

## **INFLUÊNCIA DO LÍQUIDO DE CASTANHA DE CAJU (*Anacardium occidentale* L.) NO FENÔMENO DA PRECIPITAÇÃO DE PARAFINA EM PETRÓLEO PESADO**

CARLOS WAGNER LOBO SIQUEIRA<sup>1</sup>, DENES CARLOS SANTOS DA GRAÇA<sup>1\*</sup>, ROSIANE DOS SANTOS<sup>2</sup>, TARCISIO SOARES SIQUEIRA DANTAS<sup>3</sup>, GISÉLIA CARDOSO<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Me. em Engenharia Química, PEQ/UFS, cwagners@petrobras.com.br, dagracadcs@yahoo.com.br;

<sup>2</sup>Ma. em Biotecnologia de Recursos Naturais, PROBIOTEC/UFS, rosianbeth@yahoo.com.br

<sup>3</sup>Dr. Eng. Química, Professor Substituto do Instituto Federal do Sul de Minas Gerais; tssdantas@gmail.com

<sup>4</sup>Dra. em Ciência e Engenharia de Materiais, Professora Titular da UFS, giselial@ufs.br

Apresentado no

Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia - CONTECC 2018  
22 a 24 de agosto de 2018 - Maceió/AL - Brasil

**RESUMO:** Este trabalho avaliou, em bancada de laboratório, a influência do líquido advindo de indústria de beneficiamento da castanha de caju (LCC), como aditivo inibidor da precipitação de parafina em petróleo pesado, por meio de medida reológica da tensão de cisalhamento e da viscosidade em função da taxa de cisalhamento, da temperatura inicial de aparecimento de cristal de parafina (TIAC), da energia de ativação de fluxo viscoso e da configuração e morfologia de precipitado parafínico por difração de raios-X (DRX) e microscopia ótica de luz polarizada (MOLP), respectivamente. Os resultados mostraram que a presença do LCC não alterou a TIAC, mas diminuiu a energia de ativação de fluxo do óleo pesado aditivado com aditivado com 50 ppm e 250 ppm e 750 ppm de LCC e sua viscosidade com 250 ppm e 750 ppm de LCC, quando comparado com o óleo puro, na temperatura ambiente (298K) e na temperatura média de poço (338K). Contudo, não alterou a estrutura cristalina da parafina.

**PALAVRAS-CHAVE:** petróleo, parafina, aditivo, LCC.

### **INFLUENCE OF CASHEW NUT SHELL LIQUID IN PRECIPITATION OF PARAFINE IN HEAVY OIL**

**ABSTRACT:** This work evaluated on laboratory workbench the influence of liquid coming from cashew nut (CNSL) processing industry, as an inhibitor of the heavy oil paraffin precipitation, through rheology analysis of shear stress and viscosity by shear rate, of wax appearance temperature (WAT), its activate energy, also the influence of the crystalline and morphological configuration of paraffinic precipitate by X-ray diffraction (XRD) and polarized light optical microscopy (MOLP), respectively. Results showed that the CNSL did not change the TIAC, but decreased the flow activation energy of the heavy oil added with 50 ppm, 250 ppm and 750 ppm and its viscosity with 250 ppm and 750 ppm of CNSL, when compared with the pure one, at room temperature (298 K) and average well temperature. However, it did not change the crystalline paraffin structure.

**KEYWORDS:** petroleum; paraffin; addition; CNSL.

### **INTRODUÇÃO**

A produção de petróleo impõe vários desafios operacionais, dentre eles a desobstrução das tubulações de escoamento de óleo pesado e garantia do seu escoamento (Santos et al., 2014).

Grande parte das reservas de petróleo no Brasil localizam-se em bacias *offshore* com acumulações de petróleo cada vez mais em águas profundas o que favorece a precipitação e deposição das frações de componentes pesados durante a sua produção (Magalhães & Domingues, 2014; Barillas et al., 2014).

A abordagem mais racional para a garantia de escoamento do petróleo pesado é atuar no sentido de evitar a precipitação de parafina, o que implica em manter condições favoráveis de solubilidade da mesma no óleo. Para isso, é necessário manter a temperatura do óleo acima da

temperatura inicial de aparecimento de cristal de parafina (TIAC), o que pode ser obtido por isolamento térmico da tubulação, aquecimento artificial da mesma ou fazer uso substâncias como aditivos que dificultem o aparecimento de cristais de parafina ou o seu crescimento, com consequente deposição.

Diante desse cenário, o presente estudo se justifica por buscar contribuir para a promoção da garantia de escoamento de óleo pesado, através de avaliação do uso de um resíduo industrial, o líquido da castanha de caju (LCC), internacionalmente denominado *Cashew Nut Shell Liquid (CNSL)*, substância natural constituída de mistura de compostos fenólicos com cadeia lateral alquílica de 15 carbonos e hidroxila no anel aromático (Matos et al., 2008; França et al., 2016), que lhes conferem características surfactante, com potencial para uso como aditivo na minimização de problemas causados pelo fenômeno da parafinação no escoamento do petróleo pesado.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Materiais

Os materiais utilizados foram amostra de petróleo parafínico (grau API 18) da Região Nordeste do Brasil e líquido da castanha de caju (LCC), advindo de indústria de beneficiamento da castanha de caju do Estado do Ceará, como aditivo, nas concentrações de 50 ppm, 250 ppm e 750 ppm.

### Métodos

Determinação do teor de água emulsionada no óleo pelo método de titulação Karl Fischer.

Determinação das frações de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, por análise SARA.

Avaliação do comportamento da tensão de cisalhamento e da viscosidade aparente do óleo pesado, sem e com aditivo, na faixa de taxa de cisalhamento de  $0,465 \text{ s}^{-1}$  a  $1,3485 \text{ s}^{-1}$ , utilizando um viscosímetro Brookfield DV-III-Ultra, spindle SC4-21, interfaciado com uma célula térmica (Termosel), na temperatura ambiente e média de poço, respectivamente, 298 K e 338 K.

Determinação da TIAC por meio da medida da variação da viscosidade aparente ( $\eta_{ap}$ ) na faixa de temperatura de 338 K a 275 K, a uma taxa de resfriamento de  $0,5^\circ/\text{min}$ , em amostras de petróleo sem e com LCC, empregando equação de Arrhenius linearizada (eq 1) e da e da energia de ativação de fluxo na TIAC.

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{E_{at}}{RT} \quad (\text{eq. 1})$$

Onde,

T é a temperatura absoluta (K); R, a constante universal dos gases;  $E_{at}$ , a energia de ativação de fluxo e  $\eta_0$ , o fator pré-exponencial.

O grau de cristalinidade do petróleo pesado sem e com LCC foi avaliado por difratometria de raios-X utilizando equipamento da RIGAKU, modelo Miniflex II, com fonte de radiação de cobre ( $\text{CuK}\alpha$ ) de comprimento de onda  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$  e filtro de Ni, operando com tensão de 30 kV, corrente de 15mA e varredura de 2,0 graus/min, na faixa de 1,55 a 55 graus, empregando a técnica de reflexão.

A caracterização morfológica foi realizada em microscópio ótico de luz polarizada (MOLP) da marca *Leica*, modelo DMLM, com ampliação de 10x.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A quantidade de água emulsionada na amostra, medida por titulação Karl Fisher foi de  $3,52 \pm 0,41\%$  que confere elevada quantidade de água emulsionada, de difícil separação.

O resultado da análise SARA é mostrado na Tabela 1. Observa que o petróleo em estudo apresenta frações bastante elevadas de aromáticos e resinas, além de um percentual considerável de asfaltenos, que conjuntamente com o quantitativo de água presente na amostra lhes conferem características reológicas de dificuldade de escoamento (Santos et al., 2014).

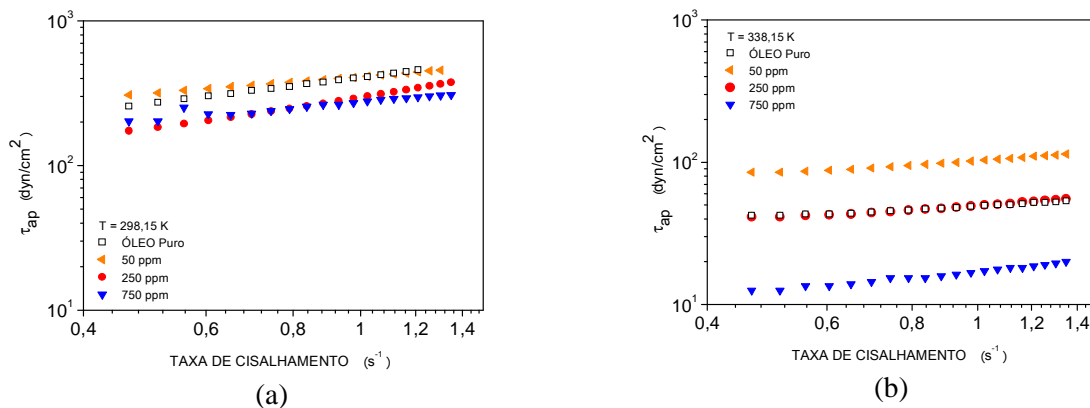
As Figuras 1(a, b) mostram o comportamento da tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento do petróleo sem e com LCC na temperatura ambiente e média de poço, respectivamente, 298 K e 338 K. Observa-se que o petróleo sem e com LCC apresenta comportamento de fluido não-Newtoniano e que o aumento da concentração do LCC diminui a tensão de cisalhamento e aumenta a sua susceptibilidade térmica, o que pode ser atribuído à maior solvatação das frações de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos em decorrência da presença de seus grupos aromáticos, que podem

estar agindo como agente nucleante e diminuindo o tamanho do cristal e/ou esferas rígidas reduzindo a resistência ao cisalhamento das frações pesadas presentes no petróleo. Porém, na concentração de 50 ppm de LCC, na temperatura ambiente (298K) não alterou o comportamento da tensão de cisalhamento aparente com relação ao puro, e a temperatura média de poço (338 K) esta é aumentada, a baixa concentração de LCC, comportamento que pode ser atribuído ao favorecimento à nucleação e ao crescimento dos cristais de parafina produzindo um efeito contrário ao quando se encontra em maior concentração, contudo seus valores são inferiores aos medidos na temperatura ambiente, em todas as amostras.

Tabela 1. Análise SARA do petróleo pesado em estudo.

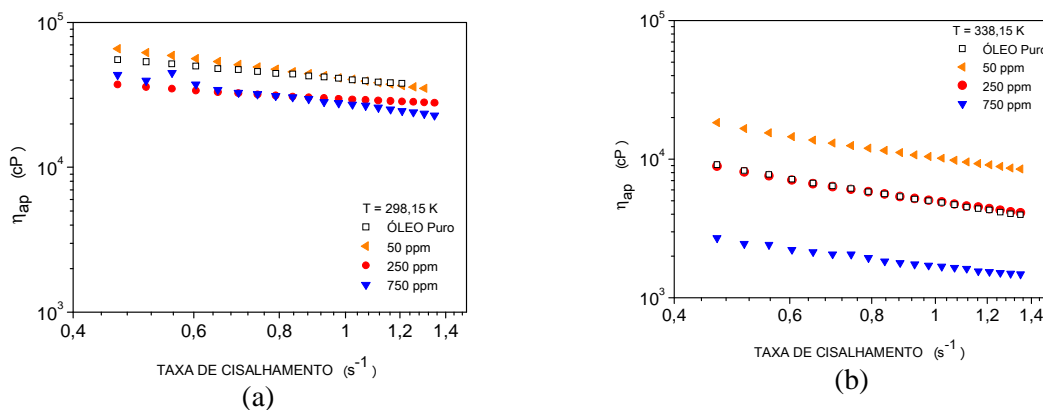
Frações do petróleo em estudo	% em massa
saturados	47,3
aromáticos	23,9
resinas	24,6
asfaltenos	4,2

Figura 1. Comportamento da tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento do petróleo sem e com LCC nas concentrações de 50 ppm, 250 ppm e 750 ppm: (a) na temperatura de 298K e (b) na temperatura de 338K.



As Figuras 2(a, b) mostram o comportamento da viscosidade aparente ( $\eta_{ap}$ ) com a taxa de cisalhamento do petróleo sem e com LCC, nas temperaturas ambiente (298K) e médio de poço (338K). Observa-se que as amostras apresentam comportamento de fluido não-Newtoniano do tipo pseudoplástico, em toda taxa de cisalhamento analisada, e a viscosidade diminui com o aumento da temperatura para todas as amostras. Contudo, comparativamente, na temperatura de 338K, na concentração de 50 ppm, a viscosidade aumenta o que corrobora com a justificativa já apresentada.

Figura 2. Comportamento da viscosidade aparente ( $\eta_{ap}$ ) com a taxa de cisalhamento do petróleo sem e com LCC : (a) na temperatura ambiente, 298 K e (b) na temperatura média de poço, 338 K.



Os valores da TIAC, Tabela 2, mostram que não houve variação nas concentrações de 50 ppm e 250 ppm de LCC quando comparados ao petróleo puro, 316 K (43°C), contudo, na concentração de 750 ppm de LCC este aumentou, 322K (46°C). Analisando os valores da energia de ativação de fluxo na TIAC e na temperatura ambiente 298K (25°C), observa-se que esta diminui, para todas as amostras aditivadas, o que facilita o escoamento do óleo pesado.

Tabela 2. Valor da TIAC e da energia de ativação de fluxo na temperatura da TIAC do petróleo sem e com adição de LCC

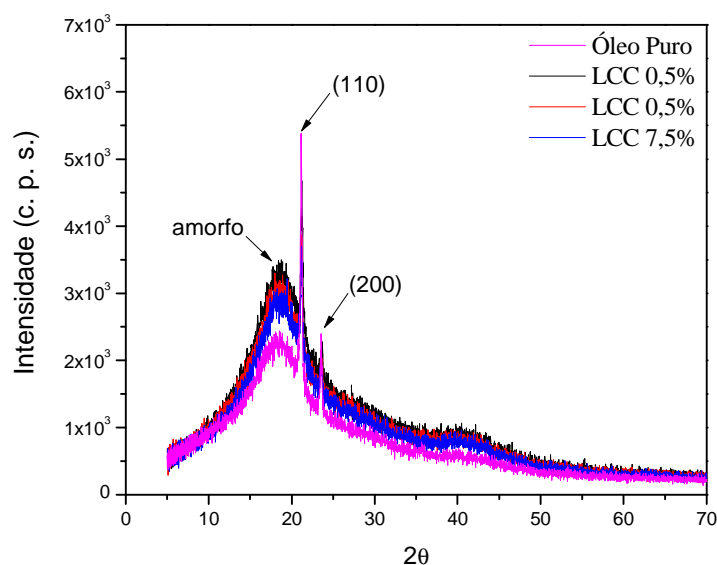
Amostra	LCC (ppm)	TIAC (K)	Ea (J.mol <sup>-1</sup> )*	Ea (J.mol <sup>-1</sup> **
Óleo	-	316	5424	7207
	50	316	4620	6379
	250	316	4351	6087
	750	322	4464	6914

\*Na temperatura da TIAC

\*\* Na temperatura ambiente

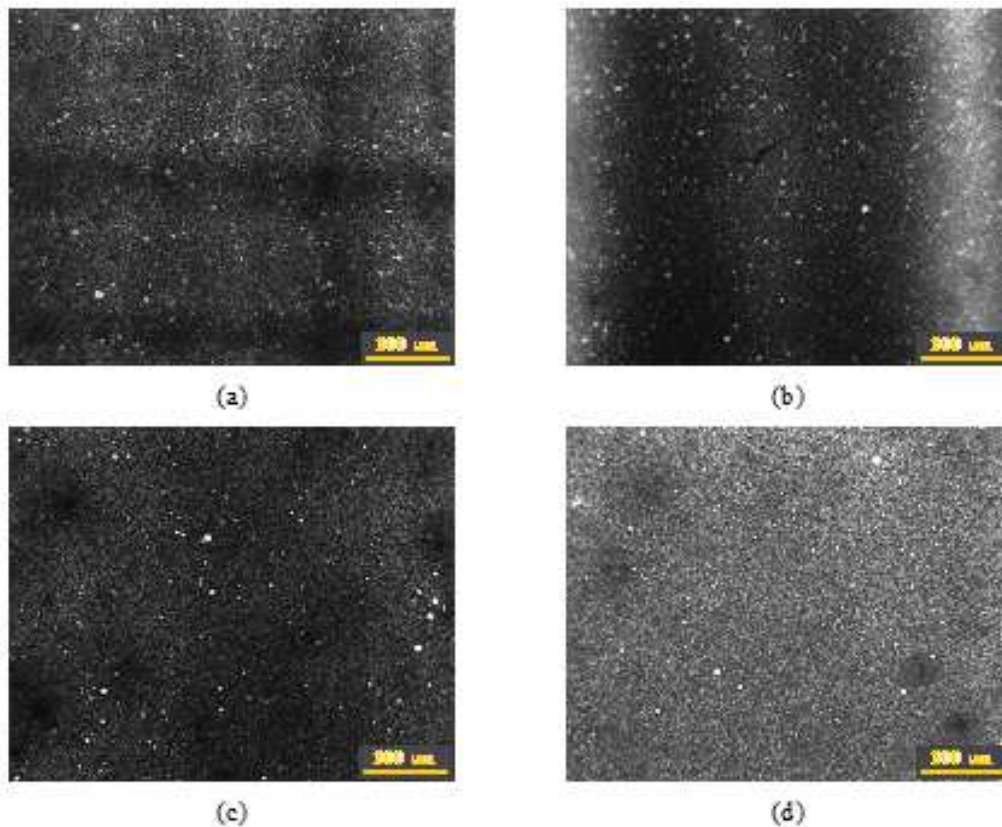
A Figura 3 mostra os difratogramas de raios-X obtidos para amostras de petróleo sem e com LCC, nas concentrações estudadas. Observam-se em todas as amostras dois picos intensos a 21° e a 24° relativos aos planos (110) e (200), respectivamente, e um halo amorfo com um máximo de intensidade em torno de 19°, característicos de cristais de parafina (Becker, 1997), sinalizando que a presença do LCC não alterou a estrutura cristalina na parafina.

Figura 3. Difratogramas (—) Óleo puro; (—) 0,5% de LCC; (—) 2,5% de LCC; (—) 7,5% de LCC.



As micrografias obtidas por MOLP, Figura 4(a, b, c, d), mostram que a morfologia da amostra de petróleo com a adição de 750ppm de LCC é mais fina e uniforme quando comparada com as demais, o que concorda com as justificativas anteriores. Os pontos brancos, presentes nas micrografias refletem a presença de água na amostra.

Figura 4. Micrografias obtidas por MOLP do (a) óleo puro, (b) 50ppm de LCC, (c) 250ppm de LCC e (d) 750ppm de LCC.



## CONCLUSÕES

A adição de LCC nas concentrações de 50ppm e 250ppm e 750ppm apresenta potencial tecnológico para uso na garantia de escoamento de petróleo pesado, por reduzir a viscosidade e diminuir a energia de ativação de fluxo do óleo pesado.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES pela concessão da bolsa de mestrado, ao PEQ/UFS pela oportunidade de realizar da pesquisa, a Petrobras/UO-SEAL e o DET/UFC, respectivamente, pela amostra de petróleo e de LCC.

## REFERÊNCIAS

- Becker, J. R. Crude Oil – Waxes, Emulsions and Asphaltenes, PennWell Publishing Company, Tulsa, Oklahoma, 1997, 276p.
- França, F. C. F.; Coelho, E. L.; Uchôa, A. F. J.; Rodrigues, F. H. A.; Ribeiro, M. E. N. P.; Soares, S. A.; Ricardo, N. M. P. S. Síntese e caracterização de surfactantes alquilfenil poliglicosídicos a partir da amilose e alquil fenóis extraídos do LCC natural. *Química Nova*, v.39, n.7, p.771-781, 2016.
- Magalhães, Aline Souza; Domingues, E. P. Blessing or curse: Impacts of the Brazilian Pre-Salt oil exploration. *Economia* v. 15, p. 343-362, 2014.
- Matos, J. E. X.; Silva, F. J. A.; Vieira, P. B. Solventes para extração do líquido da castanha de caju (LCC) e compatibilidade ambiental. *Revista. Tecnologia*, v.29, n.1, p.101-109, 2008.
- Santos, R. G.; Loh, W.; Bannwart, A. C.; Trevisan, O. V. An overview of heavy oil properties and its recovery and transportation methods. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 31, No. 03, p. 571- 590, 2014.
- Barillas, J. L. M.; Dutra Jr, T. V.; Mata, W. Improved oil recovery process for heavy oil: a review. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*. v. 2, n. 1, p. 45-54, 2008.