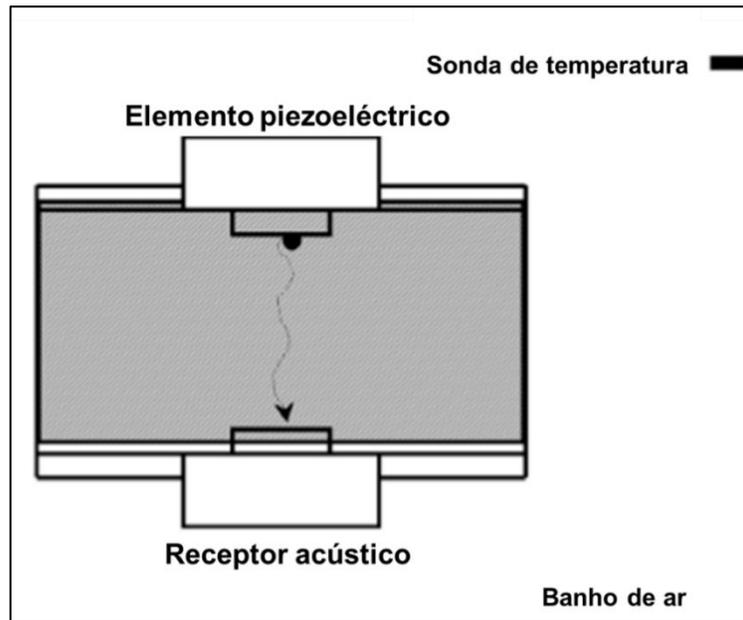
Figura 10. Resultados da análise pelo método gravimétrico em condições isotérmicas e de despressurização de um óleo com componentes C7+ de 26,88%mol



Fonte: Adaptado JAMALUDIN, 1999

Alguns pesquisadores (KABIR, JAMALUDDIN, 1999; DE BOER, LEERIOOYEEL, 1992; SIVARAM *et al*, 1998) obtiveram seus resultados aplicando a técnica de ressonância acústica (*Acoustic Resonance Technique*), a qual é eficiente e relativamente rápida já que requer pequeno volume de amostra em comparação com a técnica gravimétrica. (SPEIGTH *et al*, 1985; JAMALUDDIN *et al*, 2002; AKBARZADEH *et al*, 2007; ZENDEBHOUDI *et al*, 2014). Esta técnica consiste na introdução da amostra em um tubo cilíndrico de ressonância de 6,26 mm de diâmetro. Em seguida, um elemento piezoelétrico emite ondas estacionárias (ressonância) que atravessam a solução oleosa e um receptor acústico recebe as oscilações fluidas, como é mostrado na Figura 11.

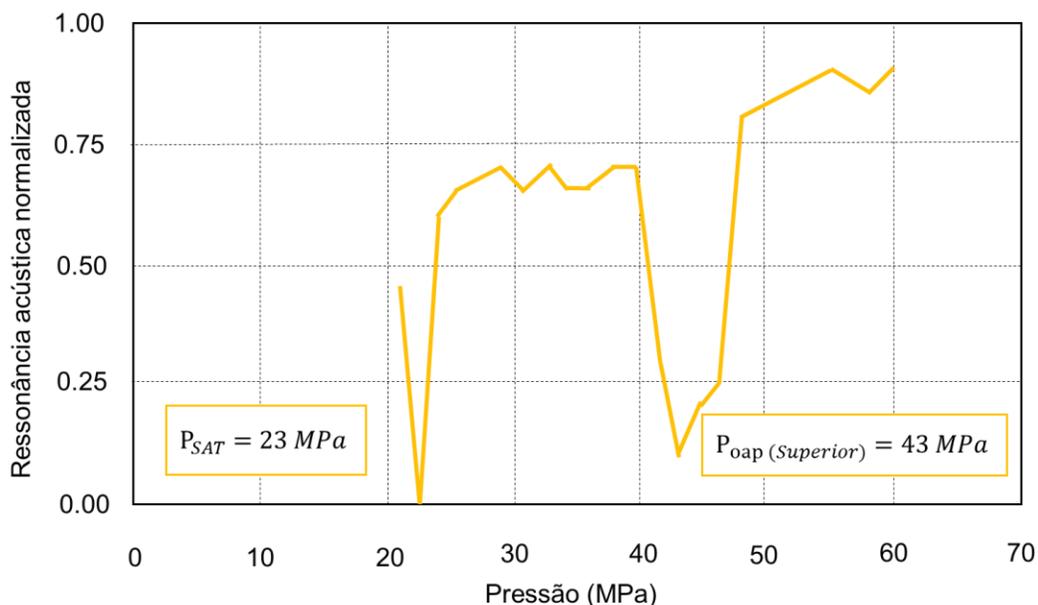
Figura 11. Diagrama esquemático da técnica de ressonância acústica



Fonte: Adaptado de JAMALUDIN, 1999

A Figura 12 apresenta o gráfico da pressão *versus* os valores normalizados que geralmente são reportados pelo equipamento como frequência sônica em Hertz. A primeira queda abrupta da resposta acústica normalizada corresponde à pressão de bolha do fluido e o segundo decaimento indica a P_{oap} . Esta variação no comportamento acústico determinará quando o asfalteno é extraído da solução. Esta técnica tem como desvantagem o fato do equipamento não diferenciar as frações pesadas do óleo, levando em consideração também a porcentagem de impurezas (BS&W *Basic sediment and water*) e a interface vapor-líquido. Além disso, o equipamento não reconhece o envelope de precipitação de asfaltenos. (AKBARZADEH *et al*, 2007; JAMMALUDDIN *et al*, 2002, SPEIGHT *et al*, 1985; ZENDEHBHOUD *et al*, 2014)

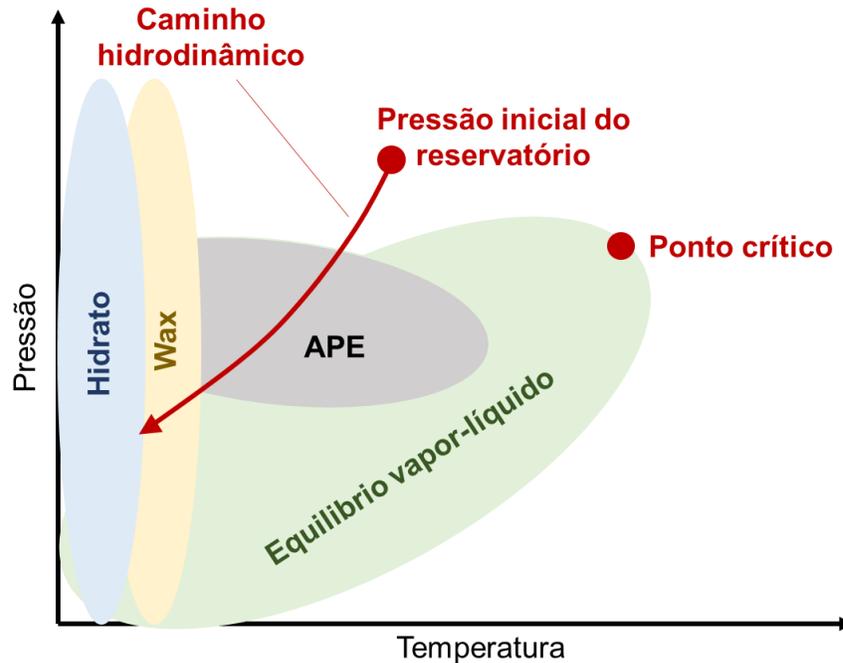
Figura 12. Resposta acústica típica (Despressurização isotérmica com óleo de $T=100^{\circ}\text{C}$)



Fonte: Adaptado de JAMALUDDIN *et al*, 2002 e AKBARZADEH *et al*, 2007

Outra técnica foi proposta por Zendehbboni *et al.* (2014) aproveitando o conteúdo do teste IP-143, 1995, o método padrão para insolúveis em n-heptano ASTM D 3277 e o consenso das técnicas e normas IP-123, IP-143/01, ASTM D6560-0 e BS 2000-143: 2001. Estes procedimentos têm por objetivo determinar a quantidade de asfaltenos e sólidos depositados em um papel filtro. A partir da faixa de temperatura dos equipamentos e testes utilizados e da composição do fluido, propôs-se a unificação gráfica de uma região de precipitação e o envelope de deposição dos asfaltenos desenvolvida na Figura 13.

Figura 13. Envelope de deposição de asfaltenos (ADE) e área de precipitação



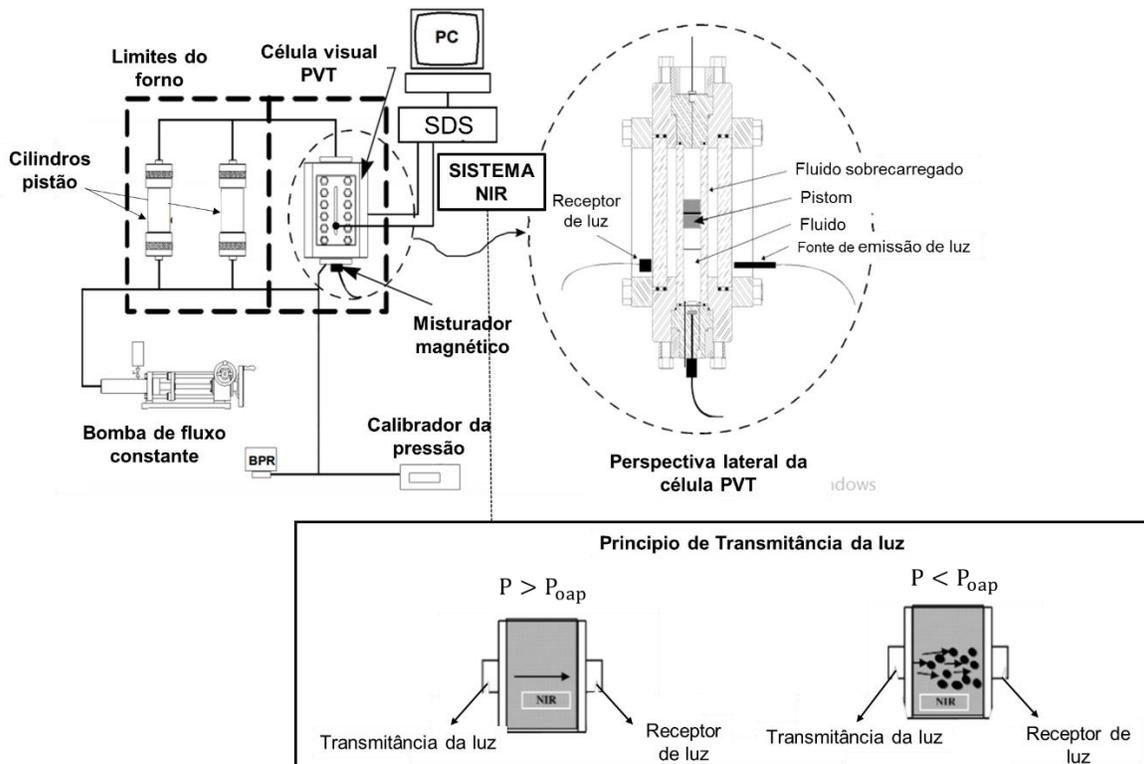
Fonte: Adaptado de AKBARZADEH *et al.*, 2007

O procedimento baseia-se na variação térmica da operação e detecção da ocorrência de precipitação dos asfaltenos. A estimativa do *onset* será dada pela correlação gráfica da temperatura de início da precipitação, das características da amostra e da pressão. As duas fronteiras de convergência da temperatura e pressão estarão dadas pela pressão atmosférica 14,7 Psi e a temperatura da cabeça do poço até a temperatura e pressão do reservatório, dados obtidos pelos testes de poço (*well testing*), mais especificamente dos testes de diferencial da pressão (*drow down*).

Dada a evolução tecnológica e a concepção de novos equipamentos têm aparecido diferentes esquemas híbridos, que combinam diferentes instrumentos e técnicas com uma função específica. O NIR (*Near Infrared*) tem-se instituído como um constituinte frequente na construção dos métodos desenvolvidos para a caracterização do *onset* de precipitação de asfaltenos.

Em 2002, Jamaluddin *et al.* utilizaram em seus experimentos a técnica de espalhamento de luz (LS) (*Light Scattering*) e o NIR. A Figura 14 mostra o esquema do equipamento utilizado nesse trabalho.

Figura 14. Diagrama esquemático do sistema LST-SDS-NIR e o princípio de transmitância de luz



Fonte: Adaptado de JAMALUDDIN 2002

O funcionamento começa acionando a bomba de fluxo constante, que é controlada por um calibrador de pressão que monitora a quantidade de fluido hidráulico transparente injetado, o qual tem a função de ligar o sistema. A energia mecânica transmitida pela bomba chega aos cilindros pistão que bombeiam espaçadamente quantidades regulares de petróleo e solvente. Em seguida, os fluidos chegam à célula PVT que está equipada com um detector térmico de resistência de platina que mede a temperatura. Sondas de fibra ótica (montadas nas janelas da célula PVT), por meio da transmitância de luz medem o início da precipitação dos asfaltenos.

Como mostrado na Figura 14, o princípio da técnica baseia-se na transmitância de luz laser cujo comprimento de onda foi otimizado, atingindo aproximadamente 166 nm., As variações de onda do sistema contínuo indicam uma perturbação no sistema que será interpretada como o início da precipitação do componente asfáltico (*onset*).

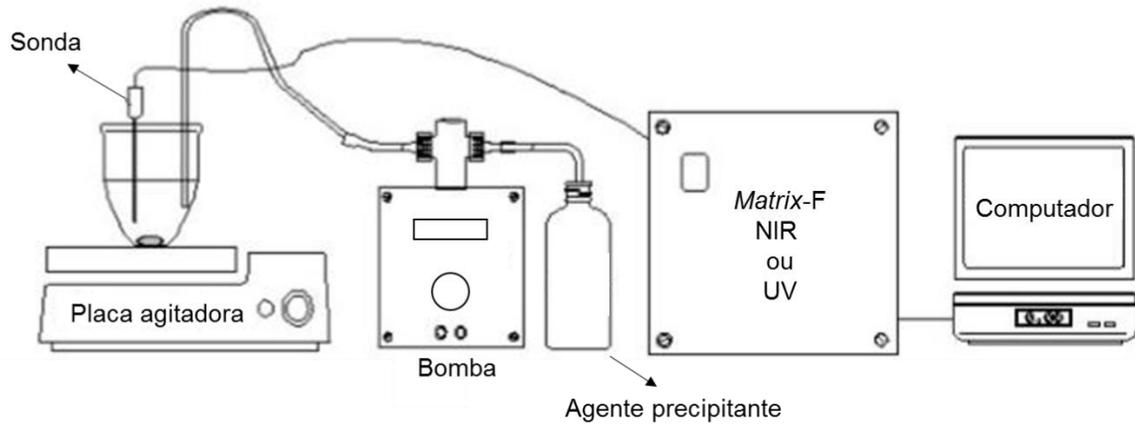
Os testes são feitos em condições isotérmicas e de mudança da composição, devido à titulação do solvente. Finalmente, todos os parâmetros circunstanciais são armazenados e monitorados por um computador que também tem acoplado um sistema de detecção de sólidos (SDS - *solid detection system*) para confirmar o início da precipitação. O sistema de detecção de sólidos foi preliminarmente apresentado nos trabalhos de Ferworn, Hammami e Nighswander (1995) e Hammami *et al.* (1995) e, posteriormente em 1997, Ferworn, Hammami e Rawluk descreveram minuciosamente o equipamento. (HARTMANN, 2016)

A espectrometria de infravermelho próxima (NIR) também faz parte da configuração de outro sistema, mostrado na Figura 15, utilizado nos estudos de asfaltenos pelo Laboratório de macromoléculas e coloides aplicados à indústria do petróleo do Instituto de Macromoléculas. Este sistema detecta o *onset* de precipitação de asfaltenos mediante a observação de um valor mínimo da absorbância registrada quando o óleo é submetido à titulação com um agente precipitante, geralmente n-heptano.

O valor exato do *onset* é reportado como o consciente dentre o volume do titulante (mL) e o volume de solução dos asfaltenos. Vale a pena mencionar que, para o estudo de sistemas modelo de asfaltenos em tolueno, o NIR é facilmente substituível por um equipamento de UV-Visível.

Outros trabalhos também detectam *onset*, isto com o fim de determinar as condições de precipitação e assim, mediante elas formular os respectivos corretivos. (GONZÁLEZ, MIDDEA, 1990; MARQUES, GONZALEZ, MONTEIRO, 2004; MANEK, 1995; MARQUES *et al*, 2012)

Figura 15. Esquema do sistema de aquisição de dados de precipitação de asfaltenos por NIR ou espectroscopia de ultravioleta visível



Fonte: Adaptado de GARRETO, 2011

Todos os testes e esforços têm sido feitos para compreender o fenômeno de precipitação de asfaltenos. Nos últimos anos, pesquisas têm sido desenvolvidas com modelos matemáticos e estatísticos avançados, que empregam conceitos de redes neurais, lógica difusa e lógica *fuzzy* entre outros. Diferentes métodos numéricos têm sido desenvolvidos para tentar prever o *onset* de precipitação baseados em informações de composição e simulações das condições PVT do sistema.

Uma das primeiras pesquisas foi feita por Mohammadi e Richon (2008) empregando um modelo baseado na técnica de *Feed Forward* que foi otimizado com um algoritmo modificado de *Levenberg-Maquardt* (LM). Este estudo teve como objetivo modelar o início da precipitação dos asfaltenos. Posteriormente, Abedini *et al.* 2010 desenvolveram um modelo empregando redes neurais artificiais que projetava o ponto de precipitação e, mediante simulação de sólidos, estimava a quantidade de material precipitado em função da diluição, da massa molar do floculante e da temperatura.

Mais tarde Hemmati-Sarapardeh *et al.* (2013) desenvolveram o modelo de precipitação dos asfaltenos, usando o sistema inteligente de máquinas vetoriais suportadas em uma função estatística de mínimos quadrados (*Least squares, support vector machine-LSSVM*). Por sua parte, Kamari *et al.* propôs uma modelagem utilizando LSSV que

visava prever o *onset* de precipitação de asfaltenos com alguns dados disponíveis, tais como as condições de operação do sistema e análise composicional do óleo.

3.5. MÉTODO DE PREDIÇÃO ASIST

Em 1998, Buckley e colaboradores desenvolveram uma teoria que permite prever o *onset* de precipitação dos asfaltenos usando o índice de refração do petróleo e das suas misturas com precipitantes e solventes. O fundamento deste trabalho baseia-se na presunção de que as forças de dispersão de London dominam a agregação e a precipitação de asfaltenos. A energia de interação das moléculas de asfaltenos e seus agregados podem ser expressos como a função da diferença entre o índice de refração dos asfaltenos e o petróleo.

Os autores consideraram que a energia de interação intermolecular dominante que governa a precipitação de asfaltenos é a força de dispersão de London contribuindo as forças de Van der Waals. Justamente as propriedades de dispersão de qualquer material podem ser caracterizadas pela dependência da longitude de onda do índice de refração (BUCKLEY, J, 1999.) (BUCKLEY, J. S., LIU, Y., XIE, X., & MORROW, N. R. 1997) (WANG, J.; BUCKLEY, J.; CREEK, J, 2004.) (BUCKLEY, J. S.; WANG, J.2002.) (BUCKLEY, J, 1996.) (VARGAS, et al., 2009.)

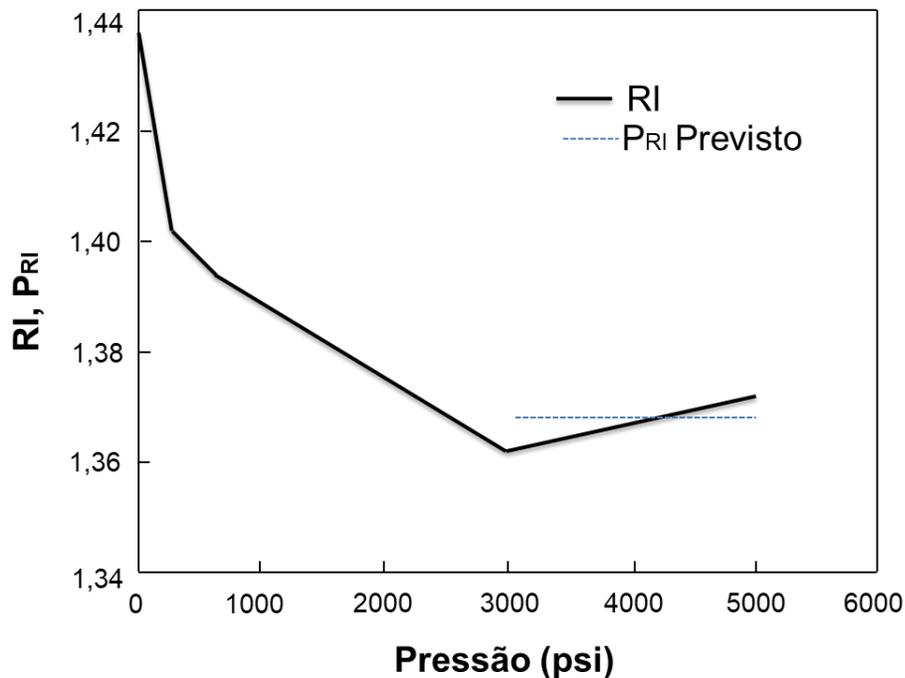
Neste trabalho os pesquisadores não dão importância principal às interações entre os asfaltenos e as resinas e sim a polarizabilidade eletrônica relacionada aos aromáticos. Isto porque a polarizabilidade induzida, que é quantificada a través do índice de refração, determina a habilidade dos hidrocarbonetos de ser precipitantes ou solventes para os asfaltenos. Essa afirmação também pode ser suportada no trabalho de Wiehe (1996) onde se evidenciou no mapeamento do parâmetro de solubilidade de vários petróleos pesados que a insolubilidade dos asfaltenos é dominada pela aromaticidade e a massa molar não pelas ligações de hidrogênio ou polares. Deste modo, através destas duas propriedades dos fluidos pode-se prever a instabilidade e possível precipitação dos asfaltenos. A relação entre o parâmetro de solubilidade e o índice de refração é descrita na Equação 3.

$$\delta = \left(\frac{\sqrt{3}\pi hV_e}{384 \sigma^3} \right)^{1/2} \frac{\sigma^3}{V/N_o} \frac{n^2-1}{(n^2+2)^{3/4}} \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde, V é o volume molar. N_o é o número de Avogadro, σ é o diâmetro da esfera dura, h é a constante de Planck, V_e é a frequência de absorção ultravioleta, n é o índice de refração do fluido.

O índice de refração do petróleo vivo durante a depleção pode ser calculado a partir dos valores do índice de refração em condições ambiente o fator volumétrico de formação B_o e a razão gás/petróleo R_s para cada pressão. O cruzamento entre os valores do índice de refração para cada pressão e o Valor do P_{RI} (correspondente ao índice da refração da mistura petróleo/ágente precipitante as condições de precipitação dos asfaltenos) será a pressão prevista para a precipitação desta fração polar (Figura 16).

Figura 16. Exemplo de predição de pressão de precipitação



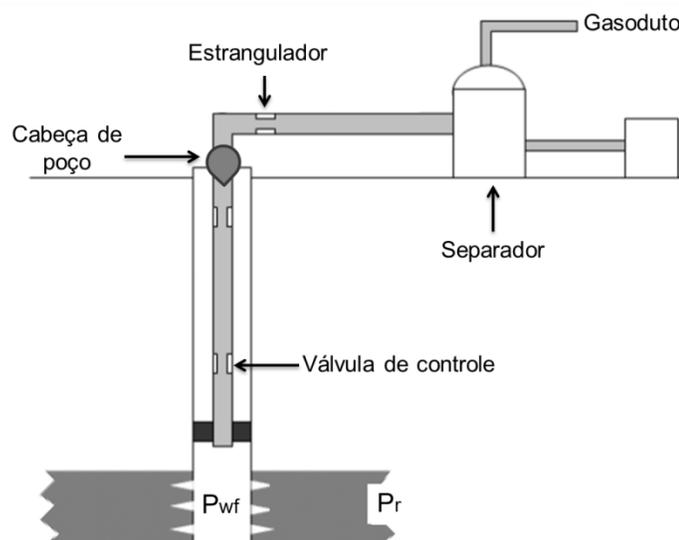
Fonte: Adaptado de WANG e BUCKLEY, 2001

3.6. ESTRATÉGIAS DE INCREMENTO DA PRODUÇÃO

A análise de um sistema, catalogado na indústria como análise nodal[®], tem sido aplicado por muitos anos para analisar o desempenho do sistema a partir da interação de cada um dos componentes do sistema. Essa aplicação da análise dos sistemas de produção de poços foi proposta por Gilbert em 1954, e desenvolvida por Nind (1954) e Brown (1978)

O procedimento consiste em selecionar um ponto de divisão ou nó no poço e dividir o sistema nesse ponto. As localizações mais comuns estão expostas na Figura 17.

Figura 17. Localização de nodos para um sistema de produção simples. (Schlumberger Technology Corporation)



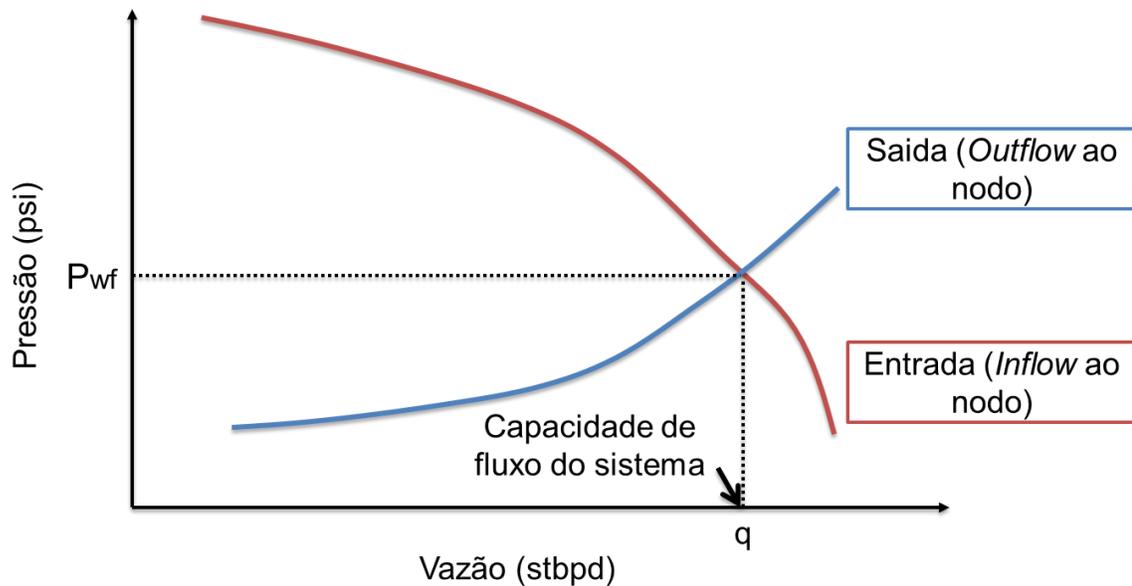
Fonte: Adaptado de ECONOMIDES, 2012

Todos os componentes acima do nó selecionado compreendem a seção da entrada (**Inflow section**), enquanto a seção de saída (Outflow section) consiste em todos os componentes que estão abaixo do nó. Uma relação entre a vazão e a queda da pressão está disponível para cada componente do sistema. O fluxo através do sistema pode ser determinado pelo encontro no ponto cortante dos pontos de Outflow e inflow, como é mostrado na Figura 18 (ECONOMIDES, 2018)(CRAIG, 1971)(BRADLEY, 1987).

O efeito na mudança de qualquer componente poderá ser analisado recalculando a pressão no nó versus a vazão, usando as características do componente que foi

trocado. Se dita mudança é feita nos componentes acima da localização do nó (*Outflow*) não sofrerá mudanças. (TERRY, R.; ROGERS, J.; CRAFT, , 2014.)(BROWN, 1985)(GUO, 2011)

Figura 18. Determinação da vazão de produção numa análise cujo nodo foi localizado no reservatório.



Fonte: Adaptado de ECONOMIDES, 2012

A Equação 4 é a equação de Vogel, que representa em termos gerais as variáveis determinantes para o cálculo da vazão de petróleo de um poço. Pode ser inferido que quando a pressão do fundo de poço é diminuída a vazão (q) aumentará. Essa redução deverá ser feita através de uma bomba acoplada ou sistema que permita elevar mais quantidade de petróleo. O desafio nos poços com instabilidade de asfaltenos está em conseguir deslocar a pressão de precipitação para valores menores, permitindo assim aplicar estratégias que visem incrementar a produção dos poços. (VOGEL, 1968) (GUNNERUD, V; FOSS, B, 2010.)

$$q = J (P_r - P_{wf})$$

Eq. 4

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item são descritos os equipamentos, materiais e softwares utilizados na realização desta Dissertação, além dos procedimentos experimentais e numéricos para a avaliação de moléculas como inibidores de precipitação de asfaltenos.

4.1. REAGENTES E MATERIAIS

Os principais produtos químicos comerciais utilizados na elaboração desta Dissertação são listados a seguir.

- n-Heptano; Procedência: Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro; Pureza \geq 99%.
- Cardanol; procedência: Satya Satya Cashew Chemicals (Tamil Nadu, Índia).
- Nonilfenol. procedência: Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro
- Nonilfenol nitrado: Procedência: Laboratório de Macromoléculas e Colóides na Indústria do Petróleo (LMCP/UFRJ); graus de nitração de 3,24 % (NN1) e 2,99 % (NN2) em mol.
- Metanol. procedência: Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro Pureza \geq 99%.
- Ácido cítrico Classe: 8 procedência: quimex. Pureza 65%
- Acetato de Etila P.A. ACS. procedência: Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro;
- Produtos A1, A2 e B: Inibidores de precipitação de asfaltenos, fornecidos por uma companhia emprestadora de serviços para a indústria de petróleo.

As amostras de petróleo, fornecidas pela PETROBRAS e utilizadas nesta Dissertação, são listadas a seguir.

- Petróleo SARA 03; Procedência: CENPES/Petrobras, Rio de Janeiro; teor de asfaltenos de 12,7% em peso.
- Petróleo SARA 08; Procedência: CENPES /Petrobras, Rio de Janeiro; teor de asfaltenos de 2,91% em peso.

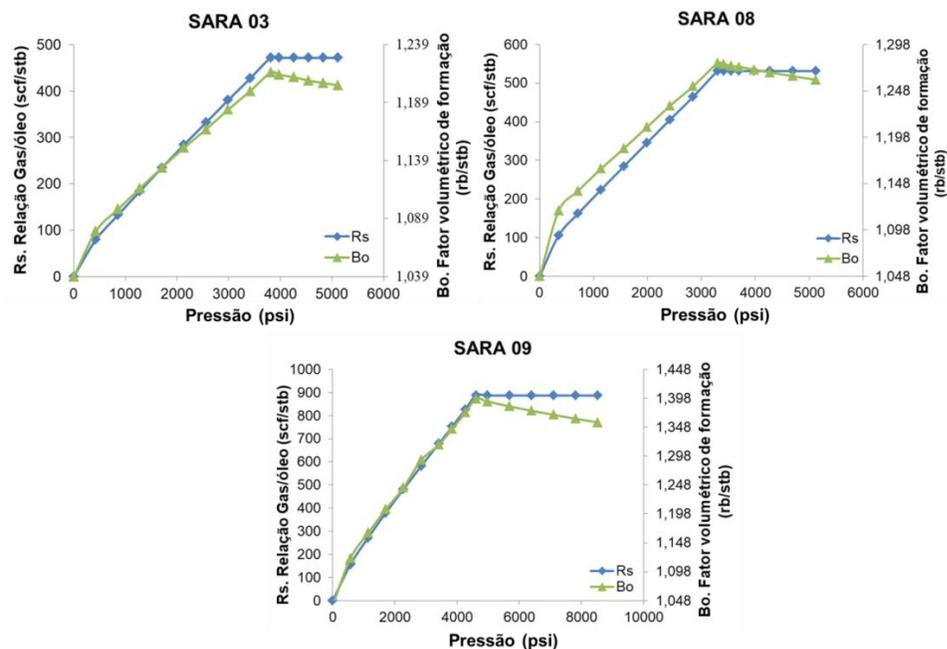
- Petróleo SARA 03; Procedência: CENPES /Petrobras, Rio de Janeiro; teor de asfaltenos de 0,2% em peso.

A fração molar dos componentes leves (C_1 , C_2 , C_3) de cada uma das amostras de petróleo (Tabela 3) e os valores de fator volumétrico de formação (B_o) e de razão de solubilidade gás/óleo (R_s) de cada uma das amostras foram fornecidos pela Petrobrás. A partir dos dados de B_o e R_s , foram construídos os diagramas apresentados na Figura 19.

Tabela 3. Fração molar dos componentes leves (C_1 , C_2 e C_3) de cada uma das amostras de petróleo.

Componentes	SARA 03	SARA 08	SARA 09
C_1	0,11	0,3627	0,824
C_2	0,013	0,04	0,090
C_3	0,018	0,03	0,068

Figura 19. Fator volumétrico de formação (B_o) e razão de solubilidade gás/óleo (R_s) em função da pressão para as 3 amostras de petróleo estudadas



Fonte: Elaborado pelo autor

4.2. EQUIPAMENTOS

Além das vidrarias comuns de laboratório, foram utilizados no desenvolvimento desta Dissertação os equipamentos listados a seguir.

- Análise Elementar; Perkin Elmer 2400 CHNS/O Series II system.
- Agitador magnético; Modelo: RCT basic; Fabricante: IKA
- Balança analítica; modelo: AY-220; Fabricante: Shimadzu
- Bomba de HPLC, Jasco PU 2087.
- Densímetro digital*; Modelo: DMA 5000; Fabricante: Anton Paar
- Iatroscan, MK-6 marca.^(a)
- Interferômetro de Michelson, marca e modelo (Figura 20).^(b)
- Espectrômetro de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR); Perkin Elmer Frontier FT-IR/FIR.
- Espectrômetro de Infravermelho Próximo, NIR, Modelo: Matrix F. Fabricante: Bruker
- Microscópio óptico, marca e modelo.
- Reômetro, advanced rheometer system HAAKE MARS, Modelo: Mars II
- Rotaevaporador; Modelo: RV 05 Basic; Fabricante: IKA

^(a) Escola de Química da UFRJ.

^(b) Instituto de Física da UFRJ.

Figura 20. Interferómetro de Michelson. (A) Arranjo experimental, (B) especificações do emissor do feixe de luz, (C) Feixe de luz incidindo no petróleo contido no tubo capilar.



Fonte: Elaborado pelo autor

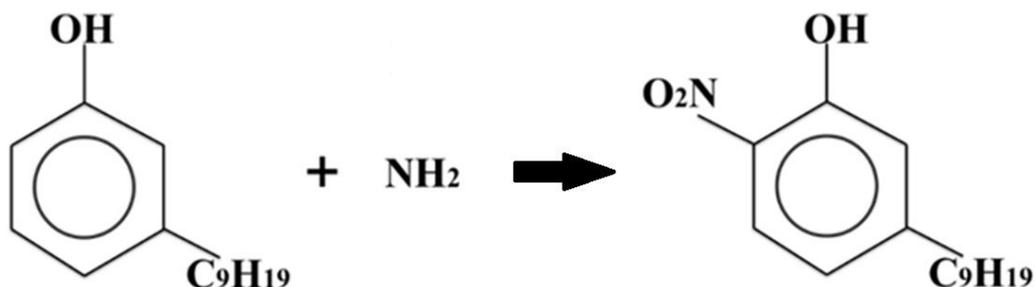
4.3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste tópico estão descritos os procedimentos experimentais utilizados para o desenvolvimento desta Dissertação.

4.3.1. Síntese do nonilfenol nitrado

A reação de nitração do nonilfenol foi realizada utilizando 5,0 mL de nonilfenol, 0,6 mL de ácido nítrico 65% e solvente metanol, por 30 minutos na temperatura ambiente. Em seguida, 10 mL de acetato de etila foram adicionados e o solvente foi evaporado na temperatura ambiente. O produto foi denominado NN3 (Figura 21).

Figura 21. Reação para a obtenção no nonilfenol nitrado



O grupamento OH ativa a entrada do radical nas posições -orto e -para. Devido ao impedimento estérico gerado pela cadeia hidrocarbônica longa (C9) o grupamento NO₂ se insere na posição -para em relação à essa cadeia longa.

4.3.2. Caracterização dos materiais

Os materiais foram caracterizados por microscopia óptica, espectrometria de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), análise elementar, reologia, densidade e teor de SARA.

4.3.2.1. Microscopia óptica

n-Heptano foi adicionado às amostras de petróleo, na proporção de 10:90 (v:v) de petróleo: heptano, para observação da presença de asfaltenos.

4.3.2.2. Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As amostras de cardanol e nonilfenol nitrato foram caracterizadas por FTIR em pastilhas de KBr. Os espectros foram obtidos de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹, na temperatura ambiente.

4.3.2.3. Análise elementar

As amostras de petróleo e de nonilfenol nitrato foram caracterizadas por Análise Elementar quanto aos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio. Entre 2,0 e 2,5 mg de amostra foram pesadas em uma balança de precisão e colocadas em uma cápsula de estânio. O material foi queimado na câmara de combustão a uma

temperatura de 975 °C e temperatura de redução de 500 °C. As análises foram realizadas em duplicata e a porcentagem de oxigênio foi determinada por diferença.

4.3.2.4. Reologia

As amostras de petróleo foram caracterizadas por reologia, em temperatura constante de 60 °C e variando as taxas de cisalhamento em 10, 50, 80, 120 e 250 s⁻¹.

Quanto à geometria das análises, para amostras mais viscosas (SARA 03 e SARA 08) foi selecionada a geometria cilindro coaxial Z10 e amostra menos viscosas (SARA 09) a geometria cilindro coaxial Z20.

Cada análise requer 6 horas de trabalho, perfazendo um total de 12 horas de análise por amostra de petróleo. O erro da análise do Reômetro para análises de viscosidade é de 5%.

4.3.2.5. Densidade

As amostras de petróleo foram caracterizadas quanto ao °API utilizando uma metodologia baseada em densidades relativas usando o equipamento Digital Analyzer DMA 4-500 Antom Par. No equipamento usado, foi possível conhecer o °API, que se refere a uma escala hidrométrica criada pelo American Petroleum Institute (API), utilizada para medir a densidade relativa de óleos e derivados. A escala API é sempre medida em graus e permite definir o petróleo como: Leve (°API > 30, normalmente alcanos), médio (°API 22 a 30, alcanos e hidrocarbonetos aromáticos), pesado (°API < 22, hidrocarbonetos aromáticos) extrapesado (°API < 10, hidrocarbonetos de cadeia longa). A Figura 05 é uma foto do equipamento que foi utilizado.

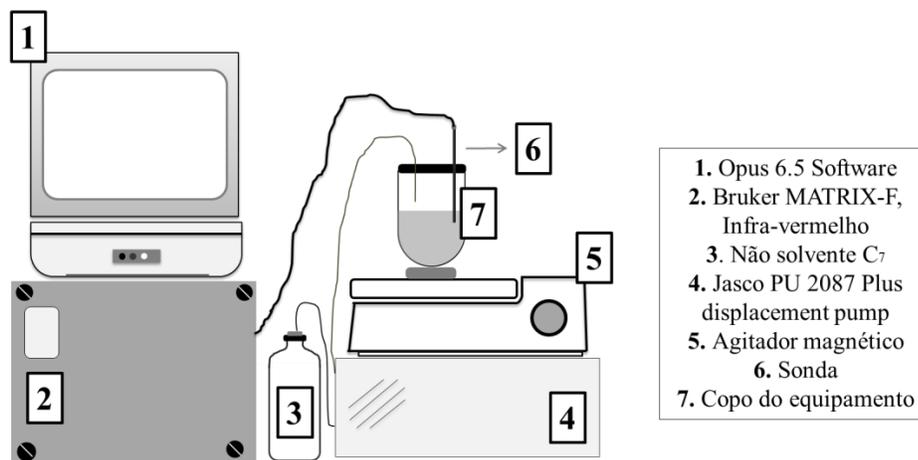
4.3.2.6. Teor de SARA

A composição de Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos dos petróleos foi determinada segundo a norma IP-469 *Determination of saturated, aromatic and polar compounds in petroleum products by thin layer chromatography and flame ionization detection*, utilizando o Iatroscan.

4.3.3. Determinação do *onset* de precipitação dos asfaltenos em condições ambiente mediante titulação com n-heptano

A Figura 22 ilustra o sistema utilizado para determinação do *onset* de precipitação de asfaltenos no petróleo (LUCAS E..F. et al, 2009; GARRETO M. et al., 2013; AGUIAR J.I. et al, 2014). O início da precipitação foi determinado usando o equipamento NIR (2), que é operado com o *software* Opus 6,5, conectado a uma bomba de deslocamento (4). A análise foi realizada pesando-se 7 gramas de petróleo em um copo de vidro de formato cônico no qual é inserida uma sonda de 5 mm de caminho ótico. O sistema permaneceu sob agitação magnética durante todo o ensaio. O sistema do NIR foi ligado simultaneamente com o início da adição de n-heptano, usado com um agente de titulação de asfaltenos, a uma taxa de 0,1 mL/min.

Figura 22. Representação esquemática do sistema de determinação da precipitação de asfaltenos com titulação de n-heptano e detecção com infravermelho próximo (NIR), operado com software Opus 6,5

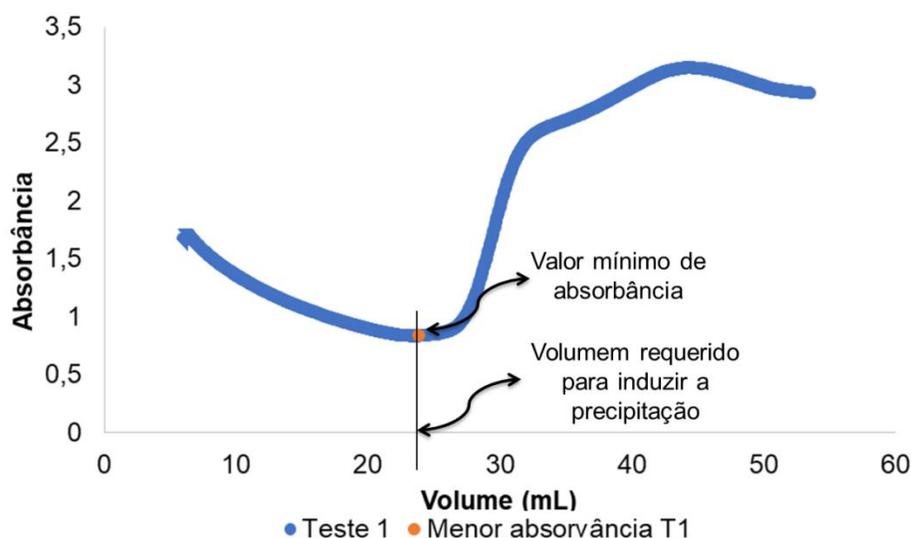


Fonte: Elaborado pelo autor

Ao final da análise plotou-se um gráfico (Figura 23) de absorvância *versus* volume. O valor do ponto mínimo de absorvância indica o início de precipitação do asfaltenos. O volume de n-heptano requerido para alcançar o valor mínimo de absorvância foi então dividido por 7 para indicar o *onset* de precipitação de asfaltenos expresso em volume

de n-heptano por uma grama de petróleo. Cada um dos testes foi realizado em duplicata.

Figura 23. Exemplo de gráfico de absorvância (a 1600 nm) em função do volume de n-heptano titulado



Fonte: Elaborado pelo autor

Quando um inibidor de deposição de asfaltenos foi utilizado, este foi adicionado ao copo de vidro cônico, seguido da adição do petróleo. A mistura foi homogeneizada antes do início da análise. Os tipos e quantidades de aditivo utilizados estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4. Massas de amostras dos aditivos utilizadas em 7 gramas de petróleo.

Aditivo	Massa de aditivo adicionado à 7 gramas de petróleo (g)		
	Amostras de petróleo		
	SARA 03	SARA 08	SARA 09
Cardanol	0,10	0,10	0,10
	0,15	0,15	0,15
	0,30	0,30	0,30
NN1	0,15	0,15	-

	0,30	0,30	-
NN2	0,15	0,15	-
	0,30	0,30	-
Cardanol/NN3 (25/75)	0,30	0,30	-
Cardanol/NN3 (50/50)	0,30	0,30	-
Cardanol/NN3 (75/25)	0,30	0,30	-
Produto A1	0,30	0,30	-
Produto A2	0,30	0,30	-
Produto B	0,30	0,30	-

4.3.4. Estimativa da determinação da pressão de *onset* de precipitação dos asfaltenos a partir dos dados obtidos em condição ambiente.

A estimativa da determinação da pressão na qual os asfaltenos precipitam, partindo-se dos dados de *onset* de precipitação expressos em termos de mL de n-heptano/g de petróleo, foi realizada utilizando-se a correlação de Buckley (Equação 5)

$$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)_{Live\ oil} = \frac{1}{B_o} \left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)_{STO}^0 + 7.52 \times 10^{-6} \frac{R_s}{B_o} \sum_i x_i R_i \quad (Eq. 5)$$

Onde,

n_{STO} = índice de refração do petróleo a condições ambiente 25°C e 1 atm (adimensional)

$n_{Live\ oil}$ = índice de refração do petróleo a condições do reservatório (adimensional)

R_s = Propriedade do fluido do reservatório, relação gás/petróleo, (scf/stb)

B_o = Fator volumétrico de formação (rb/stb)

X_i = Fração molar dos componentes leves (C_1 , C_2 , C_3) (adimensional)

R_i = Refração molar dos componentes leves (cm^3/mol) - valores tabelados (BROCOS, Pilar et al. 2003; YANG e JENEKHE, 1995)

A fim de utilizar a Equação 5, foi necessário:

- (i) Determinar a fração em peso de petróleo na mistura petróleo-heptano no onset de precipitação de asfaltenos;
- (ii) Calcular o índice de refração da mistura petróleo-heptano nas condições ambientes;

Determinação da fração em peso de petróleo na mistura petróleo-heptano no onset de precipitação de asfaltenos

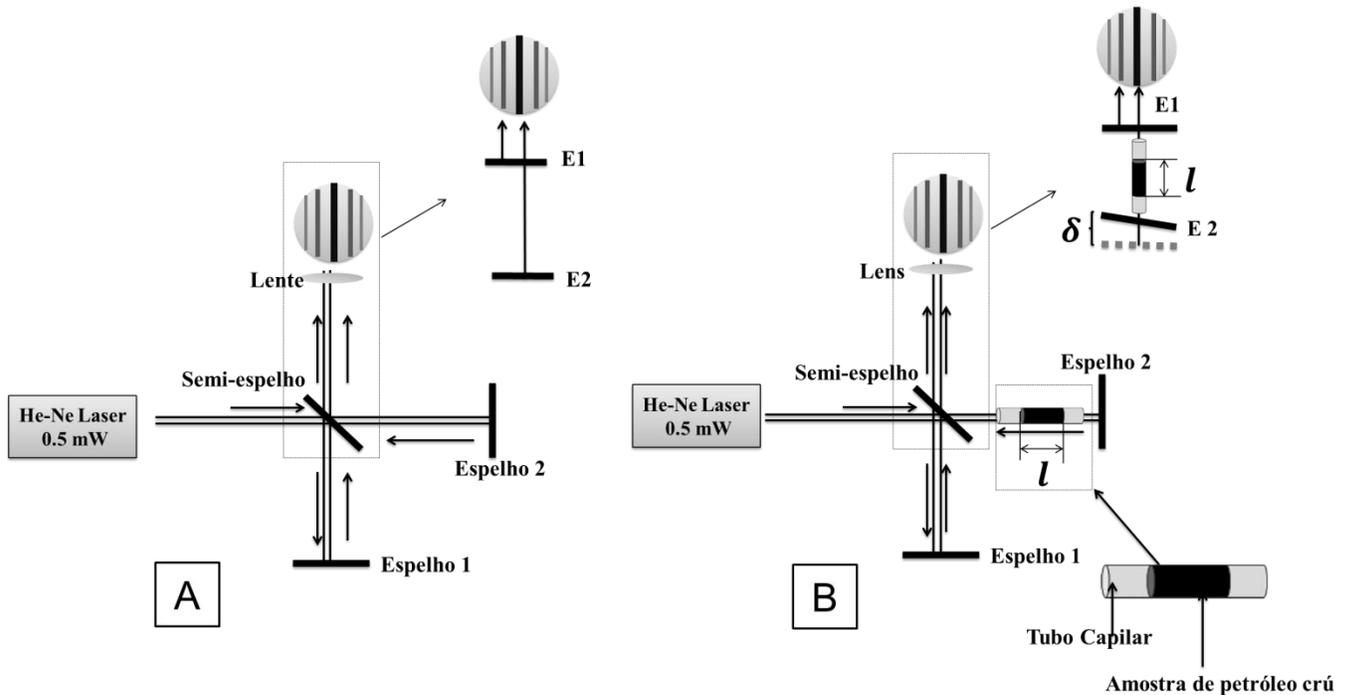
A fração em peso de petróleo presente na mistura petróleo-heptano no onset de precipitação de asfaltenos foi calculada utilizando-se a Equação 6, onde $V_{\text{petróleo}}$ é o volume de petróleo utilizado no ensaio de titulação com n-heptano e V_{heptano} é o volume de heptano requerido para o início da precipitação de asfaltenos determinado no item 4.3.4. em condições ambiente.

$$\% \text{ em peso de petróleo} = \frac{V_{\text{petróleo}}}{V_{\text{petróleo}} + V_{\text{heptano}}} \quad \text{Eq. 6}$$

4.3.5. Determinação do índice de refração das misturas petróleo-heptano em condições ambiente usando o interferômetro de Michelson

Inicialmente foram preparadas misturas de petróleo:n-heptano nas proporções 10:90, 20:80, 30:70, 40:60 e 45:55 v/v. Posteriormente, cada diluição foi introduzida em um tubo capilar com diâmetro interno de 0,90 mm \pm 0,05 mm, diâmetro externo de 1,60 mm \pm 0,05 mm e comprimento de 75 mm \pm 0,5 mm. O princípio físico deste equipamento consiste na projeção de um feixe de luz de hélio e neon (HE-NE), com potência de 0,5 mW, que é dividido por um semi-espelho, cujos feixes são refletidos por dois espelhos localizados a 90° entre si. Esses feixes são transmitidos para uma tela ou parede gerando um padrão de interferência simples. O ensaio consistiu em realizar o procedimento duas vezes: uma sem o capilar (Figura 24A) e outra com o tubo capilar contendo a amostra de óleo (Figura 24B). A discrepância entre essas duas medidas requereu o alinhamento de um dos espelhos, com o auxílio de parafusos de ajuste. As análises foram realizadas em triplicada.

Figura 24. Representação esquemática da interferência das ondas na medição do índice de refração das diluições de óleos: (A) sem tubo capilar e (B) com tubo capilar contendo a amostra.



Fonte: Elaborado pelo autor

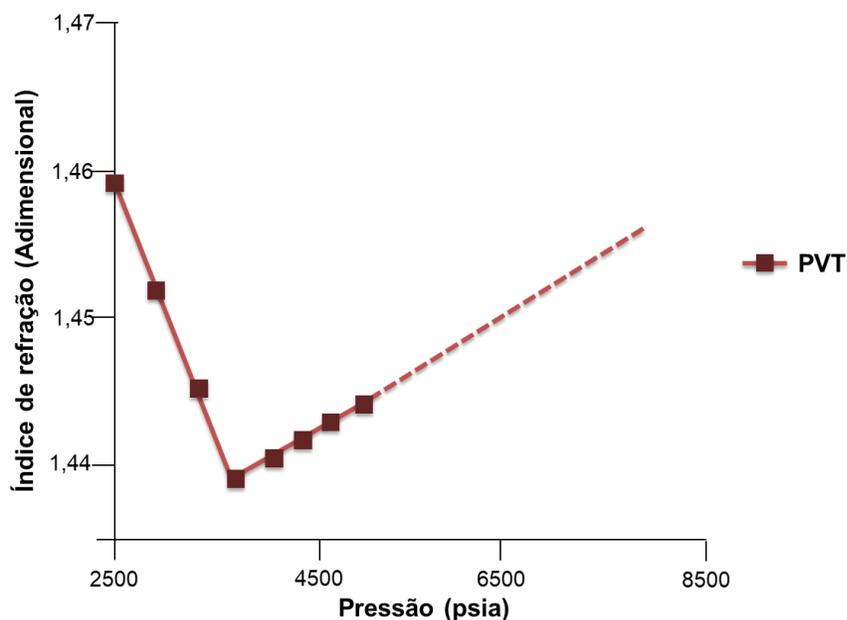
O índice de refração, que relaciona a razão entre a velocidade da luz no ar (c_{ar}) e a velocidade da luz através da amostra de óleo contida no tubo capilar ($c_{óleo}$), é dado pela Equação 7, onde δ é a distância (mm) medida com um micrômetro que controla um dos espelhos (Figura 23B) e $l_{óleo}$ é o comprimento do tubo capilar (mm) preenchido com amostra de óleo.

$$n_{óleo-diluições} = \frac{c_{ar}}{c_{óleo}} = 1 + \frac{2\delta}{l_{óleo}} \quad \text{Eq. 7}$$

Em seguida, foi construído um gráfico de índice de refração em função da fração volumétrica de petróleo na mistura petróleo/n-heptano. Como os valores do índice de refração das misturas têm um comportamento linear, foi feita uma extrapolação da reta para a condição de petróleo puro, em condições ambiente, isto é, do óleo no tanque de armazenamento, sendo obtido o índice de refração do petróleo puro (n_{STO}). Este valor foi utilizado na Equação de Buckley (Eq. 6), juntamente com os dados de fator volumétrico

de formação (B_0), razão de solubilidade gás/óleo (R_s) e fração molar dos componentes leves (C_1 , C_2 , C_3), para obter, para cada amostra de petróleo, uma curva semelhante àquela mostrada na Figura 25.

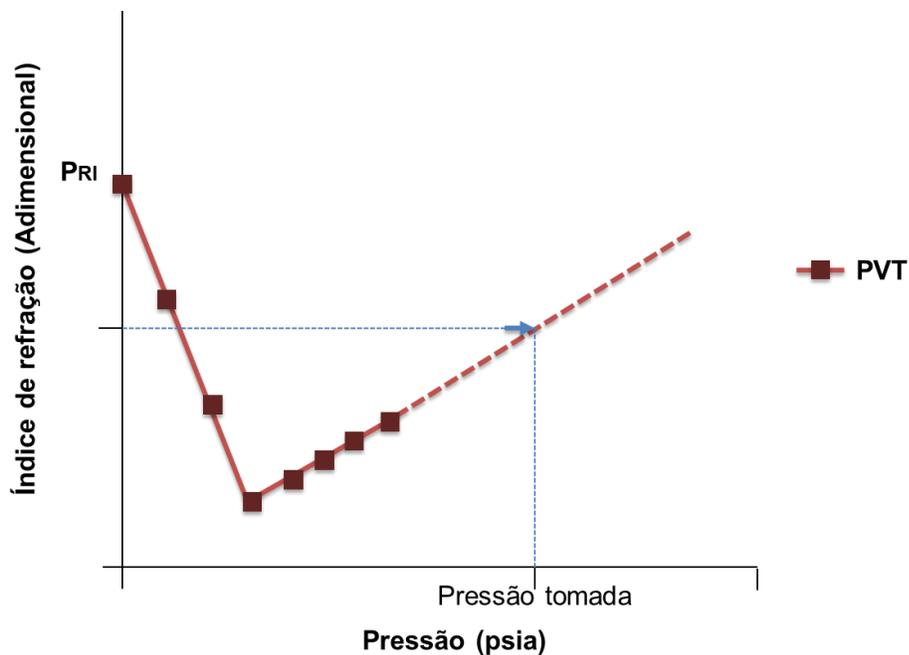
Figura 25. Exemplo de representação gráfica de índices de refração de petróleo para diferentes pressões



Fonte: Elaborado pelo autor

Ainda da extrapolação da curva de índice de refração em função da fração volumétrica de petróleo na mistura petróleo/n-heptano, foi obtido o valor de índice de refração da mistura petróleo/n-heptano na composição desejada, isto é, nas condições de precipitação (P_{RI}). Este valor foi usado, juntamente com os dados de PVT (Figura 19) do petróleo para a determinação da pressão de precipitação dos asfaltenos, como mostrado na Figura 26.

Figura 26. Exemplo de representação gráfica para a determinação da pressão de precipitação de asfaltenos a partir do índice de refração



Fonte: Elaborado pelo autor

4.3.6. Construção dos diagramas de fases dos petróleos

Para a construção do diagrama de fases de cada um dos petróleos foi usado o software PIPESIM[®] da empresa Schlumberger cuja licença pertence a UFRJ. A Figura 27 mostra os dados de entrada no simulador (à esquerda) e a tela com a planilha (à direita). Os dados utilizados para cada uma das 3 amostras de petróleos estão apresentados na Figura 27.

Figura 27. Informações do software PIPESIM®.

Composição do fluido

Equação de estado *Peng-Robinson*

Fracções do petróleo

Parâmetros PVT

Propriedade do fluido

Componentes da água de formação

4.3.7. Seleção do sistema de elevação artificial mais adequado.

Toda vez que é estimada a possibilidade da redução de pressão de fundo com a finalidade de incrementar a produção, é necessário o uso de um dispositivo mecânico que permita fazer o bombeamento do fluido desde o poço até a superfície. Posteriormente, apresentam-se as propriedades e características do reservatório, fluidos e condições do projeto, que fazendo uso da ferramenta de hierarquização permitem determinar o sistema de levantamento artificial (ALS por suas siglas na língua inglesa *artificial lift system*) mais apropriado.

A metodologia proposta foi desenvolvida por BUCARAM, S.M.; CLEGG, J.D e HELN, N.M. em 1993 e baseia-se na técnica para avaliar o desempenho de alternativas a través de similaridade com a solução ideal (TOPSIS por suas siglas no inglês).

4.3.8. Determinação da produção do poço

Para determinar a vazão de produção, foi utilizado o simulador de análise nodal SNAP, cujos parâmetros de entrada estão mostrados na Figura 28.

Figura 28. Parâmetros de entrada para a determinação da vazão de produção e visual do simulador de análise nodal SNAP.

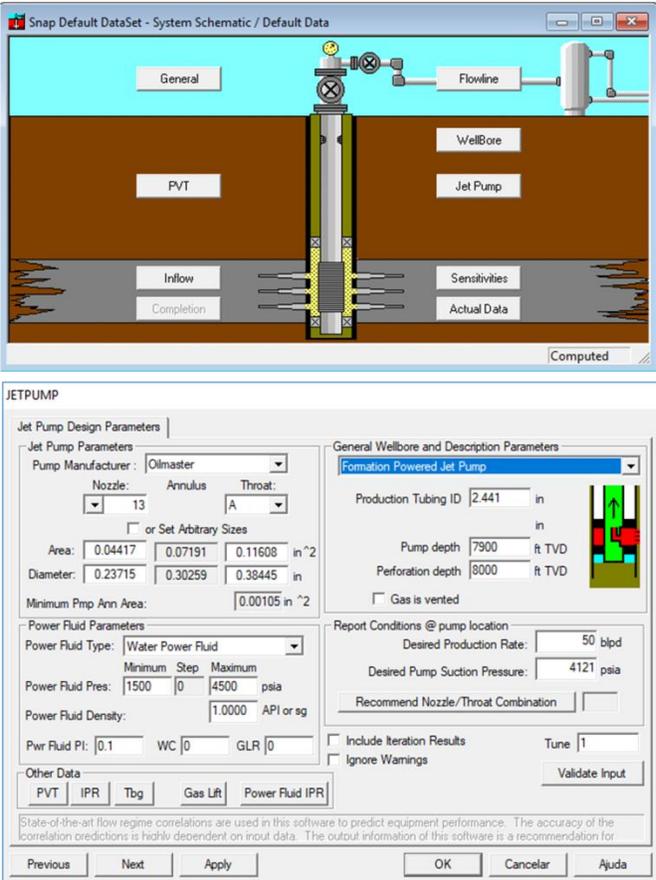
PARÂMETROS PVT

Temperatura do reservatório: (°F)
 Gravidade específica do gás: GOR: (scf/stb)
 Gravidade API:
 Gravidade específica da água

Solution gas/oil ratio: Standing
Oil formation volume: Standing

INFLOW

Pressão do reservatório: (psia)
 Corte de água:
 Taxa de fluxo: (stb/pd)
Flowing Btm Hole Pressure before inhibitor injection: (psia)
Flowing Btm Hole Pressure after inhibitor injection: (psia)
 Permeabilidade: (md)
 Factor de dano: 0.1



The image shows the SNAP software interface. The top part is a schematic of a well system with labels for 'General', 'Flowline', 'WellBore', 'Jet Pump', 'Inflow', 'Completion', 'Sensitivities', and 'Actual Data'. Below the schematic is the 'JETPUMP' parameter input window. It is divided into several sections: 'Jet Pump Design Parameters' (including Pump Manufacturer: Oilmaster, Nozzle: 13, Annulus: A, Throat: A, Area, Diameter, and Minimum Pmp Ann Area); 'Power Fluid Parameters' (including Power Fluid Type: Water Power Fluid, Power Fluid Pres, Power Fluid Density, and Pwr Fluid PI); 'General Wellbore and Description Parameters' (including Production Tubing ID, Pump depth, Perforation depth, and Gas is vented); and 'Report Conditions @ pump location' (including Desired Production Rate and Desired Pump Suction Pressure). There are also checkboxes for 'Include Iteration Results' and 'Ignore Warnings', and buttons for 'Validate Input', 'Previous', 'Next', 'Apply', 'OK', 'Cancelar', and 'Ajuda'.

Curva tipo IPR : Vogel

Fonte: Elaborado pelo autor

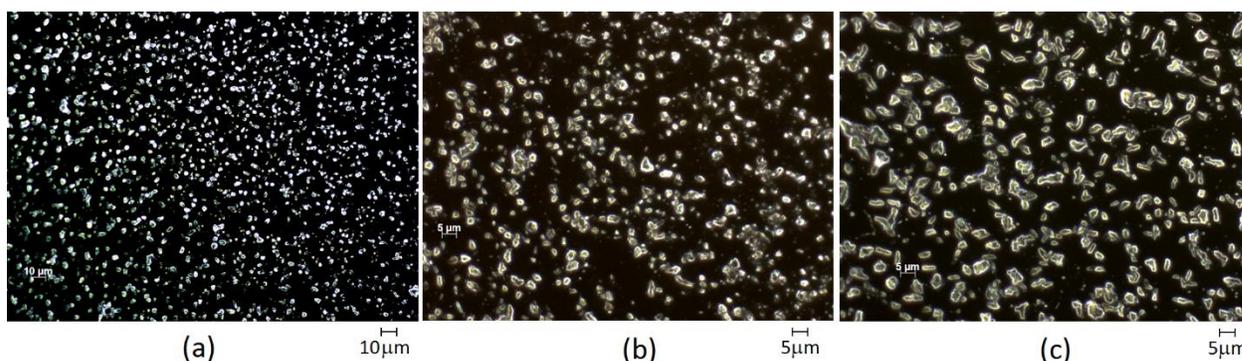
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PETRÓLEO

5.1.2. Microscopia óptica

A fim de verificar, preliminarmente, a presença de asfaltenos nas amostras de petróleo selecionadas para o estudo (SARA 03, SARA 08 e SARA 09), foram realizadas análises no microscópio óptico, após a adição de um excesso de n-heptano a cada um dos petróleos na proporção petróleo:heptano de 10:90 v:v. Como mencionado anteriormente, o n-heptano é um não solvente para os asfaltenos e provoca sua precipitação do petróleo. Foi utilizado um excesso deste não-solvente para assegurar que os asfaltenos, caso estivessem presentes no petróleo, pudessem precipitar. As Figuras 29a, 29b e 29c apresentam, respectivamente, as micrografias das amostras SARA 03, SARA 08 e SARA 09 com excesso de heptano, evidenciando a presença de precipitados de asfaltenos nas três amostras, o que tornaram estes petróleos aptos para o estudo pretendido.

Figura 29. Micrografias ópticas de petróleo:n-heptano (10:90 v:v) das amostras de SARA 03 (a), SARA 08 (b) e SARA 09 (c)



Fonte: Elaborado pelo autor

5.1.3. Análise elementar

Os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre dos petróleos foram determinados por análise elementar. Os quatro primeiros foram quantificados de forma direta e o oxigênio de forma indireta, por diferença dos demais (Tabela 5). O erro da análise é de 5%.

Tabela 5. Teores de C,H,S,N e O nas amostras de petróleo

Amostra	Massa (mg)	C (%)	H (%)	N (%)	S(%)	H/C	N/C	S/C
SARA 03	1,241	83,78	10,19	0,97	2,18	0,122	0,012	0,026
SARA 08	1,690	87,16	10,38	0,5	0,98	0,119	0,006	0,011
SARA 09	1,451	88,39	10,94	0,74	1,13	0,124	0,008	0,013

Uma baixa relação H/C significa que a quantidade de hidrogênios presentes no petróleo é por causa de uma maior aromaticidade e um maior grau de condensação dos anéis (GAWEL; EFTEKHARDADKHAH; OYE, 2014; POVEDA; MOLINA; AGREDA, 2014; POVEDA; MOLINA; AGREDA, 2014; HARTMMAN, 2016).

5.1.4. Viscosidade dinâmica

Os resultados de viscosidade são importantes pois serão utilizadas como dado de entrada do programa para construção do envelope de fases de cada um dos petróleos.

A Tabela 6 apresenta os valores de viscosidades. Para cada temperatura, foram varridas seis taxas de cisalhamento, e as análises foram realizadas em duplicata para cada amostra.

Tabela 6. Viscosidade dinâmica das três amostras de petróleo variando entre 5 taxas de cisalhamento

Amostra	Temperatura (°C)	Taxa de cisalhamento (1/s)	η Viscosidade dinâmica (mPa.s)
SARA 03	60	10	107
		50	108
		80	108
		120	108
		250	109
SARA 08	60	10	143
		50	143
		80	143
		120	145,87
		250	151,35
SARA 09	60	10	33
		50	33
		80	33
		120	33
		250	35

5.1.5. Densidade

Na Tabela 7 estão descritos os resultados de densidade relativa e densidade API. Os resultados encontrados correspondem a óleos médios, isto é, $22 < ^\circ\text{API} < 30$ e, além disso, verificou-se que na medida em que a densidade relativa aumenta, a densidade API diminui (relação inversamente proporcional) (KELLAND, 2009).

Tabela 7. Resultados obtidos de densidade relativa e densidade API, valores obtidos de análise em duplicata e seus valores médios

AMOSTRA	Densidade (g/cm ³)	Média densidade (g/cm ³)	°API (20°C)	Média °API (20°C)
SARA 03	0,94451	0,944	17,15	17,18
	0,94420		17,20	
SARA 08	0,90576	0,906	23,42	23,35
	0,90651		23,29	
SARA 09	0,89986	0,900	24,42	24,39
	0,90018		24,36	

5.1.6. Teor de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA)

Na Tabela 8 encontram-se os valores para saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos

Tabela 8. Análise de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA)

Amostra	°API	Saturados (%m)	Aromáticos (%m)	Resinas (%m)	Asfaltenos (%m)
SARA 03	17,68	18,17	30,31	30,62	20,88
SARA 08	23,93	22,74	38,63	18,15	20,46
SARA 09	24,98	26,05	32,21	27,22	14,49

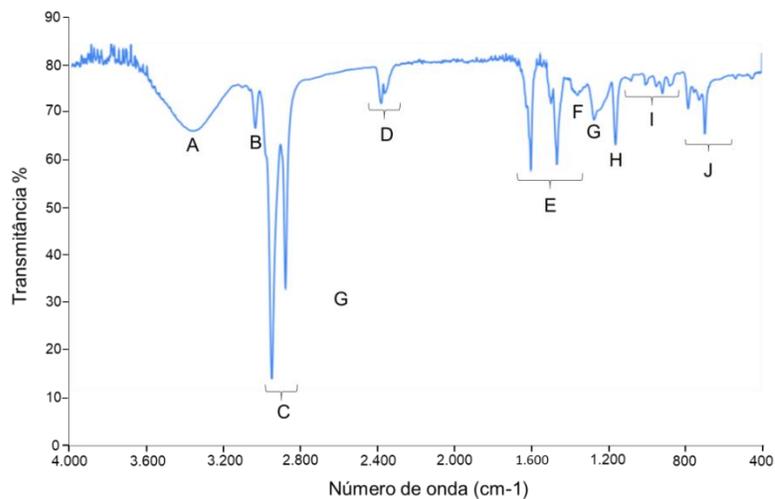
5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS ADITIVOS

As amostras de aditivo foram caracterizadas para confirmação de suas estruturas.

5.2.1. Espectrometria de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

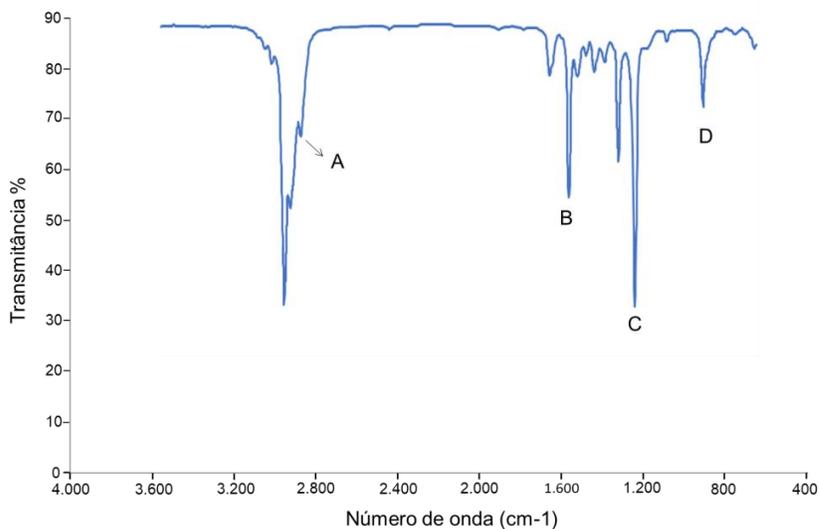
As amostras de cardanol, nonilfenol e nonilfenóis nitrados (NN1, NN2 e NN3) foram caracterizadas por FTIR e os espectros estão mostrados, respectivamente, nas Figuras 30a, 30b e 30c. O espectro do cardanol exibe as bandas típicas de sua estrutura química (Figura 31) referente ao grupamento OH; uma banda em 3009 cm^{-1} , referente à deformação axial C–H de olefinas; um dublete em 2926 e 2854 cm^{-1} , referente à deformação axial do CH_2 e CH_3 ; duas bandas em 1918 e 1830 cm^{-1} , referentes à frequência de combinação em anel meta substituído; as bandas observadas em 1590 , 1487 e 1456 cm^{-1} , são relativas à deformação axial de C=C do anel aromático; uma banda em 1350 cm^{-1} , referente à deformação angular no plano de OH; uma banda em 1265 cm^{-1} , relativa à deformação axial C–O de fenol; uma banda em 1155 cm^{-1} , referente ao estiramento C(Ar)–OH; as bandas observadas entre 999 e 874 cm^{-1} , são relativas às ligações vinílicas da cadeia alifática lateral do cardanol; e as bandas observadas entre 780 e 694 cm^{-1} , são relativas às deformações C–H fora do plano do benzeno meta substituído (YEN; ERDMAN, 1962; DONAGGIO; CORREA; LOCKHART, 2001; HERNANDEZ et al., 2003; SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE, 2006). O espectro do nonilfenol exibe praticamente as mesmas bandas observadas para o cardanol devido à semelhança entre essas estruturas mas diferem quanto à intensidade na banda de 400 a 800 cm^{-1} . O espectro do nonilfenol nitrado apresenta as mesmas bandas observadas para o nonilfenol não modificado, além da banda de nitração a 1521 cm^{-1} , relativa à ligação C–N–O evidenciando a reação de nitração do anel aromático.

Figura 30. Espectros de infravermelho das amostras de: (a) cardanol, (b) nonilfenol e (c) nonilfenol nitrado.



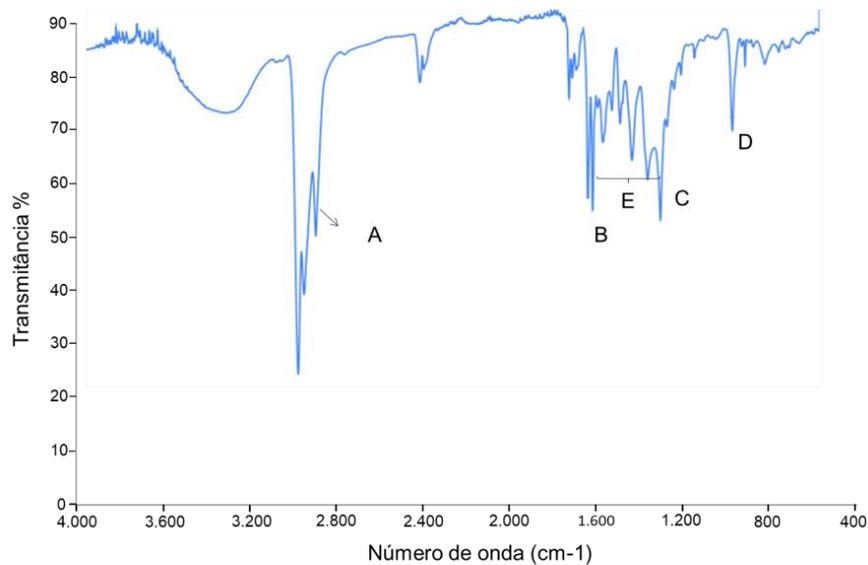
- A = Deformação axial dos grupos C=CH₂, C-H e C=CH
 B = Deformações do estireno monossustituído
 C = Deformação axial de C=C de oleofinas
 D = Deformação axial de C=C do anel aromático
 E = Deformação angular fora do plano de C-H de oleofina monossustituída
 F = Deformação angular do plano de C-H de benzeno monossustituído

(a)



- A = Deformação axial C-H de aldeídos
 B = Vibrações associadas a núcleos aromáticos
 C = Banda característica de fenóis e álcoois, neste caso pro estar na região de 1200cm-1 caracteriza um fenol
 D = Deformação angular característica de um anel aromático

(b)

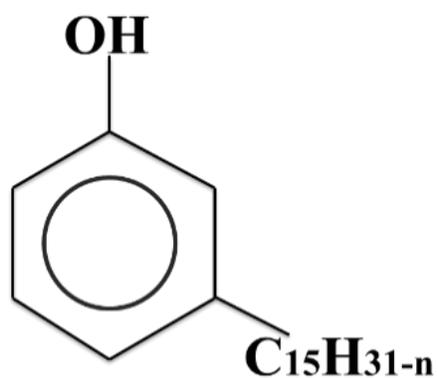


- A = Deformação axial C-H de aldeídos
 B = Vibrações associadas a núcleos aromáticos
 C = Banda característica de fenóis e álcoois, neste caso pro estar na região de 1200cm-1 caracteriza um fenol
 D = Deformação angular característica de um anel aromático
 E = reação de nitração do anel aromático.

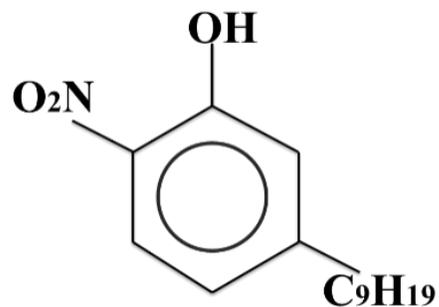
(c)

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 31. Estruturas químicas de: (a) cardanol e (b) nonilfenol nitrado.



(a)



(b)

5.2.2. Análise elementar

Os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio foram determinados por análise elementar. Os três primeiros elementos foram quantificados de forma direta e o oxigênio de forma indireta, por diferença dos demais (Tabela 9). Os resultados mostram que as amostras apresentam teores de nitrogênio muito semelhantes, evidenciando que os graus de nitração dessas amostras também foram muito semelhantes: 56 mol% e 51 mol% para as amostras NN1 e NN2, respectivamente. O detalhamento do cálculo dos graus de nitração a partir dos resultados de análise elementar está apresentado no APÊNDICE D.

Tabela 9. Teores de C,H,N e O nas amostras de nonilfenol nitrado.

Amostra	Massa (mg)	C (%m)	H (%m)	N (%m)	O (%m)
NN1	1,331	74,14	8,55	3,24	14,07
NN2	1,862	75,28	8,91	2,99	12,82

A amostra NN3 não pode ser analisada.

5.3. ONSET DE PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS EM CONDIÇÕES AMBIENTE MEDIANTE TITULAÇÃO COM N-HEPTANO

Os resultados de *onset* de precipitação de asfaltenos na ausência e presença de aditivo químico estão apresentados na Tabela 10. Os valores utilizados foram a média dos resultados obtidos de duplicatas. A amostra de petróleo SARA 09 foram realizadas somente quatro ensaios, uma vez que o deslocamento do *onset* de precipitação não foi significativo, provavelmente devido à pequena quantidade de asfaltenos presente nesta amostra, como mostrou o resultado de teor SARA.

O resultado de *onset* de precipitação de asfaltenos obtidos para as amostras de petróleo SARA 03 e SARA 08 podem ser considerados iguais porque encontram-se dentro do erro da análise. Os valores obtidos com a adição de produtos químicos foram

muito semelhantes para as duas amostras, de modo que a discussão realizada para o SARA 03 abrange também o SARA 08. Foi observado que a presença de todos os aditivos utilizados deslocou o onset de precipitação para valores mais elevados, isto é, proporcionaram um aumento da estabilidade dos asfaltenos no petróleo. Esse aumento de estabilidade aumentou com o aumento da concentração de aditivo para a faixa de dosagem avaliada. Comparando-se os desempenhos de cardanol (alquil fenol natural) e nonilfenol (alquil fenol sintético), observa-se que o cardanol exibe poder estabilizante e o o nonil fenol não exibe, o que pode ser atribuído ao maior comprimento da cadeia hidrocarbônica do cardanol, que confere maior solubilidade no meio petróleo e aumenta a estabilidade por efeito estérico. As amostras de nonilfenol nitrado apresentaram graus de nitração semelhantes e também desempenhos semelhantes. O nonilfenol nitrado apresentou melhor desempenho do que o nonilfenol não modificado, provavelmente devido ao grupo nitro adicional que melhora a interação entre as moléculas de aditivo e de asfaltenos. Entretanto, comparando-se o nonilfenol nitrado com o cardanol, este se mantém com melhor desempenho, sugerindo uma forte influência do tamanho da cadeia hidrocarbônica sobre o desempenho dos aditivos. As misturas cardanol/nonilfenol nitrado, aparentemente, não apresentaram efeito sinérgico; o comportamento da mistura foi função do teor de cada um de seus componentes. Os produtos comerciais foram utilizados como referência e apresentaram efeito de inibição de precipitação de asfaltenos inferior ao cardanol.

Tabela 10. Onset de precipitação dos petróleos e dos petróleos com aditivos

Amostra de petróleo	Tipo de aditivo	Massa de aditivo adicionado à 7 gramas de petróleo (g)	Volume requerido para iniciar o OAP (± 1 mL)	Volume requerido para iniciar o OAP Duplicata (± 1 mL)	Volume requerido para iniciar o OAP Média (± 1 mL)
SARA 03	Sem aditivo	-	15,05	15,90	15
	Cardanol	0,10	17,95	18,50	18
		0,15	18,70	19,75	19
		0,30	24,80	22,95	24
	NN1	0,15	18,50	18,50	18
		0,30	19,40	20,30	20
	NN2	0,15	17,95	18,75	18
		0,30	20,05	19,35	20
	Produto A1	0,30	20,65	21,55	21
	Produto A2	0,30	18,85	19,05	19
	Produto B	0,30	23,50	21,05	22
	Cardanol/NN3 (25/75)	0,30	20,50	21,05	21
Cardanol/NN3 (50/75)	0,30	22,50	21,70	22	
Cardanol/NN3 (75/25)	0,30	24,25	23,85	24	
SARA 08	Sem aditivo	-	15,90	16,75	16
	Cardanol	0,10	19,95	20,15	20
		0,15	21,85	2,05	22
		0,30	24,65	24,95	25
	NN1	0,15	19,95	20,15	20
		0,30	21,50	22,15	22
	NN2	0,15	20,05	20,15	20
		0,30	20,95	21,85	21
	Produto A1	0,30	18,10	18,65	18
	Produto A2	0,30	17,80	18,05	18
	Produto B	0,30	19,75	19,95	20
	Cardanol/NN3 (25/75)	0,30	23,45	22,90	23
Cardanol/NN3 (50/75)	0,30	22,65	22,25	22	
Cardanol/NN3 (75/25)	0,30	26,96	26,45	27	
Nonilfenol	0,30	16,25	16,10	16	
SARA 09	Sem aditivo	-	42,15	42,20	42
	Cardanol	0,10	42,05	42,15	42
		0,15	42,25	42,35	42

		0,30	42,25	42,20	42
--	--	------	-------	-------	----

5.4. ESTIMATIVA DA PRESSÃO DE *ONSET* DE PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS A PARTIR DOS DADOS OBTIDOS EM CONDIÇÕES AMBIENTE

Conforme já mencionado, a partir dos valores de onset de precipitação de asfaltenos, induzida por adição de n-heptano, na pressão atmosférica, foi calculada a pressão de precipitação de asfaltenos utilizando a Equação 5. Esta equação permite obter o valor de índice de refração do petróleo para uma dada condição de pressão e construir um a relação de índice de refração do petróleo em função da pressão. Para tanto, é necessário obter o índice de refração do petróleo nas condições ambientes (25 °C e 1 atm) e utilizar os valores específicos de fator volumétrico de formação (B_o) e relação gás/petróleo no reservatório (R_s) para cada pressão desejada (Figura 19 lá do experimental). Os valores de fração molar dos componentes leves são específicos para cada tipo de petróleo (Tabela 3) e os valores de refração molar dos componentes leves são tabelados (BROCOS, Pilar et al. 2003; YANG e JENEKHE, 1995). A seguir, serão apresentados os resultados da obtenção do índice de refração do petróleo nas condições ambientes.

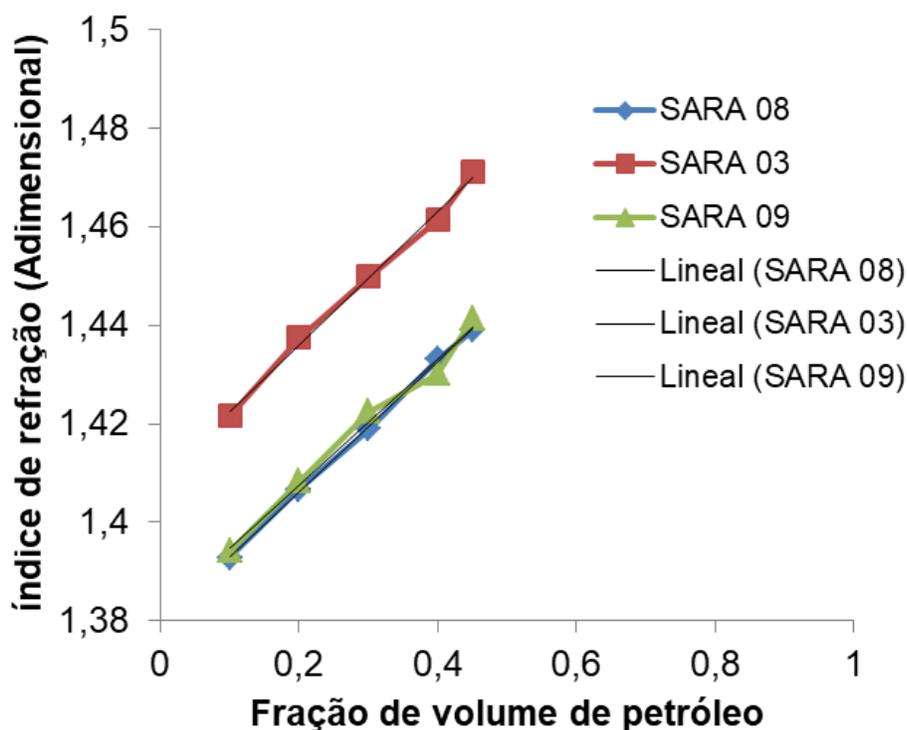
5.4.1. Índice de refração nas condições ambientes

Uma vez que o petróleo puro e a mistura petróleo-heptano, na mesma composição do onset de precipitação de asfaltenos, apresentam-se muito escuros, não sendo possível a determinação dos valores de índice de refração, as análises foram realizadas com misturas de composições variadas de petróleo-heptano, com elevada proporção de heptano, para uma posterior extrapolação para as composições desejadas.

Os valores de índice de refração nas condições ambientes (25 °C e 1 atm), em função da fração em volume do petróleo estão apresentadas na Figura 32 para cada uma das amostras de petróleo. A. As equações de reta (Tabela 11) apresentaram elevados coeficientes de correlação e foram utilizadas para determinar o índice de refração do petróleo puro (n_{sto}) e o índice de refração da mistura petróleo/n-heptano nas condições

de onset de precipitação de asfaltenos (P_{RI}) no petróleo puro (Tabela 12). Do mesmo modo, as equações das retas também foram utilizadas para determinar o índice de refração da mistura petróleo/n-heptano nas condições de onset de precipitação de asfaltenos (P_{RI}) no petróleo na presença de aditivo.

Figura 32. Comportamento dos índices de refração para os petróleos SARA 03, SARA 08 e SARA 09



Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 11. Valores de coeficiente angular, coeficiente lineal e coeficiente de correlação para as retas que descrevem a variação do índice de refração segundo a fração de volumen de petróleo na mistura con n-heptano.

Amostra	Coeficiente angular	Coeficiente linear	R^2
SARA 03	0,1357	1,4089	0,9949
SARA 08	0,1318	1,3799	0,9995
SARA 09	0,1279	1,3822	0,9874

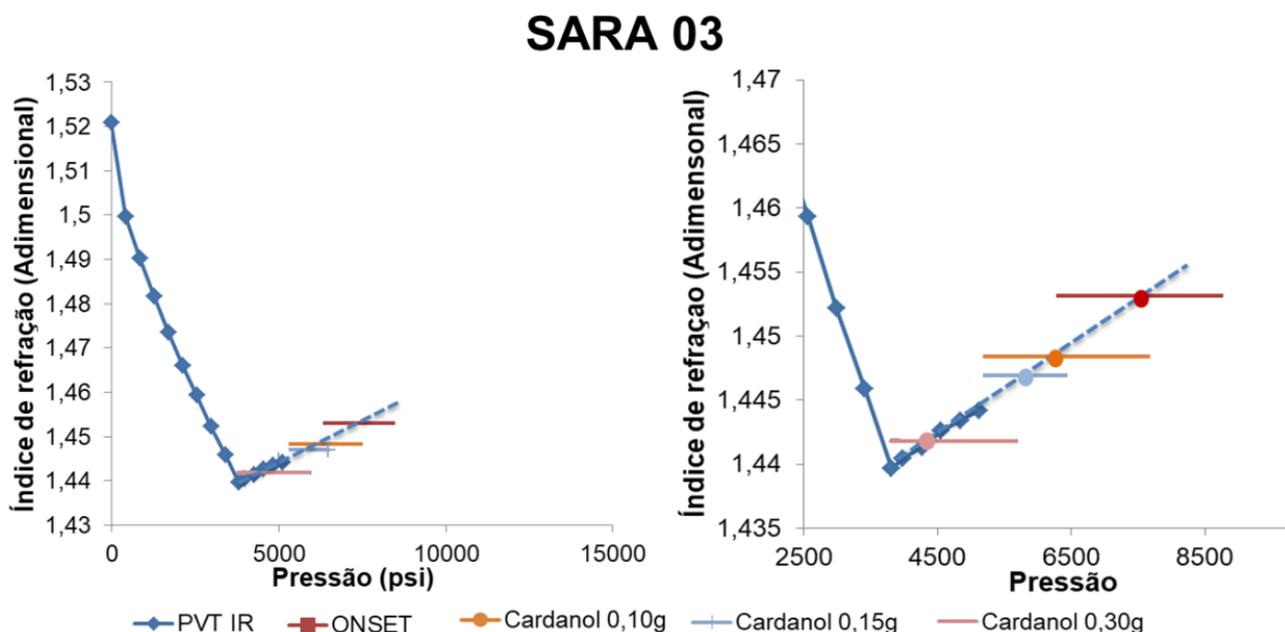
Tabela 12. Valores de índices de refração dos petróleos puros (n_{sto}) e dos índices de refração das misturas petróleo/n-heptano nas condições de onset de precipitação (P_{RI}) para cada amostra de petróleo

Petróleo	Índice de refração do petróleo puro (n_{sto})	Índice de refração da mistura petróleo/n-heptano nas condições de onset de precipitação de asfaltenos (P_{RI}) para o petróleo puro
SARA 03	1,5446	1,45311518
SARA 08	1,5117	1,42251998
SARA 09	1,5101	1,40131720

5.4.2. Determinação da pressão de precipitação de asfaltenos a partir dos dados de índice de refração nas condições ambientes

De posse de todos esses dados, foi possível então construir as curvas de índice de refração em função da pressão e identificar a pressão de precipitação utilizando os valores de P_{RI} calculados para cada situação de aditivação. A Figura 33 mostra os resultados obtidos para o petróleo SARA 03 puro e aditivado com cardanol em dosagens distintas. Os valores de índice de refração, calculados para cada situação de precipitação, ao serem lançados sobre a curva de Índice de Refração *versus* Pressão, fornecem os valores de Pressão de Precipitação dos Asfaltenos. Os gráficos relativos aos demais resultados encontra-se no Anexo A e a Tabela 13 resume todos os resultados pressão de precipitação de asfaltenos para cada condição de aditivação. Evidencia-se desta maneira que, quando é utilizada uma molécula que atua como inibidora, a pressão de precipitação cai, permitindo trabalhar com uma menor pressão de fundo de fundo de poço (P_{wf}) e, conseqüentemente, com uma maior vazão, gerando um aumento de produção de petróleo (Equação 4).

Figura 33. Comportamento do índice de refração versus a pressão e o ponto do corte com o P_{RI} obtido da adição de 0,30 g de Cardanol a 7 g de petróleo.



Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 13. Pressão de precipitação de asfaltenos dos petróleos SARA 03, SARA 08 e SARA 09 sem inibidor e em presença de varios inibidores.

Amostra de petróleo	Tipo de aditivo	Massa de aditivo adicionado à 7 gramas de petróleo (g)	Pressão de precipitação (psi)
SARA 03	Sem aditivo	-	7759
	Cardanol	0,10	6475
		0,15	5728
		0,30	4394
	NN1	0,15	6471
		0,30	5347
	NN2	0,15	5768
		0,30	5345
	Produto A1	0,30	4658
	Produto A2	0,30	5415
Produto B	0,30	5413	
Cardanol/NN3 (25/75)	0,30	5015	

	Cardanol/NN3 (50/50)	0,30	4486
	Cardanol/NN3 (75/25)	0,30	4386
	Sem aditivo	-	7080
SARA 08	Cardanol	0,10	5220
		0,20	4565
		0,30	3430
	NN1	0,15	5220
		0,30	4570
	NN2	0,15	5218
		0,30	4480
	Nonilfenol puro	0,30	7080
	Produto A1	0,30	5092
	Produto A2	0,30	5101
	Produto B	0,30	5209
	Cardanol/NN3 (25/75)	0,30	3980
	Cardanol/NN3 (50/50)	0,30	4552
Cardanol/NN3 (75/25)	0,30	2550	
	Sem aditivo	-	10125
SARA 09	Cardanol	0,10	10120
		0,15	10119
		0,30	10117

5.5. DETERMINAÇÃO DO AUMENTO DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO EM FUNÇÃO DA ADIÇÃO DE ADITIVO

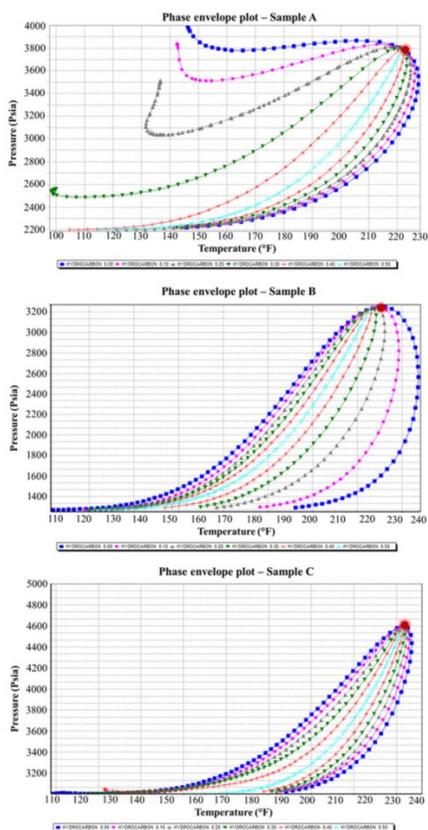
A fim de determinar o aumento da produção de petróleo em campo em função da adição de inibidor, levando-se em conta os valores de pressão determinados na seção anterior, faz-se necessário:

- construir os envelopes de fases de cada petróleo a partir dos dados PVT, utilizando o software PIPESIM®;
- utilizar a metodologia TOPSIS para determinar o sistema de elevação mais adequado para reduzir a pressão de fundo de poço;
- realizar análise nodal para determinar o ganho na produção ao reduzir a pressão de fundo de poço.

5.5.1. Construção do envelope de fases dos petróleos

O resultado da simulação utilizando o software PIPESIM® e os dados PVT de petróleo estão mostrados nas Figuras 34a 34b e 34c, respectivamente para as amostras SARA 03, SARA 08 e SARA 09. Os envelopes de fase mostraram que os três fluidos são do tipo óleo negro. Isto quer dizer que os fluidos no reservatório têm espécies químicas que incluem moléculas grandes, pesadas e não voláteis (DE FERRER, 2001) O ponto crítico se encontra localizado no ponto mais alto do arco da curva e as linhas isovolumétricas estão uniformemente espaçadas e têm um amplo alcance. Estas curvas também se caracterizam por ter uma relação gás/óleo (GOR) menor do que 2000 pés cúbicos standard/barril estacado no tanque (SCF/STB) e por terem grau API menor que 45.

Figura 34. Envelopes de fase dos petróleos SARA 01, SARA 02 e SARA 03 obtidos a partir do software PIPESIM®, utilizando dados de PVT



Fonte: Elaborado pelo autor

5.5.2. Determinação do sistema de elevação

O sistema de elevação mais adequada precisa ser estabelecido para que se possa utilizar o simulador SNAP para calcular a vazão de produção. Esse sistema de elevação para redução da pressão de fundo de poço (P_{wuf}) foi selecionado a partir da metodologia TOPSIS. Os tipos de sistemas de elevação considerados neste estudo foram: (i) bombeio eletro-submersível; (ii) bomba hidráulica tipo jet; e (iii) gás lift. Estes sistemas foram selecionados por serem os mais utilizados em produção off-shore.

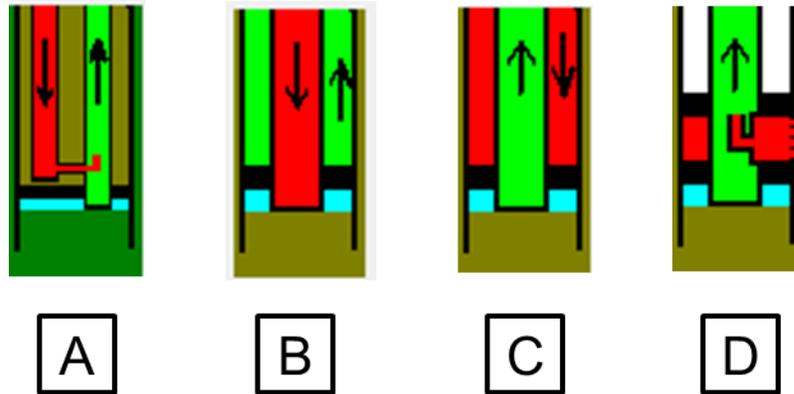
Bomba hidráulica tipo Jet

É um método que aplica a ação de uma bomba para fornecer energia externa ao sistema e pertence à classe de bombas de deslocamento dinâmico. A energia destas unidades é transmitida para o equipamento de subsolo usando varas de transmissão rotativa ou um fluido hidráulico de alta pressão (CARPENTER, C. 2014).

Esse sistema tem aplicações para poços ultra-profundos e direcionais. Além disso, permite a produção de altas vazões de óleo em regime turbulento característico de poços estimulados. Quanto ao funcionamento, o sistema é composto por uma válvula tipo venturi cujas partes são: um bocal, uma garganta e um difusor. Através do bocal, um fluido denominado fluido de potência é bombeado com alta pressão e baixa velocidade, o que provoca um diferencial de pressão e um incremento da velocidade. O fluido de potência passa pela garganta e depois pelo difusor onde se mistura com o fluido da formação e escoar para a superfície. (MUELLER, N. H. G. 1964.)

A injeção do fluido de potência, geralmente água, pode ser feita em 4 tipos de arranjos, como mostrado da Figura 35: (A) cadeia de tubulação paralela; (B) injeção pelo *casing* e produção pelo anular; (C) fluxo reverso e injeção do fluido pelo anular; (D) bomba de jato na formação.

Figura 35. Geometria de injeções do fluido de potencia no bombeio hidráulico tipo Jet (SNAP)



Fonte: SNAP Corporation

Bombeio eletro-submersível (ESP)

É conhecido amplamente na indústria como o sistema ESP por suas siglas na língua inglesa (*Electrical submersible pumps*). Tem como vantagem a capacidade de elevar altas taxas de produção. O manuseio deste sistema é muito sensível e poderá sofrer danos com migração de finos e alta concentração de areia abrasiva.

A bomba é composta por um equipamento de superfície e outro de subsolo, sendo seu princípio mecânico consistido na transmissão de energia cinética ao fluido usando um motor elétrico instalado na profundidade do poço. A energia elétrica requerida neste processo é transportada usando cabos fixados na parte externa da tubulação de produção. (PESSOA, Rui et al. 2001.)

Entre as vantagens desse sistema está sua alta eficiência, a disponibilidade de unidades de diversos tamanhos e a capacidade de suportar altas taxas de produção. Enquanto que, como desvantagens, tem-se a limitação com relação à profundidade, devido aos elevados custos do cabo, e a capacidade da bomba. (SAWARYN, S. J. et al., 2000.)

Gas lift

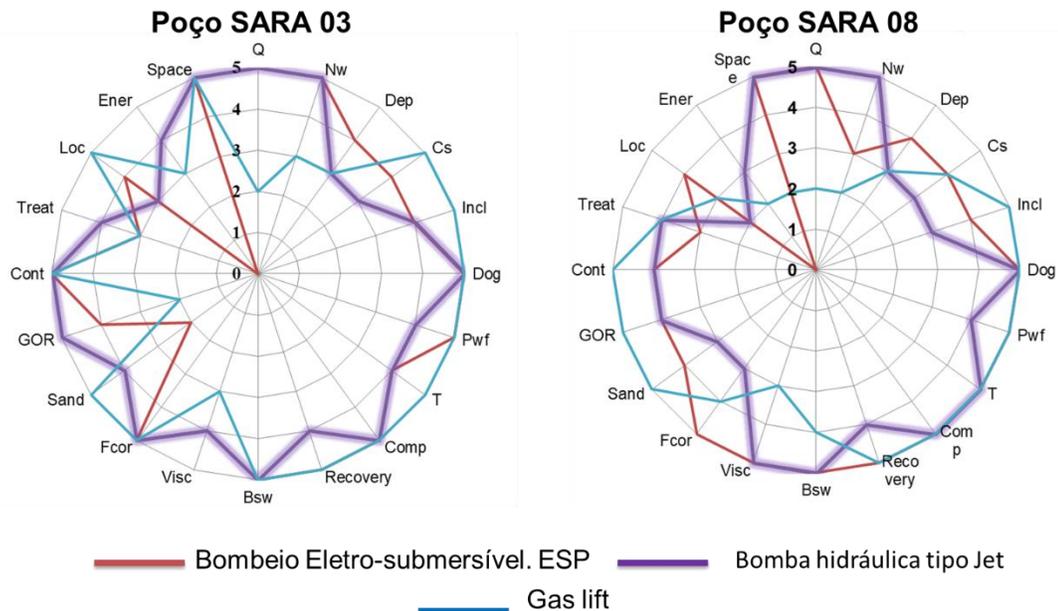
O princípio deste sistema consiste basicamente na adição de gás ao fluido de produção, reduzindo desta maneira a densidade do fluido, o que repercute na carga hidrostática da coluna que será elevada. O gás é bombeado pelo anular do poço e é injetado na tubulação de produção através de mandris. (BROWN, K, 1977.)

As principais vantagens do sistema são: a alta resistência à corrosão, por ser o gás o fluido utilizado para a elevação do fluido, e a fonte de potência pode estar localizada em lugares remotos. A desvantagem mais relevante se relaciona com a possível formação de hidratos de gás na coluna de produção e no anular. (GILBERT, W. E. et al., 1954.)

Este é considerado o sistema ideal para trabalhar com profundidades maiores e apresenta versatilidade para a instalação de poços direcionais.

Utilizando os dados que constam das tabelas do Anexo C, foram construídos os diagramas apresentados nas Figuras 36a e 36b, respectivamente, para os petróleos SARA 03 e SARA 08, utilizando os três tipos de sistemas de elevação selecionados para o estudo. Nesta etapa do trabalho, não foi utilizado o petróleo SARA 09 porque as variações de pressão com a adição de inibidor foram relativamente pequenas. A partir dos diagramas, observa-se que para os dois tipos de petróleo, o sistema de elevação mais eficiente seria aquele com bomba hidráulica tipo jet, uma vez que o diagrama que combina maior amplitude com maiores valores de vazão (Q).

Figura 36. Seleção do sistema de elevação mais adequado para os poços dos petróleos SARA 03 e SARA 08



Q: Vazão de produção, **Nw:** Número de poços, **Dep:** Profundidade do poço, **Cs:** Tamanho do Casing **Incl:** Grau de inclinação, **Dog:** Severidade do *dogleg*, **Pwf:** pressão do fundo de poço, **T:** Temperatura, **Comp:** tipo de completação, **Recovery:** Tipo de fator de recuperação, **Bsw:** contaminantes associados ao óleo, **Visc:** Viscosidade, **Fcor:** Fluidos corrosivos, **Sand:** Conteúdo de areias, **Cont:** tipo de contaminantes, **Trat:** tipo de tratamentos, **Loc:** Localização do poço, **Ener:** Tipo de energia, **Space:** Espaço físico dos geradores elétricos

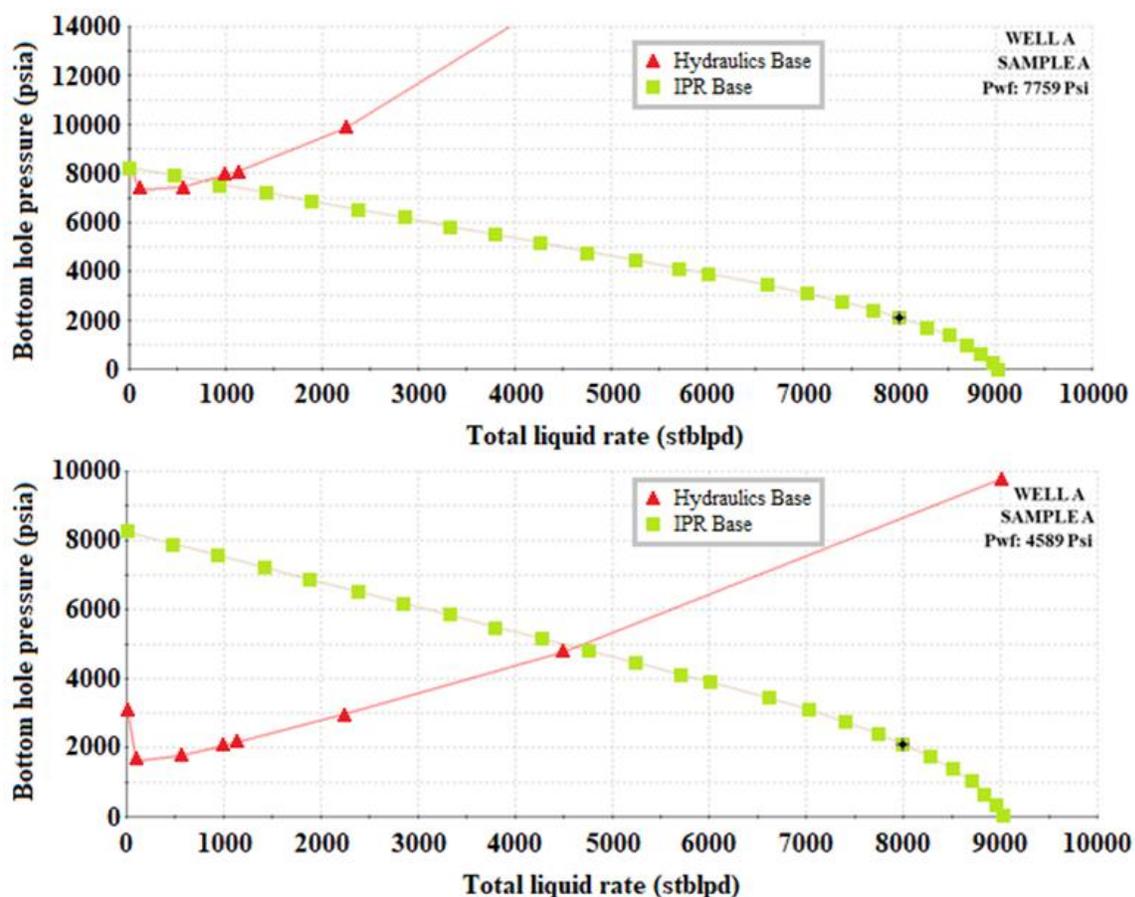
Fonte: Elaborado pelo autor

5.5.3. Determinação do ganho na produção ao reduzir a pressão de fundo de poço

O tipo de sistema de elevação selecionado, bem como os parâmetros listados no item 4.3.8, foram inseridos no simulador SNAP para obtenção das curvas apresentadas nas Figuras 37 e 38. este estudo foi realizado somente para o cardanol na dosagem de 0,3 g / 7g de petróleo, pelo fato deste ter sido o melhor desempenho alcançado entre as moléculas analisadas. É importante clarificar que a seguinte análise nodal localizou o nodo no reservatório, avaliando desta maneira a vazão a través do diferencial de pressão do reservatório P_r e a pressão de fundo de poço P_{wf}

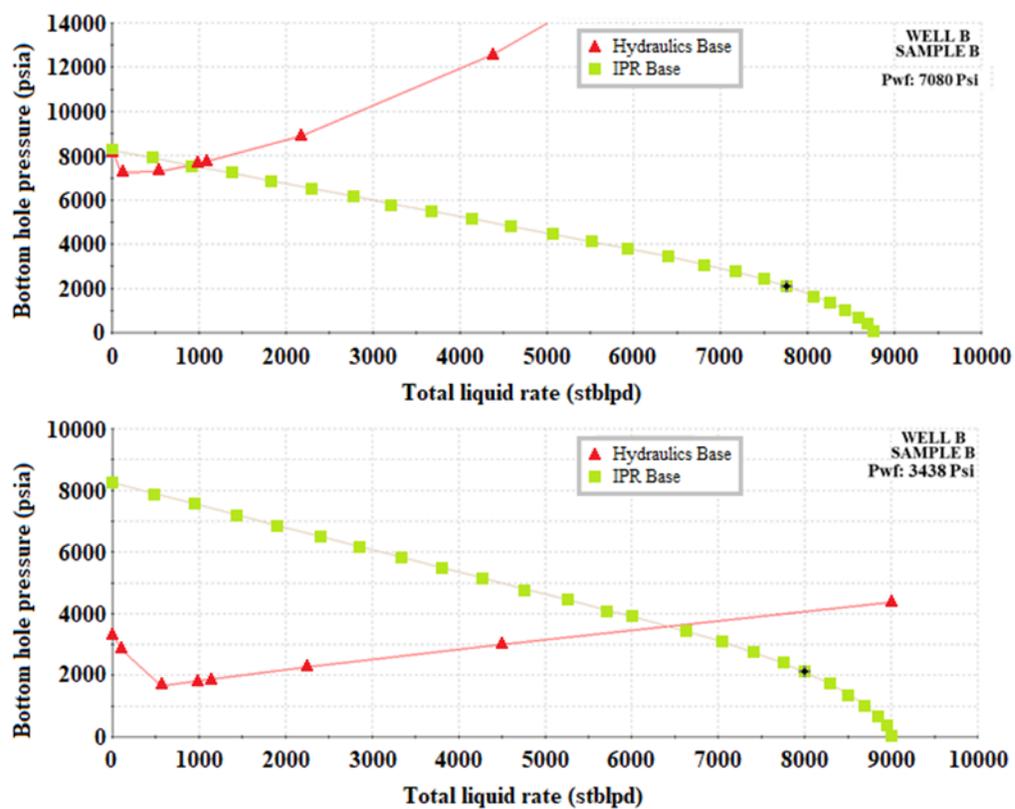
Como é possível evidenciar na Figura 37, quando a pressão de fundo de poço é diminuída de 7,759 a 4,589 unidade de pressão? o poço obteve um incremento de produção de 3,600 barris por dia. De outro lado, a análise nodal do poço B, representou um aumento de 5,350 novos barris. Deste modo, estes resultados demonstram que a adição de cardanol ao petróleo em questão e na concentração utilizada levou a um eficiente processo de inibição de precipitação de asfaltenos.

Figura 37. Análise nodal e quantificação de barris incrementais para o petróleo SARA 03 sem (a) e com (b) adição de cardanol.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 38. Análise nodal e quantificação de barris incrementais para o petróleo SARA 08 sem (a) e com (b) adição de cardanol



Fonte: Elaborado pelo autor

6. CONCLUSÕES

As pressões de precipitação dos asfaltenos foram satisfatoriamente calculados para dois tipos de petróleo, a partir de dados de onset de precipitação de asfaltenos por titulação com n-heptano em condições ambientes.

Os índices de refração dos petróleos e de misturas de petróleo e n-heptano nas condições de onset de precipitação de asfaltenos foram satisfatoriamente estimados por extrapolação, a partir de valores obtidos para misturas petróleo-heptano com teores elevados de n-heptano determinados com o auxílio do interferômetro de Michelson.

O cardanol, o nonilfenol nitrado e suas misturas proporcionaram um aumento da estabilidade dos asfaltenos no petróleo testado.

Apesar da semelhança nas estruturas químicas do cardanol (alquil fenol natural) e do nonilfenol (alquil fenol sintético), somente o cardanol exibiu poder estabilizante, o que foi atribuído ao maior comprimento da cadeia hidrocarbônica do cardanol, que confere maior solubilidade no meio petróleo e aumenta a estabilidade por efeito estérico.

O nonilfenol nitrado apresentou melhor desempenho do que o nonilfenol não modificado, o que foi atribuído à presença de um grupo nitro adicional em sua estrutura, que contribuiu para melhorar a interação entre as moléculas de aditivo e de asfaltenos.

O tamanho da cadeia hidrocarbônica exerceu mais influência sobre o desempenho dos aditivos do que a presença de um grupo nitro adicional, o que foi confirmado pelo melhor desempenho do cardanol em relação ao nonilfenol, nitrado.

O cardanol propiciou uma estimativa de aumento da produção de petróleo em 356 % e 555 % para as amostras de petróleo SARA 03 e SARA 08, respectivamente.

Baseado em metodologia disponível na literatura, o sistema de elevação mais eficiente para os poços dos petróleos SARA 03 e SARA 08 é o de bomba hidráulica tipo jet.

7. SUGESTÕES

- (1) Aumentar o teor de nitração do nonilfenol nitrado para avaliar seus resultados como inibidor da precipitação de asfaltenos.
- (2) Comparação dos resultados de pressão obtidos de equipamentos que permitam avaliar a estabilidade de asfaltenos em petróleo com sistema de pressurização mecânico e sonda NIR.
- (3) Sintetização e avaliação do desempenho da molécula cardanol nitrado como inibidor da precipitação de asfaltenos.
- (4) Avaliação dos inibidores propostos em esta dissertação em presença de contaminantes como areia ou água da formação.
- (5) Avaliação da compatibilidade dos aditivos mediante testes de interação rocha-fluido.
- (6) Aplicação de indicadores econômicos tais como a taxa interna de retorno (TIR), valor presente líquido (VPL), OPEX e CAPEX.

REFERÊNCIAS

ABEDINI, A., ASHOORI, S., SAKI, Y., Application of Neural Network Model for Prediction of Asphaltene Precipitation. Energy Resources Conference held in Port of Spain, Trinidad, 27–30 June 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.2118/132760-MS>>. Acesso em: 15 fev. 2018

AKBARZADEH, K.; Asphaltenes—problematic but rich in potential. **Oilfield Review**, [S.l.], v. 19, n. 2, p. 22-43, 2007. Disponível em: <https://www.slb.com/resources/publications/industry_articles/oilfield_review/2007/or2007sum03_asphaltenes.aspx> Acesso em: 20 fev. 2018

ALTOÉ, R. **Separação e caracterização de frações polares de petróleo obtidas sob pressão e temperatura e avaliação da influência da organização supramolecular sobre a viscosidade**. 2014. 191 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

ALTOÉ, R.; OLIVEIRA, M. C. K.; LOPES, H. E.; TEIXEIRA, C.; CIRILO, L. C. M.; LUCAS, E. F.; GONZÁLEZ, G. Solution behavior of asphaltic residues and deasphalted oil prepared by extraction of heavy oil. **Colloids and Surfaces A**, [S.l.], v. 445, p. 59-66, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.12.082>>. Acesso em: 17 ago. 2017.

ANDERSEN, S. I.; SPEIGHT, J. G. Thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S.l.], v. 22, n. 1-3, p. 53-66, 1999. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(98\)00057-6](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(98)00057-6)>. Acesso em: 22 jul. 2017.

ASOMANING, S. Test methods for determining asphaltene stability in crude oils. **Petroleum Science and technology**, [S.l.], v. 21, n. 3-4, p. 581-590, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1081/LFT-120018540>>. Acesso em: 23 maio 2017.

ASTM D6560. Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products. Annual Book of Standards, 2012.

BRADLEY, H. B. Petroleum engineering handbook. 1987.

BROCOS, P., PIÑEIRO, Á., BRAVO, R., AMIGO, A. Refractive indices, molar volumes and molar refractions of binary liquid mixtures: concepts and correlations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 3, p. 550-557, 2003. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2003/cp/b208765k#!divAbstract>>. Acesso em: 12 abril 2018.

BROWN, Kermit E., AND JAMES F. Lea Nodal systems analysis of oil and gas wells. **Journal of petroleum technology**, [S.l.], v. 37, n. 10, p. 1,751-1,763, 1985. Disponível em: <<https://doi.org/10.2118/14714-PA>>. Acesso em: 25 Jun. 2018

BROWN, Kermit E. The technology of artificial lift methods. PPC Books, 1977.

BUCKLEY, J. S., HIRASAKI, G. J., LIU, Y., VON DRASEK, S., WANG, J., & GILL, B. S Asphaltene precipitation and solvent properties of crude oils. **Petroleum Science and Technology**, v. 16, n. 3-4, p. 251-285, 1998. Disponível em:<<https://doi.org/10.1080/10916469808949783>>. Acesso em: 22 Jul. 2018

BUCKLEY, J. S., LIU, Y., XIE, X., & MORROW, N. R. (1997). Asphaltenes and crude oil wetting-the effect of oil composition. SPE journal, 2(02), 107-119. Asphaltenes and crude oil wetting-the effect of oil composition. **SPE journal**, v. 2, n. 02, p. 107-119, 1997. Disponível em: <<https://doi.org/10.2118/35366-PA>>. Acesso em: 21 Jun. 2017

BUCKLEY, Jill S. Microscopic investigation of the onset of asphaltene precipitation. **Fuel science and technology international**, v. 14, n. 1-2, p. 55-74, 1996.

BUCKLEY, Jill S. Predicting the onset of asphaltene precipitation from refractive index measurements. **Energy & Fuels**, v. 13, n. 2, p. 328-332, 1999. Disponível em:<<https://doi.org/10.1080/08843759608947562>>. Acesso em: 22 Jul. 2018

BUCKLEY, Jill S.; WANG, Jianxin. Crude oil and asphaltene characterization for prediction of wetting alteration. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 33, n. 1-3, p. 195-202, 2002. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(01\)00189-9](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(01)00189-9)>. Acesso em: 23 Jul. 2018

BURKE, Nancy E., RONALD E. Hobbs, and SAMIR F. Kashou. "Measurement and Modeling of Asphaltene Precipitation (includes associated paper 23831)." **Journal of Petroleum Technology** 42.11 (1990): 1-440. Disponível em: <<https://doi.org/10.2118/18273-PA>>. Acesso em: 2 Ago. 2017

CARRILLO MORENO, L. F., ARIZA LEON, E., PADRON GARCIA, R., & LIZCANO NINO, J. C. Evaluation of the Effect of the Asphaltene Accumulation in Porous Media at Dynamic Conditions for a Colombian Crude Oil. Society of Petroleum Engineers. 2014, September 24. Disponível em: <<https://doi.org/10.2118/171135-MS>>. Acesso em: 2 Mar. 2018

CENTENO, G., TREJO, F., ANCHEYTA, J., & CARLOS, A.. Precipitación de asfaltenos del crudo Maya en un sistema a presión. Revista de la Sociedad Química de México, 48(3), 179-188. 2004. Disponível em: <http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0583-76932004000300001>. Acesso em: 6 Oct. 2017

CHUNG, Frank; SARATHI, Partha; JONES, Ray. Modeling of asphaltene and wax precipitation. National Inst. for Petroleum and Energy Research, Bartlesville, OK (USA), 1991. Disponível em: < <https://www.osti.gov/servlets/purl/6347484> >. Acesso em: 6 Nov. 2017

CRAIG, Forrest F. The reservoir engineering aspects of waterflooding. HL Doherty Memorial Fund of AIME, 1971.

DE BOER, R. B., LEERLOOYER, K., EIGNER, M. R. P., & VAN BERGEN, A. R. D. Screening of crude oils for asphalt precipitation: theory, practice, and the selection of inhibitors. **SPE Production & Facilities**, v. 10, n. 01, p. 55-61, 1995. Disponível em: <<https://doi.org/10.2118/24987-PA>>. Acesso em: 7 Jul. 2018

DE FERRER, Magdalena Paris. Inyección de agua y gas en yacimientos petrolíferos. Ediciones astro data SA, 2001.

DONAGGIO, F.; CORREA, S.; LOCKHART, P. Precipitation Onset and Physical Models os Asphaltene Solutions Behavior. Pretroleum Sciende and Technology, [S.l.], v. 19, n. 1-2, p. 129-142, 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1081/LFT-100001230>>. Acesso em: 1 Jun 2018

ECONOMIDES, M. J.; HILL, A. D.; EHLIG-ECONOMIDES, C. Petroleum production systems. Pearson Education, 2012.

ESCOBEDO, J., & MANSOORI, G. A. Viscometric principles of onsets of colloidal asphaltene flocculation in paraffinic oils and asphaltene micellization in aromatics. **SPE Production & Facilities**, 12(02), 116-122. 1997. Disponível em: <<https://doi.org/10.2118/28729-PA>>. Acesso em: 2 Jun 2018

FERWORN, K.; HAMMAMI, A.; NIGHSWANDER, J. Review of experimental techniques for the measurements of petroleum solid deposition. In: FIRST INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON COLLOID CHEMISTRY IN OIL PRODUCTION: ASPHALTENES AND WAX DEPOSITION IS COP'95, 1995, Rio de Janeiro. **Proceedings...** Rio de Janeiro: Vitória, 1995, p. 45-50. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0376-7361\(09\)70292-4](https://doi.org/10.1016/S0376-7361(09)70292-4)>. Acesso em: 3 Jun. 2018

FERWORN, K.; HAMMAMI, A.; RAWLUK, M. Modeling asphaltene precipitation with comprehensive crude oil characterization and vapor-liquid-solid phase behavior data. In: SECOND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON COLLOID CHEMISTRY IN OIL PRODUCTION IS COP'97, 1997, Rio de Janeiro. **Proceedings...** Rio de Janeiro: Maritima, 1997, paper 14.

GARRETO, M. S. E. Influência do Parâmetro de Solubilidade Sobre a Estabilidade de Asfaltenos no Petróleo. 259f. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Polímeros, Universidade Federal do Rio de Janeiro/IMA, 2011.(In Portuguese).

GILBERT, W. E. Flowing and gas-lift well performance. In: Drilling and production practice. American Petroleum Institute, 1954.

GUNNERUD, Vidar; FOSS, Bjarne. Oil production optimization—A piecewise linear model, solved with two decomposition strategies. *Computers & Chemical Engineering*, v. 34, n. 11, p. 1803-1812, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2009.10.019>>. Acesso: 15 Jul. 2018

GUO, Boyun. Petroleum production engineering, a computer-assisted approach. Elsevier, 2011.

GUPTA, Anup Kumar. A model for asphaltene flocculation using an equation of state. *Chemical and Petroleum Engineering*, University of Calgary, 1986. Disponível em: <<https://prism.ucalgary.ca/handle/1880/21726>>. Acesso em: 23 Jun. 2018

HAMMAMI, Ahmed et al. Paraffin deposition from crude oils: comparison of laboratory results to field data. In: **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**. Society of Petroleum Engineers, 1997.

HARTMANN, D., LOPES, H. E., TEIXEIRA, C. L. S., DE OLIVEIRA, M. C. K., GONZALEZ, G., LUCAS, E. F., & SPINELLI, L. S. Alkanes induced asphaltene precipitation studies at high pressure and temperature in the presence of argon. **Energy & Fuels**, 30(5), 3693-3706. 2016. Disponível em:

<<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.energyfuels.5b02217>> Acesso em: 14 Ago. 2018

HERNANDEZ, R. P.; ANAYA, D. M.; GALICIA, G. M.; ESPINOSA, M. E.; LUGO, V. R.; LOZADA, M.; ALATORRE, J. A. **Microstructural Study of Asphaltene Precipitated with Methylene Chloride and n-Hexane. Fuel**, [S.l.], v. 82, n.8, p. 977-982, 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236102003599>> Acesso em: 13 Ago. 2018.

INSTITUTE OF PETROLEUM, Determination of asphaltenes (heptane insolubles) in crude petroleum and petroleum products, IP 143/01-ASTM 6560-00

IP-469 Determination of saturated, aromatic and polar compounds in petroleum products by thin layer chromatography and flame ionization detection, utilizando o latroscan.

JAMALUDDIN, A. K. M., JOSHI, N., JOSEPH, M. T., D'CRUZ, D., ROSS, B., CREEK, J., & MCFADDEN, J. D. Laboratory techniques to define the asphaltene precipitation envelope. In: petroleum society's Canadian international petroleum conference in Calgary, Canada. 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.2118/02-07-04>> Acesso em: 12 Jul. 2018

KABIR, C. S., & JAMALUDDIN, A. K. M.. Asphaltene characterization and mitigation in south Kuwait's Marrat reservoir. **SPE production & facilities**, v. 17, n. 04, p. 251-258, 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.2118/80285-PA>> Acesso em: 10 Jun. 2018

KELLAND, A. M. Production Chemicals for the Oil and Gas Industry. Boca Raton: CRC Press, 2009, 456 p.

KOKAL, S. L., & SAYEGH, S. G.. Asphaltenes: The cholesterol of petroleum. In: Middle East Oil Show. **Society of Petroleum Engineers**, 1995. Disponível em: <<https://doi.org/10.2118/29787-MS>> Acesso em: 12 Jun. 2018

LEÓN, E. A., QUINTERO, J. F. G., CERVANTES, A. A. B., & RANGEL, E. R. S. (2012). Análisis de la simulación de precipitación de asfaltenos en el crudo del campo Colorado. **Fuentes: El reventón energético**, 10(1), 6. Disponível em: <<https://revistas.uis.edu.co/index.php/revistafuentes/article/view/3030> > Acesso em: 18 Jul. 2017

LEONTARITIS, K. J. Asphaltene near-well-bore formation damage modeling. **Journal of energy resources technology**, 127(3), 191-200. 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.2118/39446-MS>> Acesso em: 11 Oct. 2017

LEONTARITIS, K. J., & MANSOORI, G. A. Asphaltene deposition: a survey of field experiences and research approaches. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 1(3), 229-239. 1988. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0920-4105\(88\)90013-7](https://doi.org/10.1016/0920-4105(88)90013-7)> Acesso em: 12 Oct. 2017

NGHIEM, L. X., HASSAM, M. S., NUTAKKI, R., & GEORGE, A. E. Efficient modelling of asphaltene precipitation. In: **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**. Society of Petroleum Engineers, 1993. Disponível em: <<https://doi.org/10.2118/26642-MS>> Acesso em: 02 Nov. 2017

OLIENSIS, G. L. Proc. Assoc. Asphalt Paving Technol., 6:88. (1992). In: Howe-Grant, M. ed. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 3. 4th ed. p. 700, 1935. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja9857662>> Acesso em: 05 Nov. 2017

PESSOA, R., & PRADO, M. Experimental investigation of two-phase flow performance of electrical submersible pump stages. In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.2118/71552-MS>> Acesso em: 16 Oct. 2017

SAWARYN, S. J. The dynamics of electric submersible pump populations and the implication for dual ESP systems. In: **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**. Society of Petroleum Engineers, 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.2118/63043-MS>> Acesso em: 02 Jul. 2018

SHEU, E. Y. Petroleum Asphaltene-Properties, Characterization, and Issues. *Energy & Fuels*, v. 16, n. 1, p. 74-82, 2002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ef010160b>>. Acesso em: 04 Ago. 2018

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 7. ed. São Paulo: LTC, 2006.

SIVARAMAN, A.; IMER, D.; THOMAS, F. B. Defining SLE and VLE conditions of hydrocarbon fluids containing wax and asphaltenes using acoustic resonance technology. American Institute of Chemical Engineers, 1998. Disponível em: <<http://www.hycal.com/old/PDFPapers/Solids%20Precipitation/Defining%20SLE%20and%20VLE%20Conditions.pdf>> Acesso em: 06 Ago. 2018

SPEIGHT, J. G., WERNICK, D. L., GOULD, K. A., OVERFIELD, R. E., & RAO, B. M. L.. Molecular weight and association of asphaltenes: a critical review. *Revue de l'Institut français du pétrole*, v. 40, n. 1, p. 51-61, 1985. Disponível em: <<https://doi.org/10.2516/ogst:1985004> > Acesso em 02 May. 2018

TERRY, Ronald E.; ROGERS, J. Brandon; CRAFT, Benjamin Cole. *Applied petroleum reservoir engineering*. Pearson Education, 2014.

THOMAS, F. B., BENNION, D. B., BENNION, D. W., & HUNTER, B. E. Experimental and theoretical studies of solids precipitation from reservoir fluid. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, v. 31, n. 01, 1992. Disponível em: <<https://doi.org/10.2118/92-01-02>> Acesso em: 06 Mar. 2018

VARGAS, F. M., GONZALEZ, D. L., CREEK, J. L., WANG, J., BUCKLEY, J., HIRASAKI, G. J., & CHAPMAN, W. G. Development of a general method for modeling asphaltene stability. **Energy & fuels**, v. 23, n. 3, p. 1147-1154, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ef800666j>> Acesso em: 03 Jan. 2018

VOGEL, John V. Method for in situ recovery of solid or semi-solid petroleum deposits. U.S. Patent n. 3,358,756, 19 dez. 1967.

WANG, J., CREEK, J. L., & BUCKLEY, J. S. Screening for potential asphaltene problems. In: **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**. Society of Petroleum Engineers, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ef800666j>> Acesso em: 07 Jan. 2018

WANG, Jianxin; BUCKLEY, Jill S. Asphaltene stability in crude oil and aromatic solvents the influence of oil composition. **Energy & fuels**, v. 17, n. 6, p. 1445-1451, 2003. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/ef030030y> > Acesso em: 05 Mar. 2018

WIEHE, Irwin A. Two-dimensional solubility parameter mapping of heavy oils. *Fuel Science and Technology International*, v. 14, n. 1-2, p. 289-312, 1996. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/08843759608947572>> Acesso em: 06 Jun. 2017

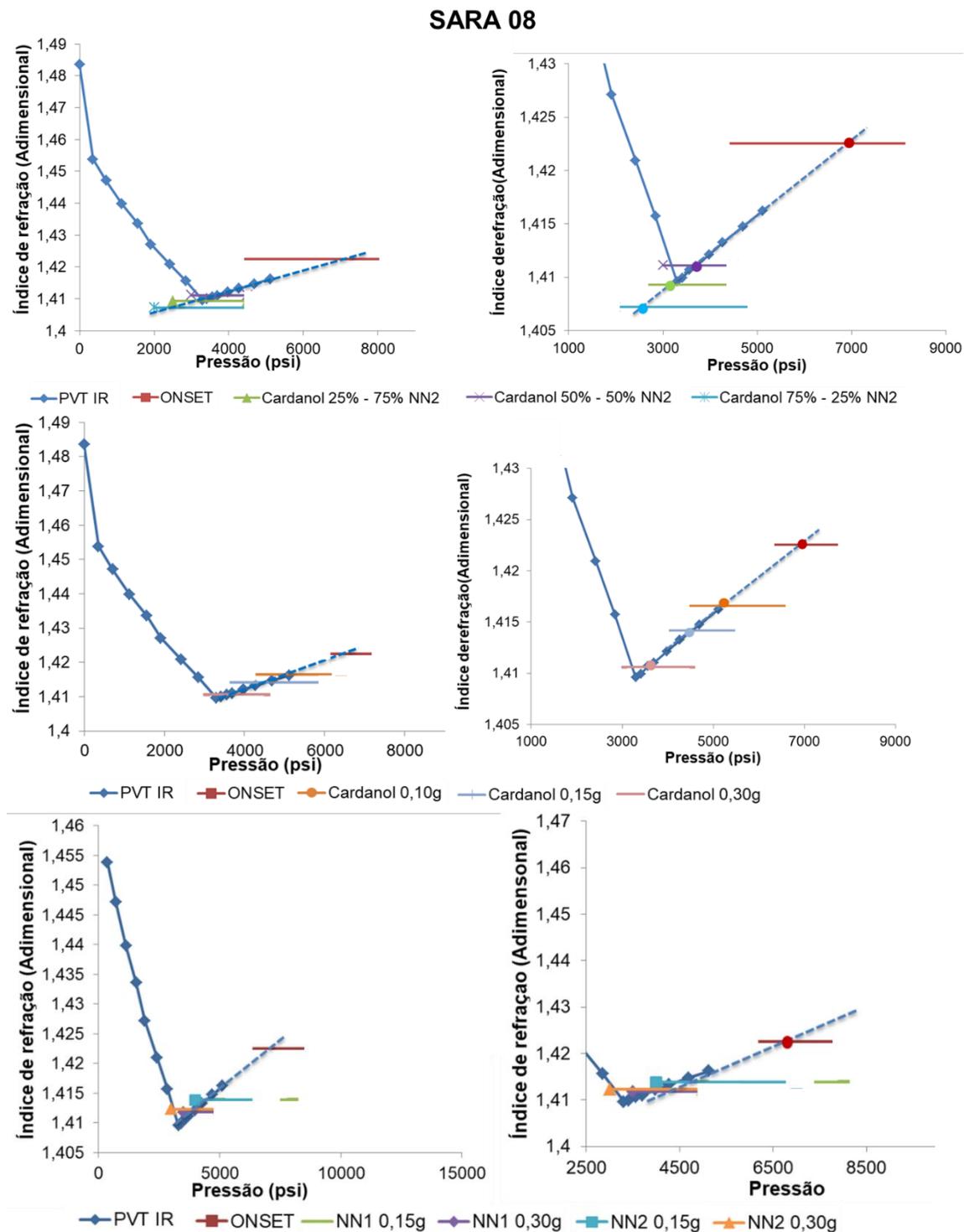
YANG, Chen-Jen; JENEKHE, Samson A. Group contribution to molar refraction and refractive index of conjugated polymers. **Chemistry of materials**, v. 7, n. 7, p. 1276-1285, 1995. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cm00055a002>> Acesso em: 07 Jun. 2017

YEN, T. F.; ERDMAN, J. G. Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes and Related Substances by Infrared Analysis. American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, [S.l.], v. 7, n. 1, p. 5-18, 1962. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ac60179a039>> Acesso em: 14 Nov. 2017

ZENDEHBOUDI, S., SHAFIEI, A., BAHADORI, A., JAMES, L. A., ELKAMEL, A., & LOHI, A. Asphaltene precipitation and deposition in oil reservoirs—Technical aspects, experimental and hybrid neural network predictive tools. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 5, p. 857-875, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.08.001>> Acesso em: 16 Nov. 2017

APÊNDICE A- DETERMINAÇÃO DA PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS COM E SEM ADITIVOS

Figura A-1. Determinação da pressão de precipitação com e sem aditivo para o petróleo SARA 08



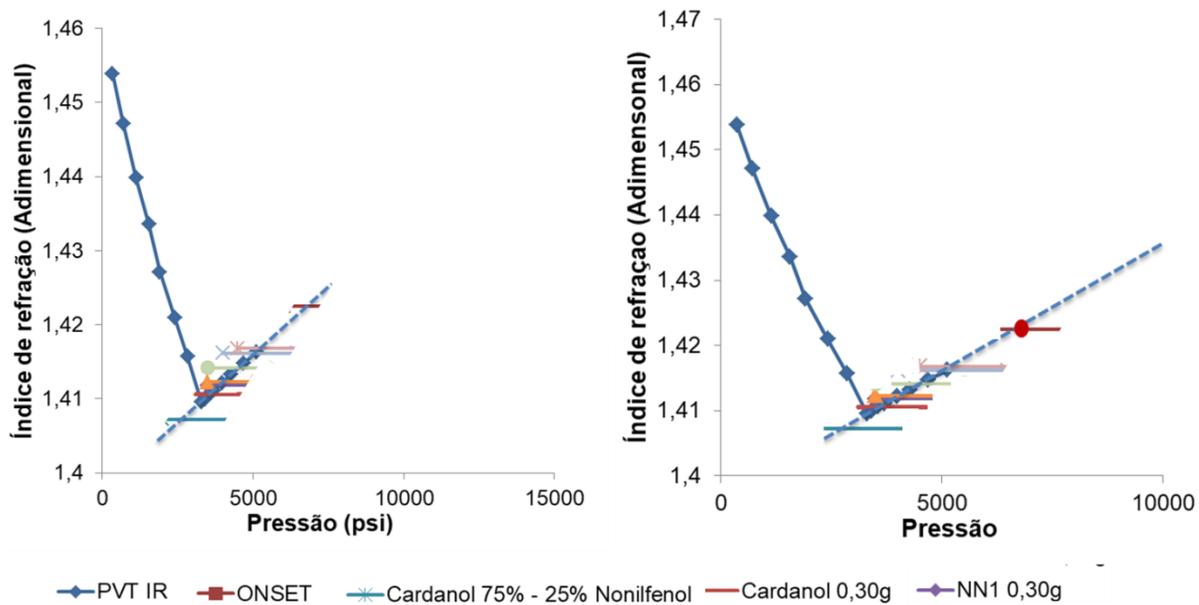
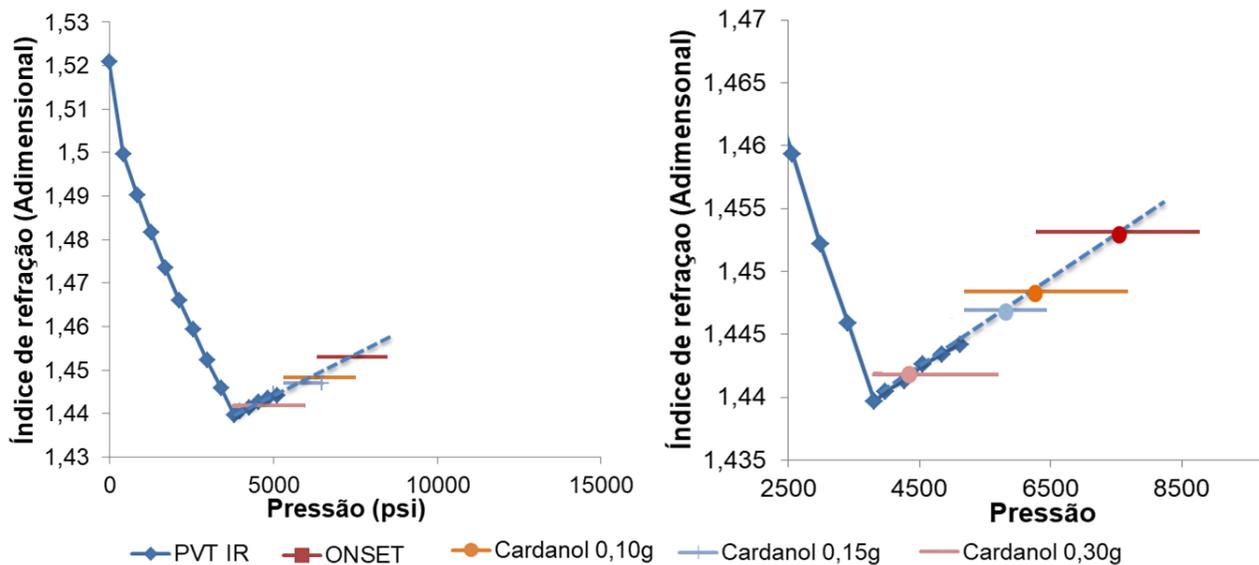
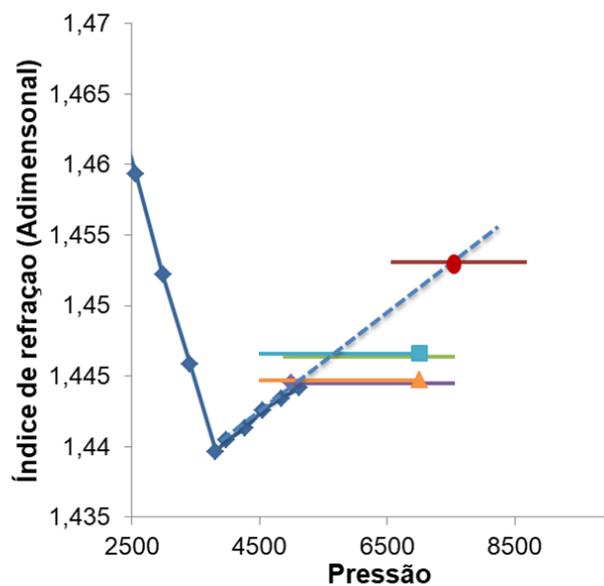
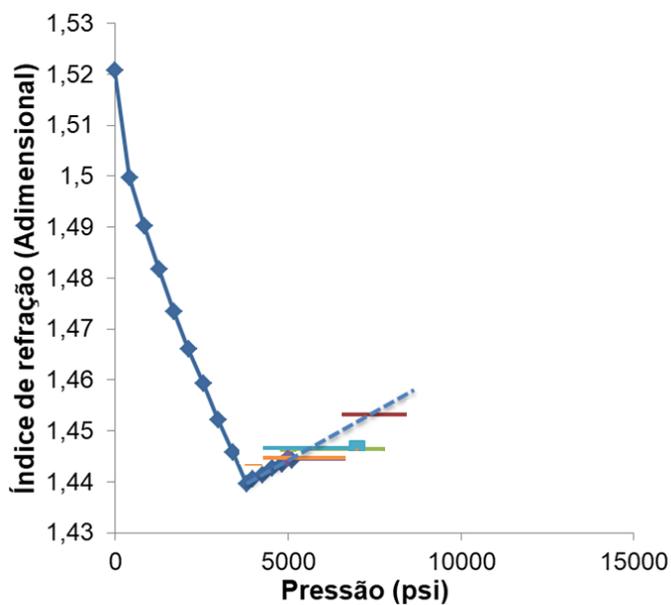
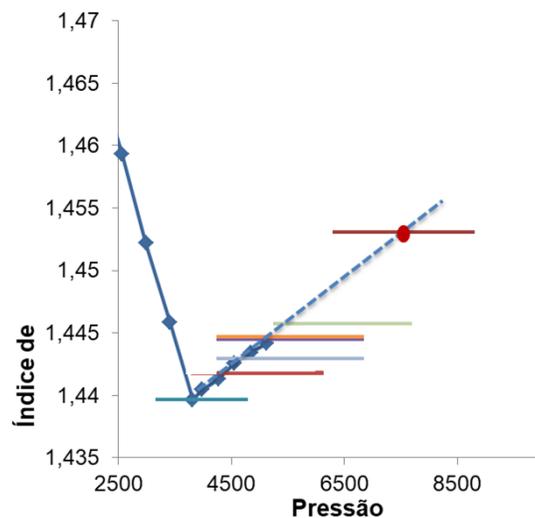
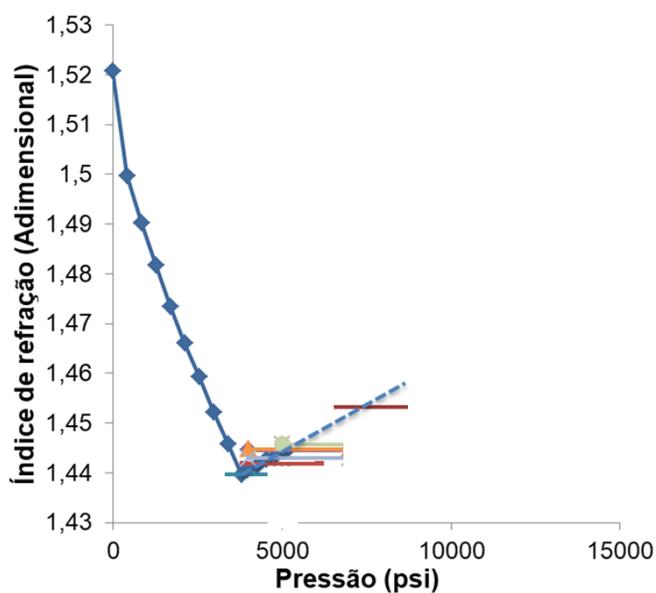


Figura A-2. Determinação da pressão de precipitação com e sem para o petróleo SARA 03



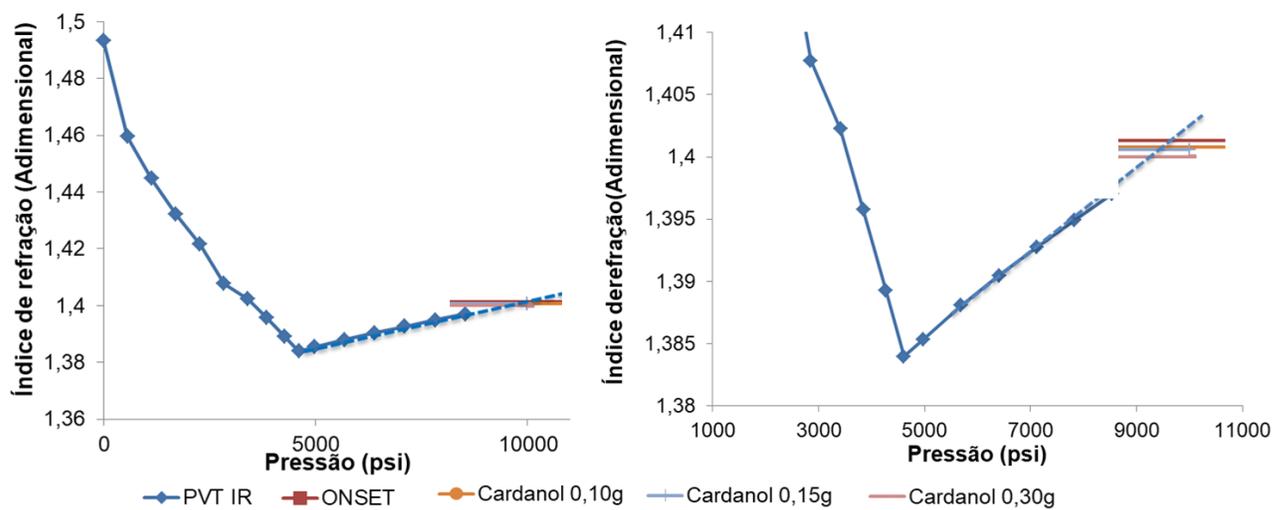


◆ PVT IR
 ■ ONSET
 — NN1 0,15g
 ■ NN2 0,15g
 — NN1 0,30g
 ▲ NN2 0,30g



◆ PVT IR
 ■ ONSET
 ◆ Cardanol 75% - 25% Nonilfenol
 — Cardanol 0,30g
 — NN1 0,30g
▲ NN2 0,30g
◆ Produto A1
◆ Produto A2
— Produto B

Figura A-3. Determinação da pressão de precipitação com e sem para o petróleo SARA 09



ANEXO A

Figura B-1. Dados sintéticos, estados mecânicos dos poços correspondentes aos petróleos SARA 03, SARA 08, SARA 09

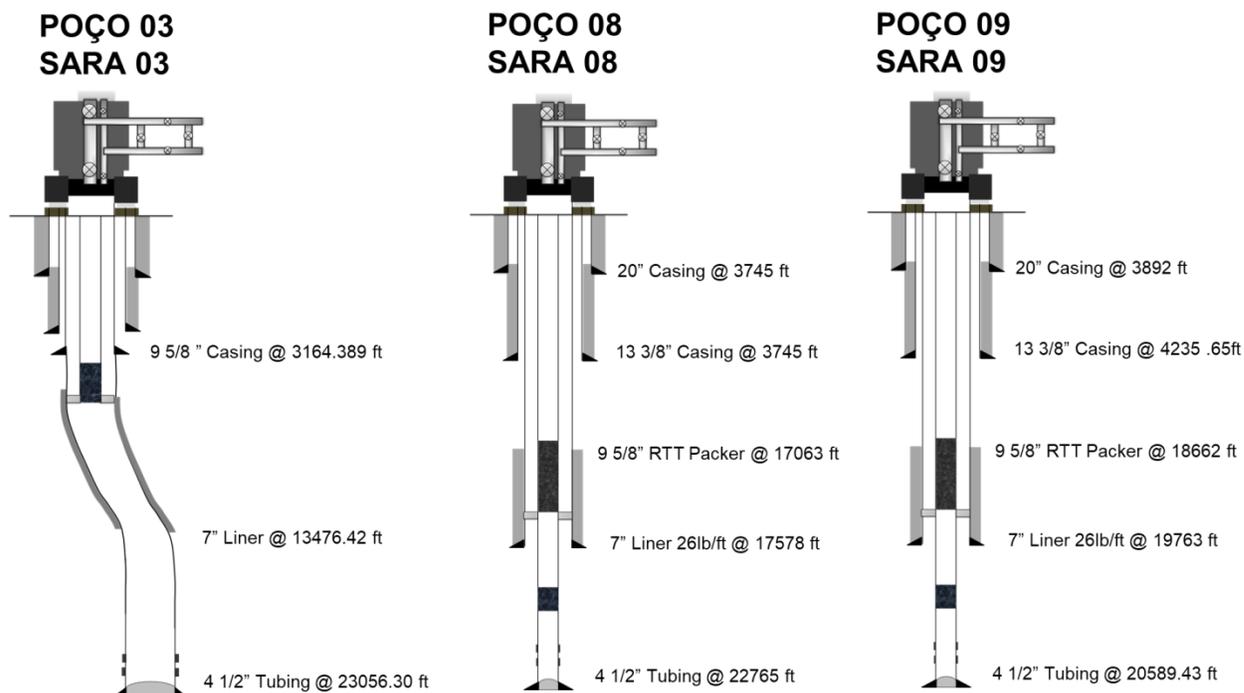


Tabela B-1. Informações da engenharia de poço e engenharia de produção

Variável	Poço A	Poço B	Poço B
Taxa de produção (STB/D)	258,09	431,61	161,445
Profundidade (ft)	23056,30	22765	20589,43
Tamanho do Casing	7	7	7
Desvio máximo (ângulo °)	22,5	0	0
Severidade do dogleg (ft/100ft)	0,0304	0	0
Temperatura (°F)	173,48	175,05	174,2
Tipo de completação	Simple	Simple	Simple

Tipo de Recuperação	Primário	Primário	Primário
P_{wf} (Pressão de fundo de poço)	7760	6849	7920

Tabela B-2. Informações petrofísicas do reservatório

Propriedade	Poço A	Poço B	Poço C
k (md)	8,6	7,8	9,1
h (ft)	9,84	10,05	8,99
μ_o (cp)	4,93	2,49	2,89
β_o (rb/stb)	1,204	1,266	1,356
r_e (ft)	1,471	1,473	1,481
r_w (ft)	0,13270995	0,124672	0,122762
P_r (psi)	8345	8345	8345
P_{wf} (psi)	7760	6849	7000

Tabela B-3. Informações das facilidades de superfície

Variável	Poço A	Poço B	Poço C
Localização	Offshore	Offshore	Offshore
Energia elétrica	Gerada	Gerada	Gerada
Disponibilidade do espaço	Standard	Standard	Standard

Tabela B-4 Informações das propriedades dos fluidos

Propriedade	Poço A	Poço B	Poço C
B_{sw}	2,4	2,1	2,6
Viscosidade dos fluidos produzidos (cp)	28.46	9.18	22.80
Presencia de fluidos corrosivos	CO ₂	Nulo	Nulo

Conteúdo de areias abrasivas (ppm)	156	187	169
GOR (scf/stb)	79,5	106,5	156,5
Presença de contaminantes	Leve	Leve	Leve
Tipo de tratamento	Inibidor	Inibidor	Inibidor

Tabela B-5. Requisitos das características do reservatório, produção e poço para a instalação do bombeio hidráulico tipo Jet.

Variáveis	Intervalos					
	Não aplicável	Limitado	Aceitável	Bom	Excelente	Ótimo
Número de poços			1		2	>2
Vazão de produção (STBD)	>15000	10001 a 15000	51 a 100 e 1001 a 2000	101 a 150 e 501 a 1000	801 a 8000 e 25001 a 35000	8001 a 25000
Profundidade do poço	1 a 2000 e >20000	2001 a 5000	5001 a 7500	7501 a 10000	10001 a 12000 e 15001 a 20000	12001 a 15000
Tamanho do Casing (ID)	>9 5/8	9 5/8	7	5 1/2	4 1/2	2 3/8
Grau de inclinação do poço com respeito a vertical (°)			21 a 90		11 a 20	0 a 10
Severidade do Dodleg (ft/100ft)	>60	31 a 60	16 a 30	11 a 15	4 a 10	0 a 3
Temperatura (°F)	>600	551 a 600		251 a 550	1 a 70 e 151 a 250	71 a 150
Pressão de fundo de poço P _{wf} (psi)			14 a 100	101 a 200	201 a 500 e >1000	501 a 1000
Tipo de completação				Múltipla		Simple
Tipo de fator de recuperação			Secundário e Terciário		Primário	

Tabela B-6 Requisitos das características propriedades do fluido para a instalação do bombeio hidráulico tipo Jet

Variáveis	Intervalos					
	Não aplicável	Limitado	Aceitável	Bom	Excelente	Ótimo
BSW		61 a 100	36 a 6	21 a 35	11 a 20	0,1 a 10
Viscosidade do fluido produzido (cp)	>1000	801 a 1000	501 a 800	201 a 500	0,1 a 1 e 11 a 200	1 a 10
Presença de fluidos corrosivos			Sim			Não
Conteúdo de areia abrasiva (ppm)	>200		101 a 200	11 a 100	3 a 10	0 a 2
GOR (scf/stb)	>500	401 a 500	201 a 300			
Presença de contaminantes			Severa	Média	Leve	Nula
Tratamento aplicado			Ácidos	Sem tratamento	Inibidores	Solventes

Tabela B-7. Requisitos das características das instalações de superfície para a implementação do bombeio hidráulico tipo Jet.

Variáveis	Intervalos					
	Não aplicável	Limitado	Aceitável	Bom	Excelente	Ótimo
Tipo de locação			Offshore e remotos			Onshore
Energia elétrica				Geração comprada		
Espaço físico			Reduzido		Amplio	<i>Standard</i>

Tabela B-8. Requisitos das características do reservatório, produção e poço para a instalação do Bombeio Eletro-submersível

	Intervalos
--	------------

Variáveis	Não aplicável	Limitado	Aceitável	Bom	Excelente	Ótimo
Número de poços					1	>1
Vazão de produção (STBD)	<100 e >60000	100 a 200	201 a 300 e 50001 a 60000	301 a 1000 e 30001 a 50000	1001 a 10000 e 20001 a 30000	10001 a 20000
Profundidade do poço	>15000	12501 a 15000	10001 a 12000	7501 a 10000	5001 a 7500	1 a 5000
Tamanho do Casing (ID)	2 3/8	4 1/2		5 1/2	7	>7
Grau de inclinação do poço com respeito a vertical (°)	>80		71 a 80	41 a 70	11 a 40	0 a 10
Severidade do Dodleg (ft/100ft)			>10		4 a 10	0 a 3
Temperatura (°F)	>450	351 a 450	326 a 350	251 a 325	1 a 70 e 151 a 250	>500
Pressão de fundo de poço P _{wf} (psi)				14 a 300	301 a 500	>500
Tipo de completção	Múltipla					Simple
Tipo de fator de recuperação			Terciário		Secundário	Primário

Tabela B-9. Requisitos das características propriedades do fluido para a instalação do Bombeio Eletro-submersível

Variáveis	Intervalos					
	Não aplicável	Limitado	Aceitável	Bom	Excelente	Ótimo
BSW				91 a 99,9	71 a 90	0,1 a 70
Viscosidade do fluido produzido (cp)	>5000	201 a 5000	101 a 200	51 a 100	11 a 50	0,1 a 10
Presença de						

fluidos corrosivos			Sim			Não
Conteúdo de areia abrasiva ()	>200	101 a 200	51 a 100	16 a 50	6 a 15	0 a 5
GOR (scf/stb)	>5000	4001 a 5000	1501 a 4000	501 a 1500	51 a 500	0 a 50
Presença de contaminantes			Severa	Média	Leve	Nula
Tratamento aplicado			Ácidos solventes inibidores			Sem tratamento

8.

Tabela B-10. Requisitos das características das instalações de superfície para a implementação do Bombeio Eletro-submersível

Variáveis	Intervalos					
	Não aplicável	Limitado	Aceitável	Bom	Excelente	Ótimo
Tipo de locação				Remoto	Offshore	Onshore
Energia elétrica	Generada					Comprada
Espaço físico				Reduzido	Amplio	<i>Standard</i>

Tabela B-11. Requisitos das características do reservatório, produção e poço para a instalação do Bombeio gas lift

Variáveis	Intervalos					
	Não aplicável	Limitado	Aceitável	Bom	Excelente	Ótimo
Número de poços	1		2 a 15		16 a 25	>25
Vazão de produção (STBD)	1 a 100 e >35000	101 a 500 e 30001 a 35000	501 a 1000	1001 a 5000 e 20001 a 30000	5001 a 10000 e 15001 a 20000	10001 a 15000
Profundidade do poço	>18500	15001 a 18500	1 a 2500	2501 a 7500	7501 a 10000	10001 a 15000
Tamanho do Casing (ID)	2 3/8		4 ½	5 1/2	7	>7

Grau de inclinação do poço com respeito a vertical (°)		76 a 90	66 a 75	46 a 65	31 a 45	0 a 30
Severidade do Dodleg (ft/100ft)		>80	71 a 80	61 a 70	51 a 60	0 a 50
Temperatura (°F)	>500	401 a 500	281 a 400	201 a 280	1 a 100 e 151 a 200	101 a 150
Pressão de fundo de poço P_{wf} (psi)	14 a 500	501 a 650	651 a 850	851 a 1000	1001 a 2000	>2000
Tipo de completação				Múltiplas		Simple
Tipo de fator de recuperação	Secundário		Terciário			Primário

Tabela B-12. Requisitos das características propriedades do fluido para a instalação do gas lift

Variáveis	Intervalos					
	Não aplicável	Limitado	Aceitável	Bom	Excelente	Ótimo
BSW	>90	81 a 90	41 a 80	21 a 40	11 a 20	0,1 a 10
Viscosidade do fluido produzido (cp)	0,1 a 5 e >800	6 a 10 e 601 a 800	11 a 20 e 501 a 600	21 a 30 e 201 a 500	31 a 40 e 71 a 200	41 a 70
Presença de fluidos corrosivos					Sim	Não
Conteúdo de areia abrasiva ()	>12000	5001 a 12000	1001 a 5000	501 a 1000	201 a 500	0 a 200
GOR (scf/stb)	0 a 50	51 a 150	151 a 500	501 a 1000	1001 a 5000	>5000
Presença de contaminantes				Severa e média	Leve	Nula
Tratamento aplicado		Ácidos	Solventes Inibidores			Sem tratamento

Tabela B-13. Requisitos das características das instalações de superfície para a implantação do Bombeio Eletro-submersível

Variáveis	Intervalos					
	Não aplicável	Limitado	Aceitável	Bom	Excelente	Ótimo
Tipo de locação		Remoto			Offshore	Onshore
Energia elétrica				Comprada Gerada		
Espaço físico			Reduzido		Ampla	<i>Standard</i>

APÊNDICE B – TRABALHO APRESENTADO EM CONGRESSO.

GUERRERO-MARTIN, C.A; MONTES-PAEZ, E.G; KHALIL M.C; CAMPOS, J. LUCAS E.F; calculating asphaltene precipitation onset pressure by using cardanol as precipitation inhibitor: a strategy to increment the oil well production. In: SPE Trinidad and Tobago Section Energy Resources Conference., 2018, Porto Espanha, Trindade e Tobago, 2018. Apresentação oral.

APÊNDICE C – TRABALHO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO.

Parte desta dissertação foi aceita para publicação em periódico científico:

Teaching students to estimate industrial behavior from bench scale experiments:
polymer as asphaltene deposition inhibitor

Camilo A. Guerrero-Martin, Erik G. Montes-Páez, Elizabete F. Lucas

The Journal of Materials Education

APÊNDICE D – CÁLCULO DA EFICIÊNCIA NA NITRAÇÃO

Com base nos resultados obtidos no análise elementar do NN1 e NN2 (Tabela 9), a continuação se especificará o cálculo pertinente para determinar a eficiencia na nitração;

Amostra	Massa (mg)	C (%)	H (%)	N (%)	O(%)
NN1	1,331	74,14	8,55	3,24	14,07

1. A porcentagem de cada um dos componentes é dividido pela sua massa molar. desta maneira:

Amostra	C (%)	H (%)	N (%)	O(%)
NN1	74,14	8,55	3,24	14,07
/	12	1	14	16
	6,178	8,55,	0,2314	0,8794

2. O valor de moles do carbono é dividido pelo número de carbonos da molécula nonilfenol, assim:

$$6,178/15=0,412$$

3. El valor obtenido anteriormente (0,412) e dividido entre o número de moles presentes:

Amostra	C (%)	H (%)	N (%)	O(%)
NN1	74,14	8,55	3,24	14,07
/	12	1	14	16
	6,178	8,55,	0,2314	0,8794
/0,412	15	21	0,56	2,13

Assim, pode se determinar que o grau de nitrção foi de 56%

A continuação a Tabela do cálculo para o NN2.

Amostra	C (%)	H (%)	N (%)	O(%)
NN2	75,28	8,91	1,99	12,82
/	12	1	14	16
	6,273	8,91,	0,2135	0,81
/0,4182	15	21,3	0,51	1,93

Assim, pode se determinar que o grau de nitrção foi de 51%