

AVALIAÇÃO DE ADITIVOS POLIMÉRICOS PARA A INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

ORGANIZADORAS

Elizabeth F. Lucas, Luciana S. Ferreira e Bruna F. Alves



Universidade Federal do Rio de Janeiro

Reitor Roberto de Andrade Medronho

Vice-reitora Cassia Curan Turci

*Coordenadora do
Fórum de Ciência
e Cultura* Christine Ruta



Editora Universidade Federal do Rio de Janeiro

Diretor Marcelo Jacques de Moraes

Diretora adjunta Fernanda Ribeiro

Conselho editorial Marcelo Jacques de Moraes (presidente)
Cristiane Henriques Costa
David Man Wai Zee
Debora Foguel
João Camillo Barros de Oliveira Penna
María Elvira Díaz-Benítez
Tania Cristina Rivera

**AVALIAÇÃO DE ADITIVOS POLIMÉRICOS
PARA A INDÚSTRIA DE PETRÓLEO**
PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Organizadores
Elizabete F. Lucas
Luciana S. Ferreira
Bruna F. Alves

©2024 Elizabete F. Lucas; Luciana S. Ferreira; Bruna F. Alves

Ficha catalográfica elaborada por Maria Luiza Cavalcanti Jardim (CRB7-1878)

A945 Avaliação de aditivos poliméricos para a indústria de petróleo
 [recurso eletrônico] : procedimentos experimentais /
 Elizabete F. Lucas (org.). – Rio de Janeiro : Ed. UFRJ,

2024.

1 recurso eletrônico (127 p.) ; digital.

Inclui bibliografia.

ISBN 978-85-7108-519-0

1. Polímeros. 2. Indústria petrolífera. I. Lucas, Elizabete
Fernandes.

CDD: 668.9

Coordenação editorial

Sonja Cavalcanti
Thiago de Moraes Lins

Preparação de originais

Patrícia Vieira

Revisão

Paula Halfeld

Capa

Louise Xavier Dantas

Projeto gráfico e diagramação

Thiago de Moraes Lins

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
FÓRUM DE CIÊNCIA E CULTURA

EDITORA UFRJ
Rua Lauro Müller, 5
Rio de Janeiro, RJ – CEP 22290-902
www.editora.ufrj.br

LIVRARIA EDITORA UFRJ
Av. Pasteur, 250 – Palácio Universitário
Rio de Janeiro, RJ – CEP 22290-160
vendas@editora.ufrj.br

Sumário

Agradecimentos	7
Lista de figuras	8
Lista de tabelas	11
Apresentação	12
<i>Elizabete F. Lucas</i>	
Introdução	14
<i>Elizabete F. Lucas e Luciana S. Ferreira</i>	
1. Perfuração	18
<i>Bruna F. Alves, Grazielle Lopes, Daniele C. Amorim, Hugo N. S. Barros e Luciana S. Ferreira</i>	
2. Caracterização de petróleo	29
<i>Carla M. F. Silva, Thiago M. Aversa, Maximiliano F. Martins, Daniele C. Amorim, Danielle G. Queiroz, Nathalia D. Nascimento, Leidiane G. Reis e Luciana S. Ferreira</i>	
3. Estimulação ácida	38
<i>Gustavo G. Celestino, Maximiliano F. Martins, Leonardo D. Ferreira, Marcele C. Santos e Camila A. Silva</i>	
4. Incrustação inorgânica	43
<i>Gustavo G. Celestino, Suzanny P. Carvalho, Maximiliano F. Martins, Letícia Steckel, Marcele C. Santos, Luise S. S. Oliveira, Camila A. Silva e Taissa Z. Lopes</i>	
5. Asfaltenos	51
<i>Daniela Hartmann, Giovanna F. Santos, Leidiane G. Reis, Tatiana S. L. Maravilha, Thiago S. Gomes e Elizabete F. Lucas</i>	
6. Parafinas	62
<i>Rita C. P. Nunes, Bruna F. Alves, Filipe G. D'Ávila, Letícia Steckel, Ana Carla F. Valente e Elizabete F. Lucas</i>	
7. Deposição de sais de ácidos naftênicos	69
<i>Bianca B. Silva, Carla M. F. Silva e Elizabete F. Lucas</i>	

8. Tratamento de óleo – desemulsificação	84
<i>Jarlene C. Silva, Allan V. S. Salvador, Ana Carla F. Valente, Paulo C. S. Rocha, Gabriela S. M. Reis e Elizabete F. Lucas</i>	
9. Tratamento de água	95
<i>Thiago M. Aversa, Maximiliano F. Martins, Carla M. F. Silva e Elizabete F. Lucas</i>	
Sobre os autores	108

Agradecimentos

Os autores agradecem às seguintes agências de fomento pelas bolsas e auxílios concedidos: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (Faperj) e Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP)/Financiadora de Estudos e Projetos (Finep), através do Programa de Formação em Recursos Humanos (PRH) 16.1. Agradecimentos também às empresas Petrobras, Equinor e Repsol-Sinopec, que estabeleceram colaboração com membros da equipe, contribuindo com o pagamento de bolsas, com a contratação de pesquisadores e técnicos, bem como com infraestrutura e itens de consumo.

Lista de figuras

Figura 1.1 – Agitador Hamilton Beach	21
Figura 1.2 – Viscosímetro Fann: vista frontal (a) e vista do topo (b)	22
Figura 1.3 – Filtro prensa LPLT utilizado nos ensaios de redução de filtrado, com destaque para seus componentes (a), e montado contendo o fluido (b)	24
Figura 2.1 – Titulador Karl Fischer, equipamento para análise de teor de água	31
Figura 2.2 – Viscosímetro Brookfield DV-II+ Pro acoplado com banho de circulação para controle de temperatura	32
Figura 2.3 – Equipamento para análise de densidade e grau API – densímetro DMA 4500, da Anton Paar	34
Figura 3.1 – Reações químicas de ataque de fluido ácido à rocha-reservatório	38
Figura 3.2 – Aparato experimental utilizado em ensaios de simulação da operação de estimulação ácida por meio da reação química entre o ácido clorídrico e o carbonato de cálcio	39
Figura 4.1 – Esquema do equipamento de análise dinâmica de incrustação (DSL), sendo AF a água de formação, AI a água de injeção, SL a solução de limpeza e PDT o transmissor de pressão diferencial	46
Figura 4.2 – Exemplo de gráfico gerado pela análise dinâmica de incrustação (DSL)	47
Figura 5.1 – Sistema de análise de <i>onset</i> de precipitação de asfaltenos com titulação de floculante e monitoramento por espectrometria de infravermelho próximo (FT-NIR)	53
Figura 5.2 – Copo de vidro com geometria específica para ensaio de <i>onset</i> de precipitação de asfaltenos por titulação com solvente floculante e monitoramento por espectrometria de infravermelho próximo (FT-NIR)	54
Figura 5.3 – Microscópio óptico (MO) Axio Imager A2m, do fabricante Zeiss	57

Figura 6.1 – Microcalorímetro μ DSC7, da Setaram, com indicação do local de inserção dos porta-amostras no equipamento (a), e banho de circulação C50P, da Thermo Scientific, para controle da temperatura do ensaio (b). Destaque para os porta-amostras, nos quais são colocadas a amostra e a referência (c), e para as cavidades nas quais são inseridas a amostra e a referência (d)	63
Figura 6.2 – Sistema de análise de ponto de fluidez	65
Figura 7.1 – Depósito de naftenato de cálcio bruto	71
Figura 7.2 – Sistema de extração soxhlet	72
Figura 7.3 – Depósito de naftenatos após etapa de extração com tolueno, evidenciando heterogeneidade em sua coloração	73
Figura 7.4 – Depósito de naftenatos: como recebido, após ter sido triturado com gral e pistilo (a); após o procedimento de remoção de excesso de óleo e posterior trituração (b); e ao final de todo o processo de purificação (c)	74
Figura 7.5 – Sistema de extração dos ácidos naftênicos tetrapróticos	75
Figura 7.6 – Ácidos naftênicos extraídos	75
Figura 7.7 – Teste de mistura bifásica com a utilização de uma fase aquosa, contendo sais, e de uma fase orgânica, contendo ácidos naftênicos	77
Figura 7.8 – Teste de mistura bifásica: da esquerda para a direita, ensaio em branco e com a adição de 100, 500, 1.000 e 2.000 ppm de aditivo químico	77
Figura 7.9 – Cubeta e anel de Du Noüy usados nos ensaios de reologia oscilatória	79
Figura 7.10 – Gráficos com as curvas obtidas a partir de ensaio de reologia oscilatória interfacial. G' (módulo elástico) e G'' (módulo viscoso) em função do tempo para o ensaio em branco (a) e comparação do G' em função do tempo para o ensaio em branco e com aditivo químico (b)	80
Figura 8.1 – Preparo da emulsão sintética de petróleo no agitador mecânico Polytron	86
Figura 8.2 – Garrafas cilíndricas graduadas utilizadas em ensaios de desemulsificação vazias (a) e preenchidas com a emulsão (b)	87
Figura 8.3 – Garrafas cilíndricas com as emulsões no banho de circulação	87
Figura 8.4 – Gráfico de volume de água separada (mL) em função do tempo de ensaio de desemulsificação de <i>bottle test</i>	89
Figura 8.5 – Centrífuga BSW NT-870, da Novatécnica, utilizada para o teste de desemulsificação de emulsões (a), e rotores da centrífuga (b)	91
Figura 8.6 – Gráfico de volume de água separada (mL) em função do tempo de ensaio de desemulsificação em centrífuga BSW	92
Figura 9.1 – Equipamento ASAP 2020, da Micromeritics	99

Figura 9.2 – Esquema do empacotador utilizado para preencher a coluna de aço com a resina polimérica	101
Figura 9.3 – Representação do sistema para tratamento de água em leito fixo em escala de bancada	101
Figura 9.4 – Fluorímetro de bancada Turner Designs TD-3100 Fast Rex	102
Figura 9.5 – Efeito da concentração na leitura do fluorímetro	103
Figura 9.6 – Gráfico de concentração de óleo (na água de entrada e na água de saída da coluna) em função do volume de água eluída da coluna que contém a resina polimérica	104

Lista de tabelas

Tabela 1.1 – Descrição de um tipo de formulação do fluido de perfuração base água	20
Tabela 4.1 – Concentração de sais para o preparo de salmouras sintéticas de água de injeção e água de formação para avaliação da precipitação de sulfatos	44
Tabela 7.1 – Preparo de solução salina para simulação das condições de uma água produzida em campos petrolíferos	76
Tabela 8.1 – Volumes de água separada lidos durante um ensaio de desemulsificação de emulsões de petróleo com o uso de <i>bottle test</i> para a emulsão sem aditivo (branco) e para as emulsões aditivadas com 200 mg/L e 500 mg/L de desemulsificante	88
Tabela 8.2 – Volumes de água separada lidos durante um ensaio de desemulsificação de emulsões de petróleo com o uso de centrífuga BSW para a emulsão sem aditivo (branco) e para as emulsões aditivadas com 200 mg/L e 500 mg/L de desemulsificante	91
Tabela 9.1 – Parâmetros estabelecidos para a síntese dos materiais	97
Tabela 9.2 – Razões de diluentes utilizadas em cada uma das sínteses	97

Apresentação

Este livro foi elaborado com base na apostila produzida para o curso de extensão “Polímeros para o setor de petróleo e gás – aditivos”, oferecido pelo Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa em Engenharia (Coppe) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Em sua primeira edição, realizada em 2019 na modalidade presencial, o curso produziu somente texto. Na segunda edição, ministrada no período letivo 2020/2, suas atividades se desenvolveram no formato totalmente remoto. Nessa versão, a apostila foi atualizada e vídeos foram produzidos e armazenados como conteúdo não listado no canal do YouTube PoliPetro UFRJ, com o intuito de substituir os experimentos realizados presencialmente em laboratório.

O material aqui reunido, inclusive os vídeos, que podem ser acessados pelos códigos QR disponíveis na descrição de cada experimento, é fruto da colaboração de alunos de graduação, mestrado e doutorado, bem como de pesquisadores doutores, servidores técnico-administrativos e professores, além de técnicos e pesquisadores de projetos com empresas, contratados pela Fundação Coppetec.

Os autores estão vinculados a diferentes áreas e instituições, que incluem: os programas de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Coppe/UFRJ, Engenharia da Nanotecnologia da Coppe/UFRJ e Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA)/UFRJ; os cursos de Engenharia Química da Escola de Química (EQ)/UFRJ, Bacharelado em Química do Instituto de Química (IQ)/UFRJ, Nanotecnologia – parceria entre IMA, Instituto de Física (IF), Escola Politécnica (Poli) e Instituto de Biofísica

Carlos Chagas Filho (IBCCF), todos da UFRJ –, Licenciatura em Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia/campus Duque de Caxias (IFRJ/CDuC) e Engenharia de Petróleo da Universidade Veiga de Almeida (UVA); além do curso técnico em Petróleo e Gás do IFRJ/CDuC.

De um modo geral, os experimentos apresentados ao longo dos nove capítulos que compõem esta obra visam avaliar o desempenho de aditivos poliméricos usados em diversas operações na indústria do petróleo; no entanto, também podem ser aplicados a aditivos de outra natureza ou simplesmente para a caracterização do petróleo.

Todos os procedimentos aqui descritos podem sofrer variações de acordo com as condições de ensaio, em função dos tipos de materiais utilizados (por exemplo, tipos de petróleo e de aditivos), e também com as condições de aplicação em campo. Para situações em que sejam exigidos os procedimentos estabelecidos em normas técnicas, por exemplo, da American Society for Testing and Materials (ASTM), estas têm de ser consultadas e seguidas com rigor. Este livro, embora não apresente os procedimentos tais quais descritos por normas técnicas, é muito útil para demonstrar detalhes de manipulação dos ensaios em laboratório.

Ademais, os experimentos aqui reproduzidos não esgotam todos os possíveis ensaios de avaliação de aditivos poliméricos, tendo os autores a intenção de ampliar esse número em uma futura edição.

Elizabete F. Lucas

Introdução

Elizabete F. Lucas e Luciana S. Ferreira

Os polímeros são amplamente utilizados na indústria de petróleo com diversas finalidades, abrangendo, por exemplo, perfuração de poços, produção, atividades de logística e refino (Lucas; Ferreira; Khalil, 2015a, 2015b; Spinelli; Lucas, 2017; Lucas; Spinelli, 2020). Diante disso, este livro tem como objetivo apresentar experimentos laboratoriais para avaliação do desempenho de polímeros em algumas de suas aplicações na indústria do petróleo, além de procedimentos de caracterização básica de petróleo, como determinação de teor de água, densidade e viscosidade, e a obtenção de polímero para utilização em tratamento de água por adsorção. Cada texto contém a descrição de um determinado experimento e fornece *links* de acesso a vídeos de demonstração.

Assim, no capítulo 1, “Perfuração”, Bruna F. Alves, Grazielle Lopes, Daniele C. Amorim, Hugo N. S. Barros e Luciana S. Ferreira abordam a avaliação de sustentação de cascalhos, o preparo de fluido base água, a análise de viscosidade de fluidos e o ensaio de filtração API.

No capítulo 2, “Caracterização de petróleo”, Carla M. F. Silva, Thiago M. Aversa, Maximiliano F. Martins, Daniele C. Amorim, Danielle G. Queiroz, Nathalia D. Nascimento, Leidiane G. Reis e Luciana S. Ferreira apresentam alguns ensaios básicos de caracterização de petróleo (teor de água, viscosidade e densidade/°API), uma vez que tais informações podem ser muito úteis ao se avaliar o desempenho de um determinado aditivo.

O capítulo 3, “Estimulação ácida”, de Gustavo G. Celestino, Maximiliano F. Martins, Leonardo D. Ferreira, Marcele C. Santos e Camila A. Silva, demonstra a reação química que ocorre durante a estimulação ácida de uma rocha carbonática com a utilização de ácido clorídrico.

O capítulo 4, “Incrustação inorgânica”, de Gustavo G. Celestino, Suzanny P. Carvalho, Maximiliano F. Martins, Letícia Steckel, Marcele C. Santos, Luise S. S. Oliveira, Camila A. Silva e Taissa Z. Lopes, aborda o teste estático de precipitação, a avaliação morfológica do precipitado por microscopia eletrônica de varredura e a análise dinâmica de incrustação.

No capítulo 5, “Asfaltenos”, Daniela Hartmann, Giovanna F. Santos, Leidiane G. Reis, Tatiana S. L. Maravilha, Thiago S. Gomes e Elizabete F. Lucas demonstram dois procedimentos de determinação de *onset* de precipitação de asfaltenos por titulação com n-heptano: um com monitoramento por espectrometria de infravermelho próximo e outro monitorado com microscópio óptico.

O capítulo 6, “Parafinas”, de Rita C. P. Nunes, Bruna F. Alves, Filipe G. D’Ávila, Letícia Steckel, Ana Carla F. Valente e Elizabete F. Lucas, apresenta dois ensaios relacionados à precipitação de parafinas, quais sejam: a determinação da temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC), utilizando-se a microcalorimetria, e a determinação do ponto de fluidez.

No capítulo 7, “Deposição de sais de ácidos naftênicos”, de Bianca B. Silva, Carla M. F. Silva e Elizabete F. Lucas, são apresentados dois ensaios de avaliação de precipitação de sais de ácidos naftênicos: o teste de mistura bifásica e a reologia interfacial oscilatória. Uma vez que esses ensaios não são realizados diretamente com o petróleo, os autores também descrevem a metodologia de extração de ácidos naftênicos tetrapróticos, a partir de um depósito gerado em campo de petróleo.

Já no capítulo 8, “Tratamento de óleo – desemulsificação”, Jarlene C. Silva, Allan V. S. Salvador, Ana Carla F. Valente, Paulo C. S. Rocha, Gabriela S. M. Reis e Elizabete F. Lucas apresentam dois ensaios de desemulsificação de petróleo: o teste de garrafa convencional (*bottle test*) e o teste que utiliza a centrífuga. Uma vez que esses ensaios em laboratório costumam utilizar emulsões sintéticas, o capítulo se inicia com a descrição do modo de preparo dessas amostras.

Por fim, o capítulo 9, “Tratamento de água”, de Thiago M. Aversa, Maximiliano F. Martins, Carla M. F. Silva e Elizabete F. Lucas, aborda a síntese de resinas poliméricas esféricas e porosas, o processo de tratamento de água por adsorção nessas resinas e a determinação do teor de óleos e graxas com a utilização de um fluorímetro de bancada.

No que tange à realização prática dos experimentos, cabe ressaltar ao leitor que, durante o preparo de alguns sistemas em vidraria volumétrica, como, por exemplo, na dissolução de alguns tipos de polímero em tolueno para preparo de aditivo redutor de ponto de fluidez, faz-se necessário um aquecimento, o que causa a descalibração dessa vidraria em relação a seu volume nominal. Esse procedimento somente é utilizado quando a variação da concentração advinda dessa descalibração não afeta de modo significativo o resultado obtido para o desempenho do aditivo. Entretanto, toda essa vidraria deve ser separada e identificada, de modo que não esteja inadvertidamente disponível para outros trabalhos de pesquisa que requeiram exatidão do volume utilizado.

Outra questão muito importante que deve ser salientada quando se trata de experimentos em laboratório cujos procedimentos implicam riscos físicos e químicos está relacionada à utilização de equipamentos de proteção individual e coletiva. Nesse sentido, além da execução do procedimento de cada análise propriamente dita, o pesquisador deve estar atento ao uso de óculos de segurança, jalecos em tecido de algodão (preferencialmente), luvas adequadas ao tipo de trabalho, sapatos fechados, calça comprida e, quando necessário, máscara com o filtro apropriado a depender do tipo de agente tóxico manipulado. Os cabelos devem estar presos em rabo de cavalo e, caso muito compridos, em coque. Coifas e capelas de exaustão também devem ser utilizadas, quando necessário. As capelas devem estar com as janelas o mais fechadas quanto possível, de modo a potencializar a exaustão dos componentes tóxicos (Osha, 2011; Lestari *et al.*, 2019; Menezes *et al.*, 2020; Thompson *et al.*, 2020; Syed-Mohamada *et al.*, 2022; Vianna *et al.*, 2022).

Com relação ao descarte dos materiais ao término de cada procedimento, o pesquisador nunca deve fazê-lo em ralos de pia ou de piso ou em qualquer via que leve diretamente ao esgoto sanitário ou de águas pluviais. Todo o material de descarte tem de ser separado em recipientes de acordo com sua classificação em "orgânico não clorado", "orgânico clorado", "aquoso" e "oleoso". Por fim, as quantidades e características de cada material descartado devem ser registradas e encaminhadas, juntamente com o material a descartar, para uma empresa especializada em descarte de produtos tóxicos (Lestari *et al.*, 2019; Menezes *et al.*, 2020; Thompson *et al.*, 2020; Syed-Mohamada *et al.*, 2022; Vianna *et al.*, 2022).

Referências

- LESTARI, F.; BOWOLAKSONO, A.; YUNIAUTAMI, S.; WULANDARI, T. R.; ANDANI, S. Evaluation of the implementation of occupational health, safety, and environmental management systems in higher education laboratories. *J. Chem. Health Saf.*, v. 1.013, p. 14-19, 2019.
- LUCAS, E. F.; FERREIRA, L. S.; KHALIL, C. N. Polymers applications in petroleum production. In: MARK, H. F. *Encyclopedia of polymer science and technology*. New York: J. Wiley & Sons, 2015a.
- LUCAS, E. F.; FERREIRA, L. S.; KHALIL, C. N. *Aplicação de polímeros na produção de petróleo*. 2. ed. Rio de Janeiro, 2015b. E-book.
- LUCAS, E. F.; SPINELLI, L. S. Polymers in the production of petroleum: theoretical and experimental course for undergraduate students. *J. Mat. Edu.*, v. 42, p. 157-164, 2020.
- MENEZES, G. A.; NASCIMENTO, J. F.; MENEZES, J. E. S. A.; FEITOSA, C. R. S.; SOUZA, N. F.; BATISTA, O. C. O. N. Aplicação de ferramentas de gestão da qualidade em laboratório de ensino em um curso de graduação em química. *Braz. J. of Develop.*, v. 6, n. 8, p. 58.743-58.756, 2020.
- OSHA – Occupational Safety and Health Administration. *Laboratory Safety Guidance 3404-11R*. Washington, D.C: U.S. Department of Labor, 2011.
- SPINELLI, L.; LUCAS, E. F. Polymers in the production of crude oil: I. Experimental discipline to teach laboratory tests to evaluate polymers performance. *J. Mat. Edu.*, v. 39, p. 125-130, 2017.
- SYED-MOHAMADA, S. M.; SIRAJA, M. E. M.; SAMSUDINA, N. H.; JAAFARB, M. H.; ISKANDAR, Y. H. P. Occupational safety and hazards in university: the development and application of text categorization technology. *Proc. Comp. Sci.*, v. 197, p. 627-634, 2022.
- THOMPSON, C. E.; NELSON, A. W.; GRIBBLE, L. A.; CASKEY, S. A.; EITRHEIM, E. S. Chemical safety and security education in ACS-approved chemistry programs. *J. of Chem. Edu.*, v. 97, p. 1.739-1.746, 2020.
- VIANNA, E. L. F.; FIGUEIREDO, V. V.; SILVA, C. M. F.; BERTOLINO, L. C.; SPINELLI, L. S. Impact of implementing quality control systems in laboratories associated with teaching and research institutions – the case study of the laboratory for macromolecules and colloids in the petroleum industry. *Int. J. Metr. Qual. Eng.*, v. 13, 2022.

1

Perfuração

Bruna F. Alves, Grazielle Lopes,
Daniele C. Amorim, Hugo N. S. Barros e Luciana S. Ferreira

Os fluidos de perfuração são misturas complexas de sólidos, líquidos e gases que podem assumir aspectos de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão, dependendo do estado físico dos componentes. Os fluidos são tradicionalmente classificados, de acordo com o seu constituinte principal, em: fluidos à base de gás, fluidos à base de óleo e fluidos à base de água. Por questões ambientais, uma outra classe foi desenvolvida, os chamados fluidos sintéticos, que têm sido aplicados em substituição aos fluidos à base de óleo (Darley; Gray, 1988; Thomas, 2001; Kelland, 2009; Seixas, 2010).

Durante o processo de perfuração, os fluidos desempenham algumas funções de extrema importância, tais como: remover os cascalhos gerados pela broca; resfriar e limpar a broca; estabilizar as paredes do poço, evitando o seu desmoronamento; formar uma camada pouco espessa e de baixa permeabilidade (reboco) nas paredes do poço; e inibir a hidratação de folhelhos reativos. Essas funções dependem diretamente de propriedades físicas, químicas e reológicas, quais sejam: densidade, viscosidade, consistência do gel, controle do filtrado e espessura do reboco (Lummus; Azar, 1986; Medeiros; Amorim; Santana, 2008; Nunes *et al.*, 2014; Nunes; Pires; Lucas, 2015; Rodrigues *et al.*, 2017; Silva; Bertolino; Lucas, 2019; Silva; Lucas; Advincula, 2020).

Neste capítulo, demonstram-se o poder de sustentação de cascalhos, utilizando-se água espessada com polímero; o procedimento de preparo de um fluido de perfuração base água, com e sem aditivo redutor de filtrado; além da avaliação reológica do fluido em viscosímetro Fann, para determinação da viscosidade aparente (μ_a), da viscosidade plástica (μ_p) e do limite de escoamento (γ_p). Ao final, é apresentado o ensaio de

redução de filtrado em filtro prensa API – LPLT (*low pressure, low temperature*), utilizando-se os fluidos preparados com e sem aditivo redutor de filtrado.

1.1 Avaliação de sustentação de cascalhos

O ensaio de sustentação de cascalhos é um experimento somente quantitativo para demonstrar a capacidade de um fluido – preparado com um aditivo viscosificante – de manter em suspensão os cascalhos gerados na perfuração durante uma eventual parada de circulação. Essa função irá garantir que os cascalhos não se depositem no fundo do poço, o que poderia causar o aprisionamento da broca.

Para a realização deste ensaio de demonstração, é utilizado um fluido formulado com 1,5 g de goma xantana em 350 mL de água destilada sob agitação em Hamilton Beach por vinte minutos. Para tanto, são preenchidas duas provetas: uma com água destilada e a outra com o fluido formulado com goma xantana. Em seguida, são adicionados cascalhos em cada uma das provetas para comparação visual da capacidade de sustentação de cada um dos fluidos.

O experimento é demonstrado no vídeo [“Avaliação de sustentação de cascalhos”](#), produzido por Grazielle Lopes, Daniele Cristina de Amorim e Hugo Noronha da Silva Barros.

1.2 Preparo de fluido base água

Na formulação de um fluido, são usados aditivos, substâncias químicas que irão fornecer as propriedades necessárias para que o fluido exerça as funções requeridas em operações de perfuração de poços de petróleo (Machado, 2002; Kelland, 2009; Ratkievicius, 2015; Lucas; Ferreira; Khalil, 2015a, 2015b; Alves *et al.*, 2019).

No que tange aos aditivos de um fluido de perfuração base água, os principais são:

- Tensoativos: têm a finalidade de diminuir a tensão interfacial entre a fase contínua e os demais aditivos.
- Floculantes: promovem o agrupamento das partículas suspensas, aumentando a viscosidade do fluido.

- Dispersantes: evitam a incorporação de partículas de argila da formação rochosa no fluido.
- Lubrificantes: facilitam a penetração da broca e da coluna na formação rochosa.
- Inibidores de inchamento de argila: evitam que as argilas sejam hidratadas e provoquem aprisionamento de ferramentas.
- Redutores de filtrado: evitam que o fluido invada a formação e danifique a jazida.
- Controladores de pH: controlam o grau de acidez ou alcalinidade do fluido.
- Bactericidas: retardam a degradação do fluido, permitindo sua reutilização.
- Viscosificantes: aumentam a viscosidade para proporcionar melhor limpeza do poço e suspensão dos cascalhos.
- Adensantes: dão peso ao fluido para controlar a pressão no interior do poço.

Para o preparo do fluido base água, são utilizados neste experimento os componentes descritos na tabela 1.1. As concentrações de aditivo estão baseadas nas quantidades aplicadas em fluidos de perfuração aquosos usados em campos de petróleo.

Para a realização deste ensaio, primeiramente, a água é adicionada ao copo do agitador Hamilton Beach (fig. 1.1), o qual é acionado em baixa velocidade. Em seguida, cada um dos aditivos é adicionado à água separadamente, seguindo exatamente a ordem apresentada na tabela 1.1. Para os materiais sólidos, a agitação é mantida por dez minutos, enquanto para os líquidos, por apenas cinco minutos.

Tabela 1.1 – Descrição de um tipo de formulação do fluido de perfuração base água

Componentes do fluido	Função do fluido	F1
Água destilada (mL)	Fase contínua	350
Goma xantana (GX) (g)	Viscosificante	1,5
Hidroxipropilamido (HPA) (g)	Redutor de filtrado	2,0
Cloreto de potássio (KCl) (g)	Inibidor de inchamento de argila	16
Baritina (g)	Adensante	15

Fonte: Autoria própria.

O experimento é apresentado no vídeo “[Preparação de fluido de perfuração base água](#)”, produzido por Grazielle Lopes, Daniele Cristina de Amorim e Hugo Noronha da Silva Barros.



Figura 1.1 – Agitador Hamilton Beach.
Fonte: Autorial própria.

1.3 Análise de viscosidade

Os ensaios de viscosidade dos fluidos de perfuração normalmente são realizados em viscosímetros rotacionais. Esses ensaios visam à obtenção dos parâmetros reológicos do fluido, permitindo determinar como ele escoará sob determinadas condições de temperatura, pressão e taxa de cisalhamento (Dias; Souza; Lucas, 2015, 2018).

O controle das propriedades reológicas dos fluidos é extremamente importante para que a operação de perfuração ocorra de forma eficiente, garantindo a máxima limpeza do poço e evitando a sobrecarga da bomba e a perda de fluidos para a formação perfurada (Lomba; Martins, 2009; Reis; Pires; Lucas, 2016; Alves *et al.*, 2019).

Neste experimento, o fluido preparado na subseção 1.2 (tabela 1.1) é submetido a um estudo reológico que utiliza o viscosímetro Fann modelo 35A (fig. 1.2). As leituras das medidas realizadas são baseadas nas normas Petrobras N-2604 e N-2605, criadas em 1998 (Petrobras, 1998a, 1998b). Através desse equipamento, é possível verificar a viscosidade de um fluido em um intervalo de taxa de cisalhamento de 5,1 a 1.022 s⁻¹.

Para a realização deste ensaio, primeiramente o fluido é colocado no copo do viscosímetro em um volume que atinja a marcação interna existente. Em seguida, o copo é colocado na plataforma do equipamento, a qual é elevada, fazendo com que o fluido cubra o rotor. A velocidade de rotação é acionada para 600 rpm, e o valor de ângulo de deflexão (torque) é lido após a estabilização do ponteiro. O mesmo procedimento é aplicado para as velocidades de rotação de 300 rpm, 200 rpm, 100 rpm, 6 rpm e 3 rpm. Os valores de ângulo de deflexão obtidos nessas rotações são identificados, respectivamente, por $\Phi 600$, $\Phi 300$, $\Phi 200$, $\Phi 100$, $\Phi 6$ e $\Phi 3$.

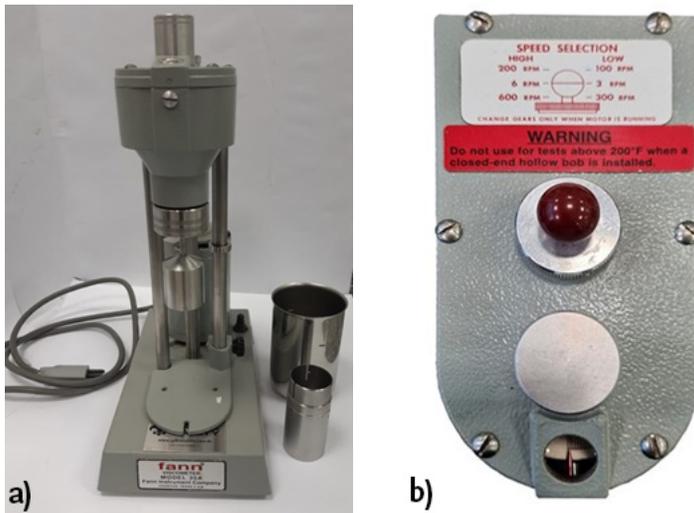


Figura 1.2 – Viscosímetro Fann: vista frontal (a) e vista do topo (b).

Fonte: Autoria própria.

A partir dos ângulos de deflexão lidos, é possível determinar a viscosidade aparente (μ_a), a viscosidade plástica (μ_p) e o limite de escoamento (γ_p), obtidos pelas seguintes equações (Machado, 2002), respectivamente:

$$\mu_a = \Phi_{600} \text{ (cp)} \quad (1.1)$$

$$\mu_a = \Phi_{600} - \Phi_{300} \text{ (cp)} \quad (1.2)$$

$$\gamma_p = \Phi_{300} - \mu_p \text{ (N/m}^2\text{)} \quad (1.3)$$

Além dos valores das três grandezas apresentadas acima, podem ainda ser determinados os valores de gel inicial (G_i) e gel final (G_f), com o objetivo de se conhecer o grau de tixotropia dos fluidos.

Para a obtenção do G_i , o viscosímetro permanece na rotação de 600 rpm durante um minuto, e, em seguida, o fluido é mantido em repouso, ainda dentro do copo, por dez segundos. Após esse tempo, é acionada a rotação de 3 rpm, sendo registrada a maior deflexão indicada pelo ponteiro. O G_f é determinado de forma semelhante, diferindo no tempo de parada, que, nesse caso, tem a duração de dez minutos. A força gel (F_g) pode ser determinada pela equação:

$$F_g = G_f - G_i \text{ (lbf/100ft}^2\text{)}. \quad (1.4)$$

A análise do comportamento reológico do fluido através dos ângulos de deflexão lidos no viscosímetro rotativo pode ser efetuada através da transformação das rotações e deflexões em tensões cisalhantes (τ) e taxas de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), conforme as equações:

$$\tau = 0,51.\Phi \text{ (Pa)} \quad (1.5)$$

$$\tau = 1,067.\Phi \text{ (lbf/100ft}^2\text{)} \quad (1.6)$$

$$\dot{\gamma} = 1,703.N \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad (1.7)$$

Veja o experimento no vídeo [“Análise de viscosidade”](#), produzido por Grazielle Lopes, Daniele Cristina de Amorim e Hugo Noronha da Silva Barros.

1.4 Ensaio de filtração API

A filtração é o processo em que ocorre o influxo da fase líquida do fluido para a formação rochosa. Durante a filtração, partículas sólidas se depositam sobre a rocha, formando uma camada impermeável chamada de reboco, que deve ter espessura e impermeabilidade adequadas para que não haja um influxo excessivo. O volume de filtrado e a espessura do reboco são dois parâmetros medidos rotineiramente para definir o

comportamento do fluido quanto à filtração (Farias *et al.*, 2007; Farias; Amorim; Lira, 2009).

O ensaio realizado com filtro API – LPLT tem como objetivo simular as condições de pressão e permeabilidade do poço com uma superfície permeável, indicando, assim, a qualidade das propriedades de filtração do fluido. O filtro consiste em um reservatório de fluido, um meio filtrante (papel de filtro padrão), uma proveta e uma fonte de pressão (cilindro ou cápsula contendo N_2 ou CO_2). O reservatório é constituído por (i) uma célula cilíndrica com tampa superior móvel, fixada através de parafuso tipo prensa, vedada com um anel de borracha, e (ii) uma base com tela, também móvel, fixada e apoiada na estrutura metálica. O controle de pressão é efetuado por uma válvula com registro (manômetro), e a despressurização é feita através de uma válvula de escape ou dreno. A aparelhagem experimental é apresentada na figura 1.3.

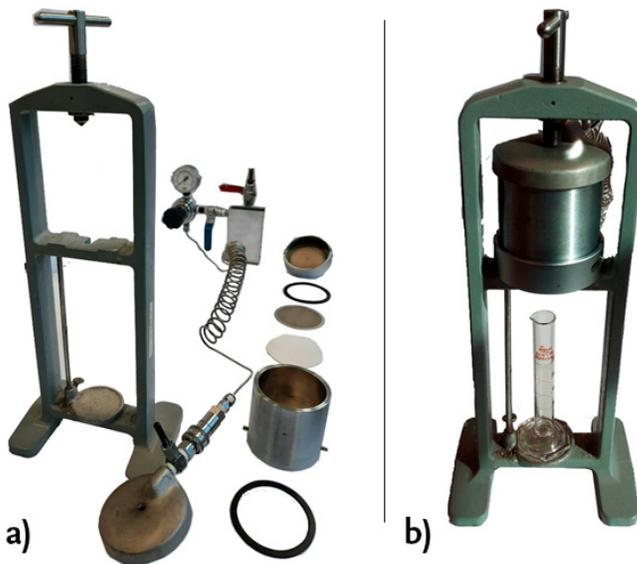


Figura 1.3 – Filtro prensa LPLT utilizado nos ensaios de redução de filtrado, com destaque para seus componentes (a), e montado contendo o fluido (b). Fonte: Autoria própria.

Para a realização deste ensaio, primeiramente coloca-se o papel de filtro e o fluido no compartimento do equipamento, tendo-se o cuidado de fechá-lo por completo. Em seguida, é aberta a válvula do ar comprimido

para a aplicação da pressão desejada (100 psi), sendo medido o volume de fluido drenado no tempo de trinta minutos. O volume total medido é o indicativo da eficiência na redução de filtrado, sendo essa eficiência maior quanto menor for o volume medido. Neste experimento, são comparados os volumes de filtrado dos fluidos sem e com aditivo redutor de filtrado (Lucas; Ferreira; Khalil, 2015a, 2015b; Spinelli; Lucas, 2017).

O experimento é demonstrado no vídeo “[Ensaio de filtração API](#)”, produzido por Grazielle Lopes, Daniele Cristina de Amorim e Hugo Noronha da Silva Barros.

Considerações finais

Neste capítulo, foi apresentado o preparo de uma composição padrão de um fluido base aquosa, além de três testes para avaliar os parâmetros físicos e químicos desses fluidos. Os testes realizados são muito utilizados para avaliação de aditivos poliméricos em fluidos de perfuração e amplamente aplicados na indústria do petróleo. Os resultados obtidos nessas análises são fundamentais para prever a eficiência de um determinado fluido em campo, avaliar quais efeitos uma substituição ou uma variação da concentração de um determinado aditivo pode gerar nas propriedades do fluido e quais suas implicações em condições simuladas de utilização.

Diferentes composições de fluidos aquosos podem ser utilizadas em campo, desde que atendam às condições operacionais, financeiras e ambientais. Alguns materiais destacam-se nessa utilização, como a goma xantana (biopolímero), que é um excelente viscosificante; o hidroxipropilamido (biopolímero modificado); e as poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas (polímeros sintéticos), que apresentam bom desempenho como redutores de perda de filtrado.

Para que a operação de perfuração de um poço de petróleo ocorra com sucesso, é imprescindível a utilização de fluidos de perfuração que atendam às condições de poço e às normas ambientais vigentes. Nesse sentido, os fluidos aquosos são excelentes opções para utilização em campo também devido ao seu menor impacto ambiental e custo quando comparados aos fluidos base óleo. Desse modo, os aditivos poliméricos

utilizados em fluidos de perfuração apresentam grande importância para o controle da eficiência de muitos parâmetros, dentre eles, densidade, reologia e perda de filtrado, conforme observado nos testes aqui demonstrados.

Referências

- ALVES, B. F.; LAPA, V. L.; SILVA, C. M. F.; LUCAS, E. F. Influence of the concentrations of xanthan gum, hydroxypopyl starch and potassium chloride on the flow properties of drilling fluid formulations. *Fuentes*, v. 17, n. 2, p. 77-86, 2019.
- DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R. *Composition and properties of drilling and completion fluid*. 5. ed. Amsterdam: Gulf Professional Publishing, 1988.
- DIAS, F. T. G.; SOUZA, R. R.; LUCAS, E. F. Influence of modified starches composition on their performance as fluid loss additives in invert-emulsion drilling fluids. *Fuels*, v. 140, p. 711-716, 2015.
- DIAS, F.; SOUZA, R.; LUCAS, E. Rheological behavior of drilling fluids containing hydrophobically modified starch for filtrate reduction. *Chem. Chem. Technol.*, v. 12, n. 1, p. 86-92, 2018.
- FARIAS, K. V.; AMORIM, L. V.; LIRA, H. L. Desenvolvimento de fluidos aquosos para aplicação em perfuração de poços de petróleo. *Rev. Eletron. Mat. Proc.*, v. 4, n. 1, p. 15-25, 2009.
- FARIAS, K. V.; AMORIM, L. V.; PEREIRA, E.; FERREIRA, H. C. Aplicação de dispersantes tensoativos no controle de reboco, filtrado e no desenvolvimento de poços tubulares. *Águas Subterrâneas*, v. 21, n. 1, p. 139-152, 2007.
- KELLAND, M. A. *Production chemicals for the oil and gas industry*. New York: CRC Press, 2009.
- LOMBA, R. F. T.; MARTINS, A. L. Comportamento reológico de xantana produzida por *Xanthomonas arboricola* pv *pruni* para aplicação em fluido de perfuração de poços de petróleo. *Polímeros*, v. 19, n. 2, p. 160-165, 2009.
- LUCAS, E. F.; FERREIRA, L. S.; KHALIL, C. N. Polymers applications in petroleum production. In: MARK, H. F. *Encyclopedia of polymer science and technology*. New York: J. Wiley & Sons, 2015a.
- LUCAS, E. F.; FERREIRA, L. S.; KHALIL, C. N. *Aplicação de polímeros na produção de petróleo*. 2. ed. Rio de Janeiro, 2015b. E-book.
- LUMMUS, J. L.; AZAR, J. J. *Drilling fluids optimization: a practical field approach*. Tulsa: PennWell Publishing Company, 1986.

MACHADO, J. C. V. *Reologia e escoamento de fluidos*. Rio de Janeiro: Interciência, 2002.

MEDEIROS, R. C. A.; AMORIM, L. V.; SANTANA, L. N. L. Avaliação de aditivos lubrificantes em fluidos aquosos para perfuração de poços de petróleo. *Rev. Electron. Mat. Proc.*, v. 3, n. 3, p. 56-64, 2008.

NUNES, R. C. P.; PIRES, R. V.; LUCAS, E. F. Evaluation of the efficiency of copolymers of methyl methacrylate and vinyl acetate synthesized by emulsion polymerization for control of aqueous filtrate loss. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 132, n. 25, 2015.

NUNES, R. C. P.; PIRES, R. V.; LUCAS, E. F.; VIANNA, A.; LOMBA, R. New filtrate loss controller based on poly(methyl methacrylate-co-vinyl acetate). *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 131, n. 16, p. 755-762, 2014.

PETROBRAS – Petróleo Brasileiro S. A. *Ensaio de viscosificante para fluido de perfuração à base de água na exploração e produção de petróleo – Especificação, N-2604*. Rio de Janeiro: Petrobras, 1998a.

PETROBRAS – Petróleo Brasileiro S. A. *Ensaio de viscosificante para fluido de perfuração à base de água na exploração e produção de petróleo – Especificação, N-2605*. Rio de Janeiro: Petrobras, 1998b.

POLIPETRO UFRJ. *Avaliação de sustentação de cascalhos*. Apresentação de Grazielle Lopes. Produção: Grazielle Lopes, Daniele Cristina de Amorim e Hugo Noronha da Silva Barros. YouTube, 29 mar. 2022a. Disponível em: <https://youtu.be/zcJcbMY7Dv0>. Acesso em: 16 mar. 2023.

POLIPETRO UFRJ. *Preparação de fluido de perfuração base água*. Apresentação de Daniele Cristina de Amorim. Produção: Grazielle Lopes, Daniele Cristina de Amorim e Hugo Noronha da Silva Barros. YouTube, 1º abr. 2022b. Disponível em: <https://youtu.be/78NXR0ekf2M>. Acesso em: 16 mar. 2023.

POLIPETRO UFRJ. *Análise de viscosidade*. Apresentação de Daniele Cristina de Amorim. Produção: Grazielle Lopes, Daniele Cristina de Amorim e Hugo Noronha da Silva Barros. YouTube, 29 mar. 2022c. Disponível em: <https://youtu.be/zRC5jseGCN0>. Acesso em: 16 mar. 2023.

POLIPETRO UFRJ. *Ensaio de filtração API*. Apresentação de Daniele Cristina de Amorim. Produção de: Grazielle Lopes, Daniele Cristina de Amorim e Hugo Noronha da Silva Barros. YouTube, 1º abr. 2022d. Disponível em: <https://youtu.be/zRC5jseGCN0>. Acesso em: 16 mar. 2023.

RATKIEVICIUS, L. A. *Avaliação de argila modificada por tensoativo para aplicação em fluido de perfuração à base de óleo vegetal*. 81 f. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química,

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/20415>. Acesso em: 1º abr. 2022.

REIS, L. G.; PIRES, R. V.; LUCAS, E. F. Influence of structure and composition of poly(acrylamide-g-propylene oxide) copolymers on drag reduction of aqueous dispersions. *Colloid Surf. A*, v. 502, p. 121-129, 2016.

RODRIGUES, T. Z. L.; NUNES, R. C. P.; RIBEIRO, Y. L. L.; LUCAS, E. F. Polymer microspheres: influence of composition and porosity on filtrate reduction from aqueous fluids. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 134, n. 7, 2017.

SEIXAS, J. E. *Aditivação de fluidos de perfuração*. 83 f. 2010. Monografia (Conclusão de curso) – Departamento de Engenharia de Petróleo, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2010.

SILVA, I. G. M.; BERTOLINO, L. C.; LUCAS, E. F. Correlation between clay type and performance of swelling inhibitors based on polyetherdiamine in aqueous fluids. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 136, 2019.

SILVA, I. G. M.; LUCAS, E. F.; ADVINCULA, R. On the use of an agro waste, *Miscanthus x. Giganteus*, as filtrate reducer for water-based drilling fluids. *J. Dispers. Sci. Technol.*, v. 43, p. 776-785, 2020.

SPINELLI, L.; LUCAS, E. F. Polymers in the production of crude oil: I. Experimental discipline to teach laboratory tests to evaluate polymers performance. *J. Mat. Edu.*, v. 39, p. 125-130, 2017.

THOMAS, J. E. *Fundamentos da engenharia de petróleo*. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

2

Caracterização de petróleo

Carla M. F. Silva, Thiago M. Aversa, Maximiliano F. Martins,
Daniele C. Amorim, Danielle G. Queiroz, Nathalia D. Nascimento,
Leidiane G. Reis e Luciana S. Ferreira

A caracterização dos petróleos é de extrema importância. Apesar de as análises de caracterização não avaliarem diretamente a ação de aditivos químicos, as informações a respeito dessas características contribuem para a seleção de aditivos químicos para algumas das operações envolvidas durante a produção. Assim, o petróleo pode ser caracterizado sob diversos aspectos, tais como: composição SARA (porcentagem de compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos), teor de água, número de acidez total, densidade e grau API, viscosidade e tensão limite de escoamento (Machado, 2002; Fahim; Al-Sahhaf; Elkilani, 2012; Farah, 2012; Gauto, 2016; Spinelli; Lucas, 2017).

Detalhes sobre as principais técnicas de caracterização do óleo são apresentados no vídeo “[Caracterização de petróleo – introdução](#)”, produzido por Carla Michele Frota da Silva, Maximiliano de Freitas Martins, Daniele Cristina de Amorim e Thiago Muza Aversa.

Este capítulo se volta particularmente para os procedimentos de determinação de teor de água, com reagente de Karl Fischer, de viscosidade dinâmica, em viscosímetro Brookfield, e de densidade e grau API.

2.1 Teor de água por titulação Karl Fischer

Durante a produção de petróleo, existe a tendência de formação de emulsão de água em óleo, envolvendo esses fluidos que estão presentes no reservatório. Essa água pode trazer diversos problemas tanto na etapa de produção quanto na de processamento e transporte do petróleo. Por esse motivo, o conhecimento prévio do teor de água propicia a aplicação do devido tratamento ao petróleo (Farah, 2012; Gauto, 2016). Nesse sentido, o método analítico de titulação com reagente de Karl

Fischer (KF) é, provavelmente, o mais utilizado para medir o teor de água, tratando-se de um método sensível e preciso para determinação da presença de água no petróleo.

O método de determinação de teor de água aqui descrito consiste na titulação com o reagente de KF (que consiste em uma solução ", produzido por Carla Michele Frota da Silva, Maximiliano de Freitas Martins, Daniele Cristina de Amorim e Thiago Muza Aversa. Este capítulo se volta particularmente para os procedimentos de determinação de teor de água, com reagente de Karl Fischer, de viscosidade dinâmica, em viscosímetro Brookfield, e de densidade e grau API. 2.1 Teor de água por titulação Karl Fischer Durante a produção de petróleo, existe a tendência de formação de emulsão de água em óleo, envolvendo esses fluidos que estão presentes no reservatório. Essa água pode trazer diversos problemas tanto na etapa de produção quanto na de processamento e transporte do petróleo. Por esse motivo, o conhecimento prévio do teor de água propicia a aplicação do devido tratamento ao petróleo (Farah, 2012; Gauto, 2016). Nesse sentido, o método analítico de titulação com reagente de Karl Fischer (KF) é, provavelmente, o mais utilizado para medir o teor de água, tratando-se de um método sensível e preciso para determinação da presença de água no petróleo. O método de determinação de teor de água aqui descrito consiste na titulação com o reagente de KF (que consiste em uma solução com amina, iodo e dióxido de enxofre) de uma amostra de petróleo diluída em metanol:clorofórmio (4:1) (Bruttel; Schlink, 2006), sendo o ponto final da titulação detectado por um método bivoltamétrico, em que um par de eletrodos de platina está imerso em solução com corrente constante durante a titulação. Assim, enquanto a titulação ainda não tiver atingido o ponto de equivalência, existe um excesso de água em relação à quantidade de I_2 , e a reação da solução de KF com a água presente na amostra provoca um aumento da corrente do meio. Já no ponto de equivalência, a corrente sofre uma queda abrupta, tendendo a zero, visto que toda a água foi consumida. Desse modo, a quantidade de corrente necessária para atingir o ponto de equivalência, que corresponde ao ponto final da titulação, é usada para calcular a quantidade de água na amostra original. Essa análise é baseada no padrão técnico ASTM D4928 (ASTM, 2010). Neste experimento,

é utilizado o titulador de KF Titrino Plus, da Metrohm (fig. 2.1). Para sua realização, primeiramente é selecionado no equipamento o método KFTIpol e pressionado o botão [START]. Após o aparecimento da mensagem “OK”, o botão [START] é novamente acionado. Em seguida, uma pequena porção do óleo é inserida em uma pipeta Pasteur, que é levada a uma balança analítica, a qual é zerada. No vaso do equipamento que contém o solvente de KF, é adicionada apenas uma gota da amostra de óleo e a opção [OK] é pressionada no aparelho. A massa de óleo adicionada é determinada levando-se novamente a pipeta à balança analítica: a leitura do valor negativo corresponde à massa de óleo que foi retirada da pipeta e inserida no vaso do equipamento. O valor da massa de óleo é, então, informado ao titulador pelo operador e o botão [START] é acionado. Ao final da análise, o resultado de teor de água (% m/v) é diretamente indicado pelo equipamento.



Figura 2.1 – Titulador Karl Fischer, equipamento para análise de teor de água. Fonte: Autoria própria.

O vídeo “[Caracterização de petróleo – Karl Fischer](#)”, produzido por Carla Michele Frota da Silva, Maximiliano de Freitas Martins, Daniele Cristina de Amorim e Thiago Muza Aversa, apresenta o experimento em detalhes.

2.2 Análise em viscosímetro Brookfield

Viscosidade é a propriedade associada à resistência do fluido ao escoamento, podendo ser quantificada com a utilização de equipamentos que monitoram a resistência oferecida pelo fluido quando submetido à deformação por cisalhamento (Machado, 2002).

Para a realização da análise de viscosidade neste experimento, baseada na norma técnica ASTM D2270 (ASTM, 1998), é usado o viscosímetro Brookfield DV-II+ Pro com um banho termostático acoplado para controle da temperatura do ensaio (fig. 2.2). O aparelho possui vários tipos de sensores (*spindle*), selecionados em função da viscosidade do óleo a ser analisado. Após inserido no óleo, o sensor é rotacionado a uma velocidade constante e predefinida. O equipamento, então, mede a resistência do fluido ao cisalhamento imposto pelo sensor, fornecendo assim a medida de viscosidade.



Figura 2.2 – Viscosímetro Brookfield DV-II+ Pro acoplado com banho de circulação para controle de temperatura.

Fonte: Autoria própria.

Para a operação do equipamento, inicialmente o banho de circulação e o viscosímetro são ligados. No banho, é selecionada a temperatura. A análise é iniciada somente após o sistema atingir a temperatura desejada, a qual é indicada no visor do viscosímetro. Em seguida, o *spindle* a ser usado na análise é selecionado (a seleção do *spindle* depende da faixa de viscosidade da amostra), acoplado ao equipamento e informado no visor do equipamento em: [SELECT SPINDLE] (onde o *spindle* é selecionado) > [SELECT SPINDLE] (onde o *spindle* selecionado é confirmado). Depois, com o auxílio de uma pipeta ou béquer, a quantidade suficiente (de acordo com o *spindle* usado) de amostra é colocada no porta-amostra do equipamento, o qual é encaixado na jaqueta térmica que está conectada ao banho termostático (fig. 2.2). A jaqueta é, então, fixada no viscosímetro com o auxílio de um parafuso. O sensor de temperatura (PT-100) que está ligado ao viscosímetro é conectado à jaqueta, e a velocidade (rpm) da análise, selecionada em [↑] ou [↓]. A análise é iniciada em [ON]. Por fim, o resultado da análise é lido no visor do equipamento em cP (centipoise).

O experimento é demonstrado no vídeo “[Caracterização de petróleo – Brookfield](#)”, produzido por Carla Michele Frota da Silva, Maximiliano de Freitas Martins, Daniele Cristina de Amorim e Thiago Muza Aversa.

2.3 Análise de densidade e grau API

A densidade é definida como a razão entre a massa e o volume de um corpo, a uma dada pressão e temperatura, e é geralmente expressa em g/cm^3 . No caso do petróleo e seus derivados, ela também pode ser expressa em graus API ($^{\circ}\text{API}$), uma escala arbitrária criada pelo American Petroleum Institute (API), juntamente com o National Bureau of Standards (NBS). A relação entre densidade e grau API é dada pela equação a seguir, sendo que, quanto maior for a densidade do óleo, menor será seu grau API (Fahim; Al-Sahhaf; Elkilani, 2012).

$$^{\circ}\text{API} = (141.5/\text{densidade}^{15,6^{\circ}}) - 131,5$$

O densímetro é utilizado para medir a densidade de líquidos com uma calibração já predefinida realizada pela assistência técnica (g/cm^3). Esse equipamento permite inferir propriedades dos líquidos através da

inspeção de massa específica, principalmente quando os líquidos são misturas e não substâncias, e medir o grau API. Sempre medida em graus, a escala API permite definir o petróleo como: extraleve ($^{\circ}\text{API} \geq 40$), leve ($33 < ^{\circ}\text{API} < 40$), médio ($27 < ^{\circ}\text{API} < 33$), pesado ($19 < ^{\circ}\text{API} < 27$), extrapesado ($15 < ^{\circ}\text{API} < 19$) e asfáltico ($^{\circ}\text{API} < 15$) (Farah, 2012). Neste experimento, é utilizado o densímetro Anton Paar, modelo 4500 (fig. 2.3), e a análise é baseada na norma técnica ASTM-D4052 (ASTM, 2002).



Figura 2.3 – Equipamento para análise de densidade e grau API – densímetro DMA 4500, da Anton Paar. Fonte: Autoria própria.

O densímetro é capaz de fazer as duas análises (densidade e grau API) ao mesmo tempo. Como a segunda é realizada com variações de temperatura, o equipamento é calibrado com regularidade, garantindo um resultado mais preciso. Sua faixa de medição de densidade vai de 0 a 3 g/cm³, sendo necessário um volume mínimo de amostra de 1 mL. Em geral, a análise de óleos muito viscosos requer o aquecimento da amostra antes de ser inserida no aparelho, de modo que o óleo possa fluir mais facilmente para dentro da célula de vidro, evitando que ela se quebre. Para iniciar a análise, a capela ou a exaustão na área do equipamento é sempre ligada.

Antes de começar a análise da amostra, devem ser feitas as verificações da densidade do ar e da água para saber se o equipamento está em

boas condições. Para a primeira, inicialmente a célula é rinsada com acetona e a bomba de ventilação do equipamento ligada para secagem. Após esse procedimento, são selecionadas sequencialmente no visor do densímetro as seguintes opções: [CHECK ADJUSTMENT] > [CHECKS] > [CHECK DO AR] > [START]. Ao final da análise, o equipamento fornece o resultado e informa se ele está dentro do valor esperado. Já para a segunda, uma quantidade de água é injetada no equipamento, com o auxílio de uma seringa, para preenchimento completo da célula, sendo tomado todo o cuidado para que não se formem bolhas na célula. Em seguida, são selecionadas as opções: [CHECK ADJUSTMENT] > [CHECKS] > [CHECK DA ÁGUA] > [START], nessa ordem. Assim como na verificação da densidade do ar, finda a análise, é fornecido o resultado e informado se ele está dentro do valor esperado. Confirmando-se que os valores estão dentro do esperado, a célula é limpa com etanol e seca, e, no visor, seleciona-se a opção [MAIN SCREEN] para voltar à tela inicial.

Para realizar a análise do óleo, uma seringa de 2 mL é preenchida com a amostra (petróleo) e conectada ao equipamento no ponto indicado para injeção. O óleo é injetado até que seja observada sua saída na mangueira de descarte, assegurando-se que o sistema interno do equipamento foi completamente preenchido e que não houve a formação de bolhas. A seringa é mantida conectada ao equipamento durante toda a análise. Esta é identificada no visor do equipamento selecionando-se sequencialmente as opções [SAMPLE LIST] e [SAMPLE NAME], onde o nome da amostra é digitado. Na mesma tela [SAMPLE NAME], é selecionada a sequência [METHOD] > [TYPE] > [CRUDE OIL (API)] para que tanto a densidade quanto o grau API sejam medidos. Em seguida, ainda no visor, é selecionada a opção [MAIN SCREEN] para voltar à tela inicial; após estabilização da temperatura, a análise é iniciada acionando-se a opção [START]. Os resultados nas análises são encontrados em: [MENU] > [DATA MEMORY] > [MEASURING DATA].

O experimento é apresentado em detalhes no vídeo “[Análise de densidade e grau API](#)”, produzido por Carla Michele Frota da Silva, Maximiliano de Freitas Martins, Daniele Cristina de Amorim e Thiago Muza Aversa.

Considerações finais

Sendo o petróleo uma mistura complexa de vários compostos e estando suas propriedades físicas relacionadas às quantidades relativas de cada classe de componentes de uma determinada amostra, sua caracterização é essencial para a identificação do potencial econômico do poço, para a escolha da melhor forma de transporte e logística e para o processo de refino e estocagem do produto.

Apesar de o petróleo, na prática, ser caracterizado por distintas técnicas, este capítulo dedicou-se a demonstrar os procedimentos experimentais de determinação de teor de água, de viscosidade e de densidade/°API. Assim, os dados obtidos a partir das análises aqui apresentadas, além de informar sobre a capacidade de escoamento do petróleo e seu valor agregado, por exemplo, podem também ser muito úteis ao se avaliar o desempenho de um determinado aditivo.

Referências

ASTM – American Society for Testing and Materials. *ASTM D2270*: standard practice for calculating viscosity index from kinematic viscosity at 40 and 100 °C. West Conshohocken, PA: ASTM International, 1998.

ASTM – American Society for Testing and Materials. *ASTM D4052*: density and relative density of liquids by digital density meter. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2002.

ASTM – American Society for Testing and Materials. *ASTM D4928*: standard test methods for water in crude oils by coulometric Karl Fischer titration. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2010.

BRUTTEL, P.; SCHLINK, R. *Water determination by Karl Fischer titration*. Metrohm Monograph 8.026.5013. Switzerland: Metrohm Ltd., 2006. Disponível em: https://www.metrohm.com/pt_br/products/8/0265/80265013.html. Acesso em: 17 mar. 2023.

FAHIM, M. A.; AL-SAHHAF, T. A.; ELKILANI, A. S. *Introdução ao refino de petróleo*. Rio de Janeiro: Elsevier, 2012. Série de Engenharia de Petróleo. p. 40-46.

FARAH, M. A. *Petróleo e seus derivados*: definição, constituição, aplicação, especificações, caracterização. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

GAUTO, M. *Petróleo e gás*: princípios de exploração, produção e refino. Porto Alegre: Bookman, 2016.

MACHADO, J. C. V. *Reologia e escoamento de fluidos*. Rio de Janeiro: Interciência, 2002.

POLIPETRO UFRJ. *Caracterização de petróleo – introdução*. Apresentação de Carla Michele Frota da Silva. Produção: Carla Michele Frota da Silva, Maximiliano de Freitas Martins, Daniele Cristina de Amorim e Thiago Muza Aversa. YouTube, 6 out. 2021a. Disponível em: <https://youtu.be/b7zrYdNM0kI>. Acesso em: 17 mar. 2023.

POLIPETRO UFRJ. *Caracterização de petróleo – Karl Fischer*. Apresentação de Carla Michele Frota da Silva e Daniele Cristina de Amorim. Produção: Carla Michele Frota da Silva, Maximiliano de Freitas Martins, Daniele Cristina de Amorim e Thiago Muza Aversa. YouTube, 6 out. 2021b. Disponível em: <https://youtu.be/Kp43jN12ilA>. Acesso em: 17 mar. 2023.

POLIPETRO UFRJ. *Caracterização de petróleo – Brookfield*. Apresentação de Carla Michele Frota da Silva. Produção: Carla Michele Frota da Silva, Maximiliano de Freitas Martins, Daniele Cristina de Amorim e Thiago Muza Aversa. YouTube, 6 out. 2021c. Disponível em: <https://youtu.be/84y54X98eTU>. Acesso em: 17 mar. 2023.

POLIPETRO UFRJ. *Análise de densidade e grau API*. Apresentação de Carla Michele Frota da Silva e Daniele Cristina de Amorim. Produção: Carla Michele Frota da Silva, Maximiliano de Freitas Martins, Daniele Cristina de Amorim e Thiago Muza Aversa. YouTube, 29 mar. 2022. Disponível em: <https://youtu.be/buFjqRj0S50>. Acesso em: 17 mar. 2023.

SPINELLI, L.; LUCAS, E. F. Polymers in the production of crude oil: I. Experimental discipline to teach laboratory tests to evaluate polymers performance. *J. Mat. Edu.*, v. 39, p. 125-130, 2017.

3

Estimulação ácida

Gustavo G. Celestino, Maximiliano F. Martins,
Leonardo D. Ferreira, Marcele C. Santos e Camila A. Silva

A estimulação ácida, ou simplesmente acidificação, é uma operação utilizada em reservatórios de petróleo com o objetivo de aumentar a permeabilidade da formação rochosa com a consequente restauração da produção desse óleo. Nessa técnica, são injetados pelo poço produtor, em geral, ácido clorídrico ou ácido fluorídrico, em função do tipo de rocha na qual o petróleo está localizado: rocha carbonática e rocha arenítica, respectivamente, o que leva a reações químicas de ataque (fig. 3.1) (Fernandes, 2001; Thomas, 2001; Rae; Di Lullo, 2003; Barreto, 2010; Kharisov *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2013; Lucas; Ferreira; Khalil, 2015a, 2015b; Cash; Zhu; Hill, 2016; Guo *et al.*, 2017; Jafarpour *et al.*, 2019; Xiao *et al.*, 2019; Guo *et al.*, 2020; Zhao *et al.*, 2020).

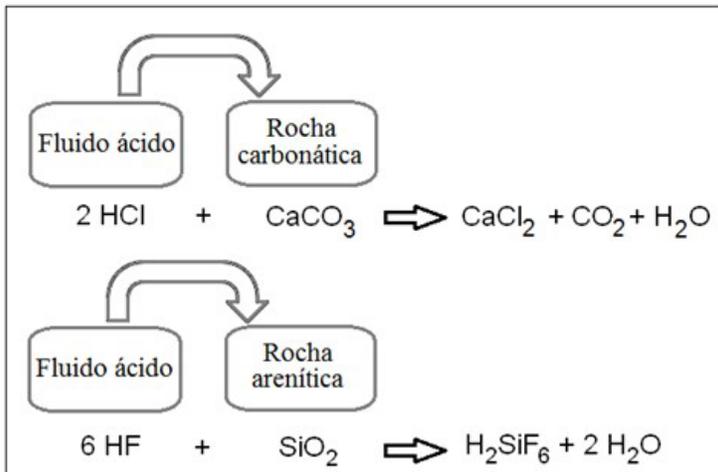


Figura 3.1 – Reações químicas de ataque de fluido ácido à rocha-reservatório.
Fonte: Autoria própria.

Neste capítulo, a estimulação ácida é demonstrada através da reação do ácido clorídrico (HCl) com o carbonato de cálcio (CaCO_3), simulando uma formação rochosa do tipo carbonática.

3.1 Reação de ácido clorídrico com carbonato de cálcio

A reação de ácido clorídrico com carbonato de cálcio tem como objetivo simular a operação de estimulação ácida por meio da reação química que promove o consumo da segunda substância, presente na composição mineralógica da rocha, pela ação da primeira. Tal reação consiste na adição, gota a gota, da solução de ácido clorídrico sobre o carbonato de cálcio por meio do aparato experimental apresentado na figura 3.2. Neste experimento, são utilizados 50 mL de uma solução a 0,1 mol/L de HCl e 1 g de CaCO_3 .

IMPORTANTE: Durante o preparo da solução de ácido clorídrico, este é sempre diluído em água antes de avolumar o balão. Para isso, primeiro uma pequena quantidade de água é colocada no balão volumétrico; em seguida, é adicionado o ácido concentrado; e, por fim, o balão volumétrico é avolumado com água.

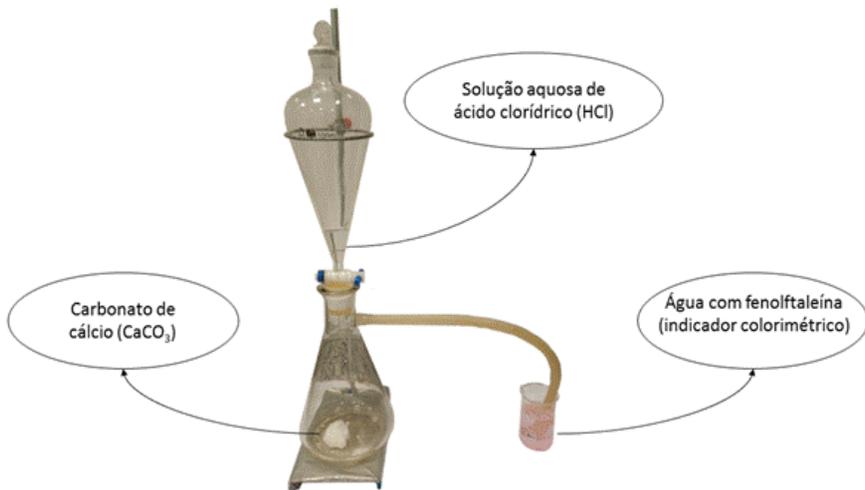


Figura 3.2 – Aparato experimental utilizado em ensaios de simulação da operação de estimulação ácida por meio da reação química entre o ácido clorídrico e o carbonato de cálcio. Fonte: Autoria própria.

Para a realização deste experimento, a massa de carbonato de cálcio é colocada em um Kitasato, juntamente com uma pequena quantidade de água destilada, e o volume da solução de ácido clorídrico, no funil de bromo, que está acoplado ao Kitasato por meio de uma rolha de vedação. Em um béquer, é adicionada água destilada contendo uma gota de fenolftaleína, opcionalmente utilizada para se observar visualmente a modificação do pH do meio. A mangueira de saída do Kitasato é, então, mergulhada na água contida no béquer para que seja possível a visualização das borbulhas de gás carbônico (CO₂) produzidas durante a reação. O procedimento é executado com a abertura da torneira do funil de bromo, deixando-se gotejar o ácido clorídrico sobre o carbonato de cálcio úmido, o que leva à seguinte reação química no Kitasato:



No béquer, a presença do gás carbônico na água leva à reação química mostrada abaixo, provocando um aumento da acidez do meio. Como consequência, é observada uma mudança da coloração da solução pela presença do indicador de pH utilizado. A fenolftaleína, especificamente, apresenta coloração rósea em valores de pH > 8,2; abaixo desse valor, não é vista qualquer coloração.



O experimento é demonstrado no vídeo “[Estimulação ácida](#)”, produzido por Gustavo de Gusmão Celestino, Maximiliano de Freitas Martins, Camila Assis da Silva e Marcele de Carvalho dos Santos.

Considerações finais

A estimulação ácida é uma técnica usada para aumentar a produção de petróleo por meio da restauração de poços. Ao serem injetados na formação rochosa, os ácidos reagem com as rochas, degradando-as e aumentando a porosidade e a permeabilidade da formação.

Neste capítulo, demonstrou-se a reação que ocorre entre o ácido clorídrico (simulando o fluido de acidificação) e o carbonato de cálcio (simulando a formação rochosa). Nessa técnica, os polímeros não são usados como aditivo principal, entretanto, podem compor as formulações

de fluidos de acidificação, agindo, entre outras funções, como agente espessante para, por exemplo, controlar a cinética da reação e como antiespumante para prevenir a formação de espumas.

Referências

BARRETO, M. N. *Caracterização de materiais para garantir a condutividade de fraturas hidráulicamente induzidas em poços de petróleo e gás*. 255 f. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/colecao.php?strSecao=resultado&nrSeq=16581@2>. Acesso em: 1º abr. 2022.

CASH, R.; ZHU, D.; HILL, A. D. Acid fracturing carbonate-rich shale: a feasibility investigation of eagle ford formation. *In: SPE ASIA PACIFIC HYDRAULIC FRACTURING CONFERENCE*, August 2016, Beijing, China. *Proceedings*. Beijing, China: SPE, 2016. DOI: <https://doi.org/10.2118/181805-MS>. Acesso em: 1º abr. 2022.

FERNANDES, P. D. Técnicas de estimulação: aumentando a produtividade de poços de petróleo. *Boletim BVEP*, ano I, n. 17, 2001.

GUO, J.; GOU, B.; QIN, N.; ZHAO, J.; WU, L.; WANG, K.; REN, J. An innovative concept on deep carbonate reservoir stimulation: three-dimensional acid fracturing technology. *Natural Gas Ind. B*, v. 7, n. 5, p. 484-497, 2020.

GUO, T.; LI, Y.; DING, Y.; QU, Z.; GAI, N.; RUI, Z. Evaluation of acid fracturing treatments in shale formation. *Energy Fuels*, v. 31, n. 10, p. 10.479-10.489, 2017.

JAFARPOUR, H.; MOGHADASI, J.; KHORMALI, A.; PETRAKOV, D. G.; ASHENA, R. Increasing the stimulation efficiency of heterogeneous carbonate reservoirs by developing a multi-batched acid system. *J. Petrol. Sci. Eng.*, v. 172, p. 50-59, 2019.

KHARISOV, R. Y.; FOLOMEEV, A. E.; SHARIFULLIN, A. R.; BULGAKOVA, G. T.; TELIN, A. G. Integrated approach to acid treatment optimization in carbonate reservoirs. *Energy Fuels*, v. 26, n. 5, p. 2.621-2.630, 2012.

LIU, M.; ZHANG, S.; MOU, J.; ZHOU, F. Wormhole propagation behavior under reservoir condition in carbonate acidizing. *Transp. Porous Media*, v. 96, n. 1, p. 203-220, 2013.

LUCAS, E. F.; FERREIRA, L. S.; KHALIL, C. N. Polymers applications in petroleum production. *In: MARK, H. F. Encyclopedia of polymer science and technology*. New York: J. Wiley & Sons, 2015a.

LUCAS, E. F.; FERREIRA, L. S.; KHALIL, C. N. *Aplicação de polímeros na produção de petróleo*. 2. ed. Rio de Janeiro, 2015b. E-book.

POLIPETRO UFRJ. *Estimulação ácida*. Apresentação de Gustavo de Gusmão Celestino e Maximiliano de Freitas Martins. Produção: Gustavo de Gusmão Celestino, Maximiliano de Freitas Martins, Camila Assis da Silva e Marcele de Carvalho dos Santos. YouTube, 11 out. 2021. Disponível em: https://youtu.be/kd2ND_vDA_k. Acesso em: 17 mar. 2023.

RAE, P.; DI LULLO, G. Matrix acid stimulation – a review of the state-of-the-art. *In: SPE – EUROPEAN FORMATION DAMAGE CONFERENCE*, May 2003, The Hague, Netherlands. *Proceedings*, The Hague, Netherlands: SPE, 2003. DOI: <https://onepetro.org/SPEEFDC/proceedings-abstract/03EFDC/All-03EFDC/SPE-82260-MS/137382>. Acesso em: 1º abr. 2022.

THOMAS, J. E. *Fundamentos da engenharia de petróleo*. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

XIAO, Y.; WANG, H.; GUO, J.; LU, L.; CHENG, Y.; CHEN, M.; FAN, F.; XUE, H. Acid fracturing was selected to stimulate the potential production in low permeability reservoirs in Ahdeb oilfield, Iraq. *In: SPE – MIDDLE EAST OIL AND GAS SHOW AND CONFERENCE*, March 2019, Manama, Bahrain. *Proceedings*, Manama, Bahrain: SPE, 2019. DOI: <https://doi.org/10.2118/194900-MS>. Acesso em: 1º abr. 2022.

ZHAO, L.; CHEN, X.; ZOU, H.; LIU, P.; LIANG, C.; ZHANG, N.; LI, N.; LUO, Z.; DU, J. A review of diverting agents for reservoir stimulation. *J. Petrol. Sci. Eng.*, v. 187, 2020.

4

Incrustação inorgânica

Gustavo G. Celestino, Suzanny P. Carvalho,
Maximiliano F. Martins, Letícia Steckel, Marcele C. Santos,
Luise S. S. Oliveira, Camila A. Silva e Taissa Z. Lopes

Incrustações inorgânicas, ou *scale*, podem ser definidas como compostos químicos de natureza inorgânica que precipitam e aderem nas superfícies de equipamentos e/ou no próprio reservatório, dependendo da variação de alguns fatores no sistema, tais como: pH, temperatura, pressão e composição da água (Kelland, 2009; Kumar; Vishwanatham; Kundu, 2010; Jensen; Kelland, 2012; Lucas; Ferreira; Khalil, 2015a, 2015b).

Os principais tipos de incrustações inorgânicas encontradas em poços produtores de petróleo são: carbonato de cálcio, sulfato de bário, sulfato de cálcio e sulfato de estrôncio (Carvalho *et al.*, 2017, 2019; Mady *et al.*, 2018). Esses sais são formados a partir da incompatibilidade química da água de formação (rica em íons cálcio, bário e estrôncio) com a água de injeção (rica em íons carbonato e sulfato) utilizada em operações de recuperação secundária (Kumar; Vishwanatham; Kundu, 2010; Carvalho *et al.*, 2017; Mady *et al.*, 2018).

Este capítulo tem como objetivo avaliar a formação de incrustações inorgânicas de sulfatos (teste estático de precipitação) e observar a influência de um aditivo polimérico no processo de precipitação (microscopia eletrônica de varredura), bem como analisar a eficiência do aditivo polimérico na inibição de formação das incrustações inorgânicas em condições de campo (análise dinâmica de incrustação) (Verraest *et al.*, 1996; Spinelli; Lucas, 2017; Carvalho *et al.*, 2019; Zhou; Gu; Yi, 2019).

4.1 Teste estático de precipitação

O teste estático de precipitação consiste na mistura de água de injeção (AI), rica em sulfato, com água de formação (AF), rica em cátions divalentes (Ca^{2+} , Ba^{2+}), em uma proporção de 60:40 (AI:AF) (Carvalho *et*

al., 2017). Para isso, são preparadas duas salmouras sintéticas, de acordo com as concentrações demonstradas na tabela 4.1, com a adição de cada sal, separadamente, em um balão volumétrico de 100 mL, o qual é avolumado com água deionizada. Cada solução é homogeneizada, com agitação magnética em temperatura ambiente, até não ser possível a visualização, a olho nu, de qualquer sólido suspenso. Após a completa solubilização, são transferidos 60 mL de água de injeção para um frasco de Erlenmeyer com capacidade de 100 mL e 40 mL de água de formação para outro Erlenmeyer de mesma capacidade. As soluções são dispostas em estufa com a temperatura previamente ajustada para 90 °C. Após trinta minutos, as duas soluções são misturadas, observando-se uma possível precipitação. Nesse procedimento, o aditivo inibidor não é adicionado, sendo considerado o ensaio em branco.

Para avaliação da ação do aditivo polimérico, o mesmo procedimento descrito acima é realizado, com exceção da etapa de preparo da água de injeção, na qual é adicionado o aditivo na concentração de estudo. Após o preparo dos dois tipos de água, estes são misturados, observando-se uma possível diferença na precipitação em relação ao ensaio em branco. A diferença nas características dos precipitados é verificada por análise de microscopia eletrônica de varredura (SEM), como abordado no próximo tópico.

Tabela 4.1 – Concentração de sais para o preparo de salmouras sintéticas de água de injeção e água de formação para avaliação da precipitação de sulfatos

Íon	Sais	Concentração (mg/L)			
		Água de injeção [AI]	(g/100 mL)	Água de formação [AF]	(g/100 mL)
Na ⁺	NaCl	10.890	2,40	21.275	5,40
Ca ²⁺	CaCl ₂ ·2H ₂ O	428	0,15	2.000	0,73
Ba ²⁺	BaCl ₂ ·2H ₂ O	0	0,00	269	0,048
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	2.960	0,43	0	0,00

Fonte: Autoria própria.

A realização do experimento pode ser conferida no vídeo “[Incrustação inorgânica: teste estático de precipitação](#)”, produzido por Gustavo

de Gusmão Celestino, Maximiliano de Freitas Martins, Camila Assis da Silva e Marcele de Carvalho dos Santos.

4.2 Avaliação da morfologia dos cristais por microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Alguns aditivos químicos agem inibindo completamente a formação de certos tipos de sais responsáveis pela incrustação inorgânica. Outros não inibem a formação de precipitados, mas agem na modificação da morfologia dos cristais formados no sentido de evitar a geração de incrustação a partir dos precipitados (Zhou; Gu; Yi, 2019). Nesse caso, a avaliação da *performance* do aditivo requer uma análise de SEM para a verificação da morfologia dos cristais formados na presença e na ausência do aditivo.

Neste experimento, os cristais formados no ensaio anterior (4.1) são analisados por SEM, utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura da Tescan, modelo Vega 3. Para tanto, primeiramente, a dispersão aquosa contendo os cristais é filtrada a vácuo, usando-se membrana hidrofílica 0,45 μm , e o precipitado é seco em estufa de circulação de ar a 60 °C. As micrografias das amostras são obtidas colocando-se os cristais coletados previamente (4.1) sob uma fita autocolante de carbono, que é posta em um porta-amostras de alumínio e, em seguida, submetida a uma varredura com tensão de 15 KV.

O experimento é demonstrado no vídeo [“Avaliação da morfologia dos cristais por SEM”](#), produzido por Gustavo de Gusmão Celestino, Luise da Silva Santos de Oliveira e Taissa Zangerolami Lopes.

4.3 Análise dinâmica de incrustação (*Dynamic Scale Loop* – DSL)

A avaliação da eficiência de inibição dos aditivos é obtida através da análise dinâmica de incrustação (*Dynamic Scale Loop* – DSL) (Mady; Kel-land, 2017; Mady *et al.*, 2018), cujo equipamento é basicamente composto por duas bombas, dois *loops*, um transmissor de pressão diferencial (PDT), um *loop* de mistura, uma estufa e um computador (*software* do fabricante) (fig. 4.1). Nele, uma bomba é usada para injetar a água de formação no sistema e a outra, a água de injeção. Os *loops* individuais induzem a mudança de regime de fluxo em cada um dos fluidos. A mistura

dessas águas ocorre no *loop* de mistura dentro da estufa, a qual é utilizada para simular a temperatura de condição de campo. O transmissor de pressão diferencial mede a pressão antes e depois do *loop* de mistura e o *software* compila os dados e controla os parâmetros.

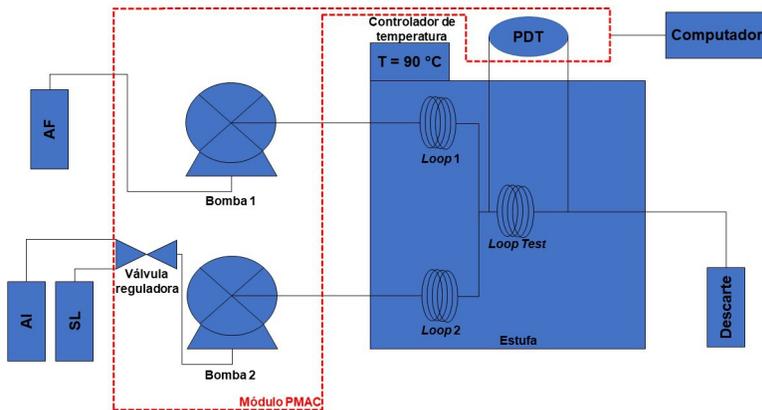


Figura 4.1 – Esquema do equipamento de análise dinâmica de incrustação (DSL), sendo AF a água de formação, AI a água de injeção, SL a solução de limpeza e PDT o transmissor de pressão diferencial. Fonte: Autoria própria.

Para a realização da análise, inicialmente o sistema é ligado na seguinte ordem: [ESTUFA] > [MÓDULO DA PMAC] (que inclui as duas bombas e o transmissor de pressão diferencial) > [COMPUTADOR]. A temperatura da estufa é ajustada para 90 °C e todo o controle do módulo é realizado pelo operador através do *software*.

Neste experimento, a eficiência do aditivo polimérico utilizado no ensaio apresentado na seção 4.1 é avaliada pela DSL. Para isso, as concentrações das águas de formação e de injeção seguem as mesmas composições da tabela 4.1. As análises são conduzidas na presença e na ausência do aditivo inibidor com concentração de 250 mg/L, solubilizado previamente na água de injeção. Os tubos de entrada das bombas 1 e 2 são imersos, respectivamente, nos recipientes que contêm a água de formação e a de injeção (na ausência de inibidor). As vazões de injeção controladas pelas bombas são programadas no *software* a 6 mL/min e 4 mL/min para a água de injeção e a de formação, respectivamente, mantendo-se a proporção indicada no experimento supracitado. A análise

é interrompida automaticamente quando a obstrução do *loop* de mistura causa um diferencial de pressão (ΔP) igual a 10 psi. Nesse ponto, as bombas são desligadas e, através de uma troca de válvulas também automática, a bomba que injeta a água de injeção passa a injetar uma solução de limpeza do *loop* (solução aquosa de ácido etilendiamina triacetico (EDTA) em pH = 10, na concentração de 0,5 mol/L) durante quarenta minutos. O mesmo procedimento é repetido com aditivo na água de injeção, na concentração indicada anteriormente.

Ao término das análises, o equipamento fornece resultados em gráficos de pressão diferencial *versus* tempo (fig. 4.2). A eficiência do aditivo é, basicamente, avaliada pelo tempo necessário para que ocorra obstrução do duto: quanto maior for o tempo de análise, maior será a eficiência do aditivo. Ou seja, espera-se que a análise que contém o aditivo polimérico requeira um tempo maior para causar a obstrução do sistema quando comparada à análise na ausência de aditivo.

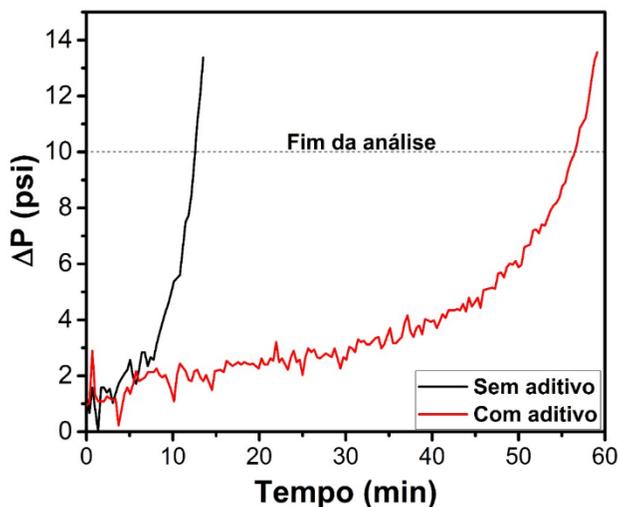


Figura 4.2 – Exemplo de gráfico gerado pela análise dinâmica de incrustação (DSL). Fonte: Autoria própria.

A execução do experimento pode ser vista no vídeo “[Análise dinâmica de incrustação \(DSL\)](#)”, produzido por Gustavo de Gusmão Celestino, Luise da Silva Santos de Oliveira e Marcele de Carvalho dos Santos.

Considerações finais

A recuperação secundária é utilizada na indústria do petróleo para manter a produção após o início do declínio natural de exploração do poço, utilizando água do mar. Na formação rochosa, a água do mar, rica em íons sulfato e carbonato, entra em contato com a água já presente no reservatório (água conata), rica em íons cálcio, bário, etc. A mistura dessas águas pode levar à formação de sais de insolúveis de sulfatos (CaSO_4 , SrSO_4 e BaSO_4) ou carbonatos (CaCO_3 , SrCO_3 e BaCO_3), os quais são indesejáveis por gerarem depósitos sólidos no fluido em produção. Diante disso, aditivos poliméricos podem ser empregados para evitar a deposição desses sais e, conseqüentemente, uma eventual parada na produção, trazendo prejuízos para a indústria petrolífera.

Neste capítulo, foram descritos dois ensaios utilizados para avaliar a eficiência de aditivos inibidores de formação de incrustação inorgânica: o teste estático de precipitação e a análise dinâmica de incrustação, tendo o primeiro mostrado que a presença do aditivo é capaz de reduzir a quantidade de sal depositado. Destacou-se ainda que um bom aditivo para a inibição de incrustação inorgânica tem de apresentar uma concentração mínima do inibidor em quantidades subestequiométricas (entre 1 e 500 mg/L), determinada com a utilização da análise dinâmica de incrustação.

Ademais, a eficiência de um aditivo não está somente relacionada à redução da quantidade do precipitado, mas também à morfologia dos cristais gerados, sendo desejada a formação de cristais assimétricos e menos aderentes, o que pode ser monitorado por microscopia eletrônica de varredura do precipitado gerado mesmo na presença do aditivo, conforme aqui apresentado.

Referências

- CARVALHO, S. P.; PALERMO, L. C. M.; BOAK, L.; SORBIE, K.; LUCAS, E. F. Influence of terpolymer based on amide, carboxylic, and sulfonic groups on the barium sulfate inhibition. *Energy Fuels*, v. 31, n. 10, p. 10.648-10.654, 2017.
- CARVALHO, S. P.; PALERMO, L. C. M.; BOAK, L. S.; SORBIE, K. S.; LUCAS, E. F. Polymers in the production of crude oil: III. Static compatibility and adsorption tests procedure for scale inhibition. *J. Mat. Edu.*, v. 41, p. 95-102, 2019.

JENSEN, M. K.; KELLAND, M. A. A new class of hyperbranched polymeric scale inhibitors. *J. Petrol. Sci. Eng.*, Supplement C, v. 94-95, p. 66-72, 2012.

KELLAND, M. A. *Production chemicals for the oil and gas industry*. New York: CRC Press, 2009.

KUMAR, T.; VISHWANATHAM, S.; KUNDU, S. S. A laboratory study on pteroyl-l-glutamic acid as a scale prevention inhibitor of calcium carbonate in aqueous solution of synthetic produced water. *J. Petrol. Sci. Eng.*, v. 71, n. 1-2, p. 1-7, 2010.

LUCAS, E. F.; FERREIRA, L. S.; KHALIL, C. N. Polymers applications in petroleum production. In: MARK, H. F. *Encyclopedia of polymer science and technology*. New York: J. Wiley & Sons, 2015a.

LUCAS, E. F.; FERREIRA, L. S.; KHALIL, C. N. *Aplicação de polímeros na produção de petróleo*. 2. ed. Rio de Janeiro, 2015b. E-book.

MADY, M. F.; CHAROENSUMRAN, P.; AJIRO, H.; KELLAND, M. A. Synthesis and characterization of modified aliphatic polycarbonates as environmentally friendly oilfield scale inhibitors. *Energy Fuels*, v. 32, n. 6, p. 6.746-6.755, 2018.

MADY, M. F.; KELLAND, M. A. Study on various readily available proteins as new green scale inhibitors for oilfield scale control. *Energy Fuels*, v. 31, n. 6, p. 5.940-5.947, 2017.

POLIPETRO UFRJ. *Incrustação inorgânica: teste estático de precipitação*. Apresentação de Gustavo de Gusmão Celestino e Maximiliano de Freitas Martins. Produção: Gustavo de Gusmão Celestino, Maximiliano de Freitas Martins, Camila Assis da Silva e Marcele de Carvalho dos Santos. YouTube, 6 nov. 2021. Disponível em: <https://youtu.be/oL3bxOEwTqs>. Acesso em: 20 mar. 2023.

POLIPETRO UFRJ. *Avaliação da morfologia dos cristais por SEM*. Apresentação de Gustavo de Gusmão Celestino e Maximiliano de Freitas Martins. Produção: Gustavo de Gusmão Celestino, Luise da Silva Santos de Oliveira e Taissa Zangerolami Lopes. YouTube, 7 abr. 2022a. Disponível em: https://youtu.be/nW_qirJN49M. Acesso em: 20 mar. 2023.

POLIPETRO UFRJ. *Análise dinâmica de incrustação (DSL)*. Apresentação de Gustavo de Gusmão Celestino. Produção: Gustavo de Gusmão Celestino, Luise da Silva Santos de Oliveira e Taissa Zangerolami Lopes. YouTube, 28 mar. 2022b. Disponível em: <https://youtu.be/xL5EefBz7UQ>. Acesso em: 20 mar. 2023.

SPINELLI, L.; LUCAS, E. F. Polymers in the production of crude oil: I. Experimental discipline to teach laboratory tests to evaluate polymers performance. *J. Mat. Edu.*, v. 39, p. 125-130, 2017.

VERRAEEST, D. L.; PETERS, J. A.; VAN BEKKUM, H.; VAN ROSMALEN, G. M. Carboxymethyl inulin: a new inhibitor for calcium carbonate precipitation. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 73, n. 1, p. 55-62, 1996.

ZHOU, M.; GU, Y.; YI, R. Preparation and performance evaluation of a new ter-polymer scale inhibitor. *J. Macromol. Sci., A: Pure Appl. Chem.*, v. 56, n. 11, p. 1.060-1.070, 2019.

5

Asfaltenos

Daniela Hartmann, Giovanna F. Santos, Leidiane G. Reis,
Tatiana S. L. Maravilha, Thiago S. Gomes e Elizabete F. Lucas

Asfaltenos são uma classe de compostos do petróleo que apresenta elevada aromaticidade e a presença de heteroátomos. São tidos como as moléculas mais polares do petróleo que, sob determinadas condições, tendem a se agregar e, eventualmente, a precipitar, formando depósitos sólidos altamente indesejáveis. A precipitação de asfaltenos pode ocorrer na formação rochosa, nas bombas e válvulas, em tanques de armazenamento e até nas linhas de refino. Desse modo, prever a estabilidade dos asfaltenos no petróleo e avaliar moléculas capazes de aumentar essa estabilidade são de grande importância para a indústria petrolífera.

O *onset* de precipitação dos asfaltenos é uma técnica utilizada para avaliar a estabilidade dos asfaltenos em um dado petróleo, sendo seu valor determinado pelo volume mínimo de agente floculante necessário para induzir a precipitação desses compostos (Barreira *et al.*, 2018; Lordeiro *et al.*, 2021). Essa prática tem como objetivo determinar o *onset* de precipitação dos asfaltenos em uma amostra de petróleo por meio da titulação de n-heptano e do monitoramento da precipitação com o uso de duas técnicas distintas: espectrometria de absorção no infravermelho próximo (FT-NIR) e microscopia óptica (MO).

O ensaio pode ser realizado sem diluição e com diluição prévia da amostra. No primeiro caso, o petróleo puro é acondicionado no recipiente de análise. Já no segundo, é adicionada a ele uma determinada quantidade do solvente floculante n-heptano, a qual depende da viscosidade da amostra em estudo. O volume de floculante utilizado na pré-diluição deve ser o mínimo necessário para reduzir a viscosidade e ajustar de forma adequada a agitação da amostra no início do ensaio. Assim, quando uma pré-diluição é requerida, a quantidade de solvente

floculante utilizada deve ser contabilizada no cálculo do *onset* de precipitação (Kelland, 2009; Garreto *et al.*, 2010; Garreto; Mansur; Lucas, 2013; Lucas; Ferreira; Khalil, 2015a, 2015b).

Além de petróleo, esse ensaio também pode ser aplicado a sistemas-modelo de asfaltenos em solvente, muito utilizados em investigações da influência de diferentes parâmetros sobre a estabilidade dos asfaltenos. Nesse caso, os asfaltenos utilizados podem ser extraídos de petróleos ou de resíduos asfálticos de refinaria (Ferreira *et al.*, 2015; Spinelli; Lucas, 2017).

Neste capítulo, são descritos os experimentos de determinação de *onset* de precipitação de asfaltenos que utilizam uma amostra de petróleo viscoso que requer pré-diluição.

5.1 Titulação com n-heptano e monitoramento por espectrometria de infravermelho próximo (FT-NIR)

A determinação do *onset* de precipitação dos asfaltenos monitorada por FT-NIR baseia-se no princípio de absorção de luz pelos asfaltenos. A adição de um agente flocculante (n-heptano) inicialmente provocará a diluição da amostra até induzir a precipitação dos asfaltenos. Esse fenômeno provoca uma variação da intensidade de absorção do meio e permite identificar o menor volume de flocculante necessário para induzir o início dessa precipitação (Spinelli; Lucas, 2017; Nunes *et al.*, 2019).

O sistema de análise é constituído por: (i) um recipiente contendo o solvente flocculante; (ii) uma bomba impulsora de fluidos que irá titular o solvente sobre a amostra de petróleo a uma vazão controlada; (iii) a amostra em análise propriamente dita, mantida sobre uma placa de agitação magnética; e (iv) um espectrômetro FT-NIR equipado com uma sonda externa, inserida na amostra, e um computador com o programa Opus (fig. 5.1).

5.1.1 Preparo da amostra

Como já mencionado, este ensaio envolve a pré-diluição do petróleo. Assim, para o preparo da amostra, primeiramente o volume predefinido de n-heptano é adicionado a um copo de vidro com geometria específica (fig. 5.2) contendo a barra de agitação magnética. O sistema é colocado

sobre uma placa de agitação magnética e mantido sob agitação para adição do petróleo. Uma vez que a massa de petróleo adicionada deve ser conhecida, o seguinte procedimento é realizado: (i) uma quantidade de petróleo é colocada em um béquer; (ii) uma pipeta Pasteur de plástico é inserida no petróleo; (iii) esse conjunto é levado a uma balança semianalítica, a qual é zerada; (iv) utilizando a pipeta, o petróleo é gotejado sobre o solvente que está sob agitação; (v) a pipeta é novamente inserida no béquer e a redução da massa de petróleo é verificada na balança; (vi) esse procedimento é repetido até que a balança indique uma redução de massa de aproximadamente 7,0 g; (vii) a massa de petróleo transferida para o copo de análise é anotada; (viii) o copo de vidro é fechado com filme plástico para evitar perda do solvente por evaporação; e (ix) o sistema é mantido sob agitação por cinco minutos.

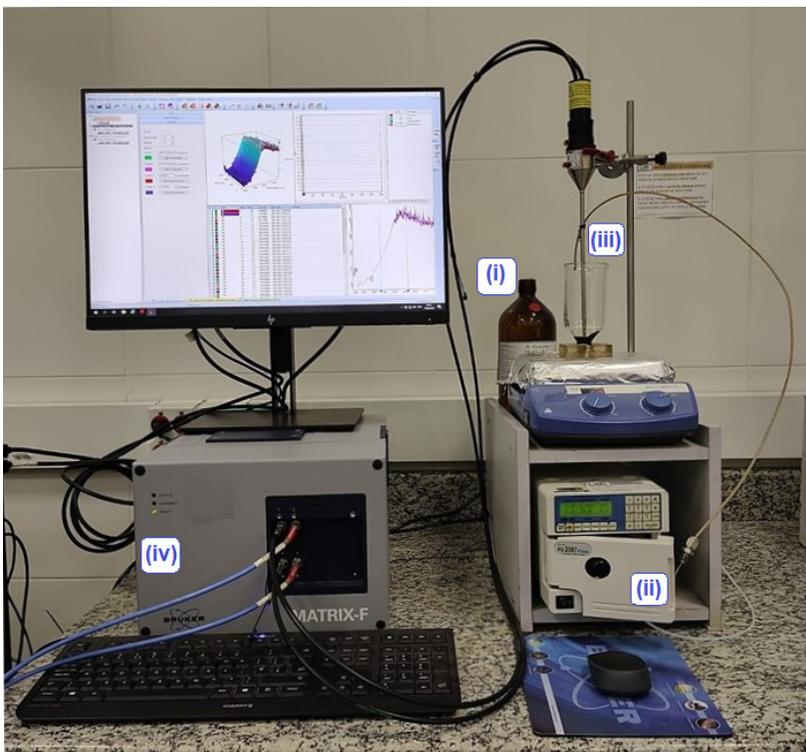


Figura 5.1 – Sistema de análise de *onset* de precipitação de asfaltenos com titulação de floculante e monitoramento por espectrometria de infravermelho próximo (FT-NIR). Fonte: Autoria própria.



Figura 5.2 – Copo de vidro com geometria específica para ensaio de *onset* de precipitação de asfaltenos por titulação com solvente floculante e monitoramento por espectrometria de infravermelho próximo (FT-NIR).
Fonte: Autoria própria.

5.1.2 Análise no FT-NIR

Antes de cada ensaio, deve ser realizada a medida de *background* (também conhecida como espectro de fundo) com o solvente titulante n-heptano. Essa medida serve como uma prova em branco para eliminar interferências do ambiente, como umidade ou presença de gás carbônico.

O equipamento utilizado neste experimento para as análises de infravermelho próximo é um Matrix F, do fabricante Bruker, com *software* Opus. Para iniciar a análise da amostra, é necessário que a mangueira que adiciona o agente floculante à amostra esteja completamente preenchida com solvente. Ao copo de vidro que contém a amostra é introduzida a sonda do FT-NIR com profundidade suficiente somente para cobrir toda a janela de detecção da sonda, uma vez que esta não deve entrar em contato com a barra magnética de agitação. A agitação é ajustada de acordo com a formação do vórtex, sendo controlada de modo a não formar um vórtex excessivo e permanecer constante ao longo do ensaio.

A agitação adequada durante todo o processo é de fundamental importância para a realização do ensaio.

Ainda nessa etapa, são ajustados alguns parâmetros no FT-NIR, tais como a identificação da análise, o tempo do ensaio e o ganho adequado para a amostra, verificando-se o sinal e o espectro obtidos antes de iniciar a titulação. Além disso, a bomba cromatográfica que adiciona o floculante (n-heptano) à amostra é programada com os seguintes parâmetros do ensaio: tempo de análise e vazão do titulante, que, para este experimento, são quarenta minutos e 1 mL/min, respectivamente. Cabe destacar que é importante que o nível de solvente na garrafa de n-heptano seja verificado, de modo a não permitir a entrada de ar na bomba, e que a vazão da bomba seja conferida periodicamente.

Por fim, com a agitação da amostra ajustada, o FT-NIR é acionado simultaneamente ao início da adição do agente floculante sob vazão controlada. Utilizando-se a ferramenta “reaction monitoring” do *software*, é possível acompanhar a análise em tempo real, bem como visualizar os espectros acumulados em uma representação 3D.

5.1.3 Tratamento dos dados

Diversos tratamentos podem ser realizados a partir dos dados obtidos, como a análise dos espectros individualmente ou o destaque a algum fenômeno ocorrido em um determinado momento ou faixa de comprimento de onda. Neste experimento, finalizado o teste, os dados são copiados em um arquivo no *software* Bloco de Notas com os valores de absorvância obtidos a cada trinta segundos em um comprimento de onda de 1.600 nm, previamente integrados no método estabelecido para o ensaio. A partir desses dados, é plotado um gráfico de absorvância *versus* volume de n-heptano/grama de amostra, no qual se estabelece o início da precipitação dos asfaltenos no valor mínimo de absorvância. É importante destacar que, nos ensaios realizados em amostras de petróleo puras (sem diluição), o volume de n-heptano/grama de amostra inicial no gráfico é zero. Já nos ensaios realizados em amostras de petróleo com adição prévia de solvente (com diluição), o volume de n-heptano/grama de amostra inicial é maior que zero, em função da pré-diluição realizada para o ajuste inicial da viscosidade.

5.1.4 Cálculo do onset de precipitação de asfaltenos

O cálculo do *onset* de precipitação de asfaltenos é determinado pela seguinte equação:

$$\text{Onset} = (B)/(A),$$

onde:

(A) é a massa pesada de petróleo (em gramas) e

(B) é o volume total de n-heptano (em mililitros), formado pela soma do volume adicionado na pré-diluição (se houver) com o volume adicionado pela bomba cromatográfica até o valor mínimo de intensidade de absorção.

Para este ensaio, tem-se 7,04 g de massa de petróleo e 20,0 mL de volume de n-heptano, logo, o *onset* é igual a 2,84 mL n-heptano/g petróleo.

A realização do experimento pode ser vista no vídeo [“Onset de precipitação de asfaltenos – titulação com n-heptano e detecção por infravermelho próximo”](#), produzido por Daniela Hartmann, Giovanna Ferreira dos Santos e Thiago Santiago Gomes.

5.2 Titulação com n-heptano e monitoramento por microscopia óptica (MO)

A MO é utilizada para a determinação do *onset* de precipitação dos asfaltenos em um dado petróleo a partir da observação da precipitação das primeiras partículas de asfaltenos pela adição de um determinado volume de agente floculante. Essa metodologia tem como grande vantagem a possibilidade da determinação do *onset* de precipitação utilizando-se uma massa de amostra relativamente pequena, por exemplo, 1 g. Por outro lado, com o uso das técnicas de detecção de UV-visível e FT-NIR, são necessárias quantidades de amostras relativamente maiores, de 7 a 10 g.

Neste ensaio, é determinado o *onset* de precipitação de uma amostra de petróleo titulada com n-heptano e o resultado é comparado com aquele obtido por FT-NIR (Lucas, 2015a, 2015b; Spinelli, 2017).

5.2.1 Preparo da amostra

Para este ensaio são pesados em uma balança semianalítica, aproximadamente, 4 g de petróleo em um frasco de Erlenmeyer de 25 mL e adicionada uma barra magnética de agitação. Em seguida, é adicionado um volume conhecido de n-heptano necessário para ajustar de forma adequada a agitação da amostra por cinco minutos para homogeneização. Após o término da agitação, com o auxílio de um bastão de vidro, uma gota da solução é retirada e, em seguida, colocada sobre uma lâmina de vidro, a qual deve ser coberta imediatamente com uma lamínula, a fim de evitar a evaporação do solvente. O conjunto de lâmina e lamínula contendo a amostra é colocado no microscópio óptico, no local apropriado, com a mesa do equipamento totalmente abaixada.

5.2.2 Análise no MO

O equipamento utilizado neste experimento é o microscópio óptico Axio Imager A2m, da Zeiss, com o *software* Zen Core (fig. 5.3). Antes de realizar a análise, são verificados e configurados dois parâmetros: (i) a passagem da visualização da ocular para o monitor do computador (100% câmera) e (ii) a seleção da lente objetiva utilizada na visualização da imagem, sendo ambos ajustados manualmente e as informações, inseridas no *software*.



Figura 5.3 – Microscópio óptico (MO) Axio Imager A2m, do fabricante Zeiss. Fonte: Autoria própria.

A avaliação, nesta prática, é realizada com uma objetiva de 20x de aumento e iluminação pela parte inferior do microscópio (luz transmitida). O foco é ajustado inicialmente pelo parafuso macrométrico e, em seguida, pelo parafuso micrométrico, que permite um ajuste fino. Não havendo observação de partículas, a mesa do microscópio é abaixada e a lâmina, retirada. Nesse caso, o mesmo procedimento é repetido a partir da adição de mais agente floculante (geralmente 1,0 mL a cada nova avaliação) ao petróleo, com homogeneização por cinco minutos, e colocação da gota da solução na lâmina do microscópio. Esse procedimento é continuamente refeito até a observação das primeiras partículas de asfaltenos ou até a adição de uma quantidade significativa de n-heptano sem que seja observado o fenômeno de floculação/precipitação. No caso de observação da precipitação, uma nova amostra é preparada com o volume de floculante adicionado imediatamente antes da observação das partículas e o procedimento é reiniciado com adição de um volume menor de solvente a cada observação – neste experimento, 0,1 mL.

Essa última etapa tem como objetivo identificar, o mais precisamente possível, o menor volume de n-heptano que provoca o início da precipitação dos asfaltenos na amostra (Spinelli; Lucas, 2017; Nunes *et al.*, 2019). Cabe ressaltar que o volume inicial de petróleo pode ser variado, bem como aqueles utilizados a cada adição de solvente floculante, desde que possa ser identificado o menor volume de n-heptano necessário para iniciar a precipitação dos asfaltenos.

IMPORTANTE: (1) Antes do início da análise, sempre deve ser feita a prova em branco, isto é, a avaliação da amostra pura, sem adição do solvente floculante. (2) Para toda análise de microscopia, é fundamental que o local de trabalho (mesa e bancada) e os materiais utilizados (bastão de vidro, lâminas e lamínulas) estejam perfeitamente limpos e livres de poeiras que possam interferir na avaliação das amostras. (3) A lamínula deve ser posta inclinadamente sobre a lâmina que contém a amostra para evitar a formação de bolhas, o que dificulta a visualização no microscópio óptico.

5.2.3 Tratamento dos dados

Finalizado o teste, o volume total de agente floculante utilizado para induzir a precipitação dos asfaltenos é anotado e os resultados são expressos em mililitro de floculante/grama de petróleo.

5.2.4 Cálculo do onset de precipitação de asfaltenos

O cálculo do *onset* de precipitação de asfaltenos é determinado pela seguinte equação:

$$\text{Onset} = (B)/(A),$$

onde:

(A) é a massa pesada de petróleo (em gramas) e

(B) é o volume total de n-heptano (em mililitros) adicionado à amostra até a observação das primeiras partículas de asfaltenos.

Para este ensaio, têm-se 4,00 g de massa de petróleo e 11,3 mL de volume de n-heptano, logo, o *onset* é igual a 2,83 mL n-heptano/g petróleo.

Nota-se, como esperado, que o valor encontrado por esse método foi muito próximo daquele encontrado pela detecção com NIR (subseção 5.1.4), evidenciando que ambos os procedimentos podem ser utilizados para a obtenção de resultados confiáveis.

O experimento é apresentado no vídeo “[Onset de precipitação de asfaltenos – titulação com n-heptano e detecção por microscopia óptica](#)”, produzido por Daniela Hartmann, Giovanna Ferreira dos Santos e Thiago Santiago Gomes.

Considerações finais

Este capítulo apresentou dois procedimentos de avaliação da estabilidade de asfaltenos de petróleo que também são usados para avaliar a eficiência de aditivos sobre o comportamento de fases dos asfaltenos. Ambos são baseados na adição continuada de n-heptano (não solvente dos asfaltenos) ao petróleo e no monitoramento da formação de precipitados: um monitoramento é realizado por espectrometria de infravermelho próximo (NIR) e o outro, por microscopia óptica (OM).

Conforme visto aqui, a espectrometria gera uma curva de redução da intensidade de absorção nos volumes iniciais de n-heptano adicionado,

como resultado da diluição do sistema. Com o aumento da quantidade de n-heptano adicionada, os precipitados começam a se formar e a intensidade de absorção aumenta. O chamado *onset* de precipitação de asfaltenos corresponde, então, ao volume de n-heptano adicionado ao sistema que leva ao valor mínimo de intensidade de absorção. Nos dois casos de monitoramento (NIR e OM), o *onset* é expresso como o volume de n-heptano (em mL) por massa de petróleo (em g). O petróleo será mais estável quanto maior for o volume de n-heptano necessário para alcançar o *onset* de precipitação.

Para petróleos mais instáveis, são testados aditivos químicos para estabilizar os asfaltenos. Nesses casos, os aditivos e suas concentrações de uso podem ser avaliados por meio de um desses dois ensaios. O aditivo será tanto melhor quanto maior for o deslocamento do *onset* para volumes maiores de n-heptano em relação ao petróleo puro.

Referências

- BARREIRA, F. R.; REIS, L. G.; REIS, W. R. D.; NUNES, R. C. P.; FILIPAKIS, S. D.; LUCAS, E. F. The asphaltene precipitation onset: influence of the addition of a second crude oil or its asphaltene fractions (C3I and C5I). *Energy Fuels*, v. 32, p. 10.391-10.397, 2018.
- FERREIRA, S.; BARREIRA, F.; SPINELLI, L.; LEAL, K.; SEIDL, P.; LUCAS, E. Comparison between asphaltene (sub)fractions extracted from two different asphaltic residues: chemical characterization and phase behavior. *Quím. Nova*, v. 39, p. 26-31, 2015.
- GARRETO, M. S. E.; GONZALEZ, G.; RAMOS, A. C.; LUCAS, E. F. Looking for a model solvent to disperse asphaltene. *Chem. Chem. Technol.*, v. 4, p. 317-323, 2010.
- GARRETO, M. S. E.; MANSUR, C. R. E.; LUCAS, E. F. A model system to assess the phase behavior of asphaltene in crude oil. *Fuel*, v. 113, p. 318-322, 2013.
- KELLAND, M. A. *Production chemicals for the oil and gas industry*. New York: CRC Press, 2009.
- LORDEIRO, F. B.; ALTOÉ, R.; HARTMANN, D.; FILIPE, E. J. M.; GONZÁLEZ, G.; LUCAS, E. F. The stabilization of asphaltene in different crude fractions: a molecular approach. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 32, p. 741-756, 2021.

LUCAS, E. F.; FERREIRA, L. S.; KHALIL, C. N. Polymers applications in petroleum production. In: MARK, H. F. *Encyclopedia of polymer science and technology*. New York: J. Wiley & Sons, 2015a.

LUCAS, E. F.; FERREIRA, L. S.; KHALIL, C. N. *Aplicação de polímeros na produção de petróleo*. 2. ed. Rio de Janeiro, 2015b. E-book.

NUNES, R. C. P.; VALLE, M. R. T.; REIS, W. R. D.; AVERSA, T. M.; FILIPAKIS, S. D.; LUCAS, E. F. Model molecules for evaluating asphaltenes precipitation onset of crude oils. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 30, p. 1.241-1.251, 2019.

POLIPETRO UFRJ. Onset *de precipitação de asfaltenos* – titulação com n-heptano e detecção por infravermelho próximo. Apresentação de Giovanna Ferreira dos Santos. Produção: Daniela Hartmann, Giovanna Ferreira dos Santos e Thiago Santiago Gomes. YouTube, 12 jul. 2021a. Disponível em: <https://youtu.be/mpvnBGJDTRE>. Acesso em: 22 mar. 2023.

POLIPETRO UFRJ. Onset *de precipitação de asfaltenos* – titulação com n-heptano e detecção por microscopia óptica. Apresentação de Giovanna Ferreira dos Santos. Produção: Daniela Hartmann, Giovanna Ferreira dos Santos e Thiago Santiago Gomes. YouTube, 22 mar. 2021b. Disponível em: <https://youtu.be/C1JaDA8djQE>. Acesso em: 22 mar. 2023.

SPINELLI, L.; LUCAS, E. F. Polymers in the production of crude oil: I. Experimental discipline to teach laboratory tests to evaluate polymers performance. *J. Mat. Edu.*, v. 39, p. 125-130, 2017.

6

Parafinas

Rita C. P. Nunes, Bruna F. Alves, Filipe G. D'Ávila,
Letícia Steckel, Ana Carla F. Valente e Elizabete F. Lucas

O petróleo é constituído por uma complexa mistura de compostos, dentre eles as parafinas lineares e as ramificadas, também denominadas isoparafinas, de massas molares variadas. Na formação rochosa, o petróleo encontra-se sob pressões e temperaturas relativamente elevadas; ao deixar o reservatório, é submetido a temperaturas relativamente mais baixas. Sob essas condições, as moléculas de parafina tornam-se menos solúveis em função do gradiente de temperatura a que o óleo é submetido, tendendo a se cristalizar e formar aglomerados que podem se constituir em redes cristalinas, responsáveis pela formação de depósitos sólidos e pela dificuldade de escoamento do petróleo. Essa dificuldade implica problemas não só relacionados à produção, mas também a atividades de logística (Kelland, 2009; Alves, 2019; Alves *et al.*, 2019).

Para avaliar a cristalização e a precipitação de parafinas em laboratório, podem ser realizados alguns ensaios, tais como a determinação da temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC) e a determinação do ponto de fluidez, demonstrados neste capítulo.

6.1 Determinação da temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC) por microcalorimetria (μ DSC)

O fenômeno da cristalização de parafinas tem sido observado por meio da TIAC, que consiste na temperatura em que ocorre a formação dos primeiros cristais de parafinas sob resfriamento (Alves *et al.*, 2019; D'Ávila *et al.*, 2020). O equipamento mais adequado para a realização dessa análise é o microcalorímetro diferencial de varredura, sendo utilizado, neste experimento, um μ DSC7, da Setaram, que trabalha com um banho termostático (C50P, da Thermo Scientific) acoplado (fig. 6.1).

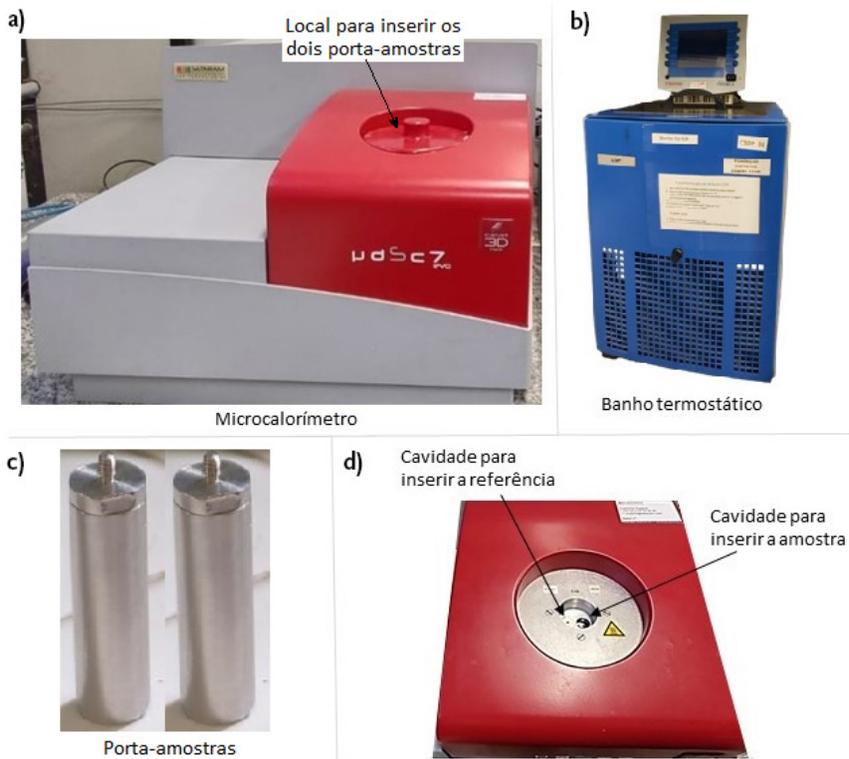


Figura 6.1 – Microcalorímetro μ DSC7, da Setaram, com indicação do local de inserção dos porta-amostras no equipamento (a), e banho de circulação C50P, da Thermo Scientific, para controle da temperatura do ensaio (b). Destaque para os porta-amostras, nos quais são colocadas a amostra e a referência (c), e para as cavidades nas quais são inseridas a amostra e a referência (d). Fonte: Autoria própria.

Para a realização do ensaio, inicialmente a amostra de petróleo é aquecida por uma hora na estufa à temperatura de 80 °C para garantir a total solubilização das parafinas no petróleo. Em seguida, são pesados cerca de 400 mg da amostra em uma célula-padrão e esta é inserida na cavidade do equipamento destinada à amostra. Na cavidade destinada à referência (fig. 6.1(d)), é inserida a célula-padrão contendo cerca de 400 mg de undecano (substância inerte nas condições de temperatura da análise e que possui um calor específico semelhante ao da amostra). No computador, são inseridos os dados necessários para a realização da análise: massa, nome da amostra e programação de temperatura da

análise. A amostra é aquecida da temperatura ambiente até 80 °C (com uma taxa de aquecimento de 1 °C/min). Em seguida, é realizado o resfriamento da amostra até -10 °C a uma taxa de resfriamento de 0,48 °C/min. Ao final da análise, é obtida a curva de fluxo de calor em função da temperatura. A partir dessa curva, podem ser obtidas a TIAC e a entalpia de cristalização (ΔH_c) (Vieira; Buchuid; Lucas, 2008, 2010a, 2010b, 2012). A TIAC é determinada no *onset* do pico exotérmico, isto é, na interseção entre a linha-base e a linha tangente ao ponto de inflexão ascendente do pico exotérmico. Já o valor de ΔH_c é obtido por meio da integração da área do pico delimitada pela linha-base. Quando mais de um pico de cristalização é observado, a TIAC é tomada no *onset* do primeiro pico e os valores de ΔH_c são obtidos separadamente.

OBSERVAÇÕES: (1) Esse tipo de ensaio também pode ser realizado para parafina pura ou para sistemas-modelo de parafinas em solvente. (2) A taxa de resfriamento da amostra pode variar, em geral, entre 0,48 e 1,0 °C/min.

A realização do experimento pode ser conferida no vídeo “[Determinação da TIAC por microcalorimetria](#)”, produzido por Bruna Frugoli Alves, Letícia Steckel, Paulo Cristiano Silva da Rocha e Rita de Cassia Pessanha Nunes.

6.2 Determinação do ponto de fluidez

O ponto de fluidez é a menor temperatura na qual o petróleo é capaz de fluir sob a ação da gravidade. Essa é uma propriedade importante para avaliar o escoamento do petróleo, basicamente em função do comportamento das parafinas, e o desempenho de aditivos químicos (Lucas; Ferreira; Khalil, 2015a, 2015b; Spinelli; Lucas, 2017; Oliveira *et al.*, 2018, 2020).

O aparato experimental para a realização deste ensaio (fig. 6.2), segundo a norma técnica ASTM D-97, é constituído de termômetro, rolha de borracha, cubeta de vidro, camisa metálica, anel de borracha e um conjunto de quatro banhos termostáticos utilizados nas temperaturas de 24 °C, 0 °C, -18 °C e -33 °C (ASTM, 2012).

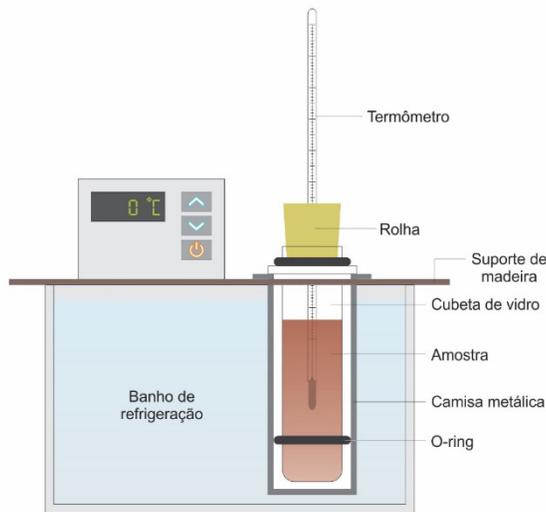


Figura 6.2 – Sistema de análise de ponto de fluidez.
Fonte: Alves (2019).

Para a realização do experimento, inicialmente são colocados 40 mL da amostra a ser analisada (petróleo ou sistema-modelo) em uma cubeta de vidro e esta é aquecida até uma temperatura de 45 °C com o auxílio de uma placa de aquecimento. Em seguida, a cubeta de vidro é inserida no primeiro banho (já contendo a jaqueta metálica, previamente introduzida) a uma temperatura 24 °C. Com o auxílio do termômetro inserido na amostra, é realizada a leitura da temperatura do sistema. A cada redução de 3 °C de temperatura, o tubo é retirado do banho e inclinado a aproximadamente 45° com o objetivo de se observar a fluidez da amostra. Constatando-se que a amostra ainda flui, a cubeta é colocada novamente no banho para verificação da fluidez após redução de mais 3 °C. Esse procedimento é repetido até que a amostra pare de fluir ou atinja a temperatura de 27 °C sem apresentar fluidez, quando então o conjunto cubeta/jaqueta é retirado do banho a 24 °C e introduzido no banho a 0 °C. Caso ainda se mantenha fluida até a temperatura de 9 °C, a amostra é transferida para o banho a -18 °C. Mantendo-se fluida até a temperatura de -6 °C, a amostra é transferida para o banho a -33 °C (Oliveira *et al.*, 2016; Alves *et al.*, 2019). A temperatura do *no-flow* é registrada quando a amostra parar de fluir ao ser observada na

posição horizontal por cinco segundos, sendo o ponto de fluidez reportado como a temperatura do *no-flow* acrescida de 3 °C. Quando a amostra se mantém fluida até a temperatura de -24 °C, o ponto de fluidez é reportado como < -24 °C.

A demonstração do experimento é apresentada no vídeo “[Determinação de ponto de fluidez](#)”, produzido por Rita de Cassia Pessanha Nunes, Letícia Steckel, Bruna Frugoli Alves e Ana Carla Ferreira Valente.

Considerações finais

A determinação da TIAC e do ponto de fluidez são de grande interesse da indústria do petróleo, uma vez que a precipitação de parafinas durante as atividades de produção e logística pode acarretar a parada da operação e gerar altos custos, o que demonstra a importância de seu estudo, como feito através dos ensaios apresentados neste capítulo.

Ademais, além de identificar as temperaturas críticas no petróleo bruto, os ensaios de microcalorimetria e ponto de fluidez também são usados para avaliar a eficiência de aditivos químicos no petróleo. Nesse diapasão, ao se adicionarem aditivos poliméricos com estruturas específicas e em concentrações definidas, espera-se que estes sejam capazes de reduzir a TIAC e/ou modificar o valor da entalpia de cristalização, sugerindo uma alteração morfológica no cristal, e reduzir o ponto de fluidez para temperaturas menores que as requeridas para uma determinada operação, garantindo o escoamento do petróleo. Os aditivos usados nessa aplicação, em geral, apresentam uma concentração ótima para alcançar o melhor desempenho; desse modo, deve-se estar atento quanto à identificação dessa concentração. Uma vez que a eficiência do aditivo depende fortemente da composição do petróleo, a avaliação dos aditivos e de suas concentrações ótimas precisa ser realizada na amostra-alvo.

Referências

ALVES, B. F. *Influência da composição do sistema-modelo sobre o desempenho de polímeros à base de EVA como modificadores do ponto de fluidez*. 111 f. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas

Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019. Disponível em: <http://objdig.ufrj.br/64/teses/879848.pdf>. Acesso em: 1º abr. 2022.

ALVES, B. F.; PEREIRA, P. H. R.; NUNES, R. C. P.; LUCAS, E. F. Influence of solvent solubility parameter on the performance of EVA copolymers as pour point modifiers of waxy model-systems. *Fuel*, v. 258, 2019.

ASTM – American Society for Testing and Materials. *ASTM D-97*: standard test method for pour point of petroleum products. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2012.

D'AVILA, F. G.; SILVA, C. M. F.; STECKEL, L.; RAMOS, A. C. S.; LUCAS, E. F. Influence of asphaltene aggregation state on the wax crystallization process and the efficiency of EVA as wax crystals modifier: a study using model system. *Energy Fuels*, v. 34, p. 4.095-4.105, 2020.

KELLAND, M. A. *Production chemicals for the oil and gas industry*. New York: CRC Press, 2009.

LUCAS, E. F.; FERREIRA, L. S.; KHALIL, C. N. Polymers applications in petroleum production. In: MARK, H. F. *Encyclopedia of polymer science and technology*. New York: J. Wiley & Sons, 2015a.

LUCAS, E. F.; FERREIRA, L. S.; KHALIL, C. N. *Aplicação de polímeros na produção de petróleo*. 2. ed. Rio de Janeiro, 2015b. E-book.

OLIVEIRA, L. M. S. L.; NUNES, R. C. P.; MELO, I. C.; RIBEIRO, Y. L. L.; REIS, L. G.; DIAS, J. C. M.; GUIMARÃES, R. C. L.; LUCAS, E. F. Evaluation of the correlation between wax type and structure/behavior of the pour point depressant. *Fuel Proc. Technol.*, v. 149, p. 268-274, 2016.

OLIVEIRA, L. M. S. L.; NUNES, R. C. P.; PESSOA, L. M. B.; REIS, L. G.; SPINELLI, L. S.; LUCAS, E. F. Influence of the chemical structure of additives poly(ethylene-co-vinyl acetate)-based on the pour point of crude oils. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 137, 2020.

OLIVEIRA, L. M. S. L.; NUNES, R. C. P.; RIBEIRO, Y. L. L.; COUTINHO, D. M.; AZEVEDO, D. A.; DIAS, J. C. M.; LUCAS, E. F. Wax behavior in crude oils by pour point analyses. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 29, p. 2.158-2.168, 2018.

POLIPETRO UFRJ. *Determinação da TIAC por microcalorimetria*. Apresentação de Bruna Frugoli Alves. Produção: Bruna Frugoli Alves, Letícia Steckel, Paulo Cristiano Silva da Rocha e Rita de Cassia Pessanha Nunes. YouTube, 26 mar. 2022. Disponível em: <https://youtu.be/Vm9eHqrytsI>. Acesso em: 23 mar. 2023.

POLIPETRO UFRJ. *Determinação de ponto de fluidez*. Apresentação de Letícia Steckel. Produção: Rita de Cassia Pessanha Nunes, Letícia Steckel, Bruna Frugoli Alves

e Ana Carla Ferreira Valente. YouTube, 25 out. 2021. Disponível em: <https://youtu.be/Vm9eHqrytsI>. Acesso em: 23 mar. 2023.

SPINELLI, L.; LUCAS, E. F. Polymers in the production of crude oil: I. Experimental discipline to teach laboratory tests to evaluate polymers performance. *J. Mat. Edu.*, v. 39, p. 125-130, 2017.

VIEIRA, L. C.; BUCHUID, M. B.; LUCAS, E. F. The influence of pressure and dissolved gases in petroleum on the efficiency of wax deposition inhibitors. *Chem. Chem. Technol.*, v. 2, n. 3, p. 211-215, 2008.

VIEIRA, L. C.; BUCHUID, M. B.; LUCAS, E. F. The effect of pressure on the crystallization of crude oil waxes. I. Selection of test conditions by microcalorimetry. *Energy Fuels*, v. 24, p. 2.208-2.212, 2010a.

VIEIRA, L. C.; BUCHUID, M. B.; LUCAS, E. F. The effect of pressure on the crystallization of crude oil waxes. II. Evaluation of crude oils and condensate. *Energy Fuels*, v. 24, p. 2.213-2.220, 2010b.

VIEIRA, L. C.; BUCHUID, M. B.; LUCAS, E. F. Effect of pressure on the performance of poly(ethylene-vinyl acetate) as wax deposition inhibitors by calorimetric method. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 126, p. 143-149, 2012.

7

Deposição de sais de ácidos naftênicos

Bianca B. Silva, Carla M. F. Silva e Elizabete F. Lucas

A formação de sais de ácidos naftênicos é uma reação secundária indesejada passível de ocorrer durante a produção e o tratamento do petróleo. Os grupamentos ácidos presentes na molécula tendem a migrar para a interface água/óleo, onde entram em contato com íons presentes na água da produção, tais como Na^+ e Ca^{++} , formando sais de ácidos naftênicos, respectivamente, naftenatos de sódio e naftenatos de cálcio, entre outros. Os sais de ácidos naftênicos são insolúveis no meio e, por isso, sua formação é desafiadora para a indústria de petróleo, pois tem o potencial de induzir paralisações na produção para limpezas dispendiosas. As problemáticas causadas nas operações quando há formação de depósitos de naftenatos envolvem, entre outras: (i) corrosão; (ii) formação de emulsões indesejadas, que se apresentam como um lodo altamente viscoso que dificulta a separação da água e do petróleo; (iii) baixa qualidade das águas residuais; (iv) deposições sólidas que obstruem oleodutos e filtros; e (v) dificuldades quanto à garantia de escoamento (Knudsen *et al.*, 2012; Ćirin *et al.*, 2014; Juyal *et al.*, 2015; Moyano-Dip, 2017).

Os sais de ácidos naftênicos formados com o cátion sódio são responsáveis pela estabilização de emulsões (formando filmes macios); já os naftenatos de cálcio formam depósitos sólidos que endurecem quando expostos ao ar e sob resfriamento (Mehandzhiyski, 2016; Mehandzhiyski; Grimes, 2016; Castro; Colmenares, 2018).

Apesar de os monoácidos estarem presentes de forma mais abundante no petróleo, descobriu-se que um grupo restrito de ácidos naftênicos tetrapróticos de alta massa molar é a espécie dominante nas deposições de sais de naftenatos, mesmo que suas concentrações em massa sejam

várias ordens de magnitude mais baixas que as dos monoácidos (Neervannan; Southard; Stella, 2012). Desse modo, os sais de ácidos naftênicos são encontrados, em geral, na forma de borras sólidas escuras.

Estudos envolvendo o potencial de formação desses sais e a avaliação de métodos para mitigar ou remediar o surgimento de filmes e depósitos indesejados precisam ser realizados com o ácido naftênico extraído do petróleo devido à dificuldade de se obterem informações a partir da utilização do próprio petróleo. Uma vez que, como mencionado, os ácidos tetrapróticos são os principais responsáveis pela formação de filmes/depósitos, a primeira etapa de uma avaliação experimental de tal problema envolve a extração desses ácidos a partir do petróleo ou de uma borra rica em sais de ácidos naftênicos. Uma vez extraídos e caracterizados, os ácidos são utilizados em sistemas-modelo para simular o que ocorre durante a produção do petróleo, sendo o ácido dissolvido em um solvente orgânico e os cátions, em água. Utilizando-se essas duas fases, podem ser realizados dois tipos de experimentos para avaliação da formação de precipitado e/ou do desempenho de aditivos químicos: o teste de mistura bifásica e a reologia interfacial.

Produtos químicos podem ser utilizados para prevenir a formação dos depósitos sólidos ou gerar filmes fracos, menos prejudiciais que as borras duras. Esses produtos podem ser solúveis em fase orgânica ou em fase aquosa. Desse modo, em um estudo, o aditivo a ser avaliado deverá ser adicionado à fase na qual apresenta solubilidade. Dentre os produtos químicos usados, encontram-se os polímeros, por exemplo, da classe dos nonilfenóis etoxilados (Kelland, 2009; Lucas; Ferreira; Khalil, 2015a, 2015b).

Neste capítulo, são apresentadas as metodologias de extração dos ácidos naftênicos tetrapróticos (ARN), do teste de mistura bifásica e da reologia interfacial oscilatória, utilizadas para a realização dos experimentos aqui demonstrados.

7.1 Extração dos ácidos naftênicos tetrapróticos (ARN)

Os ARN podem ser extraídos a partir de um depósito proveniente de um campo produtor de petróleo com problemas de deposição de nafenatos de cálcio, apresentando-se, inicialmente, como um sólido duro de coloração bastante escura e grumoso (fig. 7.1).



Figura 7.1 – Depósito de naftenato de cálcio bruto. Fonte: A autoria própria.

A metodologia aplicada para a obtenção dos ácidos naftênicos foi desenvolvida por pesquisadores do Centro de Pesquisas, Desenvolvimento e Inovação Leopoldo Américo Miguez de Mello (Cenpes) da Petrobras e tem sido utilizada em diversos trabalhos de pesquisa (Bertelli, 2013; Bertelli *et al.*, 2014; Moyano-Dip, 2017). Esse procedimento é dividido em duas etapas principais: a limpeza do depósito e a extração dos ácidos naftênicos, descritas a seguir.

7.1.1 Limpeza do depósito sólido

Para este experimento, inicialmente, o depósito é triturado com o uso de grau e pistilo para reduzir o tamanho de partículas e aumentar a superfície de contato. O excesso de óleo presente no depósito é retirado, utilizando-se tolueno como solvente. Para isso, 50 g do depósito triturado são pesados e transferidos para um balão de fundo redondo de 1 L e, em seguida, são vertidos 300 mL de tolueno. O sistema permanece em agitação magnética por tempo suficiente para a solubilização do petróleo (cerca de três horas), observada pelo escurecimento da coloração do tolueno. Posteriormente, o depósito é separado por filtração a vácuo e levado para secagem à temperatura ambiente por, aproximadamente, 24 horas. Esse procedimento de “lavagem do depósito” com tolueno para retirada do excesso de óleo é repetido até que o solvente fique praticamente incolor.

Em uma outra etapa, com o objetivo de se obter uma concentração mais elevada de ARN, o depósito é purificado por meio de extração sólido-líquido, utilizando-se extrator soxhlet com balão de vidro de fundo

redondo com capacidade de 1.000 mL (fig. 7.2). Para tanto, o depósito obtido após a retirada do excesso de óleo é embrulhado em um papel-filtro para evitar perda de material e inserido no sistema de extração, no local indicado na figura 7.2. No balão, são adicionados aproximadamente 600 mL de tolueno, e o sistema é aquecido até a evaporação/condensação da substância; promove-se, assim, a purificação do depósito com esse solvente até que esteja límpido ao se condensar e escoar pela alça do extrator.

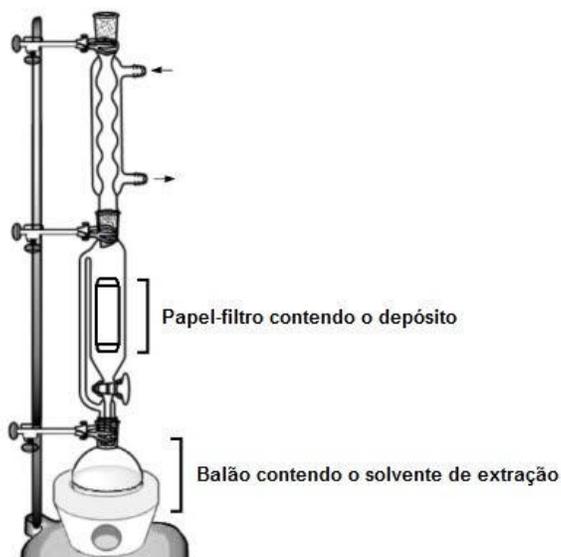


Figura 7.2 – Sistema de extração soxhlet. Fonte: Autoria própria.

Após resfriamento natural até a temperatura ambiente, o papel-filtro com o depósito é retirado do extrator e aberto sobre uma placa de petri, mantendo-se assim por cerca de 24 horas em temperatura ambiente, visando à total evaporação do solvente contido no depósito. Depois de seco, com o auxílio de uma espátula, o depósito é partido para que seu interior seja observado. Caso o interior do depósito esteja com uma coloração mais escura que a parte externa (fig. 7.3), isso indica que o solvente não atingiu todo o depósito, sendo necessário triturá-lo novamente e repetir a etapa de extração no soxhlet com o tolueno.



Figura 7.3 – Depósito de naftenatos após etapa de extração com tolueno, evidenciando heterogeneidade em sua coloração. Fonte: Autoria própria.

Quando estiver com uma coloração homogênea, o depósito é triturado novamente, embrulhado em papel-filtro e posicionado no extrator para uma nova etapa de extração, agora com diclorometano. Para tanto, o depósito deve estar bem triturado de modo a permitir o contato do solvente com todo o material. Os processos de extração com diclorometano e secagem do depósito se dão assim como descrito na extração com tolueno, incluindo a observação sobre a coloração do material e sua trituração.

Por fim, o metanol é o terceiro e último solvente utilizado na etapa de purificação do depósito, e com ele segue-se o mesmo procedimento empregado com o tolueno e o diclorometano. O material obtido ao final do processo de purificação apresenta um rendimento de aproximadamente 30%.

Com o progresso da limpeza, é possível visualizar a mudança de aspecto do depósito de naftenatos, que vai assumindo uma coloração mais clara, menos oleosa e com menos grumos. Ao fim da limpeza, observa-se uma tonalidade bege e um aspecto não oleoso, mais semelhante a um pó. A figura 7.4 apresenta uma sequência de fotografias do depósito ao longo do processo de limpeza: em (a), é possível vê-lo como recebido, após ter sido triturado com gral e pistilo; em (b), após o procedimento de remoção de excesso de óleo e posterior trituração; e, em (c), o produto ao final de todo o processo de purificação, evidenciando sua coloração bege.



Figura 7.4 – Depósito de naftenatos: como recebido, após ter sido triturado com gral e pistilo (a); após o procedimento de remoção de excesso de óleo e posterior trituração (b); e ao final de todo o processo de purificação (c).

Fonte: Autoria própria.

7.1.2 Extração dos ácidos naftênicos tetrapróticos

Para a extração dos ácidos naftênicos, o depósito de naftenatos limpo e seco, obtido na etapa anterior, é adicionado a um balão de fundo redondo contendo clorofórmio (grau de pureza: HPLC) e uma solução ácida (150 mL de clorofórmio e 20 mL de ácido clorídrico 6M para cada grama do depósito). O sistema é, então, mantido sob agitação magnética por três horas. Decorrido esse tempo, o conteúdo do balão é transferido para um funil de separação. Após um tempo de repouso, as fases são separadas e a parte inferior (orgânica) é drenada para um frasco de Erlenmeyer (fig. 7.5). Para retirar a umidade residual que possa ter ficado dispersa na solução com os ácidos (fase orgânica), sulfato de sódio anidro é adicionado ao sistema até a obtenção de uma solução límpida. Essa solução é, então, filtrada com o uso de uma membrana de poliamida (0,45 μm) e, por fim, transferida para uma placa de petri para a

evaporação do solvente à temperatura ambiente.

Após a evaporação do solvente, o material obtido apresenta-se altamente viscoso e com coloração caramelo (fig. 7.6). Nessa etapa, em geral, o rendimento da massa do depósito limpo é de aproximadamente 20%.

O experimento com as etapas de limpeza do depósito sólido e extração dos ARN é apresentado no vídeo “[Extração dos ácidos naftênicos tetrapróticos \(ARN\)](#)”, produzido por Bianca Bassetti e Silva, Carla Michele Frota da Silva e Thiago Muza Aversa.

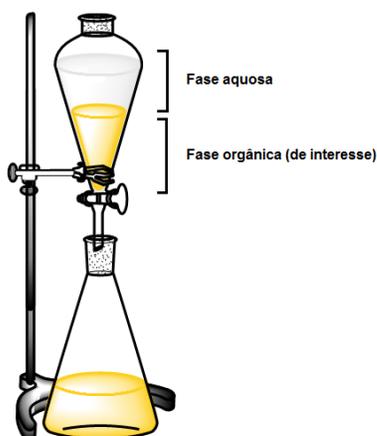


Figura 7.5 – Sistema de extração dos ácidos naftênicos tetrapróticos. Fonte: Autoria própria.

7.2 Teste de mistura bifásica

O ensaio de mistura bifásica é realizado com a finalidade de fazer uma análise qualitativa do potencial de formação de precipitados, bem como de avaliar o efeito de aditivos químicos sobre a formação desses precipitados. Neste experimento, são realizados o ensaio em branco, isto é, ácido naftênico a 1.000 ppm na fase orgânica e sais na fase aquosa, e ensaios para avaliação do efeito de um aditivo à base de nonilfenol etoxilado nas concentrações de 100, 500, 1.000 e 2.000 ppm. Para tanto, é necessário preparar a solução de ácidos naftênicos em tolueno e a solução salina. Cabe ressaltar que, quando o aditivo químico selecionado é utilizado, sua solubilização é feita na fase orgânica.



Figura 7.6 – Ácidos naftênicos extraídos. Fonte: Autoria própria.

7.2.1 Preparo da solução de ácidos naftênicos

No preparo da solução de ácidos naftênicos, com o uso de um balão volumétrico de 1 L, os ácidos naftênicos recuperados (1 g) são solubilizados em tolueno, obtendo-se uma solução de ácidos naftênicos na concentração de 1.000 ppm para simular o óleo que contém os ácidos. Nos ensaios que utilizam aditivo químico, este é adicionado após a solubilização dos ácidos naftênicos.

7.2.2 Preparo da solução salina

A solução salina deve conter os principais íons para simular as condições de uma água produzida em campos petrolíferos. Para este experimento, são utilizados os íons Ca^{+2} , Na^+ e Mg^{+2} , além de bicarbonato de sódio e tetraborato de sódio. A tabela 7.1 apresenta as concentrações utilizadas em água deionizada e sua respectiva ordem de adição.

Tabela 7.1 – Preparo de solução salina para simulação das condições de uma água produzida em campos petrolíferos

Ordem de adição	Sais	Concentração utilizada em água deionizada (g/L)
1º	Cloreto de sódio	27,9 (11.000 mg/L de íons Na^+)
2º	Tetraborato de sódio	3,8 (3.800 mg/L)
3º	Bicarbonato de sódio	0,7 (700 mg/L)
4º	Cloreto de cálcio di-hidratado	14,7 (4.000 mg/L de íons Ca^{+2})
5º	Cloreto de magnésio hexa-hidratado	5,44 (650 mg/L de íons Mg^{+2})

Fonte: Autoria própria.

Após a completa dissolução dos sais, a salmoura formada tem seu pH ajustado para um valor entre 8 e 9, utilizando-se uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 1 M.

7.2.3 Ensaio em branco de mistura bifásica

Para a realização do ensaio em branco de mistura bifásica, primeiramente são adicionados a um tubo de vidro 2 mL da solução salina e 2 mL da solução orgânica contendo somente os ácidos naftênicos (fig. 7.7). Em seguida, o recipiente é tampado e agitado, manual e vigorosamente,

por sessenta segundos, com o objetivo de maximizar o contato entre o ácido e os cátions. O frasco é, então, mantido em repouso por 24 horas para promover a possível aglomeração dos sólidos, bem como a separação de fases para observação do resultado do teste.

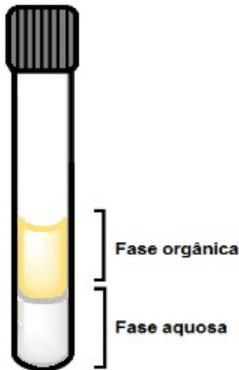


Figura 7.7 – Teste de mistura bifásica com a utilização de uma fase aquosa, contendo sais, e de uma fase orgânica, contendo ácidos naftênicos. Fonte: Autoria própria.

O resultado do teste em branco mostra a formação de grande quantidade de precipitado, conforme observado no primeiro tubo (da esquerda para a direita) da figura 7.8.

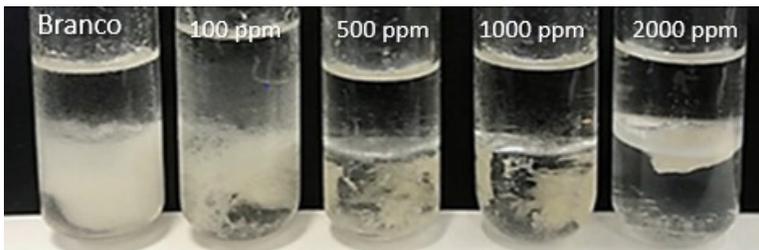


Figura 7.8 – Teste de mistura bifásica: da esquerda para a direita, ensaio em branco e com a adição de 100, 500, 1.000 e 2.000 ppm de aditivo químico. Fonte: Autoria própria.

7.2.4 Ensaio de mistura bifásica com aditivo solúvel em meio orgânico

O procedimento para a realização do ensaio de mistura bifásica com aditivo solúvel em meio orgânico é muito semelhante ao do ensaio em branco, diferindo-se somente na adição do produto químico aos 2 mL de tolueno contendo 1.000 ppm de ácidos naftênicos. Neste experimento,

são usadas as concentrações de 100, 500, 1.000 e 2.000 ppm de um *no-nilfenol etoxilado*.

Os resultados obtidos evidenciam a redução da quantidade de precipitação em função do aumento da concentração do produto químico, como visto na figura 7.8 (do segundo ao quinto tubo, da esquerda para a direita).

7.2.5 Ensaio de mistura bifásica com aditivo solúvel em meio aquoso

Embora o ensaio de mistura bifásica com aditivo solúvel em meio aquoso não seja objeto de estudo deste capítulo, é possível realizá-lo com a utilização de um produto químico solúvel em água (Moyano-Dip, 2017). Nesse caso, deve-se seguir o mesmo procedimento descrito anteriormente, diferindo-o somente na fase em que o produto químico é adicionado, isto é, nos 2 mL da solução salina, nas concentrações desejadas.

O experimento de [teste de mistura bifásica](#) é apresentado no vídeo homônimo, produzido por Bianca Bassetti e Silva, Carla Michele Frota da Silva e Thiago Muza Aversa.

7.3 Reologia interfacial oscilatória

Como observado, o teste de mistura bifásica é muito simples e qualitativo, não fornecendo informações a respeito das características do precipitado formado. Além disso, embora um aditivo possa não ser capaz de evitar completamente a formação de precipitado, o sólido formado pode ser frágil, não representando um risco elevado para o processo. Nesse sentido, a reologia interfacial destaca-se por ser capaz de fornecer informações sobre a formação ou não de precipitado, a cinética dessa formação e a resistência mecânica ou características elásticas do precipitado formado, tratando-se, portanto, de um ensaio mais completo para avaliar aditivos químicos usados para inibir a formação de depósitos indesejáveis de sais de ácidos naftênicos (Bertelli, 2013).

Para a realização deste ensaio, a exemplo do que é feito no de mistura bifásica, as soluções orgânicas e salinas são previamente preparadas segundo o procedimento já descrito. O aditivo a ser analisado é adicionado na fase em que apresentar solubilidade.

7.3.1 Preparo da análise no reômetro

Para o preparo da análise no reômetro, em uma cubeta de vidro (com dimensões de 5 cm de diâmetro e 3 cm de altura), são adicionados 10 mL da solução salina com o auxílio de uma pipeta. A parte circular do sensor (anel de Du Noüy de platina com 20 mm de diâmetro) é posicionada manualmente um pouco abaixo da superfície da solução. A fase orgânica é, então, adicionada vagarosamente para evitar turbulências entre as fases (fig. 7.9). O anel é reposicionado na interface entre as duas fases e o ensaio é iniciado.

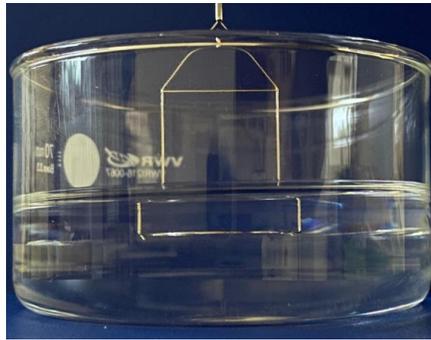


Figura 7.9 – Cubeta e anel de Du Noüy usados nos ensaios de reologia oscilatória.

Fonte: A autoria própria.

Ao fim de cada ensaio, a amostra é descartada, a cubeta, lavada e o sensor, limpo cuidadosamente para não ser danificado. Para isso, o anel é imerso em clorofórmio e posteriormente em acetona por três minutos em cada um dos solventes. Em seguida, é seco com papel absorvente.

7.3.2 Programação do equipamento

Antes do início de cada aquisição de dados, o Micro Stress Control (MSC) é realizado de forma a corrigir o torque para as posições físicas do rotor com base em uma medida de referência, que, para este experimento, é o ar.

A aquisição de dados e toda a programação do tipo de ensaio são realizadas por microcomputador acoplado ao reômetro Mars II, da Haake, em operação com o *software* Rheowin. Todos os testes oscilatórios são realizados à temperatura de 25 °C, controlada pela placa Peltier do

equipamento, na frequência de 1 Hz e tensão de 0,01 até 100 Pa.m. Os dados de reologia são tratados com a utilização do programa Origin 8.0.

Um resultado típico obtido por meio desse ensaio pode ser visto nos gráficos abaixo (fig. 7.10). No gráfico (a), observa-se o módulo elástico (G') e o módulo viscoso (G'') da interface do sistema em branco, isto é, sem aditivo químico, sendo possível notar que, com o passar do tempo, o valor de G' ultrapassa o valor de G'' , caracterizando a formação do filme elástico na interface entre as fases. Já na presença do aditivo químico, mostrado no gráfico (b), o valor de G' é significativamente menor que aquele observado no ensaio em branco, evidenciando que não houve formação de filme ou que o filme formado é muito frágil, pois não apresenta caráter elástico acentuado.

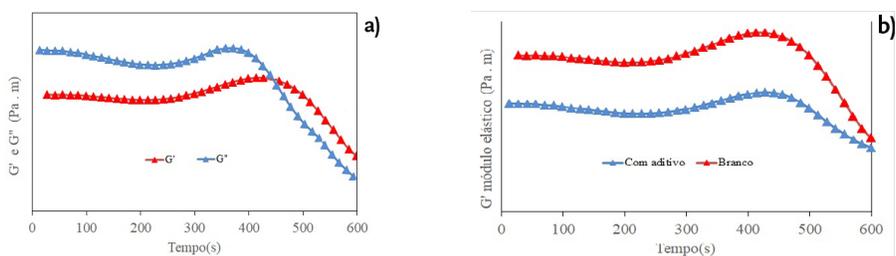


Figura 7.10 – Gráficos com as curvas obtidas a partir de ensaio de reologia oscilatória interfacial. G' (módulo elástico) e G'' (módulo viscoso) em função do tempo para o ensaio em branco (a) e comparação de G' em função do tempo para o ensaio em branco e com aditivo químico (b). Fonte: Autoria própria.

A demonstração do experimento pode ser conferida no vídeo “[Reologia interfacial oscilatória](#)”, produzido por Bianca Bassetti e Silva, Carla Michele Frota da Silva e Thiago Muza Aversa.

Considerações finais

Petróleos ácidos têm tendência a formar sais insolúveis tanto em óleo quanto em água. Os compostos ácidos, sob determinadas condições, migram para a interface água-óleo e interagem com os íons presentes na fase aquosa. Os principais ácidos responsáveis pela formação desses precipitados são os ácidos naftênicos tetrapróticos. O uso de moléculas tensoativas pode inibir a formação dos precipitados. Entretanto, diferentemente da maioria dos ensaios de desempenho de aditivos que

utilizam diretamente o próprio petróleo, a avaliação dos inibidores de formação de naftenatos é realizada com um sistema-modelo que contém ácido naftênico tetraprótico em tolueno e íons cálcio, sódio, etc. em água. Nesse sentido, não por acaso este capítulo foi iniciado com a apresentação do processo de extração do ácido tetraprótico a partir de um depósito obtido em campo de petróleo, seguida da demonstração dos ensaios de mistura bifásica e reologia oscilatória interfacial.

O teste de mistura bifásica fornece informações qualitativas a respeito da formação dos depósitos sólidos de uma forma barata e simples, o que é de grande importância, dadas as condições restritas em um campo petrolífero, sendo o aditivo tanto melhor quanto menor for a quantidade de sólido formado. Já os testes de reologia oscilatória interfacial fornecem informações mais precisas, acompanhando o tempo de formação do filme na interface por meio do cruzamento das curvas de módulo elástico (G') e módulo viscoso (G''), sendo o aditivo tanto melhor quanto maior for o tempo necessário para a formação do filme, ou se a formação do filme não for detectada. Desse modo, é possível concluir que os testes são complementares e de grande importância para a indústria petrolífera.

Referências

- BERTELLI, J. N. *Avaliação da formação do naftenato de cálcio na interface água/óleo: formação e inibição*. 117 f. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013. Disponível em: <http://objdig.ufrj.br/64/teses/822152.pdf>. Acesso em: 12 mar. 2022.
- BERTELLI, J. N.; ALBUQUERQUE, F. C.; MOYANO-DIP, R. M.; LUCAS, E. F. Shear rheology using De Noüy ring to evaluate formation and inhibition of calcium naphthenate at the water/oil interface. *Energy Fuels*, v. 28, n. 3, p. 1.726-1.735, 2014.
- CASTRO, L.; COLMENARES, G. The identification of calcium naphthenates in a heavy oil reservoir using laboratory techniques to assess solids and fluid samples. In: SPE WESTERN REGIONAL MEETING, April 2018, Garden Grove, California. *Proceedings*. Garden Grove, California: SPE, 2018. DOI: <https://doi.org/10.2118/190145-MS>. Acesso em: 12 mar. 2022.

ĆIRIN, D.; POŠA, M.; GRBOVIĆ, L. M.; PAVLOVIĆ, K. J.; VASILJEVIĆ, B. Aggregation behavior and micellar properties of sodium salts of naphthenic acid mixtures. *J. Surfactants Deterg.*, v. 18, n. 1, p. 83-89, 2014.

JUYAL, P.; MAPOLELO, M. M.; YEN, A.; RODGERS, R. P.; ALLENSON, S. J. Identification of calcium naphthenate deposition in South American oil fields. *Energy Fuels*, v. 29, n. 4, p. 2.342-2.350, 2015.

KELLAND, M. A. *Production chemicals for the oil and gas industry*. New York: CRC Press, 2009.

KNUDSEN, A.; NORDGARD, E. L.; DIOU, O.; SJOBLOM, J. Methods to study naphthenate formation in w/o emulsions by the use of a tetraacid model compound. *J. Disp. Sci. Technol.*, v. 33, n. 10, p. 1.514-1.524, 2012.

LUCAS, E. F.; FERREIRA, L. S.; KHALIL, C. N. Polymers applications in petroleum production. In: MARK, H. F. *Encyclopedia of polymer science and technology*. New York: J. Wiley & Sons, 2015a.

LUCAS, E. F.; FERREIRA, L. S.; KHALIL, C. N. *Aplicação de polímeros na produção de petróleo*. 2. ed. Rio de Janeiro, 2015b. E-book.

MEHANDZHIYSKI, A. Y. *Multiscale modelling of the calcium naphthenate precipitation reaction in petroleum processing*. 176 pp. 2016. Thesis (for the degree of Philosophiae Doctor) – Faculty of Natural Sciences and Technology, Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway, 2016.

MEHANDZHIYSKI, A. Y.; GRIMES, B. A. Coarse-grained interface surfactant density maps for calculation of the fractional conversion of tetrameric carboxylic acids to calcium naphthenate precipitates. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 55, n. 17, p. 5.090-5.099, 2016.

MOYANO-DIP, R. M. *Síntese e caracterização de polímeros anfífilicos e avaliação da influência na formação de filmes de naftenatos de cálcio*. 117 f. 2017. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: <http://objdig.ufrj.br/64/teses/915514.pdf>. Acesso em: 12 mar. 2022.

NEERVANNAN, S.; SOUTHARD, M. Z.; STELLA, V. J. Dissolution of weak acids under laminar flow and rotating disk hydrodynamic conditions: application of a comprehensive convection–diffusion–migration–reaction transport model. *J. Pharm. Sci.*, v. 101, n. 9, p. 3.180-3.189, 2012.

POLIPETRO UFRJ. *Extração dos ácidos naftênicos tetrapróticos (ARN)*. Apresentação de Bianca Bassetti e Silva. Produção: Bianca Bassetti e Silva, Carla Michele Frota

da Silva e Thiago Muza Aversa. YouTube, 11 maio 2022a. Disponível em: <https://youtu.be/Dp7MfdR1E7k>. Acesso em: 24 mar. 2023.

POLIPETRO UFRJ. *Teste de mistura bifásica*. Apresentação de Bianca Bassetti e Silva. Produção: Bianca Bassetti e Silva, Carla Michele Frota da Silva e Thiago Muza Aversa. YouTube, 11 maio 2022b. Disponível em: https://youtu.be/wNTqkxw_HaE. Acesso em: 24 mar. 2023.

POLIPETRO UFRJ. *Reologia interfacial oscilatória*. Apresentação de Bianca Bassetti e Silva. Produção: Bianca Bassetti e Silva, Carla Michele Frota da Silva e Thiago Muza Aversa. YouTube, 11 maio 2022c. Disponível em: <https://youtu.be/qIJQ-1Tom6Ko>. Acesso em: 24 mar. 2023.

8

Tratamento de óleo – desemulsificação

Jarlene C. Silva, Allan V. S. Salvador, Ana Carla F. Valente,
Paulo C. S. Rocha, Gabriela S. M. Reis e Elizabete F. Lucas

Em sua produção, o petróleo não é extraído de forma isolada. O fluido extraído é constituído da mistura de petróleo, água e gás, além de areia e sólidos. No processamento primário de petróleo, o fluido produzido passa por um conjunto de vasos separadores, onde ocorre a separação de óleo, gás e água por diferença de densidade. Em decorrência da grande diferença de densidade entre as fases, o processo de separação do gás a partir do fluido produzido é relativamente mais fácil. Já a separação de água e petróleo é mais complexa, porque esses dois fluidos são imiscíveis. Uma parte da água, conhecida como água livre, é facilmente separada do óleo por simples decantação. Outra parcela, no entanto, é produzida sob a forma de emulsão água/óleo, devido a fatores intrínsecos ao processo de produção, como cisalhamento, temperatura, entre outros (Thomas, 2001; Kelland, 2009; Lucas; Ferreira; Khalil, 2015a, 2015b; Queiroz *et al.*, 2022).

Denominado "desemulsificação", o processo de separação dessas emulsões consiste na desestabilização do sistema emulsionado água/petróleo com o emprego de diferentes métodos, normalmente utilizados concomitantemente, tais como tratamentos térmico e eletrostático, acompanhados do uso de aditivos químicos desemulsificantes (Thomas, 2001; Ramalho; Lechuga; Lucas, 2010). Os desemulsificantes são moléculas anfifílicas que possuem em suas estruturas uma parte polar, de afinidade com a água, e uma parte apolar, de afinidade com a fase oleosa. O desempenho de aditivos desemulsificantes na quebra de emulsões pode variar em função da concentração do aditivo, do tipo de emulsão de salmoura em petróleo e das condições do processo. Em laboratório, esse desempenho tem sido avaliado por ensaios de desemulsificação

que simulam as condições encontradas em vasos separadores gravitacionais, onde ocorre a separação de água e óleo durante o processamento primário (Kelland, 2009; Ramalho; Lechuga; Lucas, 2010; Pacheco *et al.*, 2011; Razi *et al.*, 2011).

O ensaio de desemulsificação consiste na utilização de garrafas cilíndricas graduadas contendo emulsão com o aditivo desemulsificante, mantidas sob uma temperatura controlada, para acompanhamento visual do volume da água separada em intervalos de tempo predefinidos. Os tipos de ensaio de desemulsificação comumente utilizados são o *bottle test* e o ensaio por centrifugação. No primeiro, as emulsões são submetidas à ação da gravidade; já no segundo, à força centrífuga (Lucas; Ferreira; Khalil, 2015b; Spinelli; Lucas, 2017). Neste capítulo são apresentados o preparo da emulsão sintética e os ensaios de avaliação de eficiência de um desemulsificante comercial, com a utilização tanto do ensaio de *bottle test* como do ensaio por centrifugação.

8.1 Preparo da emulsão sintética

Os petróleos utilizados em laboratório normalmente são tratados, ou seja, já passaram pelo processo de separação de água. Assim, para os ensaios de desemulsificação, são preparadas emulsões sintéticas cuja razão água/petróleo pode variar em função do estudo e/ou da proporção experimentada no campo. Para este experimento, a emulsão apresenta uma razão água/óleo de 50/50 v/v.

Para a obtenção da emulsão sintética água/petróleo, inicialmente é preparada uma água salina sintética utilizada como fase aquosa das emulsões de água/petróleo. Sua composição pode variar, mas comumente são utilizados 55.000 mg/L de sais na razão mássica de NaCl:CaCl₂ de 10:1. Para o preparo do volume de 250 mL de água salina sintética nessa concentração de sais, 12,5 g de NaCl e 1,25 g de CaCl₂ são colocados em um béquer enquanto um volume de 250 mL de água destilada e deionizada medido em uma proveta é adicionado para sua solubilização. O sistema é levado para uma placa de agitação magnética e deixado até a total dissolução dos sais.

Após o preparo da água salina sintética, inicia-se o processo de produção da emulsão de água/petróleo. Neste ensaio, utilizam-se três garrafas

cilíndricas (tubos de vidro graduados) com 100 mL de emulsão cada uma, sendo necessária, portanto, a obtenção do volume de 300 mL de emulsão. No entanto, devido a perdas de amostra durante o preparo e a transferência para as garrafas de teste, é preparado um volume maior que o necessário para a realização do teste. Assim, para o preparo de 360 mL da emulsão sintética água/petróleo 50/50 v/v, o volume de 180 mL da água salina sintética é adicionado, pouco a pouco, a um béquer com 180 mL de petróleo, mantendo-se o sistema sob agitação constante com o auxílio de um bastão de vidro. Convém destacar que, dependendo da viscosidade do petróleo, as fases petróleo e água salina são previamente aquecidas em estufa antes de serem misturadas. O sistema água salina/petróleo é,



Figura 8.1 – Preparo da emulsão sintética de petróleo no agitador mecânico Polytron. Fonte: Autoria própria.

então, levado ao agitador mecânico Polytron e submetido a uma velocidade de agitação de 8.000 rpm durante três minutos para a formação dos 360 mL de emulsão (fig. 8.1). Durante a agitação, cuja velocidade e tempo podem variar em função das características da emulsão de água em óleo que se deseja preparar, são realizados manualmente movimentos circulares com o béquer que contém a amostra.

O volume de 360 mL de emulsão produzido é suficiente para preencher com 100 mL cada uma das três garrafas cilíndricas graduadas (fig. 8.2), que serão utilizadas para a avaliação da separação da água da emulsão sem adição de desemulsificante (ensaio em branco) e com adição de duas concentrações de desemulsificante.

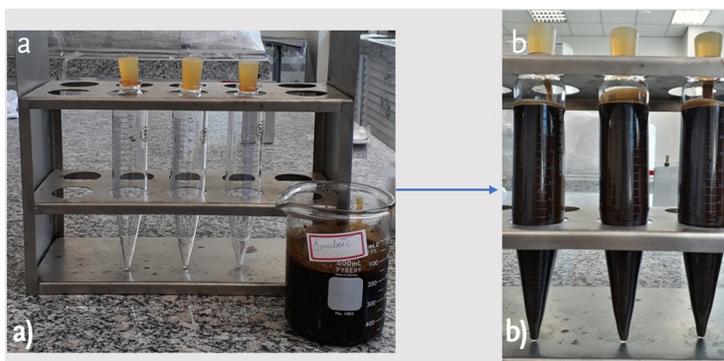


Figura 8.2 – Garrafas cilíndricas graduadas utilizadas em ensaios de desemulsificação vazias (a) e preenchidas com a emulsão (b).

Fonte: Autoria própria.

O experimento é demonstrado no vídeo “[Preparo da emulsão sintética de água em petróleo](#)”, produzido por Jarlene da Conceição Silva, Ana Carla Ferreira Valente e Allan Victor Silveira Salvador.

8.2 Ensaio de desemulsificação – *bottle test*

O ensaio de desemulsificação por *bottle test* é iniciado com o aquecimento prévio das garrafas cilíndricas contendo as emulsões em um banho de circulação na temperatura do teste, que, neste experimento, é de 70 °C, durante trinta minutos (fig. 8.3).



Figura 8.3 – Garrafas cilíndricas com as emulsões no banho de circulação. Fonte: Autoria própria.

Após o período de aquecimento, as garrafas são identificadas: uma como “branco” (ou seja, emulsão sem aditivo) e as outras duas com os valores das concentrações utilizadas do aditivo desemulsificante (200 mg/L e 500 mg/L). Para a obtenção dessas concentrações em 100 mL de emulsão, são adicionados, com o auxílio de uma micropipeta, os volumes de 20 μL e 50 μL do aditivo nas garrafas identificadas como “200 mg/L” e “500 mg/L”, respectivamente. Em seguida, as garrafas são agitadas manualmente, de forma vigorosa, realizando-se movimentos circulares durante um minuto para promover a homogeneização do aditivo na emulsão. Elas são, então, retornadas para o banho de circulação e o cronômetro é imediatamente acionado. A leitura do volume de água separada é realizada em intervalos de tempo de cinco minutos; em cada intervalo, as garrafas ficam em repouso por quatro minutos e, ainda dentro do banho, são agitadas em um movimento harmonioso e circular por um minuto. Ao final do ciclo, são retiradas do banho e a leitura do volume de água separada é realizada. Logo depois, as garrafas são retornadas para o banho, iniciando-se um novo ciclo de cinco minutos. Esse procedimento é repetido até que o tempo final de análise seja alcançado, geralmente sessenta minutos. Os volumes de água separada, lidos a cada cinco minutos, são anotados em uma tabela para cada uma das garrafas em análise.

A tabela 8.1 apresenta os volumes de água separada obtidos nas leituras realizadas em um ensaio de *bottle test* para a emulsão sem aditivo (branco) e para as emulsões com 200 mg/L e 500 mg/L de aditivo desemulsificante.

Tabela 8.1 – Volumes de água separada lidos durante um ensaio de desemulsificação de emulsões de petróleo com o uso de *bottle test* para a emulsão sem aditivo (branco) e para as emulsões aditivadas com 200 mg/L e 500 mg/L de desemulsificante

Tempo (min)	Volume de água separada (mL)		
	Branco	200 mg/L	500 mg/L
0	0	0	0
5	0	1,5	1,0
10	0	4,0	22,0
15	0	14,0	29,0

(continua)

(continuação)

Tempo (min)	Volume de água separada (mL)		
	Branco	200 mg/L	500 mg/L
20	0	22,0	34,0
25	0	30,0	40,0
30	0	37,0	42,0
35	0	39,0	43,0
40	0	43,0	44,0
45	0	44,0	45,0

Fonte: Autoria própria.

A figura 8.4 mostra o gráfico de volume de água separada em função do tempo de ensaio de desemulsificação por *bottle test*, construído a partir dos resultados da tabela 8.1.

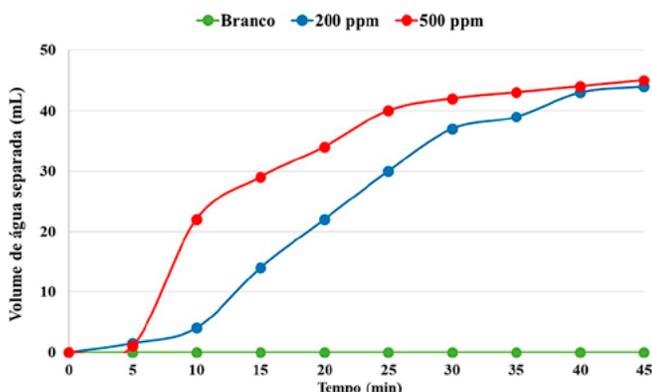


Figura 8.4 – Gráfico de volume de água separada (mL) em função do tempo de ensaio de desemulsificação de *bottle test*.

Fonte: Autoria própria.

A realização do experimento pode ser conferida no vídeo “[Ensaio de desemulsificação por bottle test](#)”, produzido por Jarlene da Conceição Silva, Ana Carla Ferreira Valente e Allan Victor Silveira Salvador.

8.3 Ensaio de desemulsificação – centrifugação

Para a realização do ensaio de desemulsificação por centrifugação, inicialmente a centrífuga de teste é programada definindo-se a temperatura, a rotação, a aceleração, a frenagem e o tempo de parada – que

equivale ao tempo determinado para a realização da leitura de volume de água separada –, e os valores utilizados para cada parâmetro são anotados. Neste experimento, é utilizada uma centrífuga BSW NT-870, da Novatécnica, contendo quatro rotores (fig. 8.5) com capacidade para quatro garrafas cilíndricas de teste de 100 mL; no entanto, outros modelos de centrífuga BSW, que comportem um número diferente de garrafas, podem ser utilizados.

Já preenchidas com o volume de 100 mL da emulsão previamente preparada, as garrafas cilíndricas são mantidas sob aquecimento prévio em um banho de circulação na temperatura do teste, que, neste ensaio, é de 70 °C, durante trinta minutos. Em seguida, são transferidas para os rotores da centrífuga e cada sistema, formado por garrafa e rotor, é pesado. Existindo diferenças nos valores, as massas dos sistemas precisam ser balanceadas a fim de evitar a trepidação da centrífuga durante o teste. Para tanto, considerando-se como referência o sistema de maior valor de massa, adiciona-se água nos rotores que contenham sistemas com menores massas até que todos adquiram o mesmo valor.

Após o balanceamento das massas dos sistemas, as garrafas são identificadas: uma como “branco” (emulsão sem aditivo) e outras duas com os valores das concentrações utilizadas do aditivo desemulsificante (200 mg/L e 500 mg/L); a quarta garrafa da centrífuga é preenchida com água e utilizada como contrapeso. Para a obtenção das concentrações mencionadas em 100 mL de emulsão, são adicionados, com o auxílio de uma micropipeta, os volumes de 20 µL e 50 µL do aditivo nas garrafas identificadas como “200 mg/L” e “500 mg/L”, respectivamente. Em seguida, as garrafas são agitadas manualmente, de forma vigorosa, realizando-se movimentos circulares durante um minuto para promover a homogeneização do aditivo na emulsão. Elas são, então, retornadas aos seus respectivos rotores e esses sistemas são encaixados na centrífuga. A tampa da centrífuga é fechada e o teste iniciado pressionando-se três vezes a tecla identificada pelo símbolo [▶]. O teste é realizado em quatro intervalos de quinze minutos para a leitura do volume de água, totalizando sessenta minutos, para se adequar às condições de aceleração e frenagem do equipamento, a uma rotação de 1.500 rpm. A cada quinze minutos, a centrífuga é programada para parar, a tampa é aberta, as

garrafas são retiradas dos rotores e o volume de água separada é lido e anotado em uma tabela (ver tabela 8.2). Feito isso, as garrafas são imediatamente retornadas aos respectivos rotores e é iniciado um novo ciclo de centrifugação.



Figura 8.5 – Centrífuga BSW NT-870, da Novatécnica, utilizada para o teste de desemulsificação de emulsões (a), e rotores da centrífuga (b). Fonte: Autoria própria.

A tabela 8.2 apresenta os volumes de água separada obtidos nas leituras realizadas em um ensaio de desemulsificação na centrífuga BSW para a emulsão sem aditivo (branco) e para as emulsões com 200 mg/L e 500 mg/L de aditivo desemulsificante.

Tabela 8.2 – Volumes de água separada lidos durante um ensaio de desemulsificação de emulsões de petróleo com o uso de centrífuga BSW para a emulsão sem aditivo (branco) e para as emulsões aditivadas com 200 mg/L e 500 mg/L de desemulsificante

Tempo (min)	Volume de água separada (mL)		
	Branco	200 mg/L	500 mg/L
0	0	0	0
15	2,5	29,0	34,0
30	7,0	39,0	49,0
45	7,5	42,0	50,0

Fonte: Autoria própria.

A figura 8.6 mostra o gráfico de volume de água separada em função do tempo de ensaio de desemulsificação em centrífuga BSW, construído a partir dos resultados da tabela 8.2.

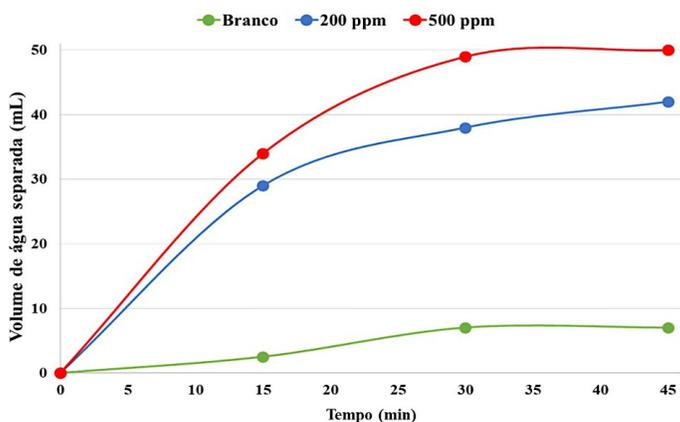


Figura 8.6 – Gráfico de volume de água separada (mL) em função do tempo de ensaio de desemulsificação em centrífuga BSW. Fonte: Autoria própria.

O vídeo “[Ensaio de desemulsificação na centrífuga](#)”, produzido por Jarlene da Conceição Silva, Paulo Cristiano Silva da Rocha e Gabriela Silva Melo dos Reis, apresenta com detalhes o experimento aqui descrito.

Considerações finais

O petróleo é produzido na forma de uma emulsão de salmoura em óleo, a qual é responsável pelo aumento da viscosidade do fluido e pela corrosão de equipamentos. Desse modo, o petróleo, ao ser produzido, passa por um tratamento denominado "processamento primário", que consiste na separação dessas fases. Em função da estabilidade da emulsão gerada durante a produção, essa etapa pode requerer a utilização de aditivos químicos desemulsificantes – em geral, compostos poliméricos, principalmente à base de polióxidos – para promover a quebra do sistema emulsionado. A eficiência de um determinado aditivo se dá em função de sua concentração, mas também da composição do petróleo e da estabilidade da emulsão, sendo necessário avaliar o desempenho dos aditivos desemulsificantes em laboratório.

Neste capítulo, foram abordados dois métodos de avaliação de estabilidade de emulsões de petróleo: *bottle test* e centrífuga BSW. Uma vez que, por via de regra, a amostra de petróleo disponível já passou previamente pelo tratamento primário em campo, faz-se necessário o

preparo da emulsão de salmoura em petróleo, o que foi aqui detalhadamente descrito.

Os resultados dos ensaios de avaliação da estabilidade dessas emulsões são gerados em termos de percentual de salmoura separada em função do tempo. A partir dos ensaios realizados, foi possível perceber que a adição de desemulsificante promoveu um maior percentual de separação e/ou um aumento na velocidade de separação de fases em relação ao sistema sem aditivo, e que, dentro da faixa de concentração de aditivo utilizada, o aumento da concentração elevou a eficiência do desemulsificante. Ainda que no *bottle test* tenha sido observada somente uma cinética de separação mais rápida, o percentual de separação final foi o mesmo.

Por fim, comparando os dois métodos de ensaio, constatou-se, como esperado, que aquele que utiliza a centrífuga promove uma maior separação da fase aquosa, mesmo no sistema sem desemulsificante, o qual se manteve completamente estável durante todo o período no *bottle test* e apresentou cerca de 15% de separação de salmoura ao final do ensaio na centrífuga.

Referências

- KELLAND, M. A. *Production chemicals for the oil and gas industry*. New York: CRC Press, 2009.
- LUCAS, E. F.; FERREIRA, L. S.; KHALIL, C. N. Polymers applications in petroleum production. In: MARK, H. F. *Encyclopedia of polymer science and technology*. New York: J. Wiley & Sons, 2015a.
- LUCAS, E. F.; FERREIRA, L. S.; KHALIL, C. N. *Aplicação de polímeros na produção de petróleo*. 2. ed. Rio de Janeiro, 2015b. E-book.
- PACHECO, V. F.; SPINELLI, L.; LUCAS, E. F.; MANSUR, C. R. Destabilization of petroleum emulsions: evaluation of the influence of the solvent on additives. *Energy Fuels*, v. 25, p. 1.659-1.666, 2011.
- POLIPETRO UFRJ. *Preparo da emulsão sintética de água em petróleo*. Apresentação de Jarlene da Conceição Silva. Produção: Jarlene da Conceição Silva, Ana Carla Ferreira Valente e Allan Victor Silveira Salvador. YouTube, 4 out. 2021a. Disponível em: https://youtu.be/_2H7e1n24uo. Acesso em: 27 mar. 2023.

POLIPETRO UFRJ. *Ensaio de desemulsificação por bottle test*. Apresentação de Jarlene da Conceição Silva. Produção: Jarlene da Conceição Silva, Ana Carla Ferreira Valente e Allan Victor Silveira Salvador. YouTube, 4 out. 2021b. Disponível em: <https://youtu.be/Od4PDkhYCA4>. Acesso em: 27 mar. 2023.

POLIPETRO UFRJ. *Ensaio de desemulsificação na centrífuga*. Apresentação de Jarlene da Conceição Silva e Paulo Cristiano Silva da Rocha. Produção: Jarlene da Conceição Silva, Paulo Cristiano Silva da Rocha e Gabriela Silva Melo dos Reis. YouTube, 4 out. 2021c. Disponível em: <https://youtu.be/xNPQvVlk4f0>. Acesso em: 27 mar. 2023.

QUEIROZ, D. G.; SILVA, C. M. F.; MINALE, M.; MERINO, D.; LUCAS, E. F. The effect of monoethylene glycol on the stability of water-in-oil emulsions. *Can. J. Chem. Eng.*, v. 100, n. 1, p. 44-53, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1002/cjce.24076>. Acesso em: 17 set. 2022.

RAMALHO, J. B. V.; LECHUGA, F. C.; LUCAS, E. F. Effect of the structure of commercial poly(ethylene oxide-b-propylene oxide) demulsifier bases on the demulsification of water-in-crude oil emulsions: elucidation of the demulsification mechanism. *Quim. Nova*, v. 33, p. 1.664-1.670, 2010.

RAZI, M.; RAHIMPOUR, M. R.; JAHANMIRI, A.; AZAD, F. Effect of a different formulation of demulsifiers on the efficiency of chemical demulsification of heavy crude oil. *J. Chem. Eng. Data*, v. 56, p. 2.936-2.945, 2011.

SPINELLI, L.; LUCAS, E. F. Polymers in the production of crude oil: I. Experimental discipline to teach laboratory tests to evaluate polymers performance. *J. Mat. Edu.*, v. 39, p. 125-130, 2017.

THOMAS, J. E. *Fundamentos da engenharia de petróleo*. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

9

Tratamento de água

Thiago M. Aversa, Maximiliano F. Martins, Carla M. F. Silva e Elizabete F. Lucas

Durante a produção e exploração de petróleo, uma grande quantidade de água é produzida. Reservatórios de petróleo em início de operação, em geral, produzem uma quantidade de óleo maior que a de água. Com o passar do tempo, porém, a quantidade de água produzida tende a aumentar, enquanto a de óleo, a diminuir. Desse modo, poços maduros podem produzir até 90% de água em relação à produção total de fluidos (Thomas, 2001; Ahmadun *et al.*, 2009; Olajire, 2014; Lucas; Ferreira; Khalil, 2015a, 2015b).

A água produzida pode ser classificada como: (i) água conata, ou água de formação, presente na formação rochosa e em equilíbrio de fases com o óleo e o gás natural; (ii) água de injeção, oriunda de processos de recuperação avançada de petróleo; e (iii) água de refinaria, proveniente dos processos de refino, como o próprio nome sugere. Cada uma dessas águas contém, além de óleo dissolvido, diversos contaminantes, tais como metais, sais e compostos orgânicos que podem ser potencialmente nocivos ao ambiente. Esses contaminantes necessitam ser removidos, ou ter seus teores ajustados, para que o efluente possa ser descartado, reutilizado ou empregado para outros fins (McCormack *et al.*, 2001; Conama, 2007; Ipieca, 2010; Aversa, 2011; Bernardo *et al.*, 2021; Deus *et al.*, 2021). O Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) é o responsável por estabelecer e controlar os teores de contaminantes dos efluentes, e um dos parâmetros analisados é o teor de óleos e graxas (TOG) dessas águas oleosas, cujo limite médio mensal estabelecido pelo órgão é de 29 mg/L, podendo alcançar picos diários de 42 mg/L (Conama, 2007).

Diante dessa problemática, observa-se um constante aumento no interesse por estudos envolvendo processos de tratamento de água a

fim de reduzir, a níveis aceitáveis, os contaminantes nela presentes (Buchholz; Graham, 1998; Silva; Rocha; Lucas, 2018; Silva *et al.*, 2019). Nesse sentido, é possível encontrar na literatura a descrição de diversos processos de remoção de óleo da água produzida, estando cada um deles relacionado ao TOG e ao tipo de contaminante presente majoritariamente no efluente.

Neste capítulo, é avaliado o desempenho de uma resina polimérica porosa, utilizando-se uma água oleosa sintética com valor de TOG relativamente baixo (~200 mg/l) – o que é representativo de uma água previamente tratada por outros métodos –, através da adsorção, fenômeno envolvido no processo de tratamento que utiliza resinas poliméricas (Gokmen; Du Prez, 2012; Aversa *et al.*, 2014; Lucas; Ferreira; Khalil, 2015b; Spinelli; Lucas, 2017; Silva; Rocha; Lucas, 2018; Silva *et al.*, 2019). O experimento aqui apresentado está dividido em três etapas: (1) síntese, em escala de bancada, das resinas poliméricas via polimerização em suspensão e suas variáveis; (2) processo de tratamento de água, em escala de bancada, com a resina sintetizada; e (3) método de dosagem do TOG, utilizando-se extração com solvente orgânico e medição em fluorímetro de bancada, descritas a seguir.

9.1 Síntese e caracterização de resinas poliméricas porosas

Nesta seção, são abordados os conceitos envolvidos na síntese dos materiais via polimerização em suspensão, discutindo-se os parâmetros que alteram sua morfologia (razão de diluentes e velocidade de agitação do sistema) e a importância da porosidade para a aplicação dos materiais sintetizados no tratamento da água oleosa (Aversa, 2011; Aversa *et al.*, 2014; Silva; Rocha; Lucas, 2018; Silva *et al.*, 2019) a partir do experimento realizado.

9.1.1 Síntese das resinas poliméricas porosas

Neste experimento, são sintetizadas três amostras de polímero de polidivinilbenzeno (DVB) sob as mesmas condições de síntese, variando-se a razão de diluentes e a velocidade de agitação. A tabela 9.1 descreve os parâmetros que permanecem fixos e a tabela 9.2, os que são variados nas sínteses dos três materiais. Os diluentes não solvatante e solvatante utilizados são, respectivamente, n-heptano e tolueno.

Tabela 9.1 – Parâmetros estabelecidos para a síntese dos materiais

Fase orgânica					
Componente	% molar em relação ao monômero	Massa molar (g/mol)	Quantidades		
			Nº de mols	Volume (mL)	Massa (g)
Divinilbenzeno* (monômero)	-	130,20	0,0702	10,0	-
Diluentes	-	-	-	10,0	-
Peróxido de benzoíla (iniciador)	1	242,22	$7,02 \times 10^{-4}$	-	0,17

Fase aquosa			
Componente	% massa em relação à fase aquosa	Quantidades	
		Volume (mL)	Massa (g)
Água	-	60	-
Gelatina	2	-	1,20
NaCl	2	-	1,20

Fonte: Autoria própria.

* Densidade = $0,914 \text{ g/cm}^3$

Tabela 9.2 – Razões de diluentes utilizadas em cada uma das sínteses

Denominação do material	Razão de diluentes (heptano:tolueno) (v:v)	Velocidade de agitação (rpm)	Tempo de reação (h)
Resina 1	30:70	500	24
Resina 2	70:30	500	24
Resina 3	70:30	300	24

Fonte: Autoria própria.

9.1.1.1 Preparo da fase aquosa

Para o preparo da fase aquosa, em um béquer, é adicionado o volume de água e as massas de cloreto de sódio (NaCl) e gelatina bovina (tabela 9.1). Em seguida, a solução é aquecida a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, sob agitação magnética em placa de aquecimento, por trinta minutos (ou até a dissolução da gelatina). Após o preparo, a solução é vertida para o balão de reação, o qual é posicionado em um banho de óleo.

9.1.1.2 Preparo da fase orgânica

Para o preparo da fase orgânica, primeiramente o monômero e o iniciador são adicionados a um frasco de Erlenmeyer, o qual é colocado em um banho de aquecimento a 60 °C, sob agitação magnética, por trinta minutos. Em seguida, a mistura de diluentes (tabela 9.2) é adicionada ao Erlenmeyer. A temperatura do banho que contém o balão com a fase aquosa é ajustada para 80 °C e a agitação mecânica é iniciada. A fase orgânica é, então, vertida sobre a fase aquosa e o tempo de reação (24 horas), contabilizado quando a temperatura do meio reacional atinge 80 °C. Ao término da reação, o conteúdo do balão é vertido em funil de Buchner contendo papel de filtro e acoplado a um Kitasato sob vácuo. As resinas são vertidas para um béquer, ao qual é adicionada água quente, permanecendo sob agitação magnética por cerca de dez minutos. Em seguida, todo o sistema é novamente vertido no funil de Buchner. Esse processo, repetido por três vezes, tem como objetivo a remoção dos agentes de suspensão e do material não reagido. Posteriormente a resina é lavada com etanol para remoção do excesso de água e levada para a estufa a 100 °C até a completa secagem do material.

9.1.2 Caracterização das resinas poliméricas porosas

Neste experimento, as resinas poliméricas são caracterizadas quanto à morfologia, porosidade e área superficial, apresentadas a seguir.

9.1.2.1 Morfologia

A morfologia das resinas é avaliada por microscopia óptica, utilizando-se o microscópio óptico Axio Imager A2m, da Zeiss, com o *software* Zen Core (fig. 5.3). Os materiais são analisados quanto ao formato, à coloração e à transparência/opacidade. Além disso, também podem ser analisados após utilização no tratamento de água para verificação de sua integridade estrutural.

9.1.2.2 Porosidade e área superficial

As informações quanto à porosidade dos materiais (área superficial, diâmetro e volume de poros) são obtidas através da técnica de sorção/dessorção de nitrogênio, utilizando-se o equipamento ASAP 2020, da

Micromeritics (fig. 9.1), e os resultados obtidos são correlacionados com os parâmetros estabelecidos para as sínteses dos materiais (razão de diluentes e velocidade de agitação do sistema).



Figura 9.1 – Equipamento ASAP 2020, da Micromeritics. Fonte: Autoria própria.

O vídeo “[Síntese de resinas poliméricas via polimerização em suspensão](#)”, produzido por Maximiliano de Freitas Martins, Thiago Muza Aversa e Carla Michele Frota da Silva, apresenta o experimento.

9.2 Adsorção em resinas poliméricas

Nesta seção, é apresentado todo o processo de tratamento de uma água oleosa sintética pela adsorção em resina polimérica, em escala de bancada. Uma vez que a composição de uma água oleosa proveniente de campos de petróleo varia com o tempo, em geral, estudos realizados em laboratório utilizam uma água oleosa preparada no momento do ensaio. Desse modo, são descritos aqui o preparo da água oleosa sintética, o preenchimento de coluna de aço com a resina e o processo de tratamento propriamente dito.

9.2.1 Preparo da água oleosa sintética

Antes do preparo da água oleosa sintética, é feito o preparo de uma água que contenha sais e que simule um tipo de água salina real. Para isso, são preparados 10 L de uma solução com 55.000 mg/L dos sais

cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de cálcio (CaCl_2), da seguinte forma: primeiramente, em um recipiente de volume adequado, são adicionados 500 g de NaCl e 66,22 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, equivalentes a uma proporção de 10:1 de íons $\text{Na}^+:\text{Ca}^{+2}$; em seguida, é acrescentado um volume de 4 L de água destilada. A solução permanece sob agitação magnética por uma hora para a total solubilização e, logo depois, são adicionados 6 L de água destilada. Essa solução é então armazenada em local apropriado (bombona de polipropileno ou polietileno de alta densidade) em temperatura ambiente.

Para a preparação da água oleosa sintética, em um béquer de 1 L são adicionados 600 mL da água salina previamente feita. O sistema é mantido sob agitação (11.000 rpm) com o auxílio de um homogeneizador do tipo Polytron PT10-35GT ou Turrax T25, e, em seguida, 200 μL de petróleo são adicionados lentamente com o auxílio de uma micropipeta. Esse procedimento é realizado bem próximo à extremidade da haste do agitador, de modo a garantir a melhor dispersão na água salina. Ao término da adição do óleo, a velocidade é aumentada para 13.000 rpm e são adicionados os 400 mL de água salina restantes para completar o volume de 1 L, mantendo-se a agitação por cinco minutos.

9.2.2 *Empacotamento de coluna de aço com resina*

Para avaliação da capacidade das resinas de remover o óleo da água em um sistema de leito fixo, pelo processo de adsorção, primeiramente a resina é colocada no interior de uma coluna de aço. Para isso, é utilizado um empacotador, cujo esquema é mostrado na figura 9.2. O procedimento é realizado com a resina previamente inchada em uma mistura de água e etanol (1:1) por 24 horas. Após o inchamento, a suspensão é adicionada no interior do empacotador. A quantidade de resina deve ser suficiente para preencher completamente a coluna, a qual é conectada no final da pré-coluna do empacotador e contém na outra extremidade uma tela para impedir a perda de sólidos. O volume do empacotador é, então, completado com água destilada, fechado e conectado a uma bomba isocrática, na parte superior. A bomba opera a uma vazão 1 mL/min por uma hora. Após esse tempo, a vazão é aumentada em 0,5 mL/min a cada quinze minutos até alcançar 10 mL/min, permanecendo nessa

marca por uma hora. Em seguida, é ajustada novamente para 1 mL/min, permanecendo assim por mais uma hora. Ao final desse procedimento, a coluna é desconectada do empacotador e está pronta para ser utilizada.

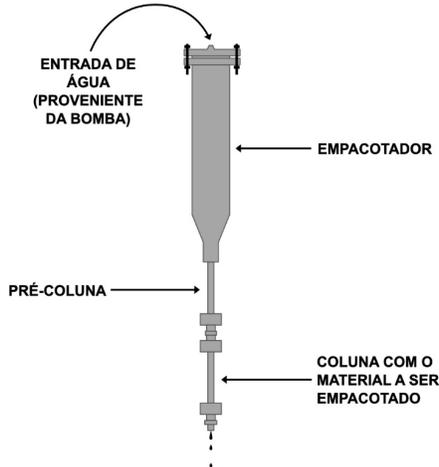


Figura 9.2 – Esquema do empacotador utilizado para preencher a coluna de aço com a resina polimérica. Fonte: Aversa (2011).

9.2.3 Processo de tratamento de água (escala de bancada)

O processo de tratamento de água em leito fixo, em escala de bancada, utiliza o sistema apresentado na figura 9.3, constituído de um recipiente com água destilada, uma bomba isocrática, uma garrafa de deslocamento (com a água oleosa sintética na parte superior), a coluna com a resina e uma proveta para recolhimento da água que sai da coluna. Todos os elementos são interconectados por mangueiras de polipropileno.

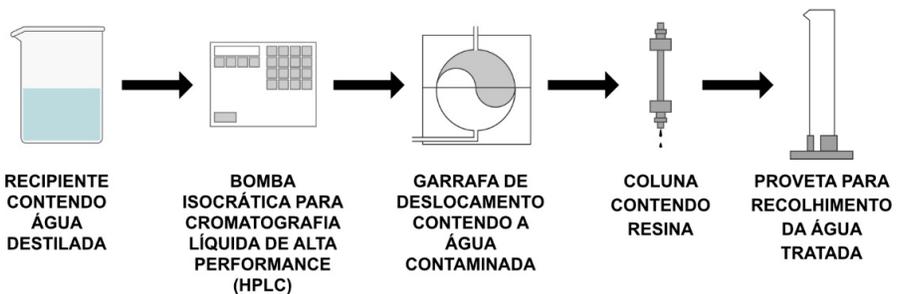


Figura 9.3 – Representação do sistema para tratamento de água em leito fixo em escala de bancada. Fonte: Aversa (2011).

O funcionamento do sistema consiste no bombeamento da água destilada para a porção inferior da garrafa de deslocamento, cuja cavidade superior encontra-se preenchida com a água oleosa sintética. A água oleosa é expulsa da cavidade superior para dentro da coluna que contém a resina na mesma vazão em que a água destilada é bombeada para dentro da cavidade inferior. A água que sai da coluna é recolhida em uma proveta. Os valores de TOG são determinados para diferentes alíquotas ao longo do ensaio.

O experimento pode ser conferido no vídeo “[Tratamento de água oleosa](#)”, produzido por Thiago Muza Aversa.

9.3 Determinação do teor total de óleos e graxas (TOG)

A medida do TOG é realizada para a água oleosa sintética e para as alíquotas de água recolhidas da coluna ao longo do tempo de ensaio. O TOG pode ser determinado por diferentes técnicas, tais como espectroscopia de infravermelho, espectroscopia de ultravioleta, fluorimetria e gravimetria, sendo, para este experimento, escolhida a técnica de fluorimetria, utilizando-se um fluorímetro de bancada Turner Designs TD-3100 Fast Rex (fig. 9.4).



Figura 9.4 – Fluorímetro de bancada Turner Designs TD-3100 Fast Rex.

Fonte: Autoria própria.

Para a realização deste ensaio, primeiramente o fluorímetro é calibrado com o solvente de extração puro (hexano) e com uma solução de petróleo em hexano na concentração de 225 mg/L, uma vez que, nessa faixa de concentração, é assegurada uma relação linear da intensidade de fluorescência (fig. 9.5) (Lakowicz, 2006). Essa solução é preparada a 1.000 mg/L e, posteriormente, diluída para 225 mg/L para a realização da leitura pelo equipamento. O valor de concentração informado ao

aparelho é de 25 mg/L, isto é, quando o fluorímetro ler uma amostra de concentração de óleo em hexano de 225 mg/L, informará no visor que a concentração de óleo em água é de 25 mg/L, uma vez que o processo de extração, detalhado mais adiante, envolve uma proporção de nove partes de água para uma parte de solvente orgânico, para a qual todo o óleo presente na água é supostamente transferido. Desse modo, quando se faz uma análise de amostra de concentração desconhecida de óleo em hexano, o valor mostrado no visor do equipamento já corresponde à concentração de óleo na água antes do processo de extração.

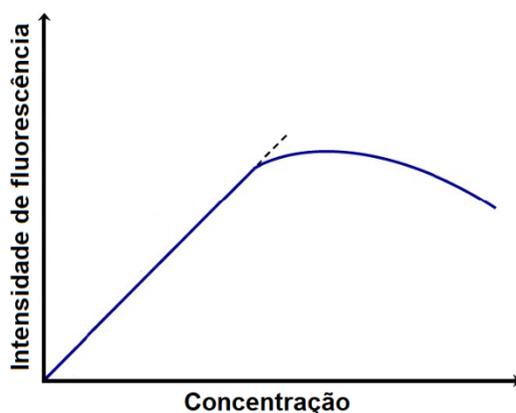


Figura 9.5 – Efeito da concentração na leitura do fluorímetro. Fonte: Autoria própria.

Como já mencionado, a leitura do TOG é realizada para a água oleosa sintética bombeada para dentro da coluna que contém a resina, bem como para as alíquotas de água recolhidas na saída da coluna ao longo do ensaio. No entanto, a leitura do TOG da água não pode ser feita com o óleo em água, sendo requerida uma extração do óleo com o solvente hexano. Para tanto, 45 mL da água com óleo e 5 mL de hexano (proporção água:solvente de 9:1) são colocados em uma proveta com tampa. O sistema é, então, agitado manualmente para promover a extração do óleo pelo solvente orgânico.

Cabe ressaltar que, quando a concentração de óleo na água for superior a 25 mg/L ou quando não se tiver conhecimento do valor aproximado da concentração, a amostra de óleo em hexano precisa ser diluída.

Desse modo, uma alíquota de 1 mL da fase orgânica deve ser diluída em 9 mL de hexano, sendo essa amostra colocada na cubeta, a qual é inserida no equipamento. O valor de TOG lido diretamente no visor do equipamento deve ser multiplicado por dez para compensar a diluição realizada e se obter a concentração real de óleo na água.

Quando o sistema de tratamento de água é eficiente e reduz consideravelmente a concentração de óleo na água, a diluição da fase orgânica não é realizada, e o valor de TOG é lido diretamente no visor do equipamento. Quando o TOG da água eluída da coluna chega próximo a 25 mg/L, isto é, ultrapassa a faixa linear de calibração do equipamento (fig. 9.5), a fase orgânica, após processo de extração, é diluída dez vezes, assim como realizado para a água oleosa sintética preparada para ser bombeada para dentro da coluna.

Os resultados, em geral, são expressos em gráficos de TOG em função do volume de água eluída ou volumes de leito (volume da coluna de tratamento). Nesses gráficos, são inseridos o valor de TOG da água oleosa sintética e os valores de TOG das alíquotas eluídas ao longo da análise (fig. 9.6).

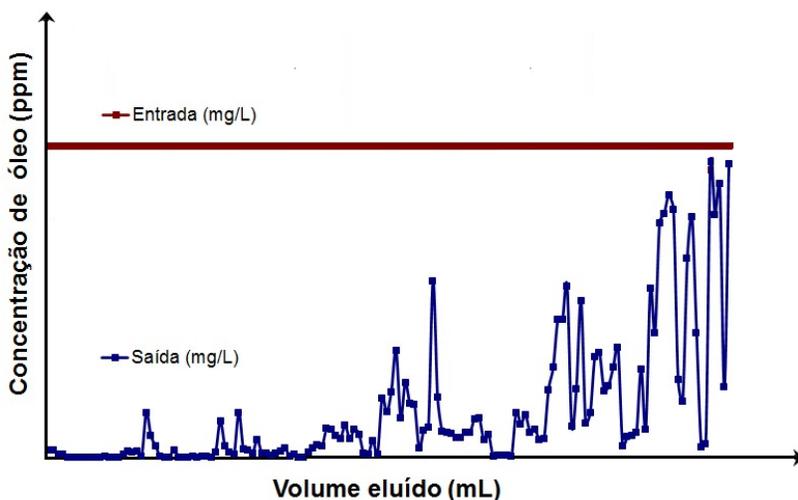


Figura 9.6 – Gráfico de concentração de óleo (na água de entrada e na água de saída da coluna) em função do volume de água eluída da coluna que contém a resina polimérica. Fonte: Autoria própria.

O experimento é apresentado no vídeo “[Determinação de TOG – fluorimetria](#)”, produzido por Thiago Muza Aversa, Carla Michele Frota da Silva e Maximiliano de Freitas Martins.

Considerações finais

Uma vez que a água produzida pela indústria do petróleo contém diferentes tipos de contaminantes, ela precisa ser tratada para que possa ser descartada ou reutilizada. A água oleosa produzida pode ser tratada por diferentes processos, sendo a floculação e a adsorção os principais. Apesar de esses dois processos utilizarem polímeros, suas características são bem distintas. A floculação utiliza, preferencialmente, polímeros lineares hidrossolúveis de elevadas massa molar e resistência mecânica. Já a adsorção utiliza polímeros insolúveis, de formato esférico e elevada porosidade.

Neste capítulo, foram abordados: a síntese de um tipo de polímero que pode ser utilizado como adsorvente, sendo requerida a utilização de uma técnica específica; a polimerização em suspensão, que produz o material na forma esférica; o uso de diluentes para obtenção dos poros nesses materiais; o processo de tratamento de água oleosa utilizado em laboratório para avaliar a eficiência do polímero na remoção de óleo contido na água; e um dos métodos de determinação de teor total de óleos e graxas (TOG) em águas, neste caso, o que utiliza um fluorímetro de bancada.

Vale ressaltar que o método de determinação de TOG estabelecido na legislação para as empresas petrolíferas é o gravimétrico; entretanto, é possível encontrar correlações com outros métodos, as quais têm de ser específicas para cada tipo de petróleo.

Referências

AHMADUN, F. R.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADANI, S. S.; ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *J. Haz. Mat.*, v. 170, n. 2-3, p. 530-551, 2009.

AVERSA, T. M. *Obtenção e caracterização de resinas poliméricas sulfonadas e avaliação na remoção de contaminantes da água*. 108 f. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa

Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: <http://objdig.ufrj.br/64/teses/766102.pdf>. Acesso em: 22 mar. 2022.

AVERSA, T. M.; QUEIRÓS, Y. G. C.; LOUVISSE, A. M. T.; LUCAS, E. F. Síntese e sulfonação de resinas poliméricas macroporosas e avaliação na remoção de petróleo e anilina em água. *Polímeros*, v. 24, p. 45-51, 2014.

BERNARDO, C. N.; SILVA, C. M. F.; AGUIAR, P. F.; LUCAS, E. F. Performance of poly(divinylbenzene-co-methyl methacrylate)-based resins for removing calcium and magnesium ions from water. *Curr. Appl. Polym. Sci.*, v. 4, p. 1-10, 2021.

BUCHHOLZ, F. L.; GRAHAM, A. T. *Modern superabsorbent polymer technology*. New York: John Wiley, 1998.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 393/2007. Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 9 ago. 2007.

DEUS, L. C.; SILVA, C. M. F.; MARTINS, M. F.; AVERSA, T. M.; LUCAS, E. F. Removing ammonium from water using porous resins: influence of polymer structure, ion exchange capacity and porosity. *DYNA*, v. 88, n. 217, p. 237-246, 2021.

GOKMEN, M. T.; DU PREZ, F. E. Porous polymer particles – a comprehensive guide to synthesis, characterization, functionalization and applications. *Prog. Polym. Sci.*, v. 37, p. 365-405, 2012.

IPIECA – The Global Oil and Gas Industry Association for Environmental and Social Issues. *Petroleum refining water/wastewater use and management*. United Kingdom: IPIECA, 2010. Disponível em: https://savetexaswater.org/bmp/industrial/doc/Refining_Water_Best_Practices.pdf. Acesso em: 15 fev. 2021.

LAKOWICZ, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. 3. ed. Boston: Springer, 2006.

LUCAS, E. F.; FERREIRA, L. S.; KHALIL, C. N. Polymers applications in petroleum production. In: MARK, H. F. *Encyclopedia of polymer science and technology*. New York: J. Wiley & Sons, 2015a.

LUCAS, E. F.; FERREIRA, L. S.; KHALIL, C. N. *Aplicação de polímeros na produção de petróleo*. 2. ed. Rio de Janeiro, 2015b. E-book.

MCCORMACK, P.; JONES, P.; HETHERIDGE, M. J.; ROWLAND, S. J. Analysis of oilfield produced waters and production chemicals by electrospray ionisation multi-stage mass spectrometry (ESI-MSn). *Wat. Res.*, v. 35, p. 3.567-3.578, 2001.

OLAJIRE, A. A. Review of ASP EOR (alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum industry: prospects and challenges. *Energy*, v. 77, p. 963-982, 2014.

POLIPETRO UFRJ. *Síntese de resinas poliméricas via polimerização em suspensão*. Apresentação de Maximiliano de Freitas Martins. Produção: Maximiliano de Freitas Martins, Thiago Muza Aversa e Carla Michele Frota da Silva. YouTube, 26 set. 2021a. Disponível em: <https://youtu.be/1OzgD4-JC-Y>. Acesso em: 27 mar. 2023.

POLIPETRO UFRJ. *Tratamento de água oleosa*. Apresentação de Thiago Muza Aversa. Produção: Thiago Muza Aversa. YouTube, 26 set. 2021b. Disponível em: <https://youtu.be/BlUNViXMDqo>. Acesso em: 27 mar. 2023.

POLIPETRO UFRJ. *Determinação de TOG – fluorimetria*. Apresentação de Thiago Muza Aversa. Produção: Thiago Muza Aversa, Carla Michele Frota da Silva e Maximiliano de Freitas Martins. YouTube, 26 set. 2021c. Disponível em: <https://youtu.be/nrNIZIq47A0>. Acesso em: 27 mar. 2023.

SILVA, C. M. F.; ROCHA, P. C. S.; LUCAS, E. F. Evaluation of toluene adsorption by porous resins: batch and continuous flow studies. *Macromol. Symp.*, v. 380, 2018.

SILVA, C. M. F.; ROCHA, P. C. S.; AVERSA, T. M.; LUCAS, E. L. Removal of petroleum from aqueous systems by poly(divinylbenzene) and poly(methyl methacrylate-divinylbenzene) resins: isothermal and kinetic studies. *Chem. Chem. Technol.*, v. 13, p. 399-406, 2019.

SPINELLI, L.; LUCAS, E. F. Polymers in the production of crude oil: I. Experimental discipline to teach laboratory tests to evaluate polymers performance. *J. Mat. Edu.*, v. 39, p. 125-130, 2017.

THOMAS, J. E. *Fundamentos da engenharia de petróleo*. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

Sobre os autores

Allan Victor Silveira Salvador. Engenheiro de petróleo e gás pela Unigranrio e mestrando em Engenharia da Nanotecnologia pela Coppe/UFRJ. Atualmente trabalha com síntese de nanomateriais de óxidos controlados para aplicação no processo de desemulsificação de petróleo e na área de engenharia de poços na empresa Tata TCS. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/1444845897758064>. E-mail: allanvictorsilveira@gmail.com.

Ana Carla Ferreira Valente. Engenheira química pela Uerj e mestre em Ciência e Tecnologia de Polímeros pela UFRJ (IMA/LMCP). Trabalhou com o escoamento de sistema-modelo e de petróleo sob a influência da adição de material asfáltico. Atua hoje em empresa de desenvolvimento de projetos de engenharia química. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/3761863987909859>. E-mail: ana.carla.fv@gmail.com.

Bianca Bassetti e Silva. Mestre em Ciência e Tecnologia de Polímeros pela UFRJ, no PRH 16.1 da ANP. Doutoranda em Ciência e Tecnologia de Polímeros na UFRJ, no PRH 16.1 da ANP. Atua no tema da inibição da formação de sais de ácidos naftênicos com o uso de aditivos poliméricos. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/2875491835987206>. E-mail: biancabassettiesilva@gmail.com.

Bruna Frugoli Alves. Engenheira de petróleo pela Unesa, mestre em Ciência e Tecnologia de Polímeros pela UFRJ e doutora em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela UFRJ. Pesquisadora em projeto no Laboratório de Macromoléculas e Coloides na Indústria do Petróleo (LMCP/IMA/UFRJ). Investiga o uso de aditivos poliméricos como redutores do ponto de fluidez e melhoradores de fluxo de sistemas parafínicos, petróleo e derivados. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/0030269278113152>. E-mail: bruna.frugoli@coppe.ufrj.br.

Camila Assis da Silva. Técnica em Eletrotécnica pelo IFRJ e graduanda em Nanotecnologia na UFRJ. Atuou como aluna de iniciação científica no Laboratório de Macromoléculas e Coloides na Indústria do Petróleo (LMCP/IMA/UFRJ) com

financiamento do PRH 16.1 da ANP. Tem experiência na produção e caracterização de nanocompósitos poliméricos e em sua aplicação como redutores de ponto de fluidez. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/9861396546623398>. E-mail: camila.assis@nano.ufrj.br.

Carla Michele Frota da Silva. Doutora em Ciência e Tecnologia de Polímeros pela UFRJ, mestre em Ciências pela mesma instituição e pesquisadora do Laboratório de Macromoléculas e Coloides na Indústria do Petróleo (LMCP/IMA/UFRJ). Atua na área de caracterização de petróleo, tratamento de água e aplicação de técnicas de determinação de teor de óleos e graxas em água oleosa. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/2215658451731666>. E-mail: michele.frota@gmail.com.

Daniela Hartmann. Química industrial, mestre em Petroquímica e Polímeros pela UFRGS e doutora em Ciência e Tecnologia de Polímeros pelo IMA/UFRJ. Atuou como pesquisadora na área de deposição orgânica de asfaltenos a alta pressão e alta temperatura. Foi pesquisadora visitante do PRH 16.1 da ANP na UFRJ. Atualmente é pesquisadora sênior em empresa do setor de O&G, coordenando projetos de pesquisa, desenvolvimento e inovação. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/4743172629931112>. E-mail: danielah.limc@gmail.com.

Daniele Cristina de Amorim. Técnica em Química da Fundação Coordenação de Projetos, Pesquisa e Estudos Tecnológicos (Coppetec), atuando no Laboratório de Macromoléculas e Coloides na Indústria do Petróleo (LMCP/IMA/UFRJ). Possui nível superior incompleto (5º período de Engenharia Química pela Unigranrio). Atua na área de perfuração na indústria do petróleo com preparo e avaliações de fluidos de perfuração e síntese de polímeros. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/8076800815619218>. E-mail: amorim47@yahoo.com.br.

Danielle Gradin Queiroz. Técnica em Química pelo IFRJ e graduanda em Engenharia Química pela UFRJ. Atuou na área de avaliação do efeito da adição de monoeilenoglicol sobre a viscosidade, cinética de separação e estabilidade de emulsões água em óleo. Atualmente é *trainee* de produção *offshore*. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/0825027228497031>. E-mail: daniellegradin@eq.ufrj.br.

Elizabete Fernandes Lucas. Engenheira química pela Uerj, doutora em Ciência e Tecnologia de Polímeros pela UFRJ, professora titular da UFRJ, coordenadora do Grupo de Pesquisa de Macromoléculas e Coloides na Indústria do Petróleo da UFRJ e coordenadora do PRH 16.1 da ANP. É pesquisadora nível 1D do CNPq e bolsista Cientista do Nosso Estado da Faperj. Atua nos programas de pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros (IMA/UFRJ) e em Engenharia

Metalúrgica e de Materiais (Coppe/UFRJ). Sua pesquisa é voltada para a aplicação de aditivos poliméricos à produção de petróleo. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/1695631160657019>. E-mail: elucas@metalmat.ufrj.br.

Filipe Giudice D'Avila. Engenheiro de petróleo pela UFPel e mestre em Ciência e Tecnologia de Polímeros pela UFRJ. Atuou no estudo sobre a influência do estado de agregação dos asfaltenos no processo de cristalização de parafinas. Atualmente, trabalha na área de qualidade de *software*. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/0792699283414181>. E-mail: filipe_giudice@hotmail.com.

Gabriela Silva Melo dos Reis. Técnica em Química pelo IFRJ e graduanda em Farmácia pela UFRJ. Atuou como técnica em Química no Laboratório de Macromoléculas e Coloides na Indústria do Petróleo (LMCP/IMA/UFRJ), na área de avaliação da influência de polímeros e químicos sobre a estabilidade de emulsões de petróleo. Atua hoje no Departamento de Garantia da Qualidade na indústria farmacêutica (Fiocruz/Bio-Manguinhos). Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/7068495507565993>. E-mail: gabriela.melo.smreis@gmail.com.

Giovanna Ferreira dos Santos. Estudante de graduação em Engenharia Química pela UFRJ. Atuou como aluna de iniciação científica no estudo da estabilidade de asfaltenos em petróleos e solubilidade de asfaltenos em maltenos. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/5717918279700027>. E-mail: giovannafer@eq.ufrj.br.

Grazielle Lopes. Mestre e doutora em Ciências pela UFRRJ e pesquisadora no Grupo de Fluidos de Perfuração do Laboratório de Macromoléculas e Coloides na Indústria do Petróleo (LMCP/IMA/UFRJ). Atua na área de síntese de aditivos poliméricos para aplicação em fluidos de perfuração. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/5059390969276389>. E-mail: grazilp@yahoo.com.br.

Gustavo de Gusmão Celestino. Mestre em Ciência e Tecnologia de Polímeros pelo IMA/UFRJ e doutorando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela Coppe/UFRJ. Atua no Laboratório de Aditivos Poliméricos para Produção de Petróleo (LADpol/Coppe/UFRJ) nas áreas de avaliação da eficiência de desemulsificantes em emulsões preparadas sob pressão, caracterização de borras e formulação de aditivos poliméricos para a inibição de incrustação inorgânica na indústria do petróleo. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/8801576676812089>. E-mail: gusmao11@gmail.com.

Hugo Noronha da Silva Barros. Mestre em Ciência e Tecnologia de Polímeros (IMA/UFRJ) e doutorando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM/Coppe/UFRJ). Sua pesquisa é voltada para o uso de aditivos poliméricos na indústria

do petróleo como inibidores de incrustação inorgânica. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/4357521638706094>. E-mail: hugo.barros@coppe.ufrj.br.

Jarlene da Conceição Silva. Mestre em Ciência e Tecnologia de Polímeros pela UFRJ e doutora em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela mesma instituição. Atualmente é bolsista de pós-doutorado da Faperj, trabalhando com surfactantes naturais de petróleo e isolamento e caracterização de frações de moléculas de petróleo interfacialmente ativas. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/4862272921400478>. E-mail: jarlenecs@metalmat.ufrj.br.

Leidiane Guimarães dos Reis. Química pela Unigranrio, mestre e doutora em Ciência e Tecnologia de Polímeros pela UFRJ. Tem experiência em síntese e caracterização de polímeros e atualmente trabalha no desenvolvimento de novas tecnologias voltadas para a área de fotoproteção. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/8894863376814742>. E-mail: leidiane.guimaraes.reis@gmail.com.

Leonardo Domingos Ferreira. Técnico em Química pelo Colégio Mercúrio e graduando em Engenharia Química pela UFRJ. Atuou como aluno de iniciação científica na quantificação das propriedades interfaciais de petróleo mediante a adição de antiespumantes. Atualmente trabalha na área de gestão da qualidade na M. Dias Branco. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/0059544899737044>. E-mail: leonardo-domingos@live.com.

Letícia Steckel. Engenheira de petróleo pela UFPel, mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela Coppe/UFRJ e doutoranda em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais pela UFRGS. Atuou como aluna de iniciação científica no Laboratório de Aditivos Poliméricos para Produção de Petróleo (LADpol/Coppe/UFRJ) e tem experiência na área de aditivos poliméricos como inibidores de deposição de parafina. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/4038066386159351>. E-mail: letisteckel@hotmail.com.

Luciana Spinelli Ferreira. Doutora e mestre em Ciência e Tecnologia de Polímeros pela UFRJ. Professora adjunta da UFRJ, atuando no curso de pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do IMA e em Engenharia da Nanotecnologia da Coppe. Atualmente é pesquisadora do CNPq nível II, coordenadora substituta da pós-graduação em Engenharia da Nanotecnologia da Coppe e gerente da qualidade do Laboratório de Macromoléculas e Coloides na Indústria do Petróleo (LMCP/IMA/UFRJ). Atua na área de síntese, caracterização e aplicação de aditivos poliméricos na produção de petróleo, com ênfase em perfuração, deposição orgânica e separação de emulsões, e na área de recuperação ambiental de sistemas

contaminados por óleo e outros poluentes. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/3300530558157881>. E-mail: spinelli@ima.ufrj.br; luspinnelliferr@gmail.com.

Luise da Silva Santos Oliveira. Técnica em Petróleo e Gás pelo IFRJ/Duque de Caxias e graduanda em Química Industrial na UFRJ. Realizou estágio e iniciação científica no Laboratório de Aditivos Poliméricos para Produção de Petróleo (LADpol/PEMM/Coppe/UFRJ), no projeto de desenvolvimento de aditivos poliméricos para inibição de incrustação inorgânica na indústria do petróleo. Também atuou como aluna bolsista de iniciação científica no Núcleo Interdisciplinar de Dinâmica dos Fluidos (NIDF/UFRJ), no projeto de pesquisa teórica e experimental sobre a aplicação de métodos físicos para mitigação de incrustações. Atualmente trabalha como técnica em Química no Laboratório de Macromoléculas e Coloides na Indústria do Petróleo (LMCP/IMA/UFRJ). Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/4470139476412376>. E-mail: luiseoliveira@eq.ufrj.br.

Marcele de Carvalho dos Santos. Técnica em Química pelo Senai Cetiqt e graduanda em Química pela UFRJ. Atuou como aluna de iniciação científica do Laboratório de Aditivos Poliméricos para Produção de Petróleo (LADpol/PEMM/Coppe/UFRJ), tendo como pesquisa a síntese de polímeros para inibição de incrustação inorgânica em poços de petróleo. No Laboratório de Macromoléculas e Coloides na Indústria do Petróleo (LMCP/IMA/UFRJ), atuou como aluna pesquisadora bolsista, analisando a eficiência de diferentes solventes de extração sobre os valores de TOG e a influência da presença de poliacrilamida na água oleosa sintética sobre os valores de TOG. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/0890374601597142>. E-mail: marcelecarvalho@gradu.iq.ufrj.br.

Maximiliano de Freitas Martins. Graduado em Química pelo IFRJ, mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela UFRJ, doutorando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela mesma instituição e pesquisador em projeto do Laboratório de Macromoléculas e Coloides na Indústria do Petróleo (LMCP/IMA/UFRJ). Atua na síntese, caracterização e aplicação de materiais poliméricos como aditivos para a produção do petróleo. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/2468401344796606>. E-mail: maxfmartins@metalmat.ufrj.br.

Nathália Dias Nascimento. Técnica em Química pela Etec Cônego José Bento e graduanda em Química pela UFRJ. Atuou como aluna de iniciação científica do Laboratório de Macromoléculas e Coloides na Indústria do Petróleo (LMCP/IMA/UFRJ) com a avaliação do comportamento de fases e caracterização das frações

polares de petróleo. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/2281502972914127>. E-mail: nathalia.dias@gradu.iq.ufrj.br.

Paulo Cristiano Silva da Rocha. Técnico em Química com ênfase em polímeros e coloides pelo IFRJ e engenheiro químico pela Unigranrio. Atua como técnico químico no Laboratório de Macromoléculas e Coloides na Indústria do Petróleo (LMCP/IMA/UFRJ), na área de síntese e caracterização de polímeros, caracterização de petróleo e avaliação da eficiência de aditivos químicos para a produção de petróleo. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/3094572475367464>. E-mail: paulocristiano92@gmail.com.

Rita de Cassia Pessanha Nunes. Doutora em Ciência e Tecnologia de Polímeros pela UFRJ. Pesquisadora do Laboratório de Macromoléculas e Coloides na Indústria do Petróleo (LMCP/IMA/UFRJ). Atua na síntese e caracterização de polímeros e em sua avaliação como aditivos na garantia de escoamento. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/7374444777820897>. E-mail: redpessanha@gmail.com.

Suzanny Paiva de Carvalho. Doutora em Ciência e Tecnologia de Polímeros pela UFRJ. Atua como pesquisadora no Laboratório de Macromoléculas e Coloides na Indústria do Petróleo (LMCP/IMA/UFRJ). Possui experiência nas áreas de garantia de escoamento, na obtenção de sistemas bifásicos, como emulsões W-O, O-W, e na avaliação da degradação de aditivos em processos de *waterflooding*. Atualmente trabalha no desenvolvimento de sistemas dispersos-modelo para aplicação na avaliação da qualidade de água de reinjeção. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/7134896287527621>. E-mail: suzannypaiva@hotmail.com.

Taissa Zangerolami Lopes. Mestre em Ciência e Tecnologia de Polímeros pelo IMA/UFRJ e doutoranda em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo PEMM/Coppe/UFRJ. É funcionária técnica-administrativa da UFRJ no cargo de especialista em microscopia eletrônica de varredura e transmissão, atuando no Núcleo Multiusuário de Microscopia (PEMM/Coppe/UFRJ). Tem experiência na área de metalografia, microanálise e polímeros para EOR. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/4907766648677548>. E-mail: taissazl@yahoo.com.br.

Tatiana Simões Loureiro Maravilha. Doutora em Ciência e Tecnologia de Polímeros pelo IMA/UFRJ e pós-doutora na UFRJ com financiamento da Faperj. Atualmente é pesquisadora do Núcleo de Desenvolvimento de Processos e Análises Químicas em Tempo Real (NQTR/IQ/UFRJ). Atua nos temas de desenvolvimento e caracterização de polímeros, incrustações na indústria de petróleo, caracterização de rochas geradoras de petróleo e poliolefinas por Py-GC-MS e análises

térmicas. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/9960901322731831>. E-mail: tatiana_sloureiro@hotmail.com.

Thiago Muza Aversa. Químico e doutor em Ciência e Tecnologia de Polímeros pela UFRJ e professor do IFRJ. Atua nas áreas de síntese orgânica e de materiais poliméricos e ensino de química. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/0060023615028391>. E-mail: thiago.aversa@ifrj.edu.br.

Thiago Santiago Gomes. Doutor em Ciência e Tecnologia de Polímeros pela UFRJ. Foi pesquisador visitante do PRH 16.1 da ANP na UFRJ. Atualmente é pesquisador do Instituto Senai de Inovação em Química Verde. Tem experiência em gestão de projetos e atua nas áreas de bioeconomia, descarbonização, economia circular e materiais sustentáveis. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/9732294733383157>. E-mail: thiagosg@ima.ufrj.br.

Os polímeros são amplamente utilizados na indústria de petróleo com diversas finalidades. Este livro apresenta experimentos laboratoriais para avaliar o desempenho de polímeros em algumas de suas aplicações na indústria do petróleo. Apesar de o foco ser em avaliação de desempenho de aditivos poliméricos, os ensaios também podem ser aplicados a aditivos de outra natureza. Também são apresentados procedimentos de caracterização básica de petróleo e a obtenção de polímero para utilização em tratamento de água. Cada texto contendo a descrição de um experimento apresenta um link para um vídeo de sua demonstração, sendo altamente didático para uso por professores em suas aulas. Este livro pode ser utilizado por estudantes de ensino técnico, de graduação e de pós-graduação, além de profissionais da indústria interessados em adquirir informações básicas sobre os ensaios de avaliação aqui abordados.

