



Panorama Tecnológico dos Principais Inibidores de deposição Orgânica para Petróleo

Bárbara Rodrigues Pinto Ferro

Nathália Peixoto Leite

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Maria José de O. C. Guimarães, D.Sc

Fernanda Barbosa, M. Sc.

Maio de 2012

PANORAMA TECNOLÓGICO DOS PRINCIPAIS INIBIDORES DE DEPOSIÇÃO ORGÂNICA PARA PETRÓLEO

Bárbara Rodrigues Pinto Ferro

Nathália Peixoto Leite

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheira Química.

Aprovado por:

Eliane M. Alhadeff, D.Sc.
(EQ/UFRJ)

Jackeline da Silva Coelho Oliveira, M. Sc.
(EQ/UFRJ)

Viviane de Souza Lima, M. Sc.
(EQ/UFRJ)

Orientado por:

Maria José O. C. Guimarães, D.Sc. (EQ/UFRJ)

Fernanda Barbosa da Silva, M. Sc. (EQ/UFRJ)

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Maio de 2012

Ferro, Bárbara Rodrigues Pinto e Leite, Nathália Peixoto

Panorama Tecnológico dos Principais Inibidores de Deposição Orgânica para Petróleo / Bárbara Rodrigues Pinto Ferro e Nathália Peixoto Leite, Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2012.

xi, 92p.; il.

(Projeto Final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2012. Orientador (es): Maria José O. C. Guimarães, D. Sc. e Fernanda Barbosa da Silva, M. Sc .

1. Deposição Orgânica. 2. Inibidores. 3. Asfaltenos. 4. Parafinas. 5. Projeto Final de Curso. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Maria José O. C. Guimarães e Fernanda Barbosa da Silva. 6. Título.

Dedicamos este trabalho a todos os que nos ajudaram durante a graduação,
em especial aos nossos pais, irmãos e amigos.

“A vida é para quem topa qualquer parada. Não para quem para em qualquer topada.”
Bob Marley

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradecemos a Deus, por nos guiar sempre pelos melhores caminhos, pela saúde e força de vontade.

Aos nossos pais, Glória, Dulciléa, Antônio e Clédio, pelo amor, apoio e incentivo às nossas conquistas.

Aos nossos irmãos Felipe e Leandro, por todo apoio, perturbação (carinhosa) e “bom” humor durante toda a faculdade.

Aos nossos amados computadores Onofre e Ballack por nos facilitarem e ajudarem em todos os nossos momentos de tensão.

Aos nossos amigos Mauro Maia e Rodrigo Smith, que nos proporcionaram idas mais agradáveis a faculdade, almoços mais descontraídos.

Agradecemos também a todas as pessoas de nossas famílias que nos proporcionaram uma base familiar sólida desde sempre para estudarmos.

Não poderíamos deixar de agradecer uma a outra por todos os momentos de diversão, risadas, descontração, compartilhamento das maluquices, aulas de artesanato, funk, corridas malucas pelo CT, aulas assassinadas, amizade mais que comprovada em modelagem, métodos próprios de aprendizagem em controle, simpatia em segurança, prova oral de termo, enfim, milhares de momentos.

Finalmente agradecemos às orientadoras deste trabalho, Maria José de O. C. Guimarães e Fernanda Barbosa da Silva que sempre foram muito pacientes e prestativas em todos os momentos.

OBRIGADA!

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia Química.

PANORAMA TECNOLÓGICO DOS PRINCIPAIS INIBIDORES DE DEPOSIÇÃO ORGÂNICA PARA PETRÓLEO

Bárbara Rodrigues Pinto Ferro
Nathália Peixoto Leite

Maio, 2012

Orientadores: Prof.^a Maria José de O. C. Guimarães, D. Sc.
Fernanda Barbosa da Silva, M. Sc.

Um grande desafio para indústria petrolífera consiste na deposição orgânica que pode ocorrer em diversas etapas da exploração do óleo cru, acarretando no aumento dos custos de produção e também na redução da sua produtividade. O problema da formação de materiais sólidos durante o processamento e estocagem do petróleo é causado principalmente por dois componentes: as parafinas e os asfaltenos. A deposição é comum na indústria do petróleo durante as etapas de produção, movimentação e tratamento. A deposição orgânica está entre os principais problemas operacionais existentes na indústria do petróleo e acarretam grande prejuízo à indústria, pois reduzem a produtividade e aumentam os custos de produção. Por isso se faz necessário o conhecimento do mecanismo de deposição dos asfaltenos e parafinas no petróleo, bem como as técnicas corretivas e preventivas associadas a este fenômeno. O caminho natural para enfrentar os problemas com precipitação e deposição parafínica e asfáltica, é primeiramente prever sua ocorrência através de modelos matemáticos, termodinâmicos, análises químicas e testes em laboratórios e o estudo dos mecanismos que fundamentam o fenômeno é fator importante para a proposição de soluções, técnica e economicamente viáveis. No presente trabalho, serão abordados os mecanismos de deposição e identificação das diferentes maneiras de impedir o depósito de parafinas e asfaltenos. Foi também realizado um estudo de Prospecção Tecnológica utilizando diferentes bancos de patentes USPTO (United States Patent and Trademark Office) e INPI (Instituto Nacional de Propriedade Industrial), de modo a traçar um perfil da área de Inibidores de Deposição Orgânica (IDO) identificando as principais empresas que desenvolvem tecnologias nesta área. Através dos resultados de prospecção constatou-se que o país que contém o maior número de patentes depositadas são os EUA, seguido da Alemanha. Em relação ao tipo de depositante, a maioria das patentes foi depositada por empresas, sendo a alemã *Clariant Produkte GmbH*, a empresa com maior número de depósitos, apresentando patentes para parafinas e também para asfaltenos.

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO 1 - Introdução e Objetivo	1
1.1- Introdução	1
1.2 - Objetivo Geral	2
1.3 - Objetivos Específicos	2
1.4 - Organização do Trabalho	3
CAPÍTULO 2 - Revisão Bibliográfica	5
2.1 - Petróleo	5
2.1.1 - Composição	8
2.1.2 - Extração e Refino	11
2.2 - Asfaltenos	14
2.2.1 - Deposição Asphaltênica	15
2.3 - Parafinas	19
2.3.1 - Deposição Parafínica	20
CAPÍTULO 3 - Tratamento de Depósitos Orgânicos	25
3.1 - Inibidor de Deposição Orgânica (IDO)	25
3.2 - Classe de Inibidores	27
3.2.1 - Parafinas	27
3.2.2 - Asfaltenos	28
3.3 - Métodos Químicos	29
3.3.1 - Parafinas	30
3.2.2 - Asfaltenos	31
3.4 - Métodos Mecânicos	35
3.5 - Métodos Térmicos	38
CAPÍTULO 4 - Estudo de Prospecção Tecnológica	40
4.1 - Metodologia Utilizada	40

4.2 - Parafinas - Resultados e Discussão.....	43
4.3 - Asfaltenos - Resultados e Discussão	50
CAPÍTULO 5 - Considerações Finais.....	60
CAPÍTULO 6 - Referências Bibliográficas.....	63
ANEXO I - Patentes sobre dispersantes de Parafinas (USPTO)	72
ANEXO II - Patentes sobre dispersantes de Parafinas (INPI)	78
ANEXO III - Patentes sobre dispersantes de Asfaltenos (USPTO)	82
ANEXO IV - Patentes sobre dispersão de Asfaltenos (INPI)	89

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURAS DO CAPÍTULO 2

Figura 2.1 - Jazidas de Petróleo.....	6
Figura 2.2 - Formação de Petróleo.....	6
Figura 2.3 - Linha de transporte de óleo	11
Figura 2.4 - Processo de Refino do petróleo	13
Figura 2.5 - Estrutura Hipotética do asfalto	14
Figura 2.6 - Formação de micelas de asfaltenos no petróleo	15
Figura 2.7 - Modelo do comportamento dos asfaltenos em solução superficial	16
Figura 2.8 - Modelo de micelas de Yen	17
Figura 2.9 - Modelo de YEN modificado proposto recentemente para mostrar os avanços na ciência dos asfaltenos	18
Figura 2.10 - Exemplos de parafinas Ramificadas (a) e Lineares (b).....	19
Figura 2.11 - Estrutura dos cristais de parafina	20
Figura 2.12 - Parafina sólida	20
Figura 2.13 - Duto Obstruído com Parafina	22
Figura 2.14 - Formação de Núcleo de Parafina	23

FIGURAS DO CAPÍTULO 3

Figura 3.1 - Fórmula geral dos compostos anfifílicos	32
Figura 3.2 - Instrumentos utilizados na remoção mecânica	35
Figura 3.3 - Tipos de PIGs	37
Figura 3.4 - Profissional inserindo o PIG na plataforma de lançamento.....	37

FIGURAS DO CAPÍTULO 4

Figura 4.1 - Diagrama de blocos da metodologia de busca no USPTO	41
Figura 4.2 - Diagrama de blocos da metodologia de busca no INPI	43
Figura 4.3 - Distribuição de patentes por ano de depósito	44

Figura 4.4 - Distribuição de patentes por país depositante	45
Figura 4.5 - Distribuição de patentes por tipo depositante	45
Figura 4.6 - Distribuição de patentes por ano de depósito	47
Figura 4.7 - Distribuição de patentes por país depositante	48
Figura 4.8 - Distribuição de patentes por ano de depósito	50
Figura 4.9 - Distribuição de patentes por país depositante	51
Figura 4.10 - Distribuição de patentes por tipo depositante	52
Figura 4.11 - Distribuição de patentes por ano de depósito	54
Figura 4.12 - Distribuição de patentes por país depositante	55
Figura 4.13 - Distribuição de patentes por tipo depositante	53

ÍNDICE DE TABELAS

TABELAS DO CAPÍTULO 2

Tabela 2.1 - Composição elementar média do óleo cru típico..... 7

Tabela 2.2 - Frações típicas do petróleo 12

TABELAS DO CAPÍTULO 4

Tabela 4.1 - Termos utilizados para busca de patentes de inibidores para parafinas 41

Tabela 4.2 - Termos utilizados para busca de patentes de inibidores para asfaltenos 42

Tabela 4.3 - Termos utilizados para busca de patentes de inibidores para parafinas e seus resultados 43

Tabela 4.4 - Principais empresas depositantes e percentual de publicação 46

Tabela 4.5 - Principais empresas depositantes e percentual de publicação 49

Tabela 4.6 - Termos utilizados para a busca de patentes de inibidores para asfaltenos e seus resultados 50

Tabela 4.7 - Distribuição de patentes por empresas depositantes..... 54

Tabela 4.8 - Distribuição de patentes por empresas depositantes..... 58

CAPÍTULO 1

Introdução e Objetivos

1.1) Introdução

Um grande desafio para indústria petrolífera consiste na deposição orgânica que pode ocorrer em diversas etapas da exploração do óleo cru, acarretando no aumento dos custos de produção e também na redução da sua produtividade.

O petróleo encontra-se em uma condição de equilíbrio na camada geológica subterrânea. O processo de produção altera este estado e em certas condições, a flocculação dos asfaltenos acontece. Para iniciar esse processo, só se faz necessário queda de pressão ou temperatura no reservatório. No entanto, existem outras etapas as quais a precipitação pode ocorrer, como por exemplo na etapa de recuperação, nas quais são injetadas correntes gasosas ou líquidas nos poços para aumentar a quantidade de óleo extraída (CARVALHO *et al*, 2003).

Componentes como hidrocarbonetos saturados (parafinas, isoparafinas, naftênicos), aromáticos, as resinas e os asfaltenos compõem o petróleo. Eles são os principais responsáveis pela formação de depósitos durante a produção, transporte e armazenamento do óleo, nos reservatórios, nos poços, nos tanques de estocagem.

De acordo com o petróleo, tem-se uma variação do tipo e a quantidade de depósitos orgânicos. São principalmente formados por parafinas, asfaltenos, resinas e os organometálicos. (NEIVA, 1983)

A deposição orgânica é responsável por enormes perdas de produção causada por fatores como: entupimento de poros do reservatório rochoso, depósito nas linhas por onde o petróleo escoar redução da eficiência dos equipamentos utilizados na sua produção e também o aumento da viscosidade do petróleo (THOMAS, 2001).

Para evitar grandes prejuízos é importante a identificação dos constituintes dos depósitos formados e assim optar pela técnica de prevenção mais eficiente. Os principais tipos de deposição orgânica são compostos predominantemente por parafinas ou por asfaltenos.

Uma das técnicas utilizadas na prevenção do fenômeno de deposição é o uso de inibidores de deposição orgânica. Normalmente estes inibidores constituem-se de polímeros de alta massa molecular. Estes compostos por apresentarem estrutura química semelhante a da parafina e dos asfaltenos, apresentando caráter anfifílico, possuem a capacidade de estabilizar suas moléculas (OLIVEIRA e TRAVALLONI, 1991).

Nos últimos anos, a pesquisa científica na área de petróleo intensificou os seus estudos em busca de soluções para impedir a formação destes depósitos durante as etapas de exploração do petróleo. A inibição química é um método de prevenção que tem um bom custo-benefício, e em alguns casos pode até aumentar a produção do poço (CENEGY, 2001).

Neste trabalho serão abordadas a deposição parafínica e a deposição asfáltica, assim como a análise dos seus mecanismos de deposição e identificação das diferentes maneiras de impedir seus depósitos.

1.2) Objetivo Geral

Face ao exposto, este trabalho teve como objetivo geral, o estudo da deposição orgânica de parafinas e asfaltenos.

1.3) Objetivos Específicos

Os objetivos específicos foram:

- Compreender as propriedades e os mecanismos de deposição de parafinas e asfaltenos;
- Traçar um perfil da área de inibidores de deposição orgânica (IDO) por meio de um estudo de Prospecção Tecnológica utilizando diferentes bancos de patentes.

1.4) Organização do Trabalho

O texto deste Projeto Final está dividido em seis Capítulos, como descrito a seguir.

Este Capítulo inicial apresentou uma introdução geral sobre o assunto situando a necessidade de investigar as condições que levam a precipitação parafínica e a deposição asfáltica a fim de desenvolver métodos de inibição de deposição orgânica.

No **Capítulo 2 [Revisão Bibliográfica]** é feito um breve estudo sobre a formação do petróleo, bem como a consequência direta nas suas principais características. Análise dos principais depósitos formados, asfaltenos e parafinas, na tentativa de entender a problemática de precipitação e deposição dos asfaltenos e parafinas.

O **Capítulo 3 [Técnicas de Tratamento dos Depósitos Orgânicos]** descreve os principais métodos de inibição e remoção de depósitos orgânicos juntamente com a apresentação das principais classes de inibidores.

No **Capítulo 4 [Estudo de Prospecção Tecnológica]** é apresentada uma prospecção tecnológica a respeito dos inibidores de parafinas e asfaltenos em duas bases de dados, uma nacional (INPI) e uma internacional (USPTO).

No **Capítulo 5 [Considerações Finais]** as principais conclusões obtidas a partir deste trabalho e as sugestões para trabalhos futuros são apresentadas.

O **Capítulo 6 [Referências Bibliográficas]** reúne as principais referências bibliográficas utilizadas na elaboração deste trabalho.

No **Anexo I [Patentes sobre dispersantes de Parafinas INPI]** estão as patentes consideradas relevantes dentro do período pesquisado na base de dados do INPI.

No **Anexo II [Patentes sobre dispersantes de Parafinas USPTO]** estão as patentes consideradas relevantes dentro do período pesquisado na base de dados do USPTO.

No **Anexo III [Patentes sobre dispersantes de Asfaltenos INPI]** estão as patentes consideradas relevantes dentro do período pesquisado na base de dados do INPI.

No **Anexo IV** [***Patentes sobre dispersantes de Asfaltenos USPTO***] estão as patentes consideradas relevantes dentro do período pesquisado na base de dados do USPTO.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

2.1) Petróleo

O petróleo é uma substância oleosa, menos densa que a água e inflamável. É considerado a principal fonte de energia. O fato de ser um recurso esgotável, o petróleo fornece uma diversidade de produtos derivados de larga utilização e aliado ao seu grande valor econômico, faz com que o combustível se torne um elemento causador de grandes mudanças geopolíticas e socioeconômicas em todo o mundo (VELASQUEZ, 2005).

Ao contrário do que muitos pensam o petróleo não é encontrado na natureza como um lago subterrâneo ou preenchendo grandes cavidades nas rochas. Ele é um líquido que ocorre entre os grãos de rochas sedimentares porosas e permeáveis, como arenitos, por exemplo, ou em cavidades interconectadas de rochas como calcário. Uma jazida de petróleo assemelha-se, portanto, muito mais a uma esponja encharcada do que a uma caverna com líquido (CPRM, 2011).

Como tende sempre a migrar para cima, atravessando as rochas que o recobrem através de fraturas ou espaços entre os grãos, o óleo acabará chegando à superfície da Terra, se não encontrar no caminho uma rocha impermeável que o detenha. Se a encontra, forma-se a jazida (CPRM, 2011).

Não sendo barrado em sua migração, o petróleo chega à superfície, onde começa a perder seus componentes voláteis. Como as camadas de rocha do continente podem se estender mar adentro, jazidas de petróleo podem ser encontradas no fundo do mar. E é justamente de poços submarinos que vem a maior parte da produção brasileira desse combustível fóssil. A Figura 2.1 ilustra a estrutura de algumas jazidas de petróleo (TAIOLI, 2000).

Formado pela decomposição ao longo de milhares de anos de matéria orgânica, o petróleo se concentra em terrenos formados por camadas ou lençóis porosos de areia, arenitos ou calcários denominados bacias sedimentares. A Figura 2.2 mostra o processo de formação do petróleo.

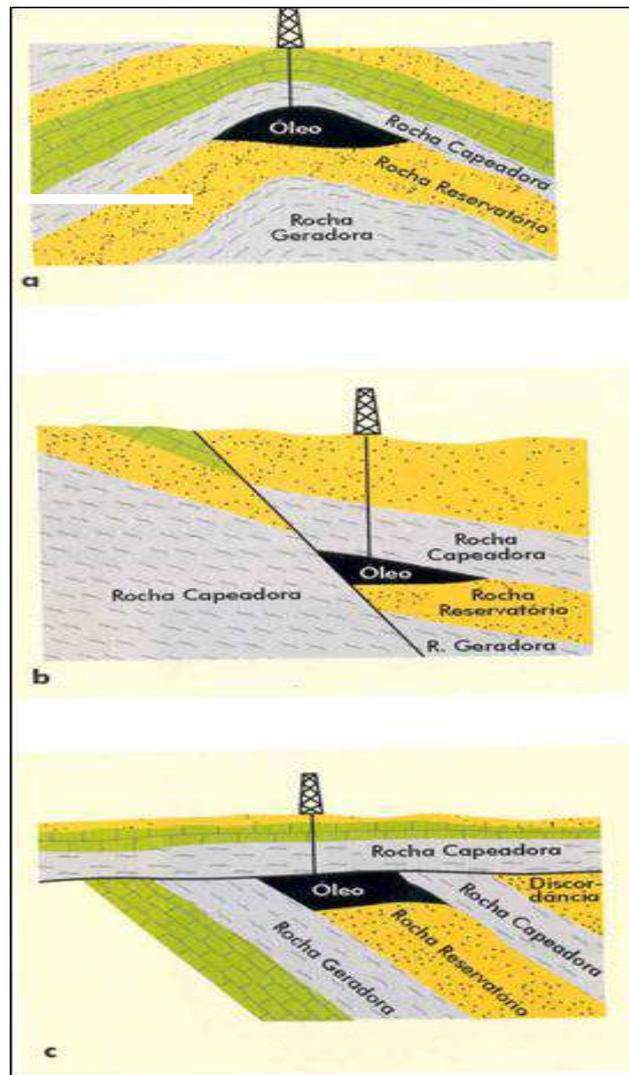


Figura 2.1: Jazidas de petróleo (TAIOLI, 2000).

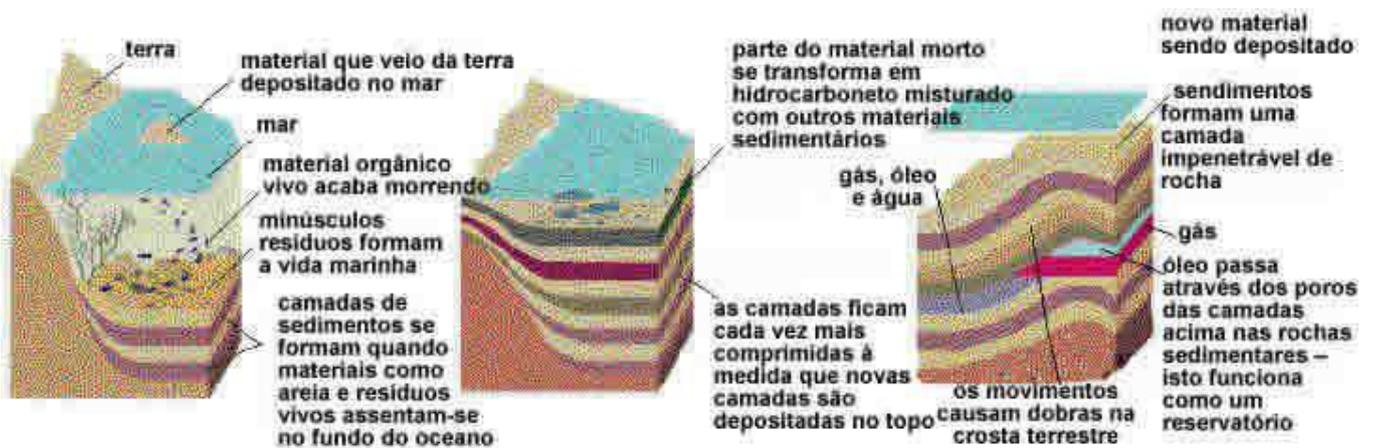


Figura 2.2: Formação de Petróleo (INSTITUTE OF PETROLEUM, 2010).

A composição do petróleo é principalmente formada por hidrocarbonetos saturados (parafinas, isoparafinas, naftênicos), aromáticos, as resinas e os asfaltenos. No petróleo cru quase não há hidrocarbonetos insaturados. Estes, como os alcenos (C_nH_{2n}) que possuem ligações duplas entre os átomos de carbono são extremamente reativos, embora sejam metabolizados em grande quantidade na natureza, dificilmente se preservam (SZKLO, 2005). Ainda no petróleo, podem existir pequenas quantidades de nitrogênio (N), oxigênio (O), compostos de enxofre (S) e íons metálicos (níquel e vanádio). A sua coloração varia de acordo com a sua origem, desde o castanho claro até o preto (PORTAL SÃO FRANCISCO, 2010).

A seguir, na Tabela 2.1, pode-se verificar a composição elementar média do óleo cru típico.

Tabela 2.1: Composição elementar média do óleo cru típico

Elementos	% em peso
Hidrogênio	11 - 14
Carbono	83 - 87
Enxofre	0,06 - 8
Nitrogênio	0,11 - 1,7
Oxigênio	0,1 - 2
Metais	até 0,3

Fonte: THOMAS, 2001.

Além da coloração, a origem do petróleo define a sua composição. Os tipos mais conhecidos de petróleo são o Brent, que é produzido na região do Mar do Norte, proveniente dos sistemas de exploração petrolífera de Brent e Ninian (CPRM, 2010).

- Petróleo Brent - É o petróleo na sua forma bruta (cru) sem passar pelo sistema de refino;

- Petróleo Light, leve, sem impurezas, que já passou pelo sistema de refino;
- Petróleo Naftênico, com grande quantidade de hidrocarbonetos naftênicos;
- Petróleo Parafínico, com grandes concentrações de hidrocarbonetos parafínicos;
- Petróleo Aromático, com grandes concentrações de hidrocarbonetos aromáticos. (CPRM, 2010).

Atualmente, uma significativa parte das reservas de petróleo está localizada a grandes distâncias da costa. As áreas de maior atividade na produção *offshore* são o Golfo do México, o Mar do Norte, o Mar da China, o oeste da África e a costa do Brasil. No Brasil, os estudos para a produção futura apontam para reservas situadas em águas ultraprofundas, com lâminas de água entre 2000 e 3000 metros (VELASQUEZ, 2005).

2.1.1) Composição

a) Hidrocarbonetos

São compostos orgânicos formados por carbono e hidrogênio. Podem ser classificados como saturados, insaturados ou arenos de acordo com a sua estrutura.

Os saturados, denominados de alcanos ou parafinas são caracterizados pelo fato de possuírem carbonos unidos somente por ligações simples ao maior número possível de átomos de hidrogênio, constituindo cadeias lineares, ramificadas ou cíclicas, interligadas ou não. Existem também os hidrocarbonetos parafínicos normais, parafínicos ramificados e parafínicos cíclicos (naftênicos).

Os insaturados ou olefinas apresentam pelo menos uma dupla ou tripla ligação carbono-carbono.

Os arenos ou aromáticos apresentam pelo menos um anel aromático na sua estrutura (THOMAS, 2001).

b) Não – hidrocarbonetos

São considerados impurezas. Possuem compostos como nitrogênio, enxofre e metais pesados.

Essas impurezas podem aparecer em toda a faixa de ebulição, mas tendem a se concentrar nas mais pesadas.

Dentre os compostos sulfurados, o enxofre é o terceiro elemento mais abundante encontrado no petróleo. Sua concentração média é de 0,65% em peso, com uma faixa apresentando valores entre 0,02 e 4,00 %.

Ocorre nas formas de sulfetos, polissulfetos, benzotiofenos e derivados, moléculas policíclicas com nitrogênio e oxigênio, gás sulfídrico, dissulfeto de carbono, sulfeto de carbonila e enxofre elementar (SZKLO, 2005; THOMAS, 2001).

Os compostos nitrogenados aparecem no petróleo numa faixa de 0,17% em peso molecular, apresentando maiores concentrações nas frações pesadas. Os compostos nitrogenados apresentam - se quase que em sua totalidade na forma orgânica, aparecem nas formas de piridinas, quinolinas, pirróis, indóis, porfirinas, e compostos policíclicos com enxofre, oxigênio e metais (SZKLO, 2005; THOMAS, 2001).

Os compostos oxigenados aparecem no petróleo na forma complexa, como ácidos carboxílicos, fenóis, cresóis, ésteres, amidas, cetonas e benzofuranos. De um modo geral, eles tendem a se concentrar nas frações mais pesadas e são responsáveis pela acidez e coloração (ácidos naftênicos), odor (fenóis), formação de gomas e corrosividade das frações do petróleo. Estes compostos estão diretamente ligados ao teor de acidez do óleo.

Os óleos ácidos, caracterizados pelo seu teor de ácidos naftênicos e orgânicos leves, ganham cada vez mais força no mercado internacional. Os ácidos naftênicos são particularmente importantes devido aos seus efeitos corrosivos nas refinarias, o que implica investimentos em metalurgia como desenvolvimento e introdução de ligas avançadas resistentes à corrosão (SZKLO, 2005; THOMAS, 2001).

Resinas e asfaltenos são moléculas grandes, com alta relação carbono/hidrogênio e presença de enxofre, oxigênio e nitrogênio (de 6,9 a

7,3%). As estruturas básicas das resinas e asfaltenos são semelhantes, mas existem diferenças importantes.

Enquanto as resinas são facilmente solúveis, os asfaltenos não estão dissolvidos no petróleo e sim dispersos em nanoagregados. Estes são as estruturas moleculares mais complexas do petróleo, com altas massas moleculares, de caráter polar e altamente aromáticas. Geralmente as moléculas de asfaltenos são formadas por diversas camadas aromáticas empilhadas de alta massa molecular, associadas a cadeias de metaloporfirinas (compostos metálicos de nitrogênio, vanádio e oxigênio) e tiofenos incrustados entre elas (DYBALLA, *et al* 2006).

Asfaltenos puros são sólidos escuros e não voláteis, enquanto que as resinas puras, além de serem líquidos pesados ou sólidos pastosos, são tão voláteis como um hidrocarboneto do mesmo tamanho. As resinas de alta massa molecular são avermelhadas e as mais leves são menos coloridas (SZKLO, 2005; THOMAS, 2001).

Os compostos metálicos apresentam-se de duas formas: como sais orgânicos dissolvidos na água emulsionada no petróleo, facilmente removidos através do processo de dessalgação, e na forma de compostos organometálicos complexos, que tendem a se concentrar nas frações mais pesadas.

Os metais que podem ocorrer no petróleo são: ferro, zinco, cobre, chumbo, molibdênio, cobalto, arsênico, manganês, cromo, sódio, níquel e vanádio, sendo os dois últimos de maior incidência. O teor varia de 1 a 1.200 ppm (SZKLO, 2005).

Os compostos metálicos são também responsáveis pela contaminação dos catalisadores. A presença de sódio em combustíveis para fornos reduz o ponto de fusão dos tijolos refratários e o vanádio nos gases de combustão pode atacar os tubos de exaustão (SZKLO, 2005; THOMAS, 2001).

As impurezas oleofóbicas incluem água, sais (brometos, iodetos, sulfetos, cloretos, etc.), argilas, areias e sedimentos (por exemplo, provenientes de corrosão de equipamentos). Na verdade, a principal fonte dessas impurezas são as gotículas de fluidos aquosos, salinos, conhecidos como “água de formação”, que acompanham o óleo cru nas suas jazidas (SZKLO, 2005).

2.1.2) Extração e Refino

O processo de extração de petróleo varia muito, de acordo com a profundidade em que o óleo se encontra (MARIANO, 2001). Ele pode estar nas primeiras camadas do solo ou até milhares de metros abaixo do nível do mar, como as mega reservas descobertas na bacia de Santos nos últimos meses.

O sistema de extração do petróleo utiliza os poços exploratórios, feitos na fase de pesquisa e os poços de desenvolvimento, feitos após a descoberta do óleo e visando à produção (CPRM, 2011).

A extração do petróleo depende da quantidade de gás acumulado na jazida. Se a quantidade de gás for grande o suficiente, sua pressão pode expulsar por si mesma o óleo, bastando uma tubulação que comunique o poço com o exterior. Se a pressão for fraca ou nula, será necessária a utilização de bombas de extração. Mesmo assim, há uma perda de quase 50% do petróleo que fica retido no fundo da jazida, não sendo possível sua total extração. (PETRÓLEO ETC, 2011).

Do poço, o petróleo é transportado para uma refinaria ou outro local, através de longas tubulações que são chamadas de oleodutos. A Figura 2.3 mostra a linha de transporte do óleo.

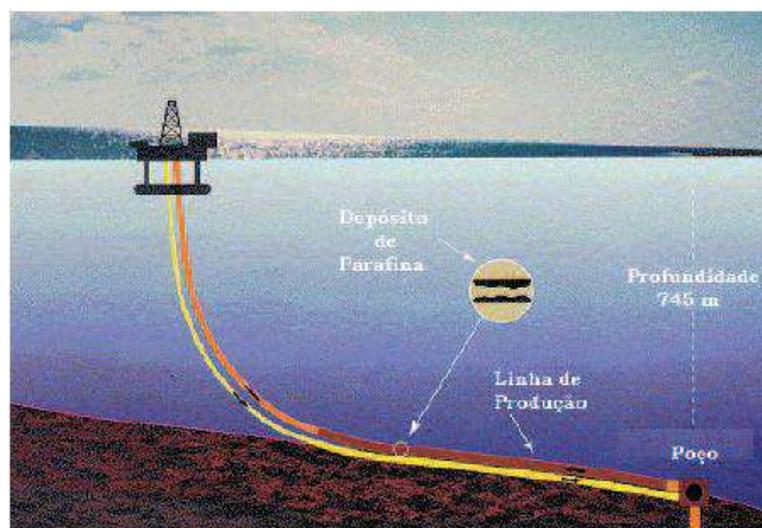


Figura 2.3: Linha de transporte de óleo (VELASQUEZ, 2005)

O petróleo bruto, tal como sai do poço, para ser utilizado é preciso ser fracionado, pois sem a separação em seus diversos componentes o petróleo em si possui pouco ou nenhum valor prático e comercial. Como separar as

centenas de compostos químicos do petróleo em componentes puros ou misturas de composição conhecida é inviável, normalmente é feita a separação em frações de acordo com a faixa de ebulição dos compostos. Esse processo de fracionamento é chamado de refino ou destilação fracionada (MARIANO, 2001). A Tabela 2.2 mostra as principais frações que constituem o petróleo.

Tabela 2.2: Frações típicas do petróleo

Fração	Temperatura de Ebulição (°C)	Composição Aproximada	Usos
Gás Residual	-	C ₁ - C ₂	Gás combustível.
Gás liquefeito de petróleo - GLP	Até 40	C ₃ - C ₄	Gás combustível engarrafado, uso doméstico e industrial.
Gasolina	40 - 175	C ₅ - C ₁₀	Combustível de automóveis, solvente.
Querosene	175 - 235	C ₁₁ - C ₁₂	Iluminação, combustível de aviões a jato.
Gasóleo leve	235 - 305	C ₁₃ - C ₁₇	Diesel, fornos.
Gasóleo pesado	305 - 400	C ₁₈ - C ₂₅	Combustível, matéria-prima para lubrificantes.
Lubrificantes	400 - 510	C ₂₆ - C ₃₈	Óleos Lubrificantes.
Resíduo	Acima de 510	C ₃₈₊	Asfalteno, asfalto, piche, impermeabilizantes.

Fonte: THOMAS, 2001

Por esse motivo, a etapa de refino de petróleo é considerada o coração da indústria de petróleo, onde devido aos diferentes pontos de ebulição das substâncias que compõem o óleo, são convertidas em produtos finais. (PETRÓLEO ETC, 2011).

O refino do petróleo consiste em uma série de beneficiamentos pelos quais passa o mineral bruto para a obtenção desses derivados, estes sim, produtos de grande interesse comercial. Esses beneficiamentos englobam etapas físicas e químicas de separação, que originam as diversas frações de destilação. Estas frações são então processadas através de outra série de etapas de separação e conversão que fornecem os derivados finais do petróleo. Refinar petróleo é, portanto, separar as frações desejadas, processá-las e lhes dar acabamento de modo a se obterem produtos comercializáveis (NEIVA, 1983).

Como pode ser observado na Figura 2.4, o processo começa pela dessalinização do petróleo bruto (1) em que são eliminados os sais minerais. Depois, o óleo é aquecido a 320° C em fornos de fogo direto (2) e passa para as unidades de fracionamento, onde podem ocorrer até três etapas diferentes. A etapa principal é realizada na coluna atmosférica (3), onde o petróleo aquecido é introduzido na parte inferior da coluna junto com vapor de água para facilitar a destilação. Desta coluna surgem as frações (4) ou extrações laterais, que ainda terão de ser transformadas (5) para obter os produtos finais desejados. A maioria dos produtos é objeto de tratamento suplementar e para melhorar sua qualidade realiza-se a reforma catalítica e hidrodesulfuração (onde há geração de enxofre em pó). É obtida finalmente toda uma série de produto que correspondem às necessidades dos consumidores: carburantes, solventes, gasolinas especiais, combustíveis e produtos diversos. Durante o processo de refino ocorrem ainda outras inúmeras operações unitárias de maneira a minimizar as perdas do processo (PETRÓLEO ETC, 2011).

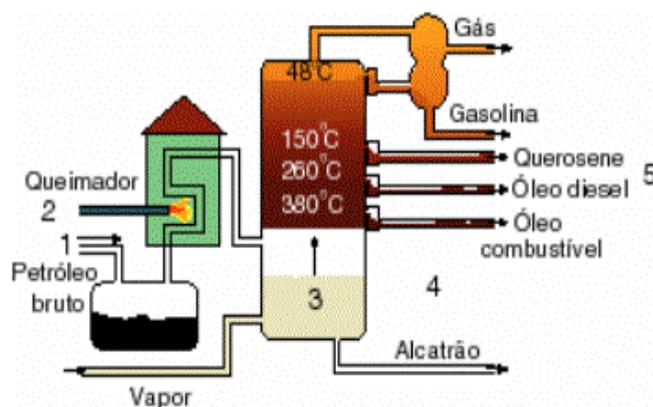


Figura 2.4: Processo de Refino do petróleo (PETROLEO ETC, 2011).

2.2) Asfaltenos

Os asfaltenos são definidos como sólidos oriundos do resíduo de destilação a vácuo, são solúveis em solventes aromáticos, como benzeno e tolueno e insolúveis em solventes alifáticos de baixa massa molecular (RIBEIRO *et al*, 2005; DEGHANI *et al*, 2004). Constituem a fração de compostos mais pesados e polares de óleos crus. São materiais complexos contendo inúmeros grupos funcionais diferentes, estruturas moleculares e uma distribuição de massa molecular relativamente grande (PORTAL BPG, 2010).

Na sua forma pura, são sólidos escuros (negros ou marrons) e não voláteis. As diversas maneiras de se definir os asfaltenos são todas baseadas no método usado para sua obtenção, porém os asfaltenos ainda não foram plenamente caracterizados.

É uma das frações do petróleo que mais gera problemas e é composta por uma mistura de substâncias poliaromáticas ligadas a anéis naftênicos e cadeias alifáticas lineares e/ou ramificadas com ou sem heteroátomos.

Sua característica principal é a facilidade de agregação entre si (PORTAL BPG, 2010).

Sua caracterização química é importante na compreensão dos processos químicos envolvidos na formação, oxidação, degradação, refino, impacto ambiental e modificações dos combustíveis naturais. A Figura 2.5 mostra a estrutura hipotética de uma molécula de asfaltenos.

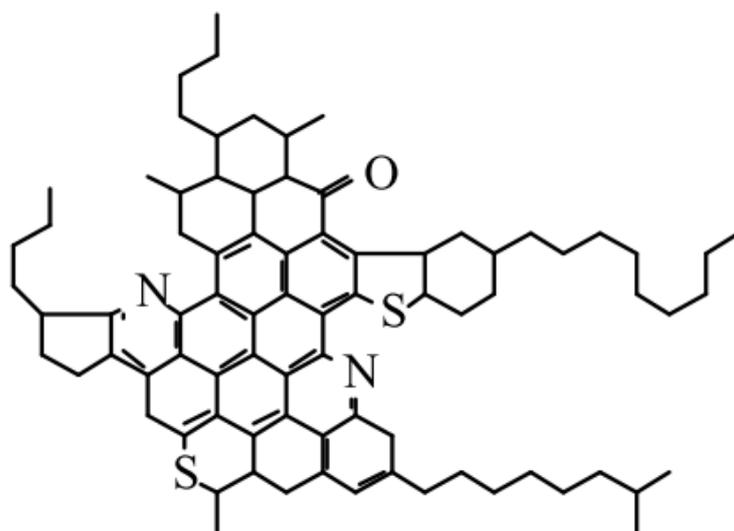


Figura 2.5: Estrutura Hipotética do asfalteno (SBQ, 2011)

A estrutura elementar do asfalteno é muito variada e depende do petróleo bruto do qual ele é proveniente.

Segundo Dyballa *et al* (2006), pesquisas realizadas nas últimas décadas mostram que os asfaltenos possuem uma grande variedade de polaridades e massas moleculares, indicando que eles podem existir no petróleo tanto parcialmente dissolvidos como parcialmente na forma coloidal.

2.2.1) Deposição Asfáltica

A precipitação do asfalteno tem uma relação direta com a sua estabilidade. Por isso, para que se entenda melhor a deposição asfáltica de forma que a solucione, é importante entender o mecanismo de agregação dos asfaltenos.

A floculação se processa através da associação das partículas de asfaltenos e o conseqüente crescimento, até atingir um tamanho no qual ocorre a floculação e a precipitação. O poder solubilizante da fase líquida em relação aos asfaltenos torna-se insuficiente para mantê-los em solução. As partículas de asfaltenos passam então para um estado de aglomeração (CARVALHO *et al*, 2003).

As primeiras teorias a respeito da estabilidade do asfalteno no petróleo sugerem que os asfaltenos estariam presentes no óleo cru parte dissolvido e parte em forma de dispersão coloidal ou micelar. Acreditava-se que os asfaltenos se agregavam sob forma de micelas, como pode ser visto na Figura 2.6.

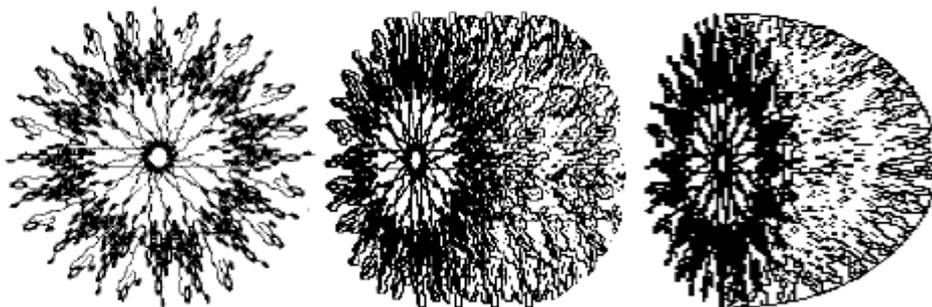


Figura 2.6: Formação de micelas de asfaltenos no petróleo (DEGHANI *et al*, 2004).

Estudos recentes forneceram evidências diretas de que os asfaltenos estão dispersos na forma de nanocolóides nos óleos crus, o que leva a ser questionado, o fato das resinas agirem como surfactantes naturais, estabilizando as moléculas de asfalto (MULLINS, 2007; NAZAR, 2008 apud SILVA, 2011).

Da década de 30 até os dias de hoje, três importantes modelos foram propostos para definir o comportamento dos asfaltenos no óleo cru. A seguir os modelos serão listados e explicados.

a) Modelo de Pfeifer e Saal (1939)

Esse modelo foi o primeiro proposto com intuito de elucidar o comportamento dos asfaltenos no óleo cru. De acordo com Pfeifer e Saal os asfaltenos são discos poli-aromáticos contendo heteroátomos, intrinsecamente insolúveis no petróleo e em hidrocarbonetos, porém mantidos em suspensão graças à solvatação de moléculas menos aromáticas e polares num gradiente, até moléculas com características próximas as do meio solvente. Ou seja, estão dispersos formando o núcleo de micelas estabilizadas pela camada de resinas adsorvidas em toda sua superfície. Dessa forma, os asfaltenos encontram-se formando *clusters* no interior de um agregado, como uma micela. Na Figura 2.7, o processo de agregação está ilustrado.

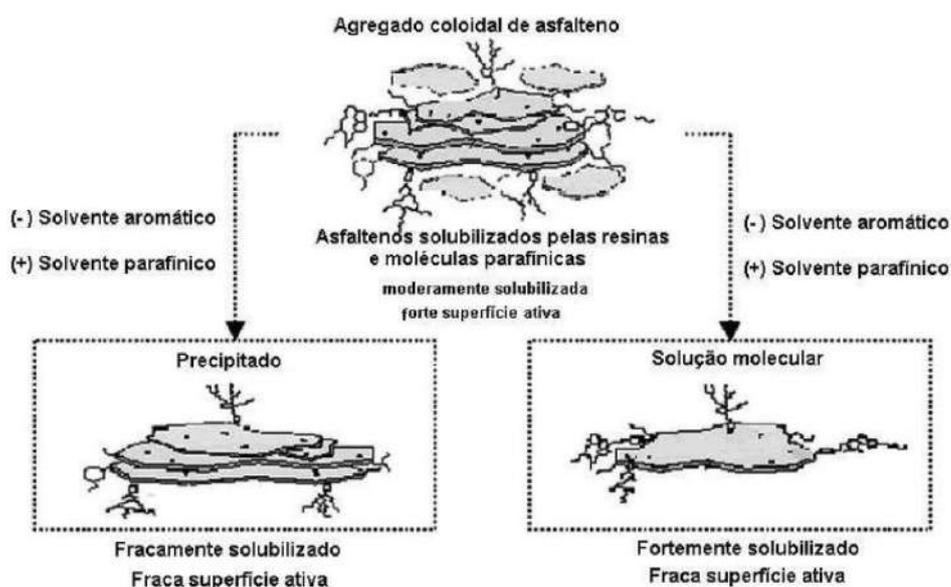


Figura 2.7: Modelo do comportamento dos asfaltenos em solução superficial (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002).

Estes modelos foram desvalidados devido ao fato de não explicarem completamente a desestabilização dos asfaltenos no petróleo pela influencia das resinas. Por conta disso, em 1960, outro modelo de estabilização para os asfaltenos foi proposto.

b) Modelo YEN (1960)

Em 1960, Yen *et al* propuseram um modelo de visão estrutural dos asfaltenos que mostraram que os *clusters* asfáltênicos podem apresentar-se como pilhas contendo moléculas de asfaltenos, sendo que estas se associam formando micelas e agregados, confirmando sua tendência de formar agregados moleculares. Na Figura 2.8 está representada a micela de acordo com o modelo de Yen.

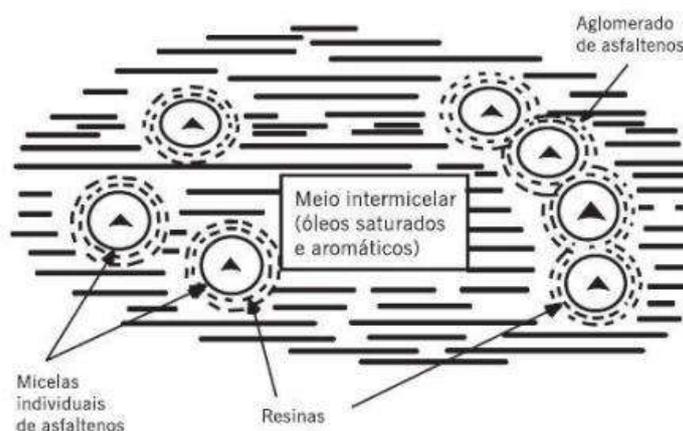


Figura 2.8: Modelo de micelas de Yen (1991)

A formação de agregados de asfaltenos tem sido verificada por uma variedade de técnicas experimentais, como medidas de tensão superficial, técnicas de espalhamentos de raios x a baixo ângulo, viscosimetria, e outras. Speight (1980) estudou o aumento da concentração de resinas (do próprio óleo em questão) e não encontrou resultados favoráveis ao retardamento da precipitação de asfaltenos ou redispersão dos asfaltenos já precipitados.

c) Modelo YEN modificado

Um novo modelo de asfaltenos foi descrito no "Modelo Yen modificado" (também conhecido como o modelo de Yen-Mullins) e estipula a estrutura da molécula dos asfaltenos, os asfaltenos nanoagregados e *cluster* de asfaltenos

nanoagregados (MULLINS, 2010 *apud* Silva, 2011). Este modelo substitui o modelo de Yen que tem sido usado por 40 anos (DICKIE & YEN, 1967).

O modelo proposto atualmente incorpora avanços substanciais na ciência dos asfaltenos, em particular nos últimos dez anos. A Figura 2.9 mostra como é visto nos dias de hoje o modelo de Yen.



Figura 2.9: Modelo de YEN modificado proposto recentemente para mostrar os avanços na ciência dos asfaltenos (GOUAL *et al*, 2011; MULLINS, 2010 *apud* SILVA,2011).

O exterior dos nanoagregados é formado por substituintes alcanos. Estes nanoagregados podem formar *clusters* de nanoagregados. Estes *clusters* de nanoagregados não são maiores que os nanoagregados, sendo o número de agregações estimado em oito (MULLINS, 2010 *apud* Silva, 2011).

A estrutura molecular predominante, mas não única dos asfaltenos consiste de um único hidrocarboneto policíclico aromático (HPA) com cicloalcano, ramificações e substituintes de cadeia linear.

Freqüentemente ocorre presença de heteroátomos, como nitrogênio que está totalmente contido no HAP em estruturas pirrólicas e em menor grau em estruturas piridínicas. Há presença de enxofre, prevista na HAP (Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos), e pequenas concentrações de oxigênio que são observadas em vários grupos, como nos fenólicos.

Na molécula de asfaltenos, poucas espécies podem ser ionizadas, pois são poucos os sítios que podem suportar carga. As metaloporfirinas, que estão presentes em baixa concentração, são de carga neutra (mas possuem alguma separação de cargas). Conseqüentemente, as mudanças de cargas contribuem muito pouco para as energias dos asfaltenos (MULLINS, 2010).

2.3) Parafinas

A parafina é um derivado do petróleo, obtida no processo de destilação. São compostas de uma mistura de hidrocarbonetos saturados de alta massa molecular (GONZÁLEZ *et al*, 1997).

Esses alcanos, possuem fórmula molecular C_nH_{2n+2} , onde n é o número de átomos de carbono presentes na molécula. Utilizando apenas ligações simples, seu tamanho pode exceder a 100 átomos de carbono com estrutura tanto linear quanto ramificada (THOMAS, 2001). Conforme sua cadeia aumenta, a temperatura de cristalização aumenta, facilitando a deposição nas paredes dos dutos. Na Figura 2.10 estão dois exemplos de parafinas.

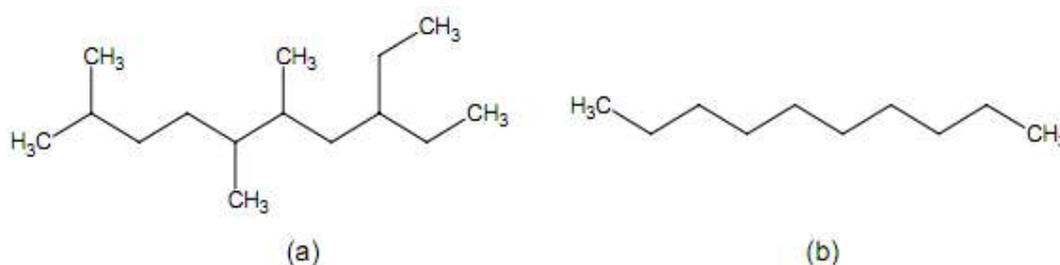


Figura 2.10: Exemplos de parafinas Ramificadas (a) e Lineares (b) (THOMAS, 2001).

As parafinas podem ser divididas em dois grupos distintos: macrocristalinas e microcristalinas. O grupo das parafinas macrocristalinas é constituído de parafinas de cadeia normal com número de átomos de carbono entre 18 e 30. Essas parafinas possuem cristais bem definidos e visíveis a olho nu. Cristalizam-se como grandes agulhas ou placas. Parafinas com número de átomos de carbono acima de 40 e também as parafinas de cadeia ramificada cristalizam como cristais amorfos e são classificadas no grupo denominado parafinas microcristalinas (AZEVEDO, 2001). Na Figura 2.11, a diferença entre as estruturas dos dois grupos distintos de parafinas fica evidente.

MACROCRISTAL

MICROCRISTAL

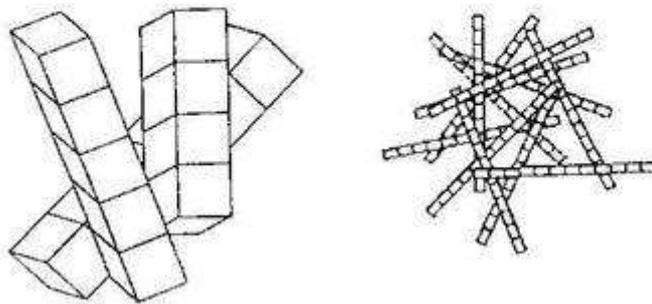


Figura 2.11: Estrutura dos cristais de parafina (LECHUGA, 2008).

O alto grau de refino a que são submetidas faz com que possuam cor branca e excelente estabilidade química (Figura 2.12), além de alta pureza, excelente brilho e odor reduzido. Possui propriedades termoplásticas e de repelência à água (SARACENO, 2007).

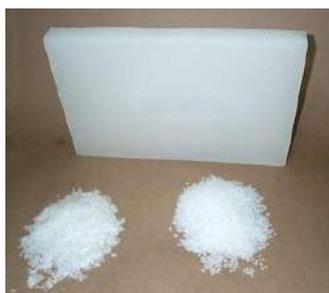


Figura 2.12: Parafina sólida (MUNIS, 2010)

As parafinas de grande massa molecular apresentam-se na fase sólida sob as condições padrão de pressão e temperatura, e recebem classificação quanto ao ponto de fusão (PETROBRAS, 2012).

2.3.1) Deposição Parafínica

A precipitação e deposição de sólidos parafínicos nas linhas vêm sendo um grande problema enfrentado pelas indústrias petrolíferas ao redor do mundo. Uma das principais preocupações está na produção marítima, onde o óleo sai quente do reservatório encontrando temperaturas baixíssimas no fundo do mar, o que propicia a solidificação dos compostos parafínicos (PORTAL SÃO FRANCISCO, 2011).

Cada vez mais, as plataformas estão sendo construídas a distâncias maiores do seu pólo consumidor, devido a isso, muitos estudos têm sido

realizados pelas indústrias, principalmente os relacionados à TIAC - Temperatura Inicial de Aparecimento dos Cristais (BALDOTTO, 2004).

É importante o conhecimento da TIAC, pois é nessa temperatura que se forma o primeiro cristal e uma vez atingida a TIAC, algumas parafinas presentes no meio darão início a formação de cristais.

Dependendo da composição do petróleo e das condições de temperatura e pressão, parte das parafinas nele contida tende a cristalizar dando origem a uma fase sólida, que pode causar diversos problemas à produção de petróleo. (PORTAL SÃO FRANCISCO, 2011).

Em reservatórios petrolíferos, as parafinas estão inicialmente solubilizadas na fase líquida do óleo em estado de equilíbrio, porém, quando a temperatura do óleo cai abaixo de um determinado ponto, a solubilidade das parafinas no óleo decresce, ocorrendo a sua precipitação. As partículas sólidas tendem a aglutinar-se, e depositam-se nas superfícies sólidas vizinhas.

Essas partículas se aglutinam e obstruem as linhas de produção submarinas, ocasionando perdas energéticas e reduzindo significativamente a vazão de fluido através das linhas (NÚCLEO DE EXCELÊNCIA EM ENGENHARIA DE PETRÓLEO, 2011), o que acarreta paradas de produção para a limpeza dos dutos, gerando um custo adicional ao petróleo.

A obstrução pode ser causada tanto por acúmulo direto de cristais na sua superfície, ou então, pela formação e aglomeração de cristais dispersos no meio líquido até atingirem um volume crítico (SANTANA, 2005).

Na Figura 2.13, observa-se a redução significativa de área disponível para escoamento dentro do duto, devido à obstrução causada pelo acúmulo da parafina em sua superfície interna.



Figura 2.13: Duto Obstruído com Parafina (SANTANA, 2005)

O fenômeno de deposição da parafina pode ocorrer devido à ação de três mecanismos: (a) efeito termodinâmico, onde a redução da temperatura e da pressão provoca a precipitação e uma posterior deposição dos cristais que saem em solução; (b) efeito da estrutura molecular, onde a linearidade da parafina e a sua elevada massa molecular facilita a sua agregação; (c) efeito fluidodinâmico, onde o regime turbulento provoca uma difusão molecular e uma dispersão cisalhante, favorecendo uma maior troca térmica e, conseqüentemente, a saída de parafina de solução; e o regime laminar que provoca o ancoramento e aderência nas paredes e, ainda, alinham esses cristais favorecendo a deposição da parafina (GENTILI *et al*, 2004).

A cristalização de parafina pode ser dividida em três etapas (TURNER, 1971). Na primeira etapa, chamada nucleação, há a formação de núcleos, que são definidos como as menores partículas de material cristalizado capaz de sustentar o seu crescimento. Na segunda etapa, a de crescimento, ocorre o transporte de massa da solução em direção aos núcleos formados na etapa de nucleação. Na terceira, conhecida como etapa de aglomeração, ocorre a junção dos cristais em crescimento, dando origem a cristais de dimensões maiores, ainda em solução.

O crescimento do núcleo formado ocorre tão logo ele surja na solução. Com o resfriamento do óleo até a sua TIAC, a sua energia interna se reduz e as moléculas se movem com maior proximidade, produzindo uma força de dipolo induzido chamada de Força de Dispersão de London, ou força de Van Der Waals, que é responsável pela agregação molecular que resiste a sua

separação, tendendo a adquirir um arranjo mais ordenado, formando núcleos de cadeias adjacentes de estrutura lamelar, conforme ilustrado na Figura 2.14 (SARACENO, 2007).



Figura 2.14: Formação de Núcleo de Parafina (SARACENO, 2007)

A partir do núcleo formado e a temperatura abaixo da TIAC, onde os núcleos ficam estáveis, novas moléculas de parafinas incorporam-se no cristal em locais denominados sítios de crescimento. Dependendo das condições sob as quais o cristal cresce, são possíveis variadas formas de célula unitária cristalina. Normalmente as parafinas exibem as seguintes células unitárias: hexagonal, ortorrômbica, monoclinica e triclinica (SARACENO, 2007).

Uma vez ocorrida à nucleação e o crescimento, a agregação se dá com o transporte de massa. Tendo estabelecido um gradiente de temperatura radial entre o centro do tubo e a parede interna, estando essa última a uma temperatura menor que a TIAC da parafina, na pressão de trabalho, haverá a formação de um gradiente de concentração, que provocará a difusão molecular em direção a parede do tubo, onde poderão ou não aderir, dependendo das condições do regime (DOTTO, 2003).

Assim, o escoamento de petróleo no interior de um duto em temperatura igual ou inferior à TIAC favorece a formação de depósitos parafínicos em sua superfície interna.

Embora o problema da cristalização e deposição de parafinas nas paredes internas dos dutos possa ser potencializado em áreas de produção de petróleo *offshore*, onde os diferenciais de temperatura são mais acentuados, tais ocorrências não se restringem à produção em águas profundas. Há também

vários registros desse tipo de ocorrência em poços terrestres.

Por ser menos onerosa e muito mais simples, tem sido feitas buscas por soluções de problemas semelhantes a esse em poços terrestres (DOTTO, 2003).

CAPÍTULO 3

Técnicas de Tratamento dos Depósitos Orgânicos

3.1) Inibidor de Deposição Orgânica (IDO)

Segundo Sandison (2003), o fenômeno de deposição orgânica é responsável por enormes perdas na indústria do petróleo. O problema da formação de materiais sólidos durante o processamento e estocagem do petróleo é causado principalmente por dois componentes: as parafinas e os asfaltenos, lembrando que cada um destes é uma mistura de componentes.

Ambas as espécies podem precipitar como sólidos no poço ou durante o tratamento do petróleo cru. Esta deposição pode até obstruir tubulações e equipamentos, e em casos extremos, cessar o fluxo e causar sérias dificuldades no escoamento (BARBOSA JR., 2003).

A formação de depósito parafínico é comum na indústria do petróleo durante as etapas de produção, movimentação e tratamento e ocorre em decorrência de modificações nas variáveis termodinâmicas que alteram a solubilidade das frações de alcanos presentes no petróleo, notadamente os de cadeia linear e de alta massa molecular. A deposição nos dutos submarinos, nos equipamentos de superfície, na coluna de produção, ou na rocha reservatório pode provocar significativas e crescentes perdas de petróleo (ROCHA *et al*, 2011).

A deposição orgânica está entre os principais problemas operacionais existentes na indústria do petróleo e por isso devem ser objetos de pesquisa. Essa deposição pode variar de acordo com as características do produto. Por exemplo, o transporte de alguns tipos de petróleo com alto teor de frações pesadas pode em muito acentuar a obstrução dos dutos, principalmente em condições de baixas temperaturas, semelhantes àquelas encontradas em águas profundas, onde a temperatura pode chegar a 4°C (SANDISON, 2003).

O caminho natural para enfrentar os problemas com precipitação e deposição parafínica e asfáltica é primeiramente prever sua ocorrência

através de modelos matemáticos, termodinâmicos, análises químicas e testes em laboratórios (BALDOTTO, 2004).

O estudo dos mecanismos que fundamentam o fenômeno é fator importante para a proposição de soluções, técnica e economicamente viáveis (COTRIM E MARQUES, 1991).

No entanto, quando não é possível prever, alguns métodos são viáveis, e podem ser classificados segundo a técnica utilizada, em químicos, mecânicos e térmicos (BALDOTTO, 2004).

Algumas vezes, é necessário utilizar a combinação de alguns métodos para efeitos de correção e prevenção das deposições orgânicas. A seleção da combinação geralmente é feita baseada em experiências anteriores (MCCLAFLIN e WHITFILL, 1984 E VAN ENGELEN *et al.*, 1981).

É importante ressaltar a importância do conhecimento prévio da composição do depósito a ser tratado para a escolha correta do aditivo, já que o aditivo eficiente para remoção de parafinas não é o eficiente para remoção de asfaltenos e o tratamento com o aditivo errado gera prejuízos ainda maiores (ORANGI *et al.*, 2006).

Segundo o seu efeito, os métodos conhecidos para o tratamento de deposição orgânica, podem ser classificados em dois tipos (BRUNNING, 1990).

- 1) Preventivos (inibidores, isolamento térmico, etc);
- 2) Corretivos (pigs, raspadores, hidrojetos, etc).

Os processos que se baseiam em ações preventivas, no entanto, previnem a formação dos depósitos, retardando ou impedindo a formação dos mesmos. Tais ações utilizam principalmente aditivos químicos poliméricos, que interferem na precipitação das parafinas e agregação dos asfaltenos, aumentando a sua estabilidade no petróleo (BRUNNING, 1990).

Para efeito preventivo da formação e deposição de depósitos, a seguir será dada uma breve explicação e exemplificação dos métodos citados anteriormente.

3.2) Classes de Inibidores

3.2.1) Parafinas

Existem diversos métodos que podem ser utilizados para a inibição e remoção das parafinas nos dutos. Dentre eles podem ser citados os métodos de inibição química, remoção mecânica e métodos térmicos.

Aditivos químicos são necessários para prevenir a deposição parafínica, devido ao fato de modificarem os cristais de forma que eles não se aglomerem e por consequência não formam incrustações ao longo do tubo. Os aditivos afetam o ponto de fluidez das parafinas. (KELLAND, 2009).

Em algumas aplicações, esses aditivos não conseguem prevenir completamente a precipitação da parafina, porém eles conseguem reduzir a frequência que a limpeza mecânica é efetuada, ou seja, a retirada da camada de parafina depositada ao longo dos dutos.

Os aditivos agem de forma que parte das moléculas interagem ou co-cristalizam com as moléculas de parafina para modificá-las ou interferir na sua cristalização. Ao mesmo tempo em que outras moléculas atuam cobrindo os sítios que as moléculas de parafina atacariam (KELLAND, 2009).

Segundo Kelland (2009), podemos citar duas importantes classes de inibidores parafínicos. A primeira classe reduz a dispersão, resultando em uma solução transparente, já a segunda classe gera uma solução opaca que atua na parte mássica da solução.

Pode-se então resumir a classe de inibidores e Dispersantes Poliméricos para parafinas (PPD's) nos seguintes aditivos:

- Polímeros de Etileno e Copolímeros;
- Misturas poliméricas;
- Mistura de polímeros com longas cadeias alquil.

3.2.2) Asfaltenos

Existem duas classes de aditivos que previnem a deposição asfáltica. Conhecidas como Dispersantes de Asfaltenos (DA) e Inibidores de Asfaltenos (IA) (OSCHMANN, 2001).

Os IA podem ser estudados pela determinação do ponto de floculação dos asfaltenos, pois modifica o ponto de floculação, retardando-o. Já os DA's não afetam o ponto de floculação, e sim reduzem o tamanho das partículas que floculam e as mantêm solubilizadas. Alguns IA's funcionam como DA, porém o inverso não ocorre (KELLAND, 2009).

Alguns IA's e DA's são específicos para determinados tipos de petróleo. Em geral, IA's são polímeros ou resinas e os DA's são surfactantes, apesar de existir vários polímeros classificados como surfactantes (SMITH *et al*, 2008).

Para ser considerado um bom inibidor, os IA's precisam ter vários pontos moleculares de interação, por isso os IA's são materiais poliméricos. Se adicionalmente o IA possui uma cadeia longa de alquila, ajuda a dispersar os agregados de asfaltenos. Isto acontece também com os DA's não poliméricos. O grupo polar e/ou aromático dos surfactantes interagem com os agregados de asfaltenos e as longas cadeia alquila situadas na periferia do agregado de asfaleno ajudam a mudar a polaridade para o lado oposto do agregado, o que o torna mais similar e solúvel ao petróleo (KELLAND, 2009).

Estudos feitos com IA's mostram que até se alcançar uma concentração crítica, nenhum efeito é observado, já estudos com DA's mostram que sua eficiência possui uma relação direta entre o efeito observado e o aumento da concentração do aditivo (KELLAND 2009).

A interação entre o asfaleno e a molécula anfifílica (resina natural ou aditivo sintético) é considerada o parâmetro mais importante para a estabilização das micelas no petróleo (KELLAND , 2009)

Algumas classes de DA's podem ser resumidas a seguir:

- Controle de Asfaltenos DA's
 - Compostos aromáticos, com baixa polaridade, anfifílicos;
 - Ácido Sulfônico;

- Não polímero com grupos ácidos;
 - Amida e Imida – Surfactantes não poliméricos;
 - Alquilfenóis;
 - Par de íons surfactantes;
 - Mistura de não polímeros.
- Controle de Asfaltenos IA's
 - Alquilfenol;
 - Aldeído;
 - Poliéster;
 - Poliamida;
 - Imida.

Observa-se que os surfactantes monoméricos se comportam como dispersantes, enquanto que os surfactantes poliméricos são verdadeiros inibidores de floculação dos asfaltenos, porém podem também funcionar como dispersante (KELLAND, 2009)

A interação entre os ID's e DA's com o óleo cru acontece devido aos seguintes fatores:

- Interação das ligações *pi* entre os asfaltenos e os grupos aromáticos ou insaturados;
- Interação ácido base;
- Ponte de hidrogênio;
- Interação dipolo-dipolo;
- Complexo de íons metálicos.

3.3) Métodos Químicos

Método que utiliza solventes para dissolver os depósitos, agentes de superfície ativa que atuam na presença de água, provocando a perda de afinidade da partícula pela parede do tubo (dispersantes de parafinas), modificadores de cristais, que são polímeros que agem inibindo ou alterando o

crescimento do cristal por mecanismo de co-cristalização, inibidores químicos (BALDOTTO, 2004).

Esses aditivos são chamados de inibidores de deposição orgânica, que também são conhecidos como agentes modificadores de cristais (OLIVEIRA E TRAVALLONI, 1991).

3.3.1) Parafinas

A participação das moléculas do inibidor químico no processo de nucleação das parafinas ocorre através do processo de co-cristalização. Para tanto, há a necessidade de similaridade estrutural entre a matéria-ativa do inibidor (porção alifática) e as cadeias de parafina (alcanos lineares) presentes no petróleo (SELVES *et. al.*, 1998).

Os inibidores de parafina se incorporam na estrutura do depósito, alterando a sua estrutura a fim de reduzir sua adesão. Geralmente, inibidores efetivos criam depósitos menos aderidos à superfície depositada, sendo mais suscetíveis à remoção pelas forças de cisalhamento do fluxo (JENNINGS e WEISPFENNIG, 2006).

Pode-se dizer que os inibidores químicos não atuam na prevenção da precipitação propriamente dita, eles atuam na modificação da morfologia dos cristais de parafina ((JENNINGS e WEISPFENNIG, 2006).

A inibição à deposição de parafina ocorre na etapa de nucleação dos primeiros agregados de parafina, o que resulta na modificação dos cristais ainda em formação na etapa seguinte. As moléculas de parafina presentes no petróleo são atraídas por similaridade estrutural à parte simétrica e apolar do inibidor e acaba por promover uma perturbação na formação dos cristais, impedindo que grandes agregados se formem (MARTÍN – ALFONSO, 2006).

A adição de inibidores de parafina pode ser uma alternativa economicamente viável para o aumento da produção e/ou a diminuição dos custos de remediação (JENNINGS e WEISPFENNIG, 2006).

Diversos tipos de inibidores vêm sendo estudados nos últimos anos, por exemplo, Machado *et al* (2001) estudou a adição de um copolímero de poli(etileno-acetato de vinila) (EVA) como inibidor para a regularização das

características físico-químicas do óleo a ser transportado, e observou que a temperatura acima da TIAC, a sua adição ao óleo não teve efeito sobre a viscosidade. Já a baixas temperaturas o copolímero reduziu consideravelmente a viscosidade do óleo. Também foi observado que o uso do EVA como diminuidor do ponto de fluidez é fortemente dependente da sua composição, e mostrou que a eficiência de um inibidor depende do óleo a ser testado.

Já o uso de aditivos a base de éster foi estudada por Gentili (2004) os quais inibem a deposição da parafina abaixo da TIAC, devido ao fato de possuírem uma porção apolar em sua estrutura semelhante à da parafina. Por conta dessa semelhança, esses aditivos têm a capacidade de alterar o crescimento dos cristais alterando a sua morfologia, impedindo o fenômeno de aglomeração.

O mesmo princípio tem o copolímero poli (etileno-buteno) (PEB) que altera a morfologia dos cristais, resultando em cristais com menores tamanhos, com o aumento da concentração do copolímero (GUO *et. al.*, 2006).

Jennings e Weispefennig (2006) estudaram o efeito do cisalhamento no desempenho de inibidores e observaram que a quantidade de parafina depositada por área diminuiu com o aumento da velocidade de agitação (ou seja, com o aumento do cisalhamento) para o óleo sem inibidor.

O desempenho dos inibidores melhora com o aumento do cisalhamento do óleo, obtendo menor quantidade de depósito, assim como para o óleo sem inibidor (BERN, 1980).

A eficiência dos inibidores de parafina depende de se encontrar o produto químico correto e sua concentração efetiva para o óleo cru específico em sua condição de produção. A seleção de inibidores geralmente requer muitos testes para determinar o melhor inibidor e concentração efetiva, além de ser considerado o fator custo-benefício (BERN, 1980).

3.) Asfaltenos

Para os asfaltenos, os inibidores são produtos químicos que estabilizam o asfaleno no óleo, evitando a sua precipitação fazendo a “peptização”,

mantendo-os em solução. O desempenho dos inibidores está relacionado à composição do petróleo (KOKAL and SAYEGH, 1995).

Para uma injeção segura, o inibidor deve cobrir as partes polares dos asfaltenos, ser um bom dispersante, estáveis sob condições de temperatura e pressão durante longos períodos, apresentar reologia compatível com as linhas de injeção, com óleos e outros fluidos ou produtos, facilmente removidos da superfície da linha de injeção e misturar-se facilmente ao óleo a ser tratado (MARQUES *et.al*, 2004).

Chang e Fogler (1994) revelaram que a estabilização de asfaltenos é controlada principalmente pela polaridade do grupo cabeça do composto anfifílico e pelo comprimento da cauda hidrocarbônica ligada ao anel aromático, como ilustrado na Figura 3.1.

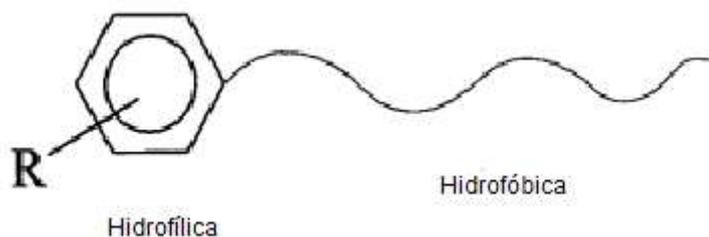


Figura 3.1: Fórmula geral dos compostos anfifílicos (MOREIRA *et al*, 1998)

Squicciarini *et al* (2007) analisaram dois óleos de diferentes locais bem como a precipitação de seus respectivos asfaltenos, e foi observado que a especificidade do inibidor de asfalto é explicada pela diferença de composição dos óleos e dos asfaltenos precipitados.

Portanto, visto que as características do óleo devem ser levadas em consideração, juntamente com as condições de campo, a seleção de um inibidor se torna uma tarefa com certa complexidade (ROGEL *et al*, 2001).

De acordo com Barker, como primeiras ações, o ideal seria fazer uma análise do sistema, na qual se obtém o histórico da produção, a produção atual de gás, óleo e água, a profundidade do poço, perfil de temperatura e pressão, entre outros. Após a obtenção dessas informações, se faz necessária uma análise laboratorial das amostras de óleo, água e depósitos sólidos, de forma que se identifique a composição do óleo (análise SARA – fração mássica de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos). Uma série de testes de

estabilidade/deposição avalia o potencial de deposição (NEWBERRY E BARKER, 2000).

Em um terceiro momento, é necessário analisar o histórico de produção do poço já coletado nas primeiras ações. A complexidade da configuração do poço e da rocha formadora a ser tratada deve ser considerada, tal como a localização física e o tamanho do intervalo perfurado (YEN *et al*, 2001).

Em geral, os asfaltenos dos óleos instáveis apresentam baixa relação hidrogênio/carbono, alta aromaticidade e alta condensação de anéis aromáticos (ROGEL *et al*, 2001).

Para determinar a propensão dos asfaltenos precipitarem, utiliza-se a equação 3.1 para calcular o Índice de Instabilidade Coloidal (IIC):

$$\text{IIC} = \frac{(\text{Saturados} + \text{Asfaltenos})}{(\text{Resinas} + \text{Aromáticos})} \quad (3.1)$$

Caso o IIC seja menor que 0,7, é pouco provável que o óleo mostre problema na produção relacionados ao asfaleno. Se IIC for maior que 0,9, é provável que o óleo apresente problemas durante a produção. Se IIC for entre 0,7 e 0,9, indica instabilidade moderada, podendo ou não ocorrer problemas relacionados aos asfaltenos (KOKAL *et al*, 2002; YEN *et al*, 2001).

Vários dispersantes comerciais de asfaltenos precisam ser avaliados quanto a sua eficiência de dispersão, devido à complexidade dos asfaltenos.

Produtos da reação de ésteres e éteres são excelentes dispersantes ou inibidores da deposição dos asfaltenos para uso em hidrocarbonetos tais como os óleos brutos. Os inibidores de asfaltenos podem ser: (1) ésteres formados a partir da reação de álcoois poliídricos com ácidos carboxílicos; (2) éteres formados a partir da reação de éteres glicidílicos ou epóxidos com álcoois poliídricos e (3) ésteres formados a partir da reação de éteres glicidílicos ou epóxidos com ácidos carboxílicos (BREEN, 2000).

González & Middea (1991) investigaram vários compostos anfílicos solúveis em óleo como agentes peptizantes e destes resultados, foi observado que o p-n-nonilfenol foi o que apresentou melhor resultado em dispersar o asfaleno (MOREIRA *et al*, 1998).

Alguns inibidores utilizados são: nonilfenóis etoxilados, linha Renex (Ultra); brometo de hexadeciltrimetilamônio, CTAB (BDH); cloreto de hexadecilpiridina, CPC (Aldrich); dodecilsulfato de sódio, SDS (Aldrich); entre outros (RAMOS *et al*, 1997).

MOHAMED *et al* (1999), avaliaram a capacidade inibidora de uma série de aditivos e os melhores efeitos foram encontrados para surfactante da família nonilfenoletoxilados (RENEX) com o aumento da cadeia etoxilada.

RAMOS (2001) avaliou várias classes de anfifílicos, como surfactantes iônicos e não iônicos, e polímeros e copolímeros iônicos e não iônicos e alguns ácidos orgânicos na inibição da precipitação de asfaltenos no óleo induzida pela adição de n-heptano e no estudo da estabilização dos asfaltenos em solventes alifáticos. Os resultados mostraram-se eficazes.

Moreira *et al* (1998) investigaram as propriedades estabilizadoras do líquido da casca da castanha de caju (LCC) e de um de seus derivados, o cardanol. O LCC é constituído basicamente por compostos fenólicos: um derivado do ácido salicílico (o ácido anacárdico), dois derivados do resorsinol (o cardol e o 2-metil-cardol) e um monofenol (o cardanol), ou seja, tanto o LCC quanto o cardanol apresentam alta aromaticidade. Além disso, o LCC é um produto de fonte vegetal renovável, custo consideravelmente mais baixo em relação aos inibidores fenólicos de origem petroquímica.

Jamaluddin *et al* (1996) mostra que qualquer asfalteno precipitado pode ser redissolvido adicionando óleo pesado desasfaltenizado, que contém poucos saturados, quantidade excessiva de resinas e aromáticos para redissolver asfaltenos.

Embora o óleo desasfaltenizado mostre um alto poder de solvatação dos asfaltenos, a sua utilização em larga escala no campo não é promissora. Entretanto, em várias refinarias podem-se encontrar diferentes correntes que têm características similares a este óleo. Um exemplo seriam as correntes de gásóleo leve (LGO) e pesado (HGO) provenientes da destilação a vácuo de óleos pesados, devido a sua alta composição em aromáticos e baixa em saturados (JAMALUDDIN *et al*, 1996).

Quanto ao aspecto econômico do uso de inibidores, Cenegy (2001) sugere um cálculo de retorno sobre investimentos (ROI – *Return On Investment*), o qual se baseia em uma razão entre o lucro líquido e o

investimento total. Vários estudos de caso são abordados, concluindo-se que o tratamento com inibidores é economicamente vantajoso.

3.4) Métodos Mecânicos

Esse método consiste em retirar os depósitos utilizando ferramentas tais como lanças de alta pressão, escovas expansoras, raspadores expansores, em outras palavras, envolvem raspagem mecânica e limpeza de depósitos dentro dos poços (Figura 3.2). Um método comum é passar um cabo de aço de pequeno diâmetro, o qual é um método lento e caro particularmente se a deposição de asfalto for longa e dura. Outra técnica é furar o bloqueio com jato de água usando uma unidade de tubo espiralado. Limitação da pressão de operação do tubo espiralado pode fazer este método de limpeza difícil. Outro método é aplicar pressão e criar um diferencial de pressão de um lado a outro do bloqueio para deslocar os depósitos (KOKAL e SAYEGH, 1995). Também são empregadas técnicas de tratamentos ultrasônicos que quebram os agregados de asfaltenos, reduzindo sua viscosidade (BOUTS *et al*, 1995).

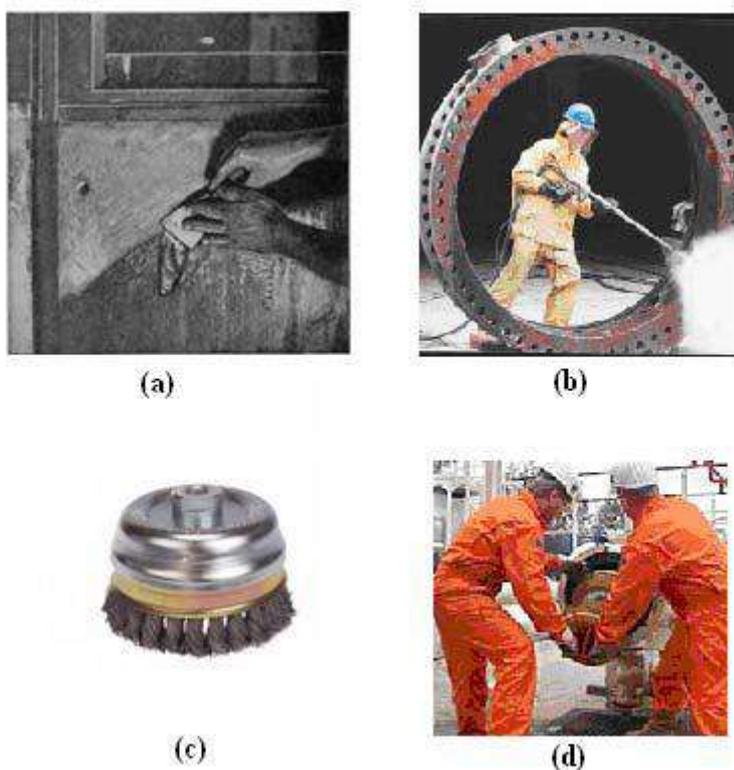


Figura 3.2: Instrumentos utilizados na remoção mecânica. (a) Raspagem; (b) Jato de água; (c) Escovas; (d) PIG (BOUTS *et al*, 1995)

A maior referência desse tipo de método que encontra - se na literatura, são os PIGs, além dele há os abrasivos, raspadores ou hidrojetos. Cada uma dessas técnicas possui restrições quanto ao uso em águas profundas.

Os PIGs são dispositivos deslocados no interior do duto, impulsionados pelo próprio fluido, tendo por finalidades básicas, a remoção do líquido, separação de produtos dissimilares, inspeção interna (PIGs instrumentados), remoção dos depósitos orgânicos e inorgânicos, limpeza e remoção de sólidos (PIPE PIGs, 2011).

Os PIGs têm a finalidade de remover os depósitos orgânicos, e aumentar a eficiência operacional, vários tipos de PIGs (Figura 3.3), de formas e materiais diversos foram desenvolvidos (copos, discos e espumas) (PIPE PIGs, 2011).

O tipo de PIGs a ser usado e a sua configuração ideal para determinada tarefa, devem ser determinados baseado em alguns critérios que incluem (PIGGING SYSTEMS, 2011):

a) Objetivo

- Tipo, localização e volume da substância a ser removida ou deslocada em aplicações de raspagem convencional;
- Tipo de informação a ser recolhida a partir de uma corrida de *Smart PIGs*;
- Objetivos e metas para a execução do *Pigging*.

b) Conteúdo da tubulação

- Conteúdo da linha;
- Condução da pressão disponível versus pressão necessária;
- Velocidade do PIGs;

c) Características do gasoduto

- Os tamanhos mínimos e máximos da tubulação interna;
- Distância máxima que os PIGs devem viajar;
- Raio mínimo de curvatura, dobras e ângulos;

- Os recursos adicionais tais como tipos de válvulas, conexões de ramo e do perfil altimétrico.

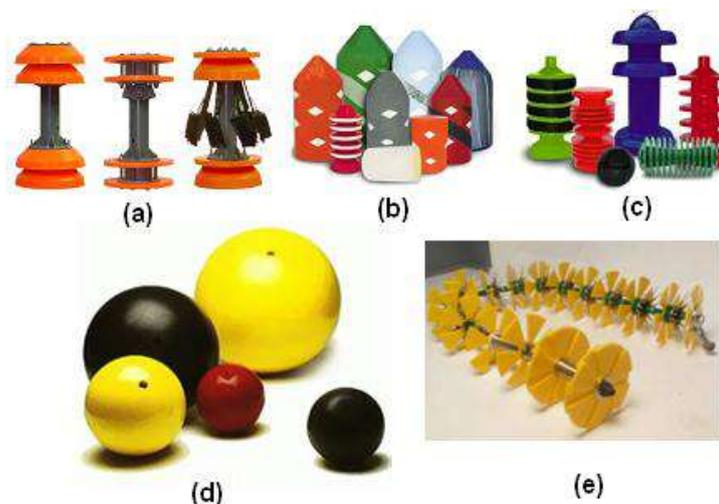


Figura 3.3: Tipos de PIGs (a) Mandrel Pigs (b) Foam Pigs (c) Solid Cast Pigs (d) Spheres Pigs (e) Pigs palito (tecnologia nacional) (PIPE PIGS, 2011).

O PIG necessita apenas de um acesso no início e uma plataforma no final do trecho a ser limpo (Figura 3.4). Todos os sistemas convencionais PIG requerem estações para lançamento e recebimento, e geralmente requer fluidos de propulsão independente, durante o seu percurso, remove as incrustações, depósitos orgânicos, ou qualquer. Embora seja cada vez mais difundida a utilização de PIGs na indústria do petróleo, muitas dúvidas e incertezas ainda existem nas operações com esses dispositivos (TNPETRÓLEO, 2011).



Figura 3.4: Profissional inserindo o PIG na plataforma de lançamento (a) PIG na saída da tubulação tratada (b) (TNPETRÓLEO, 2011).

Se, por um lado, a literatura aberta é farta em trabalhos relacionados à deposição de parafina, o mesmo não pode ser dito sobre o problema da remoção dos depósitos acumulados, para estes depósitos, sendo necessária a passagem de grande número de PIGs, com uma frequência regular, o que acarreta intervalos de paradas de produção elevadas no que diz respeito à indústria de petróleo. As maiores limitações da utilização desse método na indústria de petróleo é a remoção de depósitos acumulados e grandes volumes de sólidos (PIGGING SYSTEMS, 2011).

Apesar dos métodos utilizados na remoção mecânica serem os preferidos em locais onde o acesso é fácil e o tempo de remoção não é longo, alguns obstáculos surgem durante a limpeza, como por exemplo, a desmontagem, montagem e a extração de alguns destes componentes podem tornar o tempo de remoção muito longo, e não interessante (MORICCA e TRABUCCHI, 1996).

3.5) Métodos Térmicos

Métodos que se fundamentam em minimizar perdas de calor com isolamento térmico e/ou adição de calor ao sistema. São usados aquecedores de fundo, óleo/água quente, isolamento térmico (os materiais tradicionalmente usados para isolamento em linhas submarinas incluem espumas de poliuretano, polipropileno, sintéticas, PVC e elastômeros isolantes). Previnem a deposição por “amolecimento”. Em condições *offshore*, com temperaturas muito baixas de fundo do mar e grandes comprimentos de linhas, as técnicas de aquecimento convencionais são pouco eficientes. A seleção de materiais para o isolamento térmico é baseada na baixa condutividade e impermeabilidade à água (SARACENO, 2007).

O processo em si, consiste em injetar uma emulsão formada por uma solução aquosa contendo sais nitrogenados e uma fase orgânica composta por um solvente não polar e polímero viscoelástico. Quando a mistura atinge a região obstruída uma reação química extremamente exotérmica ocorre. Essa liberação de calor provoca o derretimento da parafina (LECHUGA, 2008). Esse método é conhecido como Sistema Gerador de Nitrogênio (SGN), que é capaz

de liquefazer o petróleo parafinado. A mistura gera calor suficiente para derreter a parafina que se formou no duto devido à grande quantidade de N₂ formado. Cada litro de solução concentrada de SGN é capaz de produzir 100 litros de gás N₂ (SILVA, 2003). A equação 3.2 representa esta reação.



Para aperfeiçoar a quantidade de calor no local apropriado e evitar calor excessivo, a cinética da reação é controlada. Essa reação é considerada não prejudicial ao meio ambiente, visto que os principais produtos gerados são água e nitrogênio.

O método também tem utilidade para remoção de depósitos parafínicos formados em tanques de estocagem como os localizados em refinarias. A desvantagem do método é que este só é eficiente quando o depósito formado é de origem parafínica e quando não há presença de água nem contaminantes (LECHUGA, 2008).

CAPÍTULO 4

Estudo de Prospecção Tecnológica

Visando uma melhor compreensão das inovações tecnológicas da área de inibidores de asfaltenos e parafinas, realizou-se uma pesquisa de prospecção tecnológica em duas importantes bases de patentes com o intuito de se obter algumas características do perfil dos depositantes, tais como país de origem, instituição depositante ao longo dos anos.

As bases escolhidas foram a *United States Patent and Trademark Office* (USPTO) e *Instituto Nacional da Propriedade Industrial* (INPI).

A USPTO pertence ao Departamento de Comércio Americano cujo papel é coletar patentes para proteção dos inventores e registrar *trademarks*. O site só disponibiliza patentes a partir de 1976. Contém mais de 7,8 milhões de patentes (USPTO, 2011).

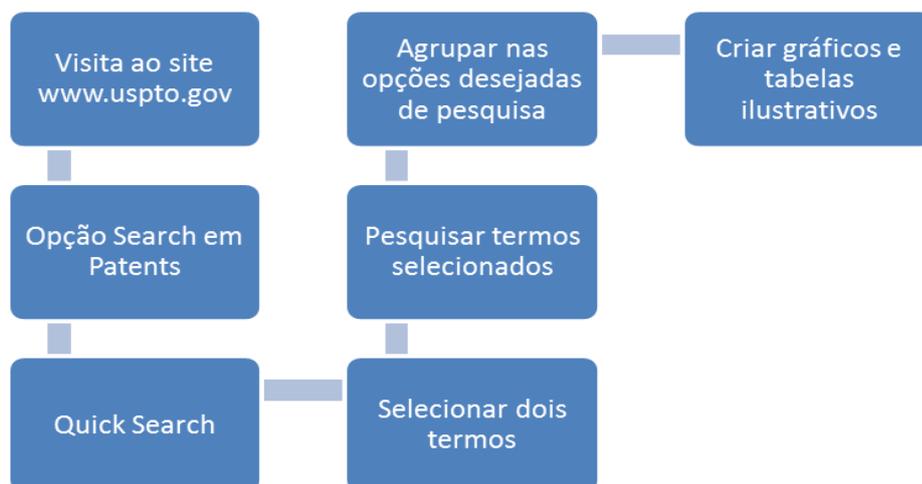
O Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI) é uma entidade federal vinculada ao Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior responsável por registros de marcas, concessão de patentes, averbação de contratos de transferência de tecnologia e de franquia empresarial, e por registros de programas de computador, desenho industrial e indicações geográficas (INPI, 2011).

A metodologia utilizada neste trabalho engloba uma análise das patentes publicadas durante os últimos 35 anos.

4.1) Metodologia Utilizada

a) USPTO

A Figura 4.1 representa a metodologia utilizada na pesquisa de patentes.



Fonte: Elaboração própria

Figura 4.1: Diagrama de blocos da metodologia de busca no USPTO

A Tabela 4.1 apresenta os termos que foram escolhidos para a pesquisa de patentes sobre parafina na base USPTO.

Tabela 4.1: Termos utilizados para busca de patentes de inibidores para parafinas

Term 1	Field 1	Conector	Term 2	Field 2
Paraffin	All	And	Dispersant	All
Paraffin	All	And	Dispersant	Title
Paraffin	All	And	Dispersant	Abstract
Paraffin	Title	And	Dispersant	All
Paraffin	Abstract	And	Dispersant	All
Paraffin	Title	And	Dispersant	Title
Paraffin	Title	And	Dispersant	Abstract
Paraffin	Abstract	And	Dispersant	Title

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do USPTO

Os termos selecionados na Tabela 4.2 foram utilizados para executar a pesquisa sobre asfaltos.

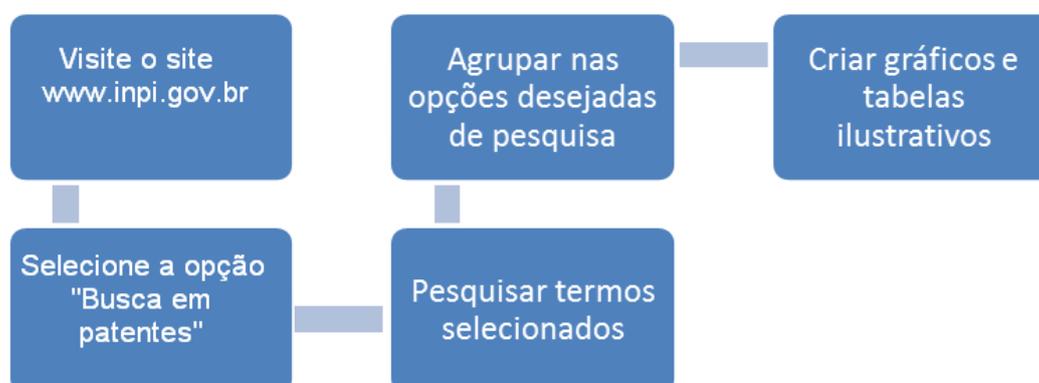
Tabela 4.2: Termos utilizados para a busca de patentes de inibidores para asfaltenos

Term 1	Field 1	Conector	Term 2	Field 2
Asphaltene	All	And	Dispersant	All
Asphaltene	All	And	Dispersant	Title
Asphaltene	All	And	Dispersant	Abstract
Asphaltene	Title	And	Dispersant	All
Asphaltene	Abstract	And	Dispersant	All
Asphaltene	Title	And	Dispersant	Title
Asphaltene	Title	And	Dispersant	Abstract
Asphaltene	Abstract	And	Dispersant	Title

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do USPTO

b) INPI

Abaixo, na Figura 4.2, observa-se a metodologia utilizada para a pesquisa na base de patentes INPI.



Fonte: Elaboração própria

Figura 4.2: Diagrama de blocos da metodologia de busca no INPI

Nesta base os termos de buscas utilizados foram apenas “parafinas” e “asfaltenos”.

4.2) Parafinas – Resultados e Discussão

a) USPTO

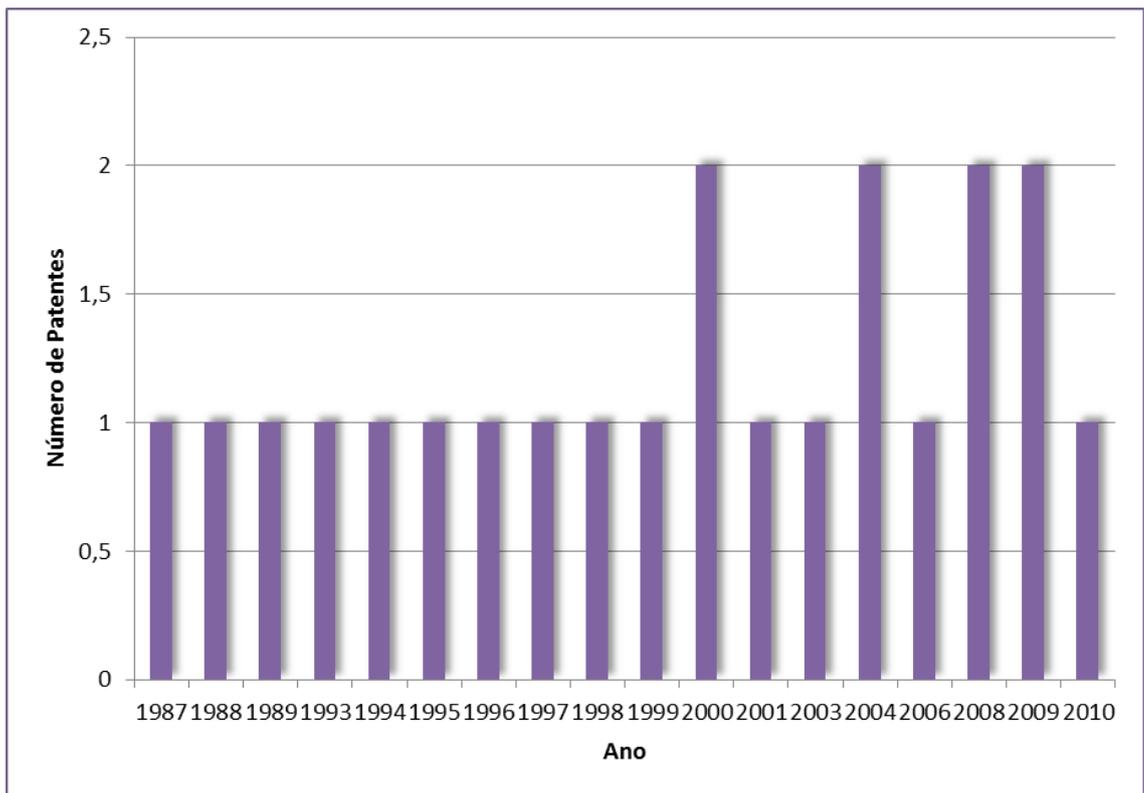
De um universo de 6045 patentes encontradas, de acordo com a tabela 4.1, foram analisadas e selecionadas um total de 22 patentes, que estão listadas no Anexo I. A tabela 4.3 apresenta os resultados da busca feita no site.

Tabela 4.3: Termos utilizados para busca de patentes de inibidores para parafinas e seus resultados

Term 1	Field 1	Conector	Term 2	Field 2	Número de Patentes Encontradas
Paraffin	All	And	Dispersant	All	6045
Paraffin	All	And	Dispersant	Title	52
Paraffin	All	And	Dispersant	Abstract	359
Paraffin	Title	And	Dispersant	All	27
Paraffin	Abstract	And	Dispersant	All	80
Paraffin	Title	And	Dispersant	Title	1
Paraffin	Title	And	Dispersant	Abstract	5
Paraffin	Abstract	And	Dispersant	Title	1

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do USPTO

A Figura 4.3 apresenta as patentes sobre parafinas depositadas ao longo dos anos na base USPTO.

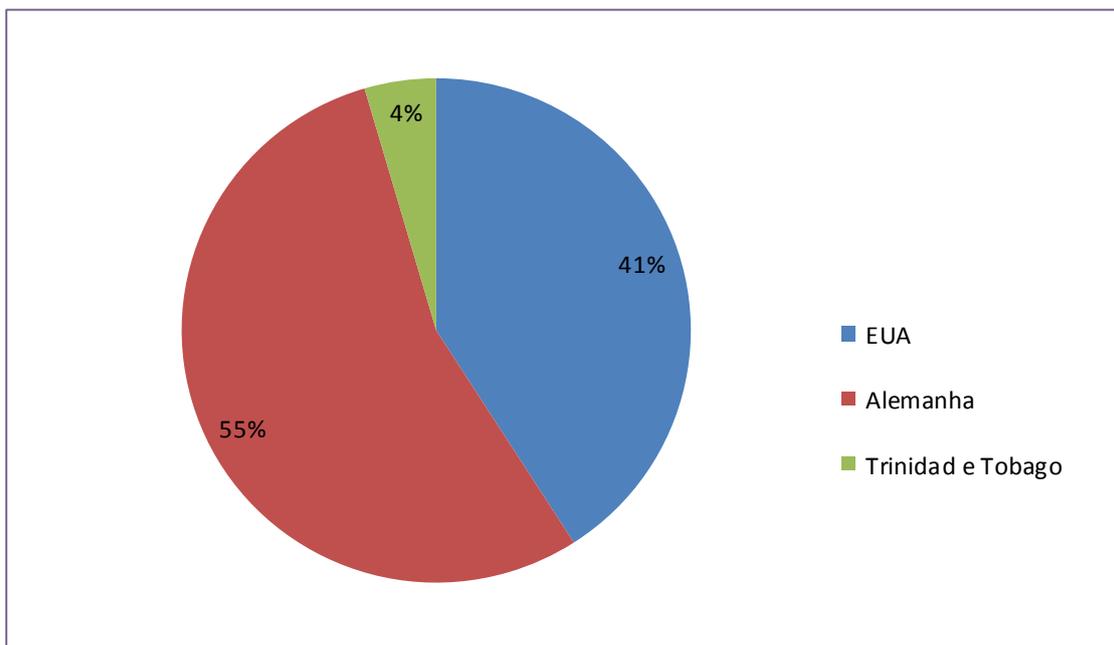


Fonte: Elaboração própria a partir de dados obtidos no USPTO

Figura 4.3: Distribuição das patentes por ano de depósito

Pode-se perceber uma tendência de deposição de uma patente por ano e que a partir do ano de 1987 começaram os investimentos nessa área, até então não havia nenhuma patente referente ao tema.

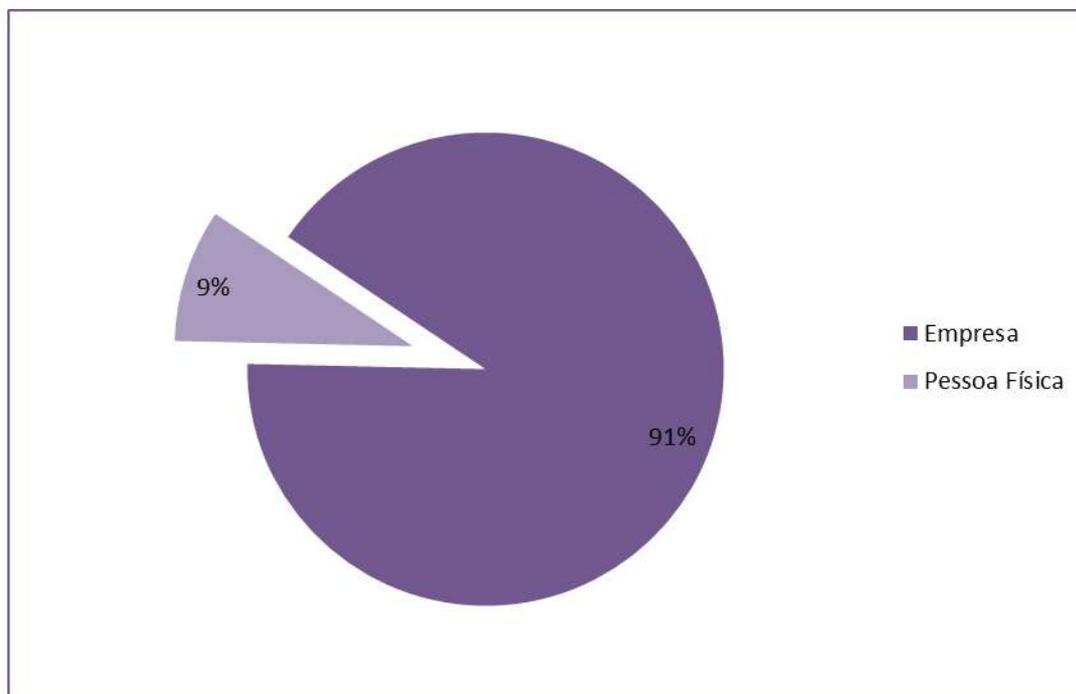
A Figura 4.4 revela a origem das patentes, onde se pode analisar o grande investimento da Alemanha, que superou os EUA em número de patentes depositadas.



Fonte: Elaboração própria a partir de dados obtidos no USPTO

Figura 4.4: Distribuição das patentes por país depositante

A Figura 4.5 reforça a ideia de que as empresas estão empenhadas nas pesquisas e desenvolvimento do setor.



Fonte: Elaboração própria a partir de dados obtidos no USPTO

Figura 4.5: Distribuição das patentes por tipo de depositante

As principais empresas depositantes, suas origens e as porcentagens referentes a cada uma são apresentadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Principais empresas depositantes e percentual de publicação

Depositante	País	Número de Patentes	Porcentagem
Halliburton Energy Services, Inc.	EUA	1	5%
Clariant Produkte GmbH	Alemanha	5	25%
Malcera, L.L.C	EUA	1	5%
BASF Aktiengesellschaft	Alemanha	5	25%
Nuritech, LLC	EUA	2	10%
BJ Services Company	EUA	1	5%
Hoechst Aktiengesellschaft	Alemanha	2	10%
GAF Corporation	EUA	1	5%
Baker Oil Tools, Inc.	EUA	1	5%
Conoco Inc.	EUA	1	5%

Fonte: Elaboração própria a partir de dados obtidos no USPTO

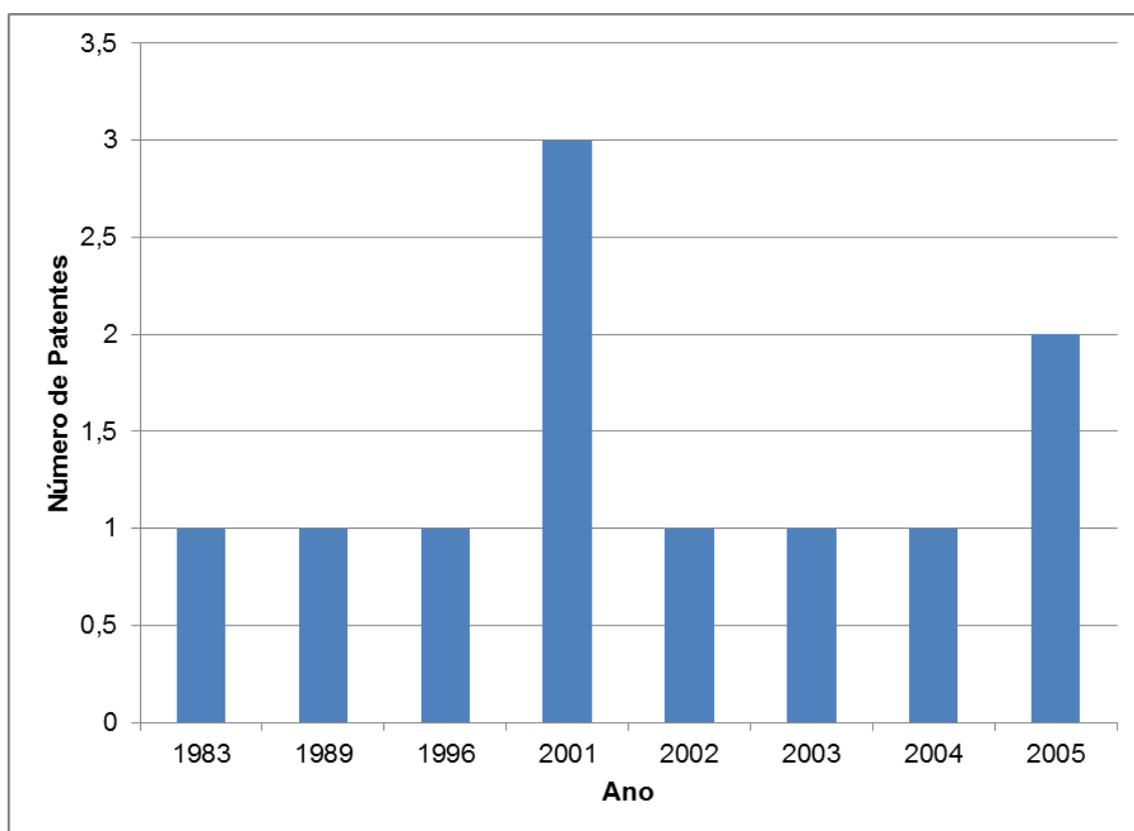
Nota-se que as duas empresas (*Clariant Produkte GmbH* e *BASF Aktiengesellschaft*) com maior número de depósitos são de origem alemã, o que reforça a idéia de que a Alemanha é o país que mais investiu nesta área. A *Clariant* atuando em diversas áreas do setor químico, tais como, têxtil, papel, pigmentos, aditivos, revestimentos e agentes dispersantes. (CLARIANT, 2012)

E a *BASF* atuando também em diversos setores da indústria química, tais como, petroquímicos, plásticos, pigmentos, óleo e gás, entre outros. (BASF, 2012)

b) INPI

Foram encontradas nesta base 451 patentes sobre parafinas, que foram analisadas e selecionadas apenas 11 patentes, que estão listadas no Anexo II. As patentes foram distribuídas de acordo com o seu ano de publicação, país depositante e tipo de depositante.

A Figura 4.6 apresenta as patentes depositadas ao longo dos anos na base INPI.

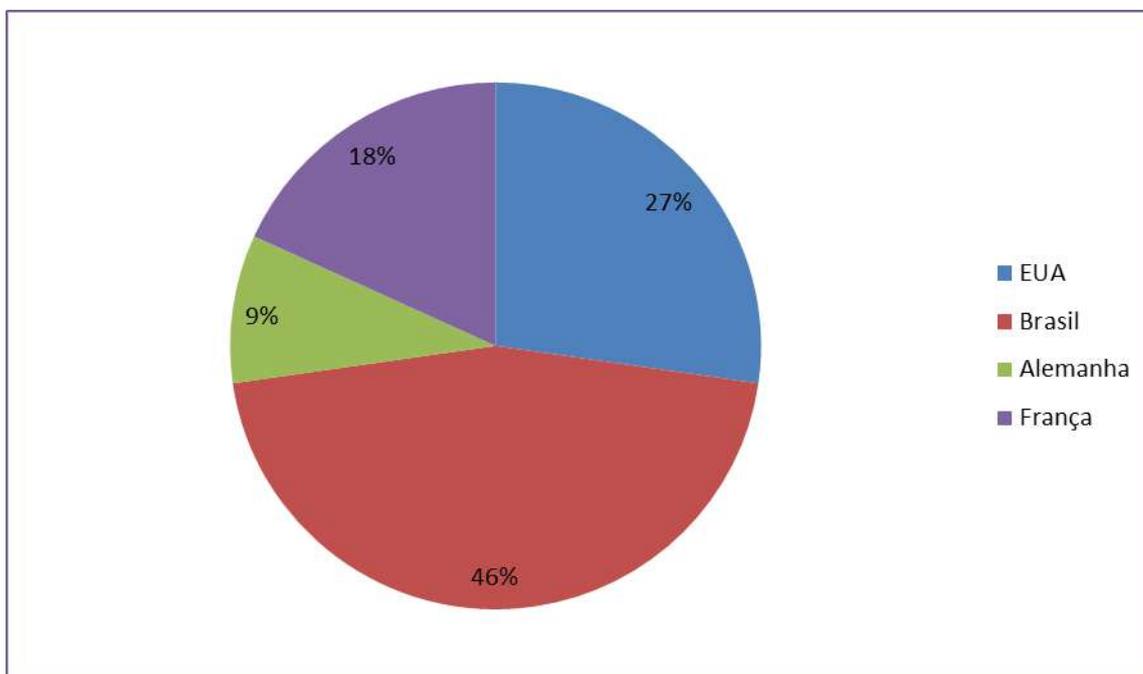


Fonte: Elaboração própria a partir de dados obtidos no INPI

Figura 4.6: Distribuição das patentes por ano de depósito

Pelo gráfico percebe-se que os depósitos foram iniciados na década de 80, com um pequeno número de patentes, que a partir do início do século 21 ganhou uma regularidade considerável. Destacando o ano de 2001 com o maior número de depósitos.

A origem das patentes depositadas é apresentada na Figura 4.7. Observa-se o grande investimento do Brasil, que superou os EUA em número de patentes depositadas, com muitos depósitos realizados pela *Petrobras*, a empresa que mais gera patentes no Brasil.



Fonte: Elaboração própria a partir de dados obtidos no INPI

Figura 4.7: Distribuição das patentes por país depositante

Não foi observado nenhum depósito realizado por pessoa física para parafinas na base INPI, porém, encontra-se uma patente brasileira depositada pela *Universidade Federal do Rio de Janeiro*.

As principais empresas depositantes, suas origens e as porcentagens referentes a cada uma são apresentadas na Tabela 4.5:

Tabela 4.5: Principais empresas depositantes

Depositante	País	Número de patentes	Porcentagem
Nalco Company	EUA	1	10%
E.I. Du Pont de Nemours And Company	EUA	1	10%
Petróleo Brasileiro S.A. - Petrobras	Brasil	4	40%
Institut Francais Du Petrole / Ceca S.A.	França	1	10%
Total Fina Elf S.A.	França	1	10%
Henkel Hommanditgesellschaft Auf Aktien	Alemanha	1	10%
Dow Chemical CO	EUA	1	10%

Fonte: Elaboração própria a partir de dados obtidos no INPI

A *Petrobras*, que detém a maior porcentagem das patentes depositadas, atua nos setores de exploração e produção, refino, comercialização e transporte de óleo e gás natural, petroquímica, distribuição de derivados, energia elétrica, biocombustíveis e outras fontes renováveis de energia, sendo a 3ª maior empresa de energia do mundo. (PETROBRAS, 2012)

Referente aos produtos utilizados como inibidores de parafinas, nas patentes analisadas nas duas bases, foram selecionadas as principais classes para esta aplicação. Entre as mais encontradas estão os polímeros - homo ou copolímeros - derivados de alfa-olefinas, copolímeros de éster de ácido acrílico, copolímeros em blocos estruturais com monômeros aromáticos e de

poliolefinas, copolímero com cadeia linear ou ramificada compostos por etileno, estireno, acetato de vinila e terpolímeros.

4.3) Asfaltenos – Resultados e Discussão

a) USPTO

As patentes foram analisadas e selecionadas, eliminando-se as repetições e totalizando 34 patentes de 187 encontradas, que estão listadas no Anexo III. A tabela 4.6 apresenta os resultados da busca feita no site.

Tabela 4.6: Termos utilizados para a busca de patentes de inibidores para asfaltenos e seus resultados

Term 1	Field 1	Conector	Term 2	Field 2	Número de Patentes Encontradas
Asphaltene	All	And	Dispersant	All	187
Asphaltene	All	And	Dispersant	Title	7
Asphaltene	All	And	Dispersant	Abstract	40
Asphaltene	Title	And	Dispersant	All	26
Asphaltene	Abstract	And	Dispersant	All	39
Asphaltene	Title	And	Dispersant	Title	3
Asphaltene	Title	And	Dispersant	Abstract	7
Asphaltene	Abstract	And	Dispersant	Title	4

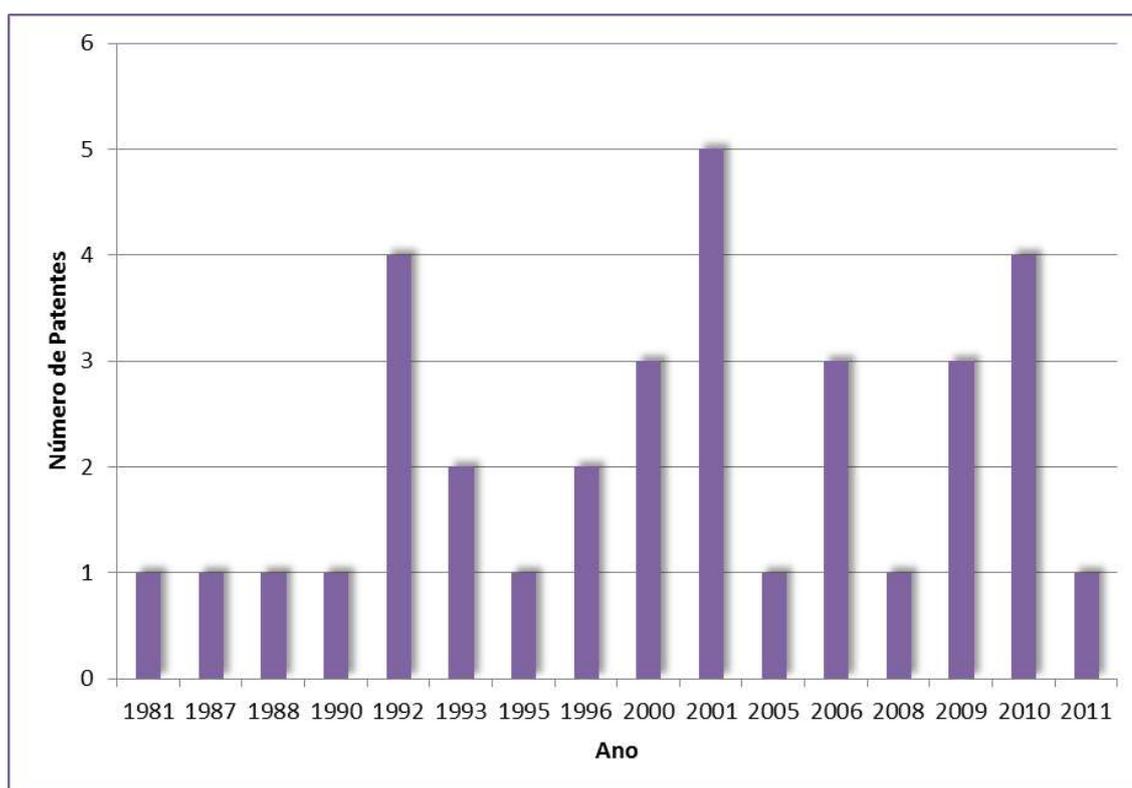
Fonte: Elaboração própria a partir de dados do USPTO

Nota-se que o número de patentes encontradas sobre asfaltenos é bem menor que o número de patentes sobre parafinas, contudo, ao serem analisadas foram selecionadas um número maior de patentes referente ao tema em questão para os asfaltenos. Isso deve-se ao fato dos asfaltenos

apresentarem um maior grau de dificuldade de remoção e tratamento que as parafinas.

As patentes foram distribuídas de acordo com o seu ano de publicação, país depositante e tipo de depositante.

A Figura 4.8 apresenta as patentes depositadas ao longo dos anos na base USPTO.



Fonte: Elaboração própria a partir de dados obtidos no USPTO

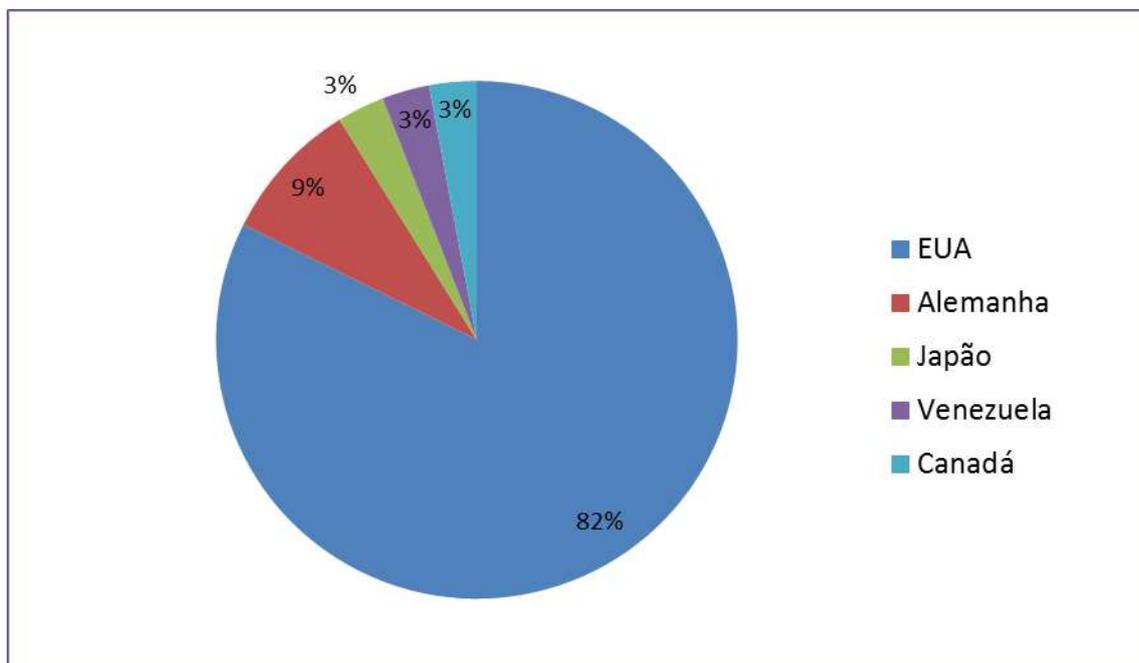
Figura 4.8: Distribuição das patentes por ano de depósito

Como visto para as parafinas, as patentes começaram a serem publicadas no início da década de 80 também para os asfaltenos.

Pode-se notar que a deposição de patentes não mostra uma tendência clara em relação ao ano. Analisando-se a distribuição por ano de depósito tem-se que cerca de 88% dos depósitos foram efetuados no período de 1992 até o ano de 2011, enquanto que cerca de 12% foram no período de 1981 até 1990. Mais uma vez aparece o ano de 2001 em destaque no número de patentes depositadas.

A Figura 4.9 mostra a origem das patentes de acordo com o país de publicação. Pode-se observar que os EUA são os maiores depositantes,

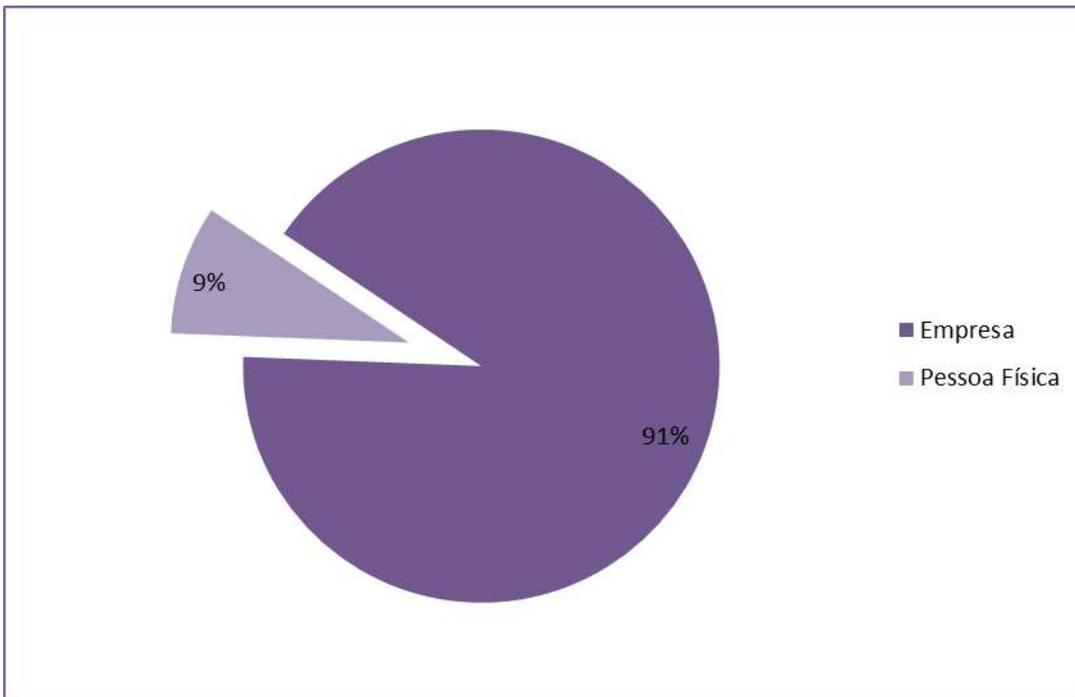
refletindo o forte investimento deste país, seguido pela Alemanha. A predominância norte-americana demonstra o grande avanço tecnológico e o incentivo à pesquisa nessa área, uma vez que eles se apresentam como dependentes do cenário mundial de petróleo.



Fonte: Elaboração própria a partir de dados obtidos no USPTO

Figura 4.9: Distribuição das patentes país depositante

As patentes depositadas por empresas representam a maior parte dos pedidos de patentes (Figura 4.10). Isso se deve ao forte investimento das empresas em pesquisa e desenvolvimento, a fim de reduzir os custos de exploração e produção do petróleo.



Fonte: Elaboração própria a partir de dados obtidos no USPTO

Figura 4.10: Distribuição das patentes por tipo de depositante

As empresas depositantes, suas origens e as porcentagens referentes a cada uma são apresentadas na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Distribuição de patentes por empresas

Depositante	País	Número de Patentes	Porcentagem
Baker Hughes Incorporated	EUA	3	9,7%
The Lubrizol Corporation	EUA	1	3,2%
INEOS USA LLC	EUA	1	3,2%
Rohm and Haas Company	EUA	3	9,7%
Exxonmobil Research and Engineering Company	EUA	4	12,9%
Innovative Chemical Technologies Canada Ltd.	Canadá	1	3,2%
Texas Petrochemicals LP	EUA	1	3,2%
Fina Technology, Inc.	EUA	1	3,2%
Nuritech, LLC	EUA	1	3,2%
Clariant GmbH	Alemanha	3	9,7%
Marathon Oil Company	EUA	2	6,5%
Petrolite Corporation	EUA	2	6,5%
Nalco Chemical Company	EUA	4	12,9%
Corpoven, S.A.	Venezuela	1	3,2%
Texaco Inc.	EUA	1	3,2%
Kao Corporation	Japão	1	3,2%
UOP Inc.	EUA	1	3,2%

Fonte: Elaboração própria a partir de dados obtidos no USPTO

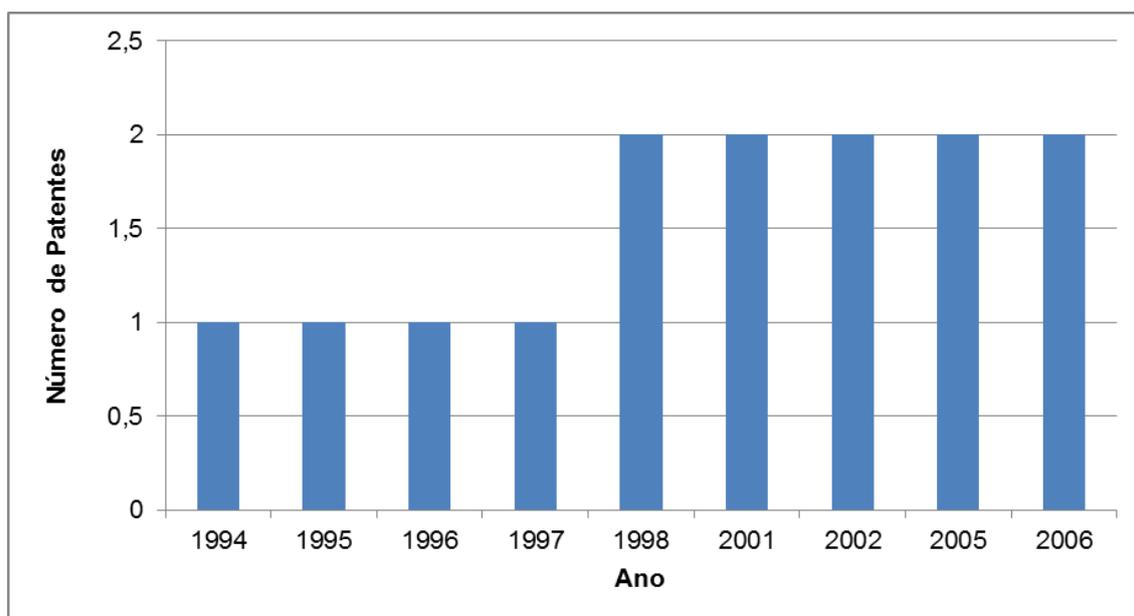
As empresas que mais investem em pesquisas de desenvolvimento de produtos como os dispersantes de asfaltenos foram as norte-americanas *Exxonmobil Research and Engineering Company* e *Nalco Chemical Company*, aparecendo também na terceira posição, a alemã, *Clariant GmbH*, que se destacou na área de parafinas. A *Nalco* é uma empresa que atua em diversos ramos da indústria, como: biocombustíveis e etanol, produtos químicos, energia, petróleo e gás, alimentos e bebidas, mineração e processamento mineral, farmacêutico, metais primários e papel e celulose. (NALCO COMPANY, 2012).

Foi observado que apenas a *Nalco* apresenta também publicações de patentes sobre parafinas.

b) INPI

De um total de 290 patentes que foram encontradas devido ao fato de estarem relacionadas com os termos de busca utilizados, somente 14 se referiam ao assunto em questão (inibidor de deposição orgânica para asfaltenos). As patentes foram distribuídas de acordo com o seu ano de publicação, país depositante e tipo de depositante.

A Figura 4.11 apresenta as patentes depositadas ao longo dos anos na base INPI.

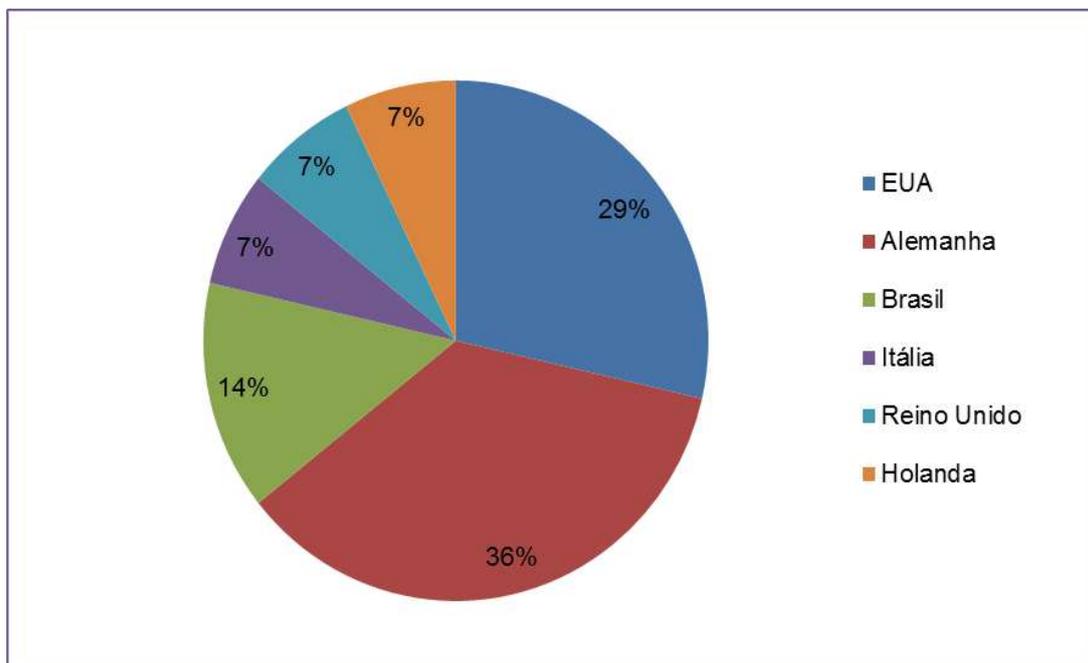


Fonte: Elaboração própria a partir de dados obtidos no INPI

Figura 4.11: Distribuição das patentes por ano de depósito

Nesta base observa-se que os depósitos iniciaram na década de 90, a partir do ano de 1994, mantendo uma regularidade de publicação equivalente a mais ou menos uma a duas patentes por ano.

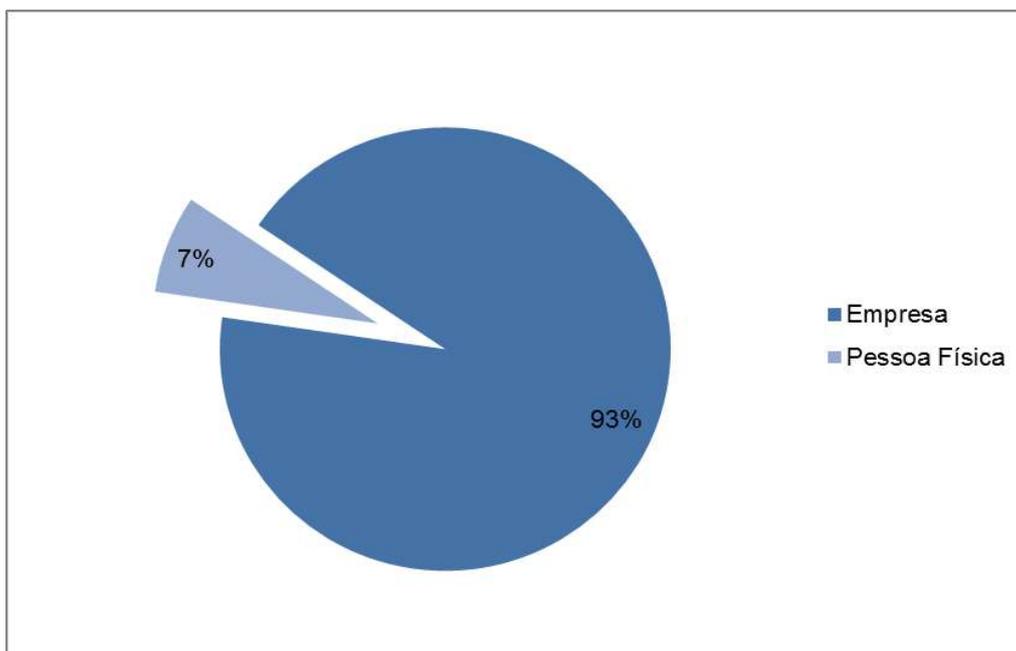
A Figura 4.12 mostra os países de origem das patentes, onde pode-se analisar o grande investimento da Alemanha e dos EUA nesta área seguidos pelo Brasil.



Fonte: Elaboração própria a partir de dados obtidos no INPI

Figura 4.12: Distribuição das patentes por país depositante

É possível analisar pela Figura 4.13, que a maior parte das patentes foram depositadas por pessoas jurídicas, que pode ser explicado pelo maior interesse por parte das empresas, devido à constante preocupação em serem competitivas e inovadoras em termos de processos, produtos e mercados.



Fonte: Elaboração própria a partir de dados obtidos no INPI

Figura 4.13: Distribuição das patentes por tipo de depositante com base INPI

As empresas depositantes, suas origens e as porcentagens referentes a cada uma são apresentadas na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Distribuição de patentes por empresas

Depositante	País	Número de Patentes	Porcentagem
Rohm And Haas Company	EUA	2	15,4%
Kellogg Brown & Root LLC	EUA	1	7,7%
E.I. Du Pont de Nemours And Company	EUA	1	7,7%
Cognis Deutschland GmbH & Co. KG	Alemanha	3	23,1%
Shell Internationale Research Maatschappij B.V.	Holanda	1	7,7%
Imperial Chemical Industries PLC	Reino Unido	1	7,7%
Clariant GMBH	Alemanha	2	15,4%
Petróleo Brasileiro S/A - Petrobras	Brasil	1	7,7%
Agip S.P.A. / Eniricerche S.p.A.	Itália	1	7,7%

Fonte: Elaboração própria a partir de dados obtidos no INPI

A empresa alemã *Cognis Deutschland GmbH & Co. KG* se destacou das demais com três depósitos sobre asfaltenos, ela atua no setor de produtos químicos. Recentemente, a *BASF* concluiu a aquisição da *Cognis*. A *BASF* é a empresa química líder mundial e seu portfólio varia de produtos químicos,

plásticos, produtos de performance, produtos para agricultura e química fina até petróleo e gás.

Pela análise das patentes revelou-se que os dispersantes de asfaltenos são formulações multicomponentes, constituídos por macromoléculas tais como, ésteres fosfóricos com ácidos carboxílicos, resinas de alquilfenol-formaldeído com aminas, ácidos sulfônicos alquil-aromáticos, ácidos carboxílicos e seus derivados, resinas de alquilfenolformaldeídos, poliesteramidas e ácidos alcanossulfônicos, alfa-olefinas e copolímero maleico.

CAPÍTULO 5

Considerações Finais

- A deposição orgânica é um processo que ocorre durante a exploração do petróleo e que pode acarretar em uma enorme perda para a indústria. Pode ser causada por diversos fatores, tais como a queda de pressão, alteração da composição química do óleo e mudanças de temperatura.
- A composição e a tendência a aglomerar asfaltenos e parafinas, que são os principais depósitos formados, dependem de cada tipo de petróleo.
- Para prevenção e tratamento, é necessário que se tenha um estudo definido de cada poço, além de verificar a eficiência dos inibidores antes de injetar no poço.
- A escolha de inibidores deve atender a uma série de requisitos necessários para assegurar a eficiência e não prejudicar outros componentes presentes no óleo.
- A técnica de remoção mecânica apresenta melhores resultados, porém a utilização de aditivos químicos é economicamente mais viável.
- Dentre as patentes encontradas para os asfaltenos, foram consideradas apenas 34 no banco de dados USPTO e 14, no banco de dados INPI. A primeira patente depositada foi no ano de 1981.
- Dentre as patentes para as parafinas, foram consideradas apenas 22 no banco de dados USPTO e 10 no banco de dados INPI. A primeira patente depositada foi no ano de 1983.
- Com a análise de patentes, foi possível verificar que devido a complexidade do tema, e a preferência por depósitos em bancos de patentes mais gerais, como o USPTO, apesar de a busca ser

feita dentre todos os últimos anos disponíveis, os últimos depósitos de patentes feitos no INPI foram em 2005 para parafinas e 2006 para asfaltenos.

- Quando analisadas as patentes depositadas no USPTO, verificamos que os últimos depósitos de patentes foram feitos em 2010 para parafinas e 2011 para asfaltenos, o que confirma a preferência pelo registro das patentes em um banco mais abrangente.
- Além disso, pode-se verificar que os depósitos de patentes de asfaltenos, nos dois bancos de patentes pesquisados, são mais recentes que os de parafinas, isso se deve a complexidade e ao intenso estudo com relação aos asfaltenos.
- Com base nas patentes analisadas, pode-se concluir que existe um número maior de pesquisas com relação à incrustações causadas pelos asfaltenos. Isso se deve ao fato do problema com asfaltenos ser mais complexo e ter mais variáveis desconhecidas que as parafinas.
- A primeira patente de asfaltenos surgiu dois anos antes da primeira patente de parafinas, o que indica que o problema recorrente devido a aglomeração dos asfaltenos começou a ser estudado antes que o das parafinas.
- Algumas empresas como a *Clariant* e a *Nalco* aparecem como fortes depositantes de patentes para parafinas e asfaltenos.
- Apesar de possuírem um grande desenvolvimento na área petrolífera, as empresas que apresentam maior quantidade de patentes depositadas, atuam em outros segmentos na indústria.
- Não há uma tendência muito clara na quantidade de patentes depositadas ao longo dos anos. O país que mais investe na área e, portanto, aloca a empresa que possui maior número de patentes depositadas, são os Estados Unidos.
- As empresas as quais se destacam como principais depositantes de patentes: *Clariant Produkte GmbH*, *BASF Aktiengesellschaft*,

Petróleo Brasileiro S.A.**, **Nalco Chemical Company**, **Exxonmobil Research and Engineering Company** e **Cognis Deutschland GmbH & Co.

- Empresas de todo o mundo investem fortemente em estudos que visam a prevenção desse problema. Em particular pode - se destacar o grande empenho da **Petrobras**, empresa brasileira, que investe em pesquisa e desenvolvimento em parceria com Universidades e Centros Tecnológicos em todo o Brasil. Há vários estudos para a descoberta de novas tecnologias para a inibição dessa deposição, além de reutilização de água de produção, extração e refino do pré-sal, transporte e armazenamento do petróleo, entre outros.

CAPÍTULO 6

Referências Bibliográficas

- ANP - Agência Nacional de Petróleo. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>> Acesso em: Março de 2011.
- AZEVEDO, L.F.A. (1971) Wax Deposition in Subsea Pipelines: a Review of Modeling Attempts, Rio de Janeiro, PUC, v.10, n.3, p. 238 – 260.
- AZEVEDO, L. F. A. (2001) Estudo da Deposição de Parafina em Linhas Submarinas de Petróleo, Rio de Janeiro - RJ, CENPES/Petrobras.
- BALDOTTO, H. A. (2004) Avaliação da temperatura de início de aparecimento dos cristais (TIAC) e composição do primeiro cristal no fenômeno de precipitação parafínica em petróleos – Método simplificado. Dissertação de Mestrado, Centro de Ciência e Tecnologia, UENF, Campos dos Goytacazes – RJ.
- BARBOSA JR, W. (2003) Obtenção de Dados de Solubilidade de Parafinas em n-Alcanos leves por meio de Métodos Sintético e Analítico, Dissertação de Mestrado, UFRN, Natal – RN.
- BASF – The Chemical Company. Disponível em: <www.basf.com> Acesso em : Abril de 2012.
- BERN, P. A.; WHITERS, V. R.; CAIRNS J. R. (1980) Wax Deposition in Crude Oils Pipelines – European Offshore Petroleum Conference and Exhibition, Londres, v. 206, p. 571-578.
- BOUTS, M. N.; WIERSMA, R. J.; MUIJS, H. M.; SAMUEL, A. J.; (1995). An Evaluation of New Asphaltene Inhibitors: Laboratory Study and Field Testing. SPE 28991. p. 782-787
- BRASIL ESCOLA – Disponível em <<http://www.brasilecola.com/brasil/presal.htm>> Acesso em: Maio de 2012
- BREEN, P. J. (2000) Método e Composição para inibir a Deposição de Asfalteno em um Hidrocarboneto, Baker Hughes Incorporated, EUA, PI0001269-6.

- BRUNNING , I. M. R. (1990) Estudo do Abaixamento do Ponto de Fluidez de Óleos Baianos Altamente Parafínicos, CENPES/PETROBRAS, Rio de Janeiro, 674S, p.12801.
- CARVALHO, C. C. V.; MOREIRA L. C.; PEREIRA A.; CHRISMAN, E. C. A. N.; SEIDL P. R. (2003) Influências de Método de Extração na Estrutura de Asfaltenos - 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Rio de Janeiro, 4074.
- CENEGY, L. M. (2001) Survey Of Successful World-wide Asphaltene Inhibitor Treatments in Oil Production Fields SPE 71542.
- CHANG, C.; FOGLER, H. S. (1994) Stabilization of Asphaltenes in Aliphatic Solvents Using Alkylbenzene-Derived Amphiphiles. 1. Effect of the Chemical Structure of Amphiphiles on Asphaltene Stabilization. Langmuir, v.10, p.1749-1757.
- CLARIANT - Disponível em: <www.clariant.com> Acesso em : Abril de 2012.
- COTRIM, M. L., MARQUES, L. C. C., (1991) Metodologia para a Detecção da Temperatura Inicial do Aparecimento de Cristais no Petróleo - V Seminário de Produção de Óleo, PETROBRAS, Cabo Frio, p. 321-330.
- CPRM – Serviço Geológico do Brasil. Disponível em: <www.cprm.gov.br> Acesso em: Dezembro de 2011
- CRISTANTE, M.; SELVES, J. L.; GRASSY, G.; Colin, J.P, (1993) Structure-Activity Relationship Study of Paraffin Inhibitors for Crude Oils (Inipar Model II), Anal. Chim. Acta, 274, p. 303-316.
- DEHGHANI, S. A. M.; RIAZI, M. R.; SEFTI M.V.; MANSOORI G. A. (2004) An Analysis of Methods for Determination of Onsets of Asphaltenes Phase Separations, Journal of Petroleum Science & Engineering, 42, 145-156.
- DICKIE, J. D. and YEN T. F. (1967) Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods: Analyt. Chem., 39, p.1847-1851.
- DOTTO, M. E. R. (2003) Estudos dos estágios iniciais de formação de depósitos de parafinas em oleodutos, Relatório de Pós Doutorado, COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro.

- DYBALLA, L.; HOVELL, I.; COELHO, R. R. (2006) Utilização do método de viscosimetria para determinação da massa molecular de asfaltenos, XIV Jornada de Iniciação Científica – CETEM, Rio de Janeiro.
- ENGLEZOS, P.; KALOGERAKIS, K.; DHOLABHI, D. and BISHNOI, P.R. (1998) Kinetics of gas Hydrate Formation From Mixtures of Methane and Ethane, Chemical Engineering Science, v.. 42, n.11, p. 2659-2666.
- FROST, K. A.; DAUSSIN, R. D.; VAN DOMELEN, M. S.; (2008) New Highly Effective Asphaltene Removal System With Favorable HSE Characteristics, SPE 112420.
- GENTILLI, D.O. (2004) Avaliação de aditivos poliméricos à base de éster como modificadores da cristalização de parafina, Tese de Doutorado, IMA- UFRJ, Rio de Janeiro.
- GONZÁLEZ, G.; MIDDEA, A. (1991) Peptization of asphaltene by various oil soluble amphiphiles colloids and surfaces v. 52, p. 207-217.
- GONZÁLEZ, G.; ROCHA, N. O. ; VAITSMAN D. S. (1997) Efeito do Campo Magnético na Precipitação de Parafinas. Disponível em: <http://www.scielo.br/> Acesso em: Fevereiro de 2012.
- GOUAL, L.; SEDGHI, M.; ZENG, H. ; MOSTOWFI, F. ; McFARLANE, R. ;MULLINS, O. C. (2011) On the formation and properties of asphaltenes nanoaggregates and clusters by DC-conductivity and centrifugation, v.90, p. 2480-2490.
- GUO, X., PETHICA, B.A., HUANG, J.S., ADAMSON, D.H. (2006) Effect of cooling rate on crystallization of model waxy oils with microcrystalline poly(ethylene-butene), Energy & Fuels, v.20, p. 250-256.
- HUNT, E. B. (1962) Laboratory Study of Paraffin Deposition, Journal of PetroleumTechnology, Trans, AIME, 1259, 225.
- INPI – Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Disponível em: <<http://www.inpi.gov.br/>> Acesso em: Novembro de 2011.
- INSTITUTE OF PETROLEUM – Disponível em: <<http://www.suapesquisa.com>> Acesso em: Fevereiro de 2011.
- JAMALUDDIN, A. K. M.; NAZARKO, T. W.; SILLS, S.; FUHR, B. J.; (1996) Deasphalted Oil: A Natural Asphaltene Solvent, SPE 28994.

- JENNINGS, D.W., WEISPFENNIG, K. (2006) Effect of Shear on the Performance of Paraffin Inhibitors: Coldfinger Investigation with Gulf of Mexico Crude Oils, *Energy & Fuels*, v. 20, p. 2457-2464.
- KELLAND, M. A. (2009) Production Chemicals For The Oil And Gas Industry, p. 115-138.
- KOKAL, S. L.; SAYEGH, S. G. (1995) Asphaltenes: The Cholesterol of Petroleum SPE 29787.
- KOKAL, S. L.; DAWOOD, N.; FONTANILLA, J.; AL-GHAMDI, A.; NASR-EL-DIN, H.; AL-RUFAIE, Y. (2002) Productivity Decline in Oil Wells Related to Asphaltene Precipitation and Emulsion Blocks, SPE 77767.
- LECHUGA, F. C.; SEIDL, P. R.; GUIMARAES, M.J.O.C.; LUCAS, E.F. (2008) Avaliação econômica de tratamentos de inibição de deposição orgânica – Estudos de Casos, Rio Oil & Gas Expo and Conference, Rio de Janeiro.
- MACHADO, A.L.C.; LUCAS, E. F.; GONZÁLEZ, G. (2001) Poly (ethylene-co-vinylacetate) (EVA) as wax inhibitor of a Brazilian crude oil: oil viscosity, pour point and phase behavior of organic solutions, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v.32, p. 159-165.
- MARIANO, J. B. (2001) Impactos Ambientais do Refino de Petróleo, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro – RJ.
- MARQUES, L. C. C.; GONZÁLEZ, G.; MONTEIRO, J. B.; (2004) A Chemical Approach to Prevent Asphaltenes Flocculation in Light Crude Oils: State-of-the-art, SPE 91019.
- MARTÍN – ALFONSO, M.J.; MARTÍNEZ – BOZA, F.; PARTAL, P. (2006) Influence of Pressure and Temperature on the Behaviour of Heavy Fuel Oils, *Reol Acta*, v. 45, p. 357-365.
- MCCLAFLIN, G. G.; WHITFILL, D. L. (1983) Control of Paraffin Deposition in Production Operations Paper, SPE 12204.
- MOHAMED, R.S.; LOH, W.; RAMOS, A.C.; DELGADO, C.C.; ALMEIDA, V.R. (1999) Reversibility and Inhibition of Asphaltene Precipitation in Brazilian Crude Oils, *Petroleum Science and Technology*, v.17, n. 7-8, p. 877-896.

- MOREIRA, L. F. B.; GONZÁLEZ, G., LUCAS, E. L.; (1998) Estudo da Interatividade entre Macromoléculas Asfálticas e Compostos Estabilizantes: LCC e Cardanol, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.8, p. 46-54.
- MORICCA, G.; TRABUCCHI, G. (1996) Effective Removal of Asphaltene Deposits from Pipelines and Treating Plants, SPE 36834.
- MULLINS, O.C.; BETANCOURT, S.S.; CRIBBS, M.E.; DUBOST, F.X.; CREEK, J.L.; ANDREWS, A.B.; VENKATARAMANAN, L. (2007) The Colloidal Structure of Crude Oil Reservoirs, *Energy & Fuels*, 21, p. 2785-2794.
- MULLINS, O; SHEU, E.; HAMMAMI, A.; MARSHALL, A. *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics*, Springer LLC. Cap. 14-15, New York.
- MULLINS, O. C.; MARTÍNEZ-HAYA, B.; MARSHALL, A. G. (2008) Contrasting Perspective on Asphaltene Molecular Weight, *Energy & Fuels*, v. 22, p.1765-1773.
- MULLINS, O. C. (2010) The Modified Yen Model, *Energy & Fuels*, v. 24, p. 2179-2207.
- MUNIZ – Comercial Importadora Muniz Ltda. Disponível em: <www.muniz.com.br> Acesso em: Fevereiro de 2011.
- NALCO – Nalco Company. Disponível em: <<http://pt-la-nalco.com/la/index.htm>> Acesso em: Abril de 2012.
- NAZAR, A. R.; RAHIMI, H. (2008) Dynamic determination of asphaltene aggregate size distribution in shear induced organic solvents, *Energy & Fuels*, v. 22, p. 3435-3442.
- NEIVA, J. (1983) *Conheça o Petróleo e Outras Fontes de Energia*, 4ª edição, Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico S. A.
- NEWBERRY, M. E.; BARKER, K. M.; (2000) Organic Formation Damage Control and Remediation, SPE 58723.
- NÚCLEO EM EXCELÊNCIA EM ENGENHARIA DE PETRÓLEO - Disponível em: <<http://www.algosobre.com.br>> Acesso em: Fevereiro de 2011.
- OLIVEIRA, R.C.; TRAVALLONI, A. M. L. (1991) Deposição de Parafina para Petróleos dos Campos de Albacora e Marlim e sua Inibição

Mediante o Uso de Aditivos Químicos, III Encontro Técnico Interdepartamental sobre Exploração em Águas Profundas – ETIEAP.

- ORANGI, H.S.; MODARRESS, H.; FAZLALI, A.; NAMAZI, M.H. (2006) Phase behavior of binary mixture of asphaltene + solvent and ternary mixture of asphaltene + solvent + precipitant, Fluid Phase Equilibria 245, p. 117-124.
- OSCHMANN, H.-J. (2001) New Methods for the Selection of Asphaltene Inhibitors in the Field, Chemistry in the oil Industry VII, Royal Society of chemistry, Manchester, 244, 13-14.
- PETROBRAS – Disponível em: <www.petrobras.com.br> Acesso em: Abril de 2012.
- PETRÓLEO E ETC – Disponível em: <<http://www.petroleoetc.com.br>> Acesso em: Setembro de 2011.
- PIGGINS SYSTEMS – Disponível em: <<http://www.piggingsystems.com>> Acesso em: Abril de 2011.
- PIPE PIG's – Disponível em: <<http://www.pipepigs.com>> Acesso em: Abril de 2011.
- PORTAL BPG – Disponível em: <<http://www.portalabpg.org.br>> Acesso em: Março de 2011.
- PORTAL SÃO FRANCISCO – Disponível em: <<http://www.portalsaofrancisco.com.br>> Acesso em: Fevereiro de 2011.
- RAMOS, A. C. S.; DELGADO, C. C.; MOHAMED, R. S.; ALMEIDA, V. R.; LOH, W. (1997) Reversibility and Inhibition of Asphaltene Precipitation in Brazilian Crude Oils, SPE 38967.
- RAMOS, A. C. S. (2001) Asfaltenos em Petróleos Brasileiros: agregação em solventes aromáticos, desenvolvimento de aditivos e estabilização de emulsões, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP.
- RIBEIRO, D. A., GONÇALVES ; M. L. A.; TEIXEIRA. L. M. F; MOTA, D. A. P.; TEIXEIRA, M. A. G. (2005) Estudos por análise térmica da influencia dos asfaltenos no craqueamento de resíduo de destilação atmosférica de petróleos brasileiros, 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, Salvador – BA.

- ROGEL, E.; LEON, O.; ESPIDEL, Y.; GONZÁLEZ, Y. (2001) Asphaltene Stability in Crude Oils, SPE 72050.
- SANDISON, C. M.; ALEXANDER, R.; KAGI, R.I. (2003) The Analysis Polar Fraction from Sediment Extracts and Crude Oil Using Reaction – Gas Chromatography – Mass Spectrometry, Organic Geochemistry, v.34, p. 1373-1389.
- SANTANA, E. A. (2005) Avaliação da Temperatura de Cristalização da Parafina em Sistemas: Parafina, Solvente e Tensoativo, Dissertação de Mestrado, UFRN, Natal-RN.
- SANTOS, E. M., AGUIAR M.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; ZAWADZKI, S. F.; AKCELRUD, L. (2000) Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 10, p. 64-69.
- SARACENO, A. S. P. (2007) Estudos do fenômeno de parafinação a partir de um óleo cru, Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro - RJ.
- SBQ – Sociedade Brasileira de Química. Disponível em: <<http://sec.s bq.org.br>> Acesso em: Março de 2011.
- SELVES, J. L.; ABRAHAM, M. H.; BURG, P. (1998) A new method for the explanation of liquids properties in terms of molecular interactions, Fluid Phase Equilibria, v. 148, p. 69-82.
- SEFTI, M. V.; DEHGHANI, S. A. M.; ZADECH, M.M (2003) A Simple Model for asphaltene deposition in petroleum mixtures, Fluid Phase Equilibria, v. 206, p. 1-11.
- SILVA, R.C.R. (2003) Alteração da molhabilidade de superfícies internas de tubulações utilizadas no transporte de óleos pesados via core-flow, Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas - SP.
- SILVA, F.B. (2011) Extração, Caracterização e Estabilização de Asfaltenos oriundos de petróleos não convencionais. Exame de Qualificação de Doutorado, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ.
- SMITH, D. F.; KLEIN, G. C.; YEN, A. T.; SQUICCIARINI, M. P.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G. (2008) Crude Oil Polar Chemical

Composition Derived from FT-ICR Mass Spectrometry Accounts for Asphaltene Inhibitor Specificity, *Energy and Fuels*, v. 22, p.3112-3117.

- SZKLO, A.S. (2005) *Fundamentos do Refino do Petróleo*, Rio de Janeiro: Editora Interciência.
- SPEIGHT, J.G. (1980) *The Chemistry and Technology of Petroleum*, Marcel-Dekker, New York.
- SPEIGHT, J.G.; WERNICK, D.L.; GOULD, K.A.; OVERFIELD, R.E.; RAO, B.M.L.; SAVAGE, D.W. (1985) Molecular Weight and Association of Asphaltenes: A critical review, *Oil & Gas Science and Technology - Revue de L'Institut Français du Pétrole*, v. 40, n. 1, p. 51-61.
- SQUICCIARINI, M.; YEN, A.; SMITH, D. F.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G.; KLEIN, G. C. (2007) Characterization of the Chemical Properties of Crude Oils to Explain Observed Asphaltene Inhibitor Specificity, SPE 106209.
- SULLIVAN, A.P.; KILPATRICK, P.K. (2002) The effects of inorganic solid particles on water and crude oil emulsion stability, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, p. 3389-3404.
- TAIOLI, F.; TEXEIRA, W.; TOLEDO, M. C. M.; FAIRCHILD, T. R. (2000) *Decifrando a Terra*, São Paulo: Oficina de Textos, p. 475-480.
- THOMAS, J. E. (2001) *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*, Rio de Janeiro: Editora Interciência.
- TN PETROLEO – Disponível em: <<http://www.tnpetroleo.com.br>> Acesso em: Abril de 2011.
- TOWLER, B. F.; REBBAPRAGADA, S. (2004) Mitigation of Paraffin Deposition for Wyoming Crudes, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 45, p. 11-19.
- USPTO – United States Patent and Trademark Office. Disponível em: <<http://www.uspto.gov>> Acesso em: Novembro de 2011.
- VAN ENGELEN, G. P., KAUL, C. L., VOS B., ARANHA, H. P. (1981) Study of Flow Improvers for Transportation of Bombay High Crude Oil Through Submarine Pipelines, *Journal of Petroleum Technology*, p. 2539-2544.
- VELASQUEZ, M. I. R. (2005) Avaliação do Mecanismo de Difusão

Molecular para a Modelagem da Deposição de Parafina em Dutos de Petróleo, Tese de Mestrado, PUC – RJ.

- WEINGARTEN, J. S.; EUCHNER, J. A. (1987) Methods for Predicting Wax Precipitation and Deposition, SPE15654.
- YEN, T. F. (1991) Asphaltene/resin plus oil interconversion: an investigation into colloidal model of asphaltenes, Workshop the chemical components and structure of asphaltic materials, Italy.
- YEN, T.F.; MULLINS O.C.; SHEU E.Y. (1998) Structures and Dynamics of Asphaltenes, Plenum Press, New York. p. 6.
- YEN, A.; YIN, Y. R. Y.; ASOMANING, S. (2001) Evaluating Asphaltene Inhibitors: Laboratory Tests and Field Studies, SPE 65376.

ANEXO I

Patentes sobre dispersantes de
Parafinas

Base: USPTO

	N° da patente	Título	Origem	País depositante	Ano
1	7,670,993	Method for simultaneous removal of asphaltene, and/or paraffin and scale from producing oil wells	Pessoa Física Dyer; Richard J. (Taft, CA)	EUA	2010
2	7,624,743	Methods and compositions for thermally treating a conduit used for hydrocarbon production or transmission to help remove paraffin wax buildup	Halliburton Energy Services, Inc. (Duncan, OK)	EUA	2009
3	7,550,019	Fuel oil additives and additized fuel oils having improved cold properties	Clariant Produkte (Deutschland) GmbH (Sulzbach, DE)	Alemanha	2009
4	7,449,429	System for treating petroleum and petrochemical slop oil and sludge wastes	Malcera, L.L.C. (Metairie, LA)	EUA	2008
5	7,323,019	Additives for low-sulphur mineral oil distillates containing an ester of an alkoxyated	Clariant Produkte (Deutschland) GmbH (Sulzbach, DE)	Alemanha	2008

		polyol and a polar nitrogenous paraffin dispersant			
6	6,984,614	Composition and method for removing deposits	Pessoa Física Als; Jerome S. (San Fernando, TT)	Trinidad e Tobago	2006
7	6,786,940	Paraffin dispersants with a lubricity effect for distillates of petroleum products	BASF Aktiengesellschaft (Ludwigshafen, DE)	Alemanha	2004
8	6,783,582	System for treating petroleum and petrochemical slop oil and sludge wastes	Nuritech, LLC (Louisiana) (New Orleans, LA)	EUA	2004
9	6,610,111	Fuel oils having improved lubricity comprising mixtures of fatty acids with paraffin dispersants, and a lubrication-improving additive	Clariant Produkte (Deutschland) GmbH (Frankfurt, DE)	Alemanha	2003
10	6,322,621	Chemical method of liquefaction and dispersion of paraffin waxes, asphaltenes and coke derived from various sources	Nuritech, LLC (LA) (Metairie, LA)	EUA	2001

11	6,071,993	Paraffin dispersants for crude oil middle distillates	BASF Aktiengesellschaft (Ludwigshafen, DE)	Alemanha	2000
12	6,010,989	Additive for improving the flow properties of mineral oils and mineral oil distillates	Clariant GmbH (Frankfurt, DE)	Alemanha	2000
13	5,998,530	Flowability of mineral oils and mineral oil distillates using alkylphenol-aldehyde resins	Clariant GmbH (Frankfurt, DE)	Alemanha	1999
14	5,767,202	Modified copolymers suitable as paraffin dispersants, their preparation and use and mineral oil middle distillates containing them	BASF Aktiengesellschaft (Ludwigshafen, DE)	Alemanha	1998
15	5,663,435	Reaction products of aminoalkylenecarboxylic acids and mineral oil middle distillates which contain them	BASF Aktiengesellschaft (Ludwigshafen, DE)	Alemanha	1997

16	5,484,488	Methods for melting and dispersing paraffin wax in oil field production equipment	BJ Services Company, U.S.A. (Houston, TX)	EUA	1996
17	5,391,632	Terpolymers based on .alpha.,.beta.-unsaturated dicarboxylic anhydrides, .alpha.,.beta.-unsaturated compounds and polyoxyalkylene ethers of lower unsaturated alcohols	Hoechst Aktiengesellschaft (Frankfurt am Main, DE)	Alemanha	1995
18	5,376,155	Mineral oil middle distillate compositions	BASF Aktiengesellschaft (Ludwigshafen, DE)	Alemanha	1994
19	5,186,720	Use of products of the reaction of alkenyl-spiro-bislactones with amines as paraffin-dispersants	Hoechst Aktiengesellschaft (Frankfurt am Main, DE)	Alemanha	1993
20	4,813,482	Method for removal of paraffin from producing oil wells	GAF Corporation (Wayne, NJ)	EUA	1989
21	4,755,230	Method of and composition for removing paraffin deposits from	Baker Oil Tools, Inc. (Orange, CA)	EUA	1988

		hydrocarbon transmission conduits			
22	4,668,408	Composition and method for treatment of wellbores and well formations containing paraffin	Conoco Inc. (Ponca City, OK)	EUA	1987

ANEXO II

Patentes sobre dispersantes de
Parafinas

Base: INPI

	N° da patente	Título	Origem	País depositante	Ano
1	PI0509173-0 A2	Composição inibidora de parafina e método para inibir a deposição de parafina e melhorar as propriedades de fluxo do óleo	Nalco Company (US)	EUA	2005
2	PI0508806-2 A2	Oleodutos, cano, processo para a formação de uma superfície não adesiva, processo de redução para deposição e processo de transporte de óleo em cano	E.I. Du Pont de Nemours And Company (US)	EUA	2005
3	PI0404506-8 A2	Aditivos modificadores da cristalização de n-parafinas e processo para a modificação da cristalização de n-parafinas	Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ (BR/RJ)	Brasil	2004
4	PI0301099-6 A2	Sistema móvel para desparafinação de poços de petróleo	Petróleo Brasileiro S.A. - Petrobras (BR/RJ)	Brasil	2003
5	PI0201278-2 A2	Processo e composição para remoção de dano parafínico com auxílio	Petróleo Brasileiro S.A. - Petrobras	Brasil	2002

		de espuma em formações produtoras de petróleo e método de restauração da produção de poços	(BR/RJ)		
6	PI0100549-9 B1	Pig raspador multi-diâmetro bidirecional	Petróleo Brasileiro S.A. - Petrobras (BR/RJ)	Brasil	2001
7	PI0109278-2 A2	Copolímeros acrílicos como aditivos para a inibição do depósito de parafinas nos óleos brutos e composições que os contêm	Institut Francais Du Petrole (FR) / Ceca S.A. (FR)	França	2001
8	PI0100198-1 B1	Dispositivo para eliminar os depósitos de hidratos de gases ou parafinas que se formam em um equipamento de perfuração de um poço ou de produção ou de transporte de hidrocarbonetos	Total Fina Elf S.A. (FR)	França	2001
9	PI9603566-8 A2	Processo para a inibição de deposição orgânica durante a produção e movimentação de	Petróleo Brasileiro S/A - Petrobras (BR/RJ)	Brasil	1996

		petróleos			
10	PI8901034-5 A2	Aplicação de copolímeros de ésteres de ácido acrílico e/ou metacrílico de álcoois ou frações alcóolicas superiores, bem como processo para abaixamento do ponto de escoamento, especialmente na faixa de temperatura imediatamente acima do ponto de solidificação, de óleos crus e frações de petróleo contendo parafinas e/ou asfaltenos	Henkel Hommanditg esellschaft Auf Aktien (DE)	Alemanha	1989
11	PI8406988-0 A2	Processo para a remoção e/ou retardamento da formação de parafinas em superfícies em contato com petróleo ou gás natural contendo tal parafina	Dow Chemical CO (US)	EUA	1983

ANEXO III

Patentes sobre dispersantes de
Asfaltenos

Base: USPTO

	N° da patente	Título	Origem	País depositante	Ano
1	7,951,758	Method of increasing hydrolytic stability of magnesium overbased products	Baker Hughes Incorporated (Houston, TX)	EUA	2011
2	7,795,183	Asphaltene Inhibition	The Lubrizol Corporation (Wickliffe, OH)	EUA	2010
3	7,754,657	Method for removing asphaltene deposits	INEOS USA LLC (Lisle, IL)	EUA	2010
4	7,674,365	Formulations useful as asphaltene dispersants in petroleum products	Rohm and Haas Company (Philadelphia, PA)	EUA	2010
5	7,670,993	Method for simultaneous removal of asphaltene, and/or paraffin and scale from producing oil wells	Pessoa Física Dyer; Richard J. (Taft, CA)	EUA	2010
6	7,579,303	Polar solvent-asphaltene dispersant method for upgrading heavy oils	Exxonmobil Research and Engineering Company (Annandale, NJ)	EUA	2009
7	7,500,522	Fluid with asphaltene	Innovative	Canadá	2009

		control	Chemical Technologies Canada Ltd. (Calgary, CA)		
8	7,497,261	Method for simultaneous removal of asphaltene and/or paraffin and scale from producing oil wells	Pessoa Física Dyer; Richard J. (Bakersfield, CA)	EUA	2009
9	7,329,635	Crude oil composition including dispersant material for mitigating fouling of process equipment and method for mitigating crude oil fouling	Texas Petrochemicals LP (Houston, TX)	EUA	2008
10	7,122,112	Compounds containing amide and carboxyl groups as asphaltene dispersants in crude oil	Rohm and Haas Company (Philadelphia, PA)	EUA	2006
11	7,097,759	Carbonyl, thiocarbonyl or imine containing compounds as asphaltene dispersants in crude oil	Rohm and Haas Company (Philadelphia, PA)	EUA	2006
12	7,029,570	Disaggregation of asphaltenes in incompatible petroleum oil mixtures	ExxonMobil Research and Engineering Company (Annandale, NJ)	EUA	2006

13	6,927,245	Dispersing agent and method for the delivery of cross-linking agent to polymer modified asphalt compositions	Fina Technology, Inc. (Houston, TX)	EUA	2005
14	6,322,621	Chemical method of liquefaction and dispersion of paraffin waxes, asphaltenes and coke derived from various sources	Nuritech, LLC (LA) (Metairie, LA)	EUA	2001
15	6,313,367	Inhibition of asphaltene deposition in crude oil production systems	Baker Hughes Incorporated (Houston, TX)	EUA	2001
16	6,204,420	Synergistic mixtures of phosphoric esters with carboxylic acids or carboxylic acid derivatives as asphaltene dispersants	Clariant GmbH (Frankfurt, DE)	Alemanha	2001
17	6,187,172	Viscosity reduction of crude oils and residuums	Marathon Oil Company (Houston, TX)	EUA	2001
18	6,180,683	Synergistic mixtures of alkylphenol-formaldehyde resins with oxalkylated amines as asphaltene dispersants	Clariant GmbH (Frankfurt, DE)	Alemanha	2001
19	6,100,221	Aqueous external crystal modifier dispersion	Baker Hughes Incorporated	EUA	2000

			(Houston, TX)		
20	6,063,146	Ethercarboxylic acids as asphaltene dispersants in crude oils	Clariant GmbH (Frankfurt, DE)	Alemanha	2000
21	6,048,904	Branched alkyl-aromatic sulfonic acid dispersants for solublizing asphaltenes in petroleum oils	Exxon Research and Engineering Co. (Florham Park, NJ)	EUA	2000
22	5,504,063	Asphaltene removal composition and method	Petrolite Corporation (St. Louis, MO)	EUA	1996
23	5,494,607	Alkyl substituted phenol-polyethylenepolyamine-formaldehyde resins as asphaltene dispersants	Nalco Chemical Company (Naperville, IL)	EUA	1996
24	5,423,901	Method for the conditioning of gas containing entrained asphaltenes for pipeline transportation	Corpoven, S.A. (Caracas, VE)	Venezuela	1995
25	5,214,224	Dispersing asphaltenes in hydrocarbon refinery streams with .alpha.-olefin/maleic anhydride copolymer	Pessoa Física Comer; David G. (Sugar Land, TX), Stephenson; W. Kirk (Sugar Land, TX)	EUA	1993
26	5,207,891	Composition of matter for	Texaco Inc.	EUA	1993

		oligomeric aliphatic ether asphaltenes as asphaltene dispersants	(White Plains, NY)		
27	5,156,975	Field dispersant test for determining the fouling tendency of a crude oil process	Nalco Chemical Company (Naperville, IL)	EUA	1992
28	5,143,594	Refinery anti-foulant - asphaltene dispersant	Nalco Chemical Company (Naperville, IL)	EUA	1992
29	5,130,473	Dithiocarbamate compounds	Petrolite Corporation (St. Louis, MO)	EUA	1992
30	5,073,248	Asphaltene dispersants - inhibitors	Nalco Chemical Company (Naperville, IL)	EUA	1992
31	4,931,164	Antifoulant additive for light end hydrocarbons	Exxon Chemical Patents Inc. (Linden, NJ)	EUA	1990
32	4,746,328	Stabilized fuel oil containing a dispersant	Kao Corporation (Tokyo, JP) Karonite Chemical Co., Ltd. (Tokyo, JP)	Japão	1988
33	4,707,264	Water extraction from hydrocarbons in the presence of asphaltic precipitates	Marathon Oil Company (Findlay, OH)	EUA	1987

34	4,285,803	Catalytic slurry process for black oil conversion	UOP Inc. (Des Plaines, IL)	EUA	1981
----	-----------	--	-------------------------------	-----	------

ANEXO IV

Patentes sobre dispersantes de
Asfaltenos

Base: INPI

	N° da patente	Título	Origem	País depositante	Ano
1	PI0604948-6 A2	Composição e método para a dispersão de asfaltenos em óleo bruto pesado ou óleo combustível residual	Rohm And Haas Company (US)	EUA	2006
2	PI0607426-0 A2	Processo integrado para transportar e beneficiar óleo pesado ou betume e processo e aparelho para beneficiar uma alimentação total compreendendo óleo pesado ou betume com solvente e água	Kellogg Brown & Root LLC. (US)	EUA	2006
3	PI0508806-2 A2	Oleodutos, cano, processo para a formação de uma superfície não adesiva, processo de redução da deposição e processo de transporte de óleo em cano	E.I. Du Pont de Nemours And Company (US)	EUA	2005
4	PI0504420-0 A2	Composição e método para dispersar asfaltenos em óleo bruto pesado ou óleo combustível residual	Rohm and Haas Company (US)	EUA	2005
5	PI0215153-7	Aplicação de alquilfenolformaldeídos	Cognis Deutschland	Alemanha	2002

	A2	para a estabilização de asfaltenos no óleo bruto	GmbH & Co. KG (DE)		
6	PI0210319-2 A2	Método para a solubilização de asfaltenos em uma mistura de hidrocarboneto contendo asfaltenos e mistura de hidrocarboneto	Shell Internationale Research Maatschappij B.V. (NL)	Holanda	2002
7	PI0113544-9 A2	Aplicação de poliesteramidas para a estabilização de asfaltenos em óleo bruto	Cognis Deutschland GMBH & CO. KG. (DE)	Alemanha	2001
8	PI0109728-8 A2	Método para remover, ou evitar, ou inibir a deposição em um poço, duto ou vaso, de asfaltenos e/ou ceras de petróleo	Imperial Chemical Industries PLC (GB)	Reino Unido	2001
9	PI9811691-6 A2	Ácidos eter-carboxílicos como dispersantes de asfaltenos em óleos brutos	Clariant GMBH (DE)	Alemanha	1998
10	PI9808137-3 A2	Processo para remoção de resíduos sólidos de asfalto oriundos da produção de petróleo	Cognis Deutschland GMBH (DE)	Alemanha	1998
11	PI9712323-4	Aplicação de ácidos	Clariant GMBH	Alemanha	1997

	A2	alcanossulfônicos como dispersantes de asfaltenos	(DE)		
12	PI9603566-8 A2	Processo para a inibição de deposição orgânica durante a produção e movimentação de petróleos	Petróleo Brasileiro S/A - Petrobras (BR/RJ)	Brasil	1996
13	PI9501165-0 B1	Processo para estabilizar asfaltenos em petróleo e seus derivados	Pessoa física (BR/RJ)	Brasil	1995
14	PI9403754-0 B1	Mistura de hidrocarbonetos, processo para dissolver formações asfálticas em poços de petróleo e uso da dita mistura	Agip S.P.A. (IT) / Eniricerche S.p.A. (IT)	Itália	1994