

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

GABRIEL DO BOMFIM TARANTINO

**ESTUDO E AVALIAÇÃO DO ESCOAMENTO DE PETRÓLEO
PARAFÍNICO**

Salvador
2013

GABRIEL DO BOMFIM TARANTINO

**ESTUDO E AVALIAÇÃO DO ESCOAMENTO DE PETRÓLEO
PARAFÍNICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Mário Nelson de Góes

Co-Orientador: Prof. Dr. Carlos Augusto de Moraes Pires

Salvador
2013

T176 Tarantino, Gabriel do Bomfim.
Estudo e avaliação do escoamento de petróleo paranífico /
Gabriel do Bomfim Tarantino. – Salvador, 2013.
75f. : il. color.
Orientador: Prof. Dr. Luiz Mário Nelson de Góes.
Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Augusto de Moraes Pires.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Bahia.
Escola Politécnica, 2013.

1. Petróleo. 2. Parafina. 3. Escoamento. I. Góes, Luiz Mário
Nelson de. II. Pires, Carlos Augusto de Moraes. III. Universidade
Federal da Bahia. IV. Título.

CDD: 665.5

“A vida vale a pena ser vivida apesar de todas suas dificuldades, tristezas e momentos de dor e angustia. O mais importante que existe sobre a face da terra é a pessoa humana. E surpreender o homem no ato de viver é uma das coisas mais fantásticas que existe.”

Erico Veríssimo.

“O que vale na vida não é o ponto de partida e sim a caminhada. Caminhando e semeando, no fim terás o que colher.”

Cora Coralina

AGRADECIMENTOS

A Deus, presente em todos os momentos de minha vida.

Aos meus pais, Vilma e Carlos, pelos ensinamentos e incentivo. A minha querida irmã Taiana, pelas ideias e sugestões.

A minha tia Gladys, pela dedicação e companhia. Aos meus tios Elizabete, Jorge, Ana e a prima Bruna pelo acolhimento e apoio.

A meu orientador, Prof. Dr. Luiz Mário Nelson de Góes, pela oportunidade, confiança e receptividade.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Carlos Augusto de Moraes Pires, pela confiança, colaboração e valiosas conversas.

À PETROBRAS por permitir o desenvolvimento desse trabalho.

Ao coordenador técnico do projeto no qual este trabalho está inserido, Msc. Paulo Cesar Souza dos Santos pela oportunidade e confiança.

Ao gerente da PDEP/TEE/CENPES, Dr. Claudio Marcos Ziglio pela oportunidade e receptividade.

A minha Orientadora Petrobras, Dra. Lenise Couto Vieira pelo acolhimento e apoio, norteando meus estudos.

Aos Supervisores da PDEP/TEE/CENPES, João Rodrigues e Mauro Rodrigues, pela receptividade e auxílio.

Aos Químicos de Petróleo Carlos Henrique Carvalho e Dra. Marcia Khalil pela orientação.

A todos os colegas do CENPES em especial a Adriano Furani, Claudio Adão Ferreira, Gabriel Antão e Alan Davies pela receptividade e apoio.

Aos professores Dra. Silvana Mattedi e Silva e Dr. Luiz Carlos Lobato dos Santos pelos auxílios prestados durante a realização deste trabalho.

A Aline, pelo companheirismo, paciência e palavras de incentivo.

Aos colegas Renato Mariano Sá e Samanta Bastos, pelo companheirismo e apoio.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFBA pela oportunidade.

Ao CNPQ e PETROBRAS pela concessão da bolsa.

RESUMO

O petróleo parafínico possui características físico-químicas que lhe confere um alto valor comercial. Entretanto, o fenômeno da precipitação de parafina e aumento de viscosidade em regiões de baixa temperatura provocam problemas ao escoamento tendo como consequência a diminuição da produção. Isso tem motivado estudos sobre cinética de cristalização, caracterização de petróleo e remoção de depósitos de parafina por diversas técnicas. Além disso, o estudo do escoamento em situações de baixa temperatura tem contribuído para a viabilidade de operações em condições extremas. Os óleos contidos nas bacias baianas possuem como principal característica a elevada quantidade de parafinas que, sob baixa temperatura, aumenta demasiadamente a sua viscosidade, aumentando a sua resistência ao escoamento. Este trabalho tem como objetivo o estudo do comportamento do escoamento de um petróleo parafínico em função da temperatura, vazão e teor de água emulsionada e compará-lo ao comportamento de petróleo não parafínico, porém de características reológicas semelhantes quando em temperaturas acima da TIAC (temperatura inicial de aparecimento de cristais). Foi realizado o planejamento fatorial 3^2 para a verificação da influência de seus fatores mencionados acima meio de um simulador de escoamento de produção no qual a amostra é bombeada com temperatura e vazão controlada. A variação de pressão do óleo é obtida a partir de medição diferencial que é continuamente registrada em um diagrama de tempo de ensaio. Foi feita a caracterização das amostras verificando sua distribuição de hidrocarbonetos por número de átomos carbono, o teor de parafinas pelo método UOP 46, o teor SARA, a determinação de densidade relativa e de densidade API, o comportamento reológico, o ponto de fluidez, o teor de água emulsionada pela titulação do reagente de Karl-Fischer e TIAC (utilizando as técnicas de microcalorimetria e microscopia ótica com luz polarizada). Os fatores significativos obtidos pelo simulador de escoamento de produção para o petróleo parafínico foram a vazão, a temperatura e a sua combinação com a vazão e com o teor de água emulsionada. Por outro lado, para o petróleo não parafínico, foram significativos a vazão, o teor de água emulsionada e a combinação entre estes.

Palavras-chave: petróleo, parafina, cristalização.

ABSTRACT

The waxy crude oil has physicochemical properties which gives it a high commercial value. Nonetheless, the wax precipitation phenomenon and the increase of its viscosity at low temperatures have caused problems to the crude oil flow, resulting in a decrease of oil production. It has motivated studies about crystallization kinetics, crude oil characterization and wax deposition removal by different techniques. Besides, studies about the flow at low temperatures have contributed to the feasibility of extreme condition operation. The existing oil in Bahia bacins has as its main characteristic the high amount of wax, which, at low temperatures, increases its viscosity, causing problems to its flow. The aim of this work is to study the behavior of a waxy crude oil flow considering its temperature, flow, emulsion water content and to compare it to the behavior of a non-waxy oil – which has the same rheological properties as the former when its temperature is above WAT (wax appearance temperature). The factorial design 3^2 was realized in order of checking the mentioned above factors influence in a production flow simulator, in which the sample is pumped with controlled temperature and flow. The range of the oil pressure is verified by differential measurement that is continuously registered in an experiment time diagram. The characterization of the sample was done using its distribution by carbon atoms of the hydrocarbons, the wax content by the method UOP 46, SARA analysis, the determination of relative density and of API density, the rheological behavior, the pour point, the emulsion water content by Karl-Fischer titration and WAT (using microcalorimeter and polarized light microscopy). The significant factors obtained by the production flow simulator were flow, temperature and its match with the flow and with the water content for the waxy oil. On the other hand, for the non-waxy oil, the significant factors were flow, water content and the match between both.

Keywords: crude oil, wax, crystallization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura das parafinas.....	18
Figura 2. Esquema de formação de núcleos de parafina.....	20
Figura 3. Esquema representativo da gelificação de emulsão de petróleo parafínico.....	25
Figura 4. WAX LOOP 208 da PSL Systemtechnik.....	28
Figura 5. Esquema simplificado da unidade experimental.....	28
Figura 6. Tubo de teste.....	29
Figura 7. Reograma comparativo entre os 2 petróleos.....	30
Figura 8. Sistema de detecção ótica do ponto de fluidez.....	38
Figura 9. Curva de microcalorimetria do petróleo parafínico.....	44
Figura 10. Curva de microcalorimetria do petróleo não parafínico.....	44
Figura 11. Microscopias do petróleo parafínico.....	45
Figura 12. Microscopias do petróleo não parafínico.....	47
Figura 13. Cromatograma da distribuição de átomos de carbono do petróleo não parafínico.....	51
Figura 14. Cromatograma da distribuição de átomos de carbono do petróleo parafínico.....	51
Figura 15. Reograma comparativo entre as amostras com diferentes teores de água preparados com o petróleo não parafínico.....	52
Figura 16. Reograma comparativo entre as amostras com diferentes teores de água preparados com o petróleo parafínico.....	53
Figura 17. Resultados dos ensaios com as amostras preparadas com o petróleo parafínico.....	58
Figura 18. Superfície de resposta – Vazão e Temperatura.....	61
Figura 19. Superfície de resposta - Teor de Água e Temperatura.....	61

Figura 20. Superfície de resposta dos Efeitos Teor de Água e Vazão.....	62
Figura 21. Resultados dos ensaios com o petróleo não parafínico.....	63
Figura 22 - Superfície de resposta - Teor de Água e Vazão.....	66
Figura 23 - Superfície de resposta - Teor de Água e Temperatura.....	67
Figura 24 - Superfície de resposta - Vazão e Temperatura.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores extremos das variáveis que influenciam o escoamento.....	32
Tabela 2. Ensaios realizados segundo o planejamento definido.....	33
Tabela 3. Teor SARA do petróleo parafínico.....	49
Tabela 4. Distribuição de átomos de carbono do petróleo não parafínico.....	49
Tabela 5. Distribuição de átomos de carbono do petróleo parafínico.....	50
Tabela 6. Teor de água emulsionada nas amostras preparadas com ambos os óleos.....	54
Tabela 7. Densidade relativa das amostras preparadas com ambos os óleos.....	55
Tabela 8. Ponto de fluidez das amostras preparadas com o petróleo não parafínico.....	56
Tabela 9. Diferencial de pressão das amostras preparadas com o petróleo parafínico.....	57
Tabela 10. ANOVA dos ensaios das amostras preparadas com o petróleo parafínico.....	59
Tabela 11. Estimativa dos Efeitos dos ensaios do petróleo parafínico.....	59
Tabela 12. Diferencial de pressão das amostras preparadas com o petróleo não parafínico.....	64
Tabela 13. ANOVA dos ensaios das amostras preparadas com o petróleo não parafínico.....	65
Tabela 14. Estimativa dos Efeitos dos ensaios do petróleo não parafínico.....	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

α	Viscosidade cinemática
ΔP	Variação de pressão
μDSC	Do inglês: <i>micro differential scanning calorimetry</i> (microcalorimetria de varredura diferencial)
A	Teor de água emulsionada no petróleo
a	Constante da curva de comportamento reológico
API	Densidade API
b	Constante da curva de comportamento reológico
C0	Peso da amostra
C1	Fator de conversão
CENPES	Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello
d	Densidade relativa da amostra em relação a água a 60 °F
EP	Volume de reagente de Karl-Fischer adicionado
F	Fator F
g	Densidade relativa da referência
GL	Graus de liberdade
K	Constante instrumental para densidade relativa
MOLP	Microscopia ótica com luz polarizada
MQ	Média quadrática
p	Valor p
PE	Padrão de Execução PETROBRAS
Q	Vazão
Rs	Teor de água emulsionada

SARA	Teor de hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos
SQ	Soma quadrática
T	Temperatura
t	Densidade relativa da amostra
TIAC	Temperatura Inicial e Aparecimento de Cristais
Ts	Período de oscilação da célula contendo a amostra
Tw	Período de oscilação da célula contendo a referência

SUMÁRIO

RESUMO.....	5
ABSTRACT.....	6
LISTA DE FIGURAS.....	7
LISTA DE TABELAS.....	9
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	10
SUMÁRIO.....	12
1. INTRODUÇÃO.....	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1. Petróleo.....	15
2.2. Parafina.....	17
2.3. Solubilidade e deposição de parafinas.....	18
2.4. Medidas de prevenção de perdas de escoamento.....	22
2.5. Emulsões de água em petróleo.....	23
2.6. Objetivos.....	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1. Procedimento experimental.....	27
3.2. Óleos utilizados.....	29
3.3. Planejamento experimental.....	31
3.3.1. Teor de água.....	34
3.3.2. Temperatura.....	34
3.3.3. Vazão.....	35
3.4. A metodologia dos experimentos.....	35
3.5. Preparação das emulsões.....	36
3.6. Determinação do teor de água emulsionada.....	37

3.7. Determinação do ponto de fluidez.....	37
3.8. Determinação do comportamento reológico.....	38
3.9. Determinação da densidade relativa e densidade API.....	39
3.10. TIAC por microscopia ótica com luz polarizada.....	40
3.11. TIAC por microcalorimetria.....	40
3.12. Determinação do teor de parafinas.....	41
3.13. Distribuição de hidrocarbonetos por número de átomos de carbono por cromatografia gasosa.....	41
3.14. Teor de SARA.....	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1. TIAC por microcalorimetria.....	43
4.2. TIAC por microscopia ótica com luz polarizada.....	45
4.3. Determinação do teor de parafinas.....	48
4.4. Teor de SARA.....	48
4.5. Distribuição de hidrocarbonetos por número de átomos de carbono por cromatografia gasosa	49
4.6. Determinação do comportamento reológico.....	51
4.7. Determinação do teor de água emulsionada.....	53
4.8. Determinação da densidade relativa e densidade API.....	54
4.9. Determinação do ponto de fluidez.....	55
4.10. Ensaio de escoamento de petróleo.....	56
4.10.1. Petróleo parafínico.....	56
4.10.2. Petróleo não parafínico.....	63
5. CONCLUSÕES.....	69
6. TRABALHOS FUTUROS.....	71
7. REFERÊNCIAS.....	72

1. INTRODUÇÃO

A produção nacional de petróleo em escala comercial teve início na década de 40, no recôncavo baiano, mudando o rumo da economia brasileira. A partir deste período, o Brasil cresceu economicamente e caminhou no sentido de se tornar autossuficiente em derivados de petróleo.

A maior parte do petróleo produzido na Bahia é classificada como parafínica. A natureza da rocha geradora determina em grande parte a composição do petróleo gerado, pois os sedimentos vegetais depositados em ambientes lacustres tendem a gerar óleos com elevada fração de parafinas de maior massa molecular (THOMAS, 2004; TISSOT, WELTE, 1984).

A utilização do petróleo parafínico pode ser adequada para alguns processos e inadequada para outros. Sendo uma boa matéria prima para a produção de querosene e óleos de alta viscosidade, mas produz uma gasolina de baixa octanagem. Porém, quando se analisa o comportamento do escoamento do petróleo parafínico do reservatório até os tanques de armazenamento é possível verificar uma série de fatores que dificultam o seu bombeio. Dentre estes fatores podem ser destacados a diminuição de temperatura ambiente, a perda de espécies voláteis solventes para parafinas, a queda de pressão dentre outros. Estes fatores favorecem o fenômeno de parafinação, que é a precipitação de uma fase sólida de parafinas no petróleo líquido (VENKATESAN et al, 2005).

A parafinação é um dos principais problemas na produção de petróleo e causa prejuízos consideráveis a indústria petrolífera todos os anos. O fenômeno da precipitação de parafinas associado a sua deposição pode resultar em paradas não programadas na produção e condições arriscadas de operação. Podem também causar perdas na produção e danos irreparáveis a equipamentos (PAULY, DARIDON, COUTINHO, 2004).

As perdas de produção do petróleo parafínico podem ser minimizadas através de medidas mitigatórias sobre suas causas. Porém, é necessário determinar quando as perdas se tornarão críticas para que medidas preventivas

sejam aplicadas. Além disso, é importante dimensionar essas perdas, tendo em vista o elevado custo das medidas preventivas, que nem sempre se pagam.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Uma revisão da literatura estudada para a realização deste trabalho encontra-se descrito a seguir.

2.1 PETRÓLEO

Palavra deriva da junção das palavras do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo) e representa uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com odor característico e coloração que varia entre o preto e o amarelo. Sendo constituído por uma mistura complexa homogênea de diferentes espécies químicas, que se agrupam em diversas frações que podem ser separadas por possuírem diferentes pontos de ebulição. Dentre seus constituintes, os hidrocarbonetos são as espécies predominantes em sua composição, embora existam compostos nitrogenados, sulfurados, oxigenados e até mesmo alguns metais (THOMAS, 2004; SKRIFVARS et al, 1999).

Os hidrocarbonetos se dividem basicamente entre:

- Parafinas, que são hidrocarbonetos de cadeia linear ou ramificada saturada,
- Olefinas, que são os hidrocarbonetos de cadeia linear ou ramificada insaturada,
- Naftênicos, que define os hidrocarbonetos de cadeia cíclica saturada,
- Aromáticos, dos quais fazem parte os hidrocarbonetos de cadeia cíclica aromática.

A predominância de um ou mais tipos de hidrocarbonetos é utilizada para classificar o tipo de óleo. A composição do petróleo influencia diretamente nas

suas propriedades físicas e reológicas, indicando que sua caracterização é uma informação indispensável para o entendimento do escoamento (OLIVEIRA et al, 2012).

A história do petróleo no Brasil começa em 1858, quando o Marquês de Olinda assina o Decreto nº 2.266 concedendo a José Barros Pimentel o direito de extrair mineral betuminoso para fabricação de querosene, em terrenos situados às margens do Rio Marau, na então província da Bahia. Contudo, o primeiro poço brasileiro com o objetivo de encontrar petróleo foi perfurado somente em 1897, em São Paulo. Este poço atingiu a profundidade final de 488 m e, segundo relatos da época, produziu 0,5 m³ de petróleo (THOMAS, 2004).

No dia 21 de janeiro de 1939 encontrou-se petróleo a uma profundidade de 210 metros no poço DNPM-163, em Lobato-BA. Ao fim de 1939 aproximadamente 80 poços haviam sido perfurados e em 1941 o primeiro campo comercial foi descoberto em Candeias-BA. Na região do Recôncavo Baiano, o petróleo produzido apresenta densidade próximas aos 30°API e ausência de enxofre. Embora ótimo para a fabricação de óleos lubrificantes e com alto valor agregado a presença de parafina traz uma série de complicações para a fases de produção, transporte e armazenamento, prejudicando o escoamento em tubulações (THOMAS, 2004; NOVAES, 2009).

A partir da década de 60, foram identificadas grandes reservas em águas profundas no litoral de Campos, no Rio de Janeiro. A produtividade dos campos em mar se mostrou maior que a dos campos terrestres até então descobertos, o que intensificou a exploração marítima. Em 25 anos de atividade em bacias marítimas, foram descobertas reservas de petróleo e gás natural cerca de 14 vezes maiores do que as provenientes da prospecção em terra. Embora os campos terrestres representem cerca de 67 % do total de campos produtores do país, eles acumulam cerca de 10 % das reservas brasileiras. Atualmente cerca de 87 % da produção nacional vêm de 9 % dos poços produtores, todos em mar (SENNA, 2011).

As jazidas de petróleo descobertas na Bacia de Campos garantem, com suas reservas, volumes para mais de 20 anos extração. Pode-se dizer que esta província a principal responsável pelo crescimento da oferta de petróleo nacional. Portanto, o óleo produzido na Bacia de Campos costuma ser

considerado o óleo nacional típico, podendo ser classificado como não convencional, especialmente devido à sua dificuldade de extração, teor de acidez e densidade (CAMARGO et al, 2004).

Outra característica da maior parte dos óleos nacionais é o teor mais elevado de acidez naftênica, que gera problemas relativos à corrosão. A maior parte do petróleo produzido na Bacia de Campos apresenta teor de compostos nitrogenados acima da média mundial. O teor de metais contaminantes, especialmente de níquel e vanádio também é elevado, o que ajuda a diminuir a atividade dos catalisadores durante o processamento. Entretanto, apesar de pesado (em torno de 20°API), o óleo da Bacia de Campos possui baixo teor de enxofre, o que é uma vantagem, e por ser altamente naftênico, produz uma gasolina de boa qualidade (SZKLO, 2005).

O óleo da Bacia de Campos por ser pesado e ácido, tem dificuldade de encontrar mercado, sendo comercializado com elevado desconto em relação a óleos de referência (leves).

2.2 PARAFINA

Palavra proveniente do latim *parum* (pouca) *affinis* (afinidade) as parafinas são alcanos de cadeia tanto lineares (n-parafinas) como ramificada (iso-parafinas) e possuem uma baixa reatividade com a maioria dos compostos. Suas cadeias podem possuir um número elevado alto de carbonos de forma que, quanto maior o comprimento de sua cadeia, maior é a sua temperatura de cristalização. As parafinas de baixo peso molecular são os principais componentes do gás natural e as de médio e alto peso se encontram na fase líquida do petróleo (FARAYOLA et al 2010; GAO, 2008; JAMALUDDIN et al, 2001).

As parafinas podem se dividir em dois grupos. As macrocristalinas e as microcristalinas. As n-parafinas com 20 a 30 átomos de carbono são chamadas de parafinas macrocristalinas. E, por serem de cadeia curta, se empacotam quando solidificam, apresentando estrutura cristalina. As n-parafinas com mais de 40 átomos de carbono e as iso-parafinas são chamadas de microcristalinas e

pelo fato de apresentar cadeia longa e ramificações, quando solidificam se aglomeram, formando uma estrutura amorfa. A Figura 1 traz as imagens das estruturas das parafinas microcristalinas e macrocristalinas (AZEVEDO, 2003; RONNINGSEN et al, 1991).

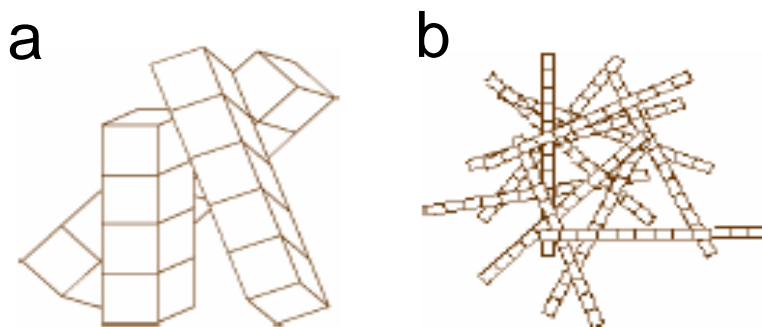


Figura 1. Estruturas das parafinas, a) macrocristalina e b) microcristalina. Fonte: ROSVOLD, 2008.

2.3 A SOLUBILIDADE E DEPOSIÇÃO DE PARAFINAS

Diversos fatores influenciam a formação de cristais de parafina no petróleo. As parafinas se encontram em equilíbrio com o petróleo e qualquer alteração de pressão, temperatura e até mesmo composição podem comprometer o equilíbrio, proporcionando a precipitação das parafinas. Os componentes leves do petróleo mantêm as parafinas solubilizadas. A alta pressão dos reservatórios implica na preservação dos compostos leves no petróleo favorecendo a solubilização das parafinas (TINSLEY e PRUD'HOMME, 2010).

O teor de parafinas influencia a sua precipitação, ou seja, quanto maior for o teor de parafinas do petróleo maior será a quantidade precipitada quando o equilíbrio é afetado e maior será a taxa de precipitação (SANTOS, 1994).

A temperatura também influencia a solubilidade das parafinas no petróleo. O resfriamento do petróleo favorece a sua "gelificação", que ocorre quando cerca de 5% das parafinas cristalizam, formando uma rede que aprisiona parte do óleo em seu interior. Sendo assim, a vazão do petróleo também interfere na

solubilidade das parafinas, pois uma menor vazão implica no aumento do tempo de residência do petróleo nos dutos favorecendo a troca de calor com o meio e, conseqüentemente, a redução na temperatura (VIEIRA, 2008).

Como o petróleo que se encontra em um reservatório está submetido à alta temperatura e pressão, logo, uma grande quantidade de hidrocarbonetos leves se encontra em equilíbrio com as parafinas existentes, aumentando sua solubilidade no petróleo. Esta condição garante baixa viscosidade e comportamento newtoniano ao petróleo (AZEVEDO, 2003).

Uma vez iniciada a produção, o petróleo escoar por dutos e linhas de produção, perdendo pressão, calor, com a conseqüente redução da temperatura e a vaporização de frações leves solubilizadas. Tais condições de produção ocasionam o aumento da viscosidade do petróleo, tornando-o de comportamento não newtoniano. Estes fatos evidenciam os problemas de produção decorrentes da precipitação das parafinas (VENKATESAN et al, 2005; GAO, 2008).

Durante o resfriamento do petróleo existe uma temperatura limite em que os primeiros cristais de parafina são formados. Esta temperatura é denominada Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais (TIAC). A cristalização ocorre em três etapas:

- Nucleação, onde ocorre a formação das menores partículas de material cristalizado a partir dos quais irão crescer os primeiros cristais de parafina,
- Crescimento, etapa onde ocorre o transporte de massa da solução em direção aos núcleos formados na nucleação,
- Aglomeração, onde ocorre a junção de cristais em crescimento, dando origem a cristais de dimensões maiores.

Com o núcleo já formado, ocorre a incorporação de novas moléculas de parafina nos sítios de crescimento e moléculas adicionais de outras espécies são agrupadas a esses sítios, se tornando parte da estrutura. Os núcleos formam um arranjo ordenado de estrutura lamelar. A Figura 2 ilustra a formação das redes tridimensionais de moléculas de parafina (SARACENO, 2007; KOPPS e colaboradores, 2007).

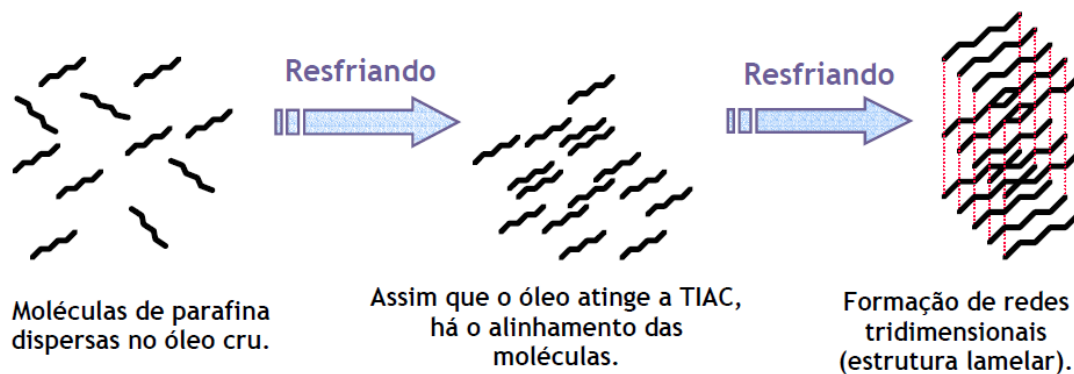


Figura 2. Esquema de formação de núcleos de parafina. Fonte: SARACENO, 2007.

Dentre as espécies que se agrupam aos núcleos as iso-parafinas tendem a formar sólidos mais instáveis que as n-parafinas, devido a sua estrutura microcristalina. As ciclo-parafinas tem propensão a interferir no processo de nucleação e crescimento por causa do seu tamanho molecular. Os compostos aromáticos e resinas não têm efeito sobre as parafinas. Além disso, não está definido se os asfaltenos aumentam ou diminuem a velocidade do processo de cristalização das parafinas (VIEIRA, 2008; FARAYOLA et al, 2010).

Uma vez que os núcleos tenham se formado e a temperatura se mantenha abaixo da TIAC, haverá a formação de um gradiente de concentração, provocando uma difusão molecular em direção à parede do duto onde os cristais poderão ou não aderir. No caso de adesão na parede, a camada de depósito na parede do tubo não consiste unicamente em parafinas, mas também em outras substâncias, principalmente óleo preso na rede cristalina da camada de deposição (SARACENO, 2007).

Uma série de fatores influenciam a formação de depósitos nas paredes dos dutos como a temperatura, regime de escoamento, a porosidade do próprio depósito e a rugosidade das paredes internas do duto. Quanto maior for a rugosidade do duto maior será a porcentagem de parafina depositada.

A temperatura influi na formação e composição do depósito. Se o gradiente de temperatura é baixo, as parafinas de maior peso molecular tendem a precipitar primeiro e se depositarem nas paredes da tubulação. Se o gradiente de temperatura é alto, o resfriamento será abrupto e parafinas de altos e baixos pesos moleculares irão cristalizar e se depositar. Hamouda e Davidsen (1995)

mostraram que quando não ocorre gradiente de temperatura, a deposição não ocorre. Creeck et al (1999) disseram que quanto maior for o gradiente de temperatura entre o óleo e a parede do tubo, maior será a taxa de deposição.

O depósito também atua como isolante para a transferência de calor radial. Com o isolamento térmico, o efeito da temperatura é reduzido para o crescimento do depósito. Porém, o gradiente de concentração ainda provoca o crescimento do depósito. Com o tempo, o duto acaba sendo totalmente obstruído, o que causa a parada de produção até que a obstrução seja removida (PASO, FOGLER, 2004).

A formação de depósitos de parafina depende do regime ao qual o escoamento está submetido. Em regime laminar, a taxa de deposição de parafinas aumenta com a vazão. Se o regime é turbulento, a deposição diminui com a vazão, pois o fluxo de petróleo promove cisalhamento sobre a camada de depósito promovendo sua remoção (MISRA et al, 1995).

A porosidade do depósito depende não só do tipo de óleo, mas também do tipo de tubulação, do regime de escoamento e do grau de turbulência, dentre outros fatores. relataram que altas taxas de cisalhamento resultam em um depósito duro e frágil enquanto uma taxa baixa resulta em um depósito mole e elástico. Isto se deve a diferença entre o óleo contido na parafina e, devido a isso, a porosidade da parafina é inversamente proporcional a taxa de cisalhamento. Assim, a porosidade da parafina depositada pode variar de 50% em sistemas turbulentos até 90% em escoamentos laminares.

A parafina depositada em uma tubulação pode trazer graves consequências na eficiência operacional do sistema. Um longo período com deposição na parede de um duto leva ao aumento da rugosidade da superfície, aumento da dureza e espessura do depósito e perda de diâmetro efetivo livre para escoamento, que ocasiona no aumento da pressão de bombeio e perda de rendimento e produção do sistema. Um baixo rendimento leva ao aumento de demanda energética e altas pressões a problemas com os equipamentos de processo.

2.4 MEDIDAS DE PREVENÇÃO DE PERDAS DE ESCOAMENTO

Todos os campos de petróleo e gás podem ser aperfeiçoados para minimizar os problemas de escoamento e maximizar a produção global. Entretanto, é importante observar que o projeto pode se tornar economicamente inviável quando o sistema é muito complexo, necessitando de investimentos elevados em equipamentos e em pesquisas (BROWN, 2002; WATSON et al, 2003).

O combate contra a obstrução das tubulações de produção de petróleo por depósitos de parafina tem várias frentes. Uma opção é a remoção mecânica periódica por *pigs* dos depósitos nas linhas. Entretanto, isso envolve uma operação interventiva e proporciona, além dos seus custos próprios, uma redução na produção, acarretando em perda de receita. Alternativamente, pode-se tentar evitar a precipitação, que obedece às condições de equilíbrio químico entre as fases líquida e sólida. Na prática, isso significaria manter condições favoráveis de solubilidade, por exemplo, garantindo que a temperatura do fluido permaneça acima da TIAC. Para tanto, a linha deve ser aquecida artificialmente ou deveria ser revestida por um isolante térmico eficiente caso a temperatura do fluido estivesse acima da TIAC. Outra possibilidade seria a utilização de aditivos para alterar as condições de equilíbrio da mistura de hidrocarbonetos. Em contrapartida, esta solução está vinculada ao consumo de um produto especial, implicando na elevação de custos operacionais (HUDSON et al, 2002 e PAUSCHE, 2002).

ESAKLUL et al (2003) se utilizaram de três possibilidades de líquidos para o aquecimento de tubos concêntricos para evitar a precipitação de parafinas nas linhas de produção em mar. Água marinha tratada, água doce tratada e a mistura de água tratada com etileno glicol são utilizadas neste estudo. Para um petróleo com um baixo teor de parafinas (3,8 %) e de TIAC de 37,7°C a mistura de glicol com água a uma temperatura de 82°C foram suficientes para garantir a não precipitação de parafinas.

Equipamentos para teste de deposição de parafina se encontram em duas categorias, o primeiro tipo é o teste do dedo frio, onde um cilindro resfriado é

inserido em um banho com óleo sob circulação. Este teste também pode ser utilizado com discos. Observa-se que nestes testes as camadas limite de escoamento e de temperatura não são tão bem definidas e controladas e a quantidade de depósito só pode ser medida com a parada do teste, não de forma contínua. Já no segundo tipo de teste, tem-se um sistema controlado termicamente de circulação em loop onde água resfria a linha e promove a precipitação (TINSLEY e PRUD'HOMME, 2010).

RIBEIRO et al (1997) desenvolveram uma modelagem matemática do comportamento da deposição de parafinas e verificaram experimentalmente em um sistema de escala laboratorial. Neste trabalho os autores constataram que o número de Peclet se mostrou como o mais significativo na descrição da deposição de parafinas. SINGH et al (2006) desenvolveram um modelo matemático e verificaram experimentalmente em laboratório utilizando tubulação de isolamento a vácuo como técnica de garantia de escoamento. Para dois óleos com 3,2 % e 3,5 % de teor de parafinas e TIACs de 34,4°C e 47,2°C respectivamente, a tubulação de isolamento a vácuo proporcionou redução na taxa de deposição, porém não eliminou a sua formação.

BORDALO e OLIVEIRA (2007) estudaram em um aparato de laboratório o comportamento do escoamento bifásico de óleo e água. Eles destacam que na presença de água livre o escoamento reduz a perda de carga e diminui o crescimento da pressão na presença de parafina precipitada de forma que parte da parafina depositada é arrastada pela água livre reduzindo sua espessura.

2.5 EMULSÕES DE ÁGUA EM PETRÓLEO

Uma emulsão é definida como uma mistura de dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis onde uma das fases encontra-se dispersa na outra sob a forma de gotas de tamanho microscópico ou coloidal. O tamanho destas gotas pode variar de 0,5 µm até centenas de microns. Os fatores que são necessários para a formação de emulsão são os líquidos, que devem ser imiscíveis ou parcialmente miscíveis, a adição de energia na forma de agitação ou turbulência (LANGEVIN et al, 2004).

As características das emulsões de água e óleo são dependentes das propriedades do óleo e da água, pois propriedades como viscosidade e densidade têm influência direta sobre a velocidade de difusão das gotas e a energia requerida para a sua formação. Os constituintes do petróleo também podem alterar as características da emulsão devido à presença de asfaltenos e resinas que estabilizam a emulsão (OLIVEIRA, 2010).

Os fatores que influenciam a formação de emulsão são o tempo e a intensidade de agitação que, quanto maiores, menores serão as gotas da fase dispersa. Outro fator que deve ser levado em conta na formação da emulsão é a fração relativa de óleo e de água, pois esta proporção definirá que tipo de emulsão será formada. Por fim, o tipo e quantidade de emulsificante também afetam a emulsão devido a sua influência sobre a tensão interfacial e, conseqüentemente, a sua estabilidade (OLIVEIRA et al, 2010).

Quando ocorre uma emulsão do tipo água em óleo, o óleo da emulsão é parafínico e se encontra a temperaturas abaixo da TIAC as parafinas precipitadas se depositam na superfície das gotas de água na interface líquido-líquido, contribuindo para o crescimento do precipitado formado. (OLIVEIRA et al, 2010).

Quando uma grande rede cristalina se encontra no entorno das gotas de água, forma-se uma estrutura que percola as gotas para dentro de sua rede cristalina e as captura. Esta estrutura confere também resistência mecânica ao escoamento resultando em um aumento na viscosidade e no ponto de fluidez do petróleo. A Figura 3 ilustra os fenômenos descritos (VISITIN et al, 2008).

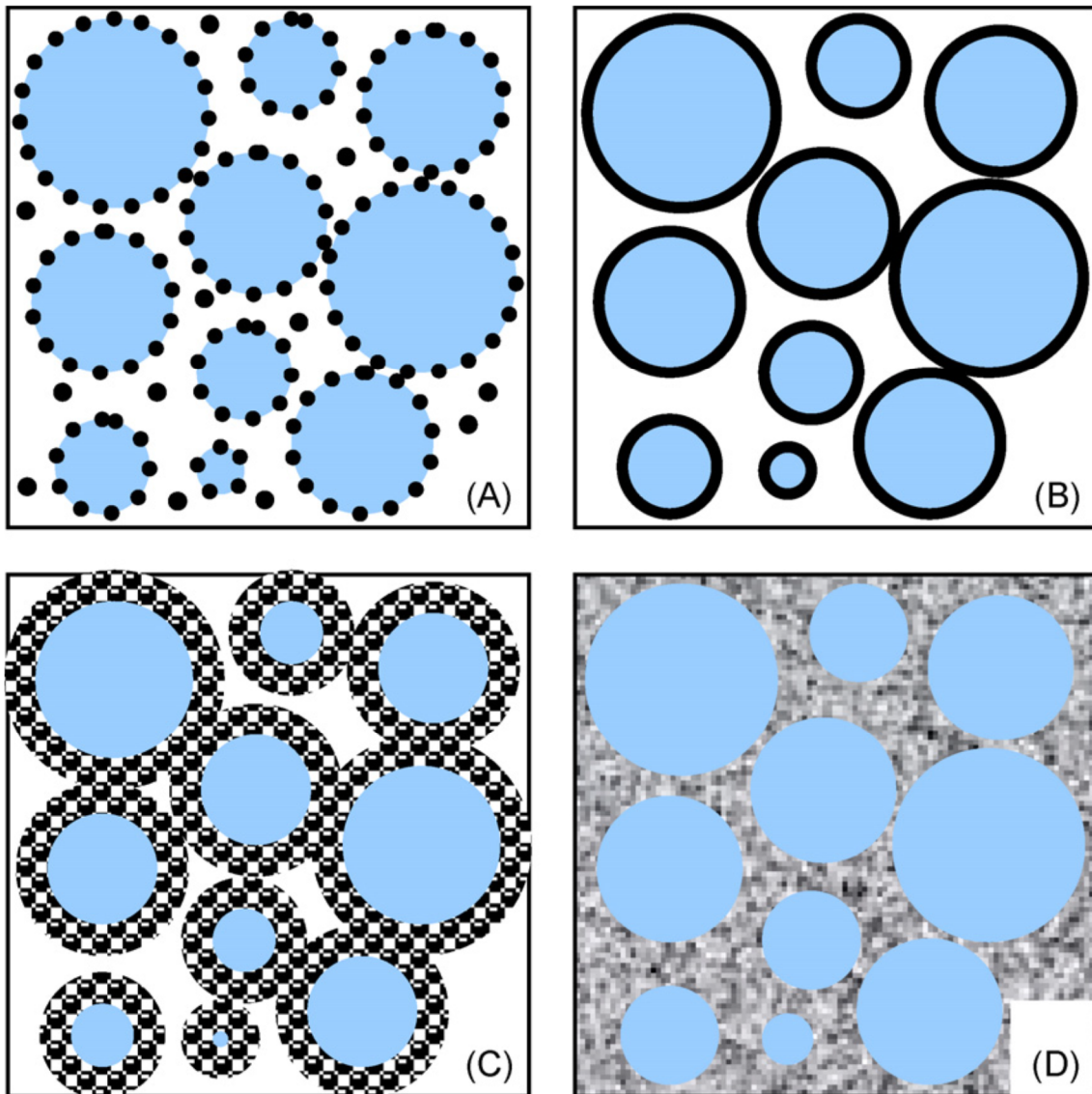


Figura 3. Esquema representativo da gelificação de emulsão de petróleo parafínico, a – cristais de parafina adsorvidas na superfície das gotas de água, b – cristais de parafina cobrindo as gotas de água, c – flocos de parafina crescem continuamente na superfície das gotas de água e d – as gotas de água se encontram presas na rede cristalina do cristal de parafina. Fonte: VISITIN et al, 2008.

2.6 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo avaliar e comparar o escoamento de dois tipos de petróleo um parafínico e um não parafínico, através da verificação de como varia a pressão do sistema em função da vazão, temperatura e teor de água emulsionada.

Para isso foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Realizar um planejamento de experimentos para o estudo do escoamento dos dois tipos de petróleo.
- Caracterizar os petróleos utilizados e as amostras preparadas para os ensaios de escoamento, para garantir sua confiabilidade.
- Garantir a escolha de amostras apropriadas ao estudo.
- Destacar as diferenças entre o escoamento dos petróleos estudados utilizando um sistema da para verificar de como se dá a variação da pressão no sistema sob efeito das variáveis definidas no trabalho.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A etapa experimental do presente estudo foi realizada no Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES/PETROBRAS) e para tal estudo foram utilizados dois petróleos, um petróleo parafínico e um não parafínico. Toda a caracterização foi realizada em duplicata e seguiram os padrões de execução (PE) PETROBRAS e os equipamentos, materiais e métodos utilizados serão descritos a seguir.

3.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A unidade experimental utilizada nos ensaios foi o WAX LOOP 208 da PSL Systemtechnik com banho criostático modelo P2-C50 e um software de controle, aquisição e análise de dados WL_Control. O esquema simplificado e imagem do equipamento são mostrados nas Figuras 4 e 5.

O equipamento em questão é um simulador de escoamento de produção no qual a amostra é bombeada com temperatura e vazão controlada. A variação de pressão do óleo é obtida a partir de medição diferencial que é continuamente registrada em um diagrama de tempo de ensaio. O equipamento é constituído de vaso de armazenamento de amostra, vaso de descarte, sistemas de pré-aquecimento e pós-aquecimento de amostra, bomba dosadora, banho térmico, interface de controle e coleta de dados e tubo de teste.

O tubo de teste utilizado nos ensaios é construído em aço inox de 3 mm (1/8 de polegada) de diâmetro e 2 m de comprimento (Figura 6). O controle da temperatura do óleo no vaso de armazenamento é feito através de uma placa de aquecimento colocada sob o vaso, enquanto que o controle da temperatura do óleo que passa pela tubulação é feito através do sistema ligado a um banho aquecido. A vazão de óleo é controlada através de uma bomba dosadora, enquanto que a pressão da saída e entrada da linha é medida através de manômetros pontuais.



Figura 4. WAX LOOP 208 da PSL Systemtechnik.

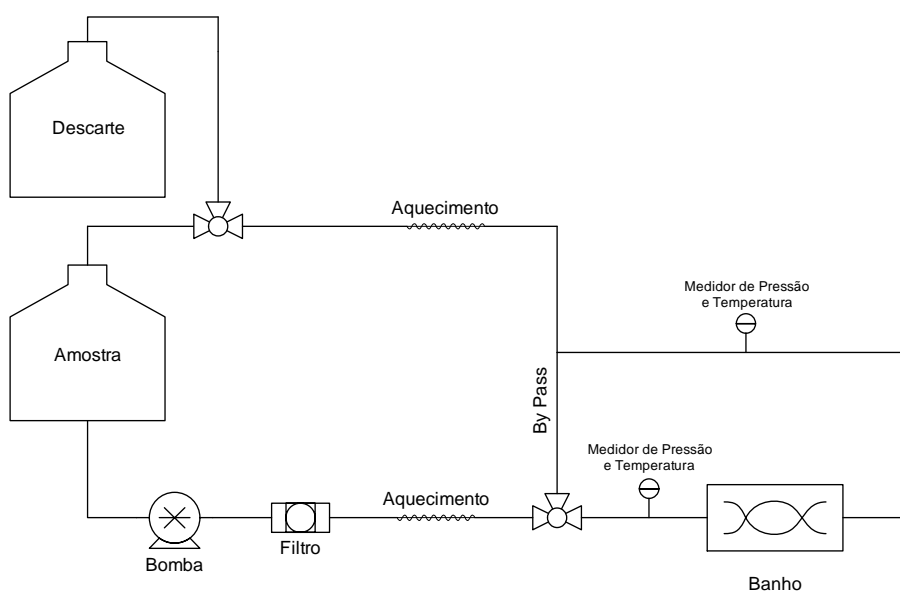


Figura 5. Esquema simplificado da unidade experimental.



Figura 6. Tubo de teste.

3.2. ÓLEOS UTILIZADOS

As características que influenciaram na escolha dos óleos utilizados neste estudo foram obtidas a partir da determinação do comportamento reológico das amostras. Embora os óleos disponíveis possuíssem diferentes teores de parafinas, TIACs e composição, para o estudo comparativo da influência do teor de água emulsionada, temperatura e vazão do óleo no contexto da perda de escoamento, era necessário que os óleos fossem semelhantes reologicamente para que os resultados fossem exclusivamente decorrentes dos fenômenos que caracterizam o aumento de viscosidade do fluido e suas implicações no escoamento.

Após uma série de ensaios comparativos buscando um óleo não parafínico que apresentasse comportamento reológico semelhante a um óleo parafínico acima da TIAC, um óleo foi definido não parafínico como referência para comparação no estudo. Os resultados do comportamento reológico se

encontram na figura 7, que traz o reograma comparativo dos dois petróleos utilizados.

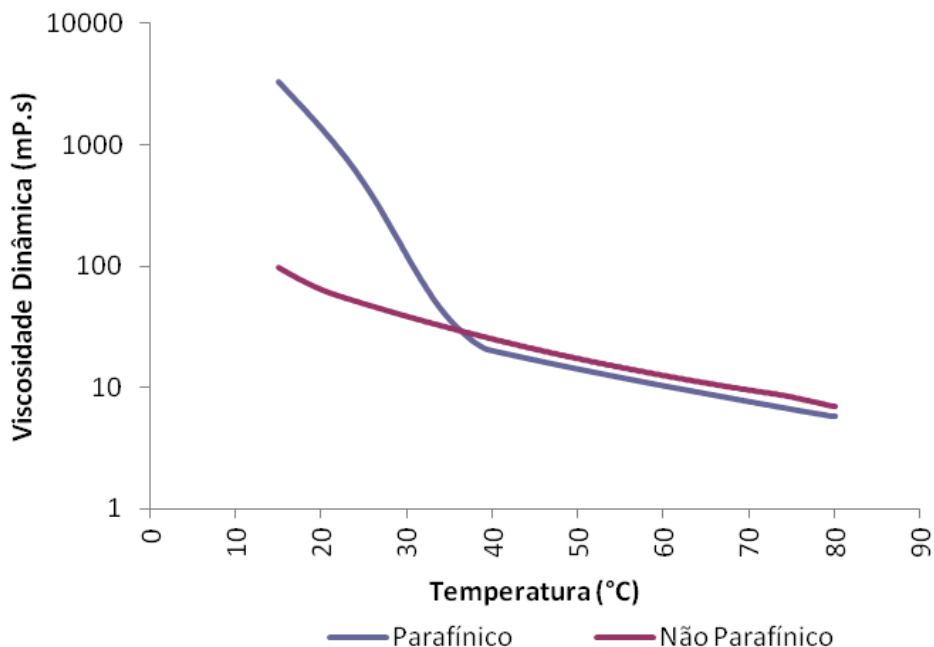


Figura 7. Reograma comparativo entre os 2 petróleos.

Nesta figura observa-se que ambos os óleos utilizados apresentam comportamento newtoniano e valores de viscosidade dinâmica muito próximos ao longo do resfriamento até a TIAC do petróleo parafínico. A partir do início da cristalização das parafinas, o comportamento do petróleo parafínico passa a ser não newtoniano e apresenta um aumento acentuado de sua viscosidade ao longo do resfriamento. O petróleo não parafínico começa a demonstrar tal comportamento somente após a temperatura do seu segundo evento de cristalização.

Além de um comportamento reológico semelhante os petróleos também devem apresentar emulsões estáveis devido ao alto cisalhamento submetido pelo ensaio de escoamento. Ambos os óleos utilizados apresentaram em testes de estabilidade, onde a emulsão foi submetida a 24 horas de aquecimento a 60°C, uma boa estabilidade para emulsões água em óleo.

3.3. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para o desenvolvimento deste trabalho o planejamento de experimentos baseado em princípios estatísticos foi utilizado. Esta metodologia permite extrair o máximo de informação útil, reduzindo o número de experimentos, atingindo seu objetivo mais rapidamente e com menor custo. Nos últimos anos, procedimentos envolvendo otimização por técnicas multivariadas vem sendo muito utilizados no desenvolvimento de trabalhos de pesquisa, permitindo a análise de diversas variáveis simultaneamente (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2001).

Segundo CUNICO et al (2008) planejar experimentos é definir uma sequência de coletas de dados experimentais para atingir certos objetivos. Dentre os métodos de planejamento experimentais disponíveis na literatura, o planejamento fatorial é o mais indicado quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis de influência, e todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável investigada.

O tipo de planejamento experimental a ser usado dependerá do objetivo que se deseja atingir com os ensaios. Vale ressaltar que, inicialmente, deve-se realizar uma triagem, e escolher apenas as variáveis significativas, para não perder tempo avaliando uma variável que não influenciará efetivamente no procedimento, e em seguida, são realizados experimentos para todas as combinações possíveis dos níveis selecionados. Para a realização dos ensaios foram definidas três variáveis a serem estudadas: Teor de água emulsionada no petróleo (A), temperatura (T) e vazão (Q). Tais variáveis têm influência sobre o escoamento de petróleo parafínico, a ser quantificada sob a forma de variação de pressão (ΔP).

Uma vez estabelecida quantas e quais variáveis serão estudadas, devem ser definidos os seus níveis. Normalmente, no planejamento fatorial, os níveis das variáveis quantitativas, são costumeiramente codificados com os sinais (+) e (-), a atribuição aos níveis superiores ou inferiores, respectivamente, porém o que importa é a relação inicial entre o sinal dado e o efeito obtido. Estes sinais também permitem esquematizar estas variáveis na forma de matrizes de

planejamento, assim como determinar, por meio de cálculos, a influência das mesmas e das suas interações no sistema de níveis. Para variáveis qualitativas, não existem valores altos ou baixos, fica a critério do experimentalista nomear os seus níveis (CUNICO et al, 2008).

Definiu-se 2 níveis para cada variável (extremos de uma faixa a ser analisada) e seus valores se encontram na Tabela 1.

Tabela 1. Valores extremos das variáveis que influenciam o escoamento.

Variável independente	Menor valor (-)	Maior valor (+)
A (%)	5	35
T (°C)	20	25
Q(ml/min)	150	200

Os fatores que implicaram na escolha dos valores utilizados em cada nível são descritos mais adiante.

Em um planejamento fatorial são investigadas as influências de todas as variáveis experimentais de interesse e os efeitos de interação nas respostas. Com a utilização do ponto central (nível zero) no experimento, no qual o valor médio dos níveis de todas as variáveis é empregado, é possível avaliar a significância dos efeitos ou coeficientes, tanto em planejamentos de triagem como em metodologias de superfície de resposta. Além desta vantagem, recomenda-se este tipo de experimento, pois, o risco de perder a relação não linear entre os intervalos é minimizado e é possível estimar um modelo razoável e verificar se há falta de ajuste (BARROS NETO; SCARMINIO e BRUNS, 2001).

Para a realização dos ensaios foi aplicado o planejamento estatístico completo para três variáveis com três repetições no ponto central. Conseqüentemente, serão realizados oito ensaios combinando os níveis (2^3), que somado a três ensaios no ponto central, totalizam onze ensaios, Tabela 2.

Tabela 2. Ensaios realizados segundo o planejamento definido.

Ensaios	A	T	Q	ΔP
	X1	X2	X3	
1	-	-	-	
2	+	-	-	
3	-	+	-	
4	+	+	-	
5	-	-	+	
6	+	-	+	
7	-	+	+	
8	+	+	+	
9	0	0	0	
10	0	0	0	
11	0	0	0	

O tratamento dos resultados obtidos com os ensaios utilizará a Metodologia de Superfície de Resposta (RSM). Esta é uma técnica de otimização baseada em planejamentos fatoriais que tem duas etapas distintas (modelagem e deslocamento) que devem ser repetidas tantas vezes quantas forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima (máximo ou mínimo) da superfície estudada (BARROS NETO; SCARMINIO e BRUNS, 2001).

Para aplicar a RSM, são realizados experimentos fatoriais, cujos resultados são ajustados a modelos matemáticos. A modelagem normalmente é feita ajustando-se os modelos mais simples, como o linear e o quadrático. As superfícies representam uma boa maneira de ilustrar graficamente a relação entre diferentes variáveis experimentais e as respostas, oferecendo valiosas informações sob o comportamento das variáveis na região estudada.

O método baseia-se na construção de modelos matemáticos empíricos que geralmente empregam funções polinomiais para descrever o sistema estudado e, conseqüentemente, dão condições de explorar o sistema até sua otimização. Sendo que, otimizar significa encontrar os valores das variáveis que irão produzir a melhor resposta desejada, ou seja, encontrar a região ótima na superfície definida pelas variáveis (CUNICO et al, 2008).

3.3.1. TEOR DE ÁGUA

As análises laboratoriais indicaram 5,12% de água emulsionada no petróleo parafínico e 0,3% no não parafínico. O planejamento de experimentos elaborado exige que os valores dos níveis sejam os mesmos para os dois óleos utilizados. Então, verificou-se que o processo de hidratação do petróleo não parafínico, de 0,3% para 5%, era o mais adequado, porque preserva as propriedades reológicas da amostra, do que a desidratação do petróleo parafínico, de 5,12% para 0,3% que, como é realizado sob aquecimento, implica na volatilização de componentes leves, solventes para parafinas, modificando seu comportamento reológico. Portanto, o nível mais baixo foi fixado em 5%.

Os níveis mais altos da variável “teor de água” foram fixados em 35% porque, acima de 40%, a viscosidade se eleva e isso implica em dificuldades de bombeamento da amostra.

3.3.2. TEMPERATURA

A influência da temperatura na cristalização de parafinas dissolvidas em petróleo e, conseqüentemente, na viscosidade do mesmo é de suma importância para a realização deste trabalho. Em testes preliminares verificou-se que, abaixo de 18°C, o petróleo parafínico escolhido como amostra não escoou adequadamente devido a sua alta viscosidade. Por este motivo, foi definido 20°C como sendo o nível mais baixo de temperatura usada neste trabalho.

O nível mais alto de temperatura foi definido em função da necessidade de expor o petróleo parafínico a condições em que ocorresse a cristalização de parafinas solubilizadas, ou seja, temperaturas próximas das suas TIACs. Portanto o nível mais alto foi fixado em 25°C pois, acima deste valor a temperatura de saída do banho se encontra acima da TIAC dos óleos.

3.1.3. VAZÃO

O tempo de residência no tubo de teste também é um fator que influencia o escoamento do petróleo. Já que quanto maior for o tempo de residência, maior será a troca de calor com o meio externo, resultando em uma maior variação da viscosidade do fluido. Baseado nestas informações, admitiu-se que 150 mL/min seria adequado para representar o nível baixo de vazão.

O nível alto de vazão foi fixado em 200 mL/min, próxima a sua condição máxima de operação que é de 275 mL/min.

3.4. A METODOLOGIA DOS EXPERIMENTOS

Inicialmente, 1 litro de amostra com um determinado teor de água é aquecida até 60°C em um vaso reservatório para que seja garantida a solubilidade de todas as parafinas no óleo. No instante seguinte, o óleo é circulado pelo *by pass* do sistema até que sua temperatura esteja estabilizada. Ao fim desta etapa dá-se início ao escoamento da amostra. Passando pelo tubo de teste que se encontra com sua temperatura estabilizada por intermédio do banho térmico da unidade, a uma vazão desejada.

Ao longo do ensaio, o óleo que se encontra no reservatório é mantido a 60°C, de forma que a temperatura de entrada do fluido esteja fixa a 55°C. Após o resfriamento ao longo do tubo de teste, a amostra é reaquecida para solubilizar a parafina precipitada e, em seguida, retorna ao vaso de reservatório.

Durante os ensaios foram registrados os valores de temperatura e pressão na entrada e na saída do tubo de teste, através de medidores pontuais, a cada 10 segundos. A diferença de pressão entre a entrada e a saída do tubo de teste, ao longo do tempo, foi obtida para cada ensaio. Devido a limitação de pressão do processo (10 bar), os ensaios foram conduzidos até uma pressão de entrada de 9 bar, a fim de preservar a integridade do sistema. Esta limitação resulta em valores de diferencial de pressão no limite de 8 bar, e por este motivo, os ensaios referentes ao óleo parafínico foram conduzidos até que se fosse

atingido o limite de 8 bar. Para alguma condição específica de operação onde este valor não foi alcançado, os ensaios foram realizados durante até 6h de escoamento. Já os ensaios realizados com o óleo não parafínico, eles realizados em até 2 h de operação, devido a sua pequena perda de carga (PE-4CC-00622-0).

3.5. PREPARAÇÃO DAS EMULSÕES

No preparo das amostras foram utilizados os seguintes materiais, homogeneizador, recipiente plástico, cronômetro, cloreto de Sódio (NaCl), petróleo, bécher de vidro, espátula metálica, balão volumétrico de 2 litros, estufa, água destilada e emulsificante.

Inicialmente, em um bécher, preparou-se uma solução aquosa salina na concentração desejada. A salinidade da água foi obtida junto a produção dos óleos parafínico e não parafínico, sendo respectivamente de 35,43 g/L e 84,2 g/L. Para este estudo considerou-se o valor intermediário de 50 g/L de NaCl sendo como padrão para ambos os petróleos.

Devido à alta tensão de cisalhamento submetida à amostra no processo de escoamento, a emulsão original tende a perder suas características iniciais após uma hora de ensaio, a depender das condições. Para aumentar a estabilidade da emulsão é adicionada a solução salina 1% em volume do emulsificante SPAN 80.

Uma vez preparada a solução salina, esta é aquecida na estufa a 80°C por 10 minutos. O petróleo também é aquecido na estufa, porém por uma hora, em um recipiente plástico, e a solução salina adicionada ao petróleo em alíquotas de 1/3 de seu volume total. A cada alíquota adicionada, a amostra é agitada manualmente por 3 minutos para promover a incorporação da solução no petróleo. Após a adição da solução salina, a amostra é submetida a dispersão por cisalhamento por meio de um homogeneizador a 10.000 RPM, durante 3 minutos. As quantidades de solução e petróleo foram especificadas para que se obtenha 1 litro de solução com o teor de água indicado pelo planejamento experimental (PE-4CC-00520-A).

3.6. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA EMULSIONADA

Para a determinação do teor de água emulsionada na amostra foi utilizada a titulação potenciométrica do reagente de *Karl-Fischer* utilizando o titulador potenciométrico Titrando 852, da Metrohm, com unidade de titulação modelo Dosino 800, esta unidade era intercambiável com bureta de 10 ml e suporte de titulação com agitação magnética e uma bomba modelo Ti Stand 803.

Inicialmente, o recipiente de titulação era preenchido com o solvente (metanol /clorofórmio) na proporção 4:1 até cobrir os eletrodos. Em seguida era adicionado ao recipiente de titulação, 2 a 3 gotas de amostra de massa conhecida e previamente aquecida a 80°C por uma hora. Através da equação (1) determinava-se então o teor de água emulsionada na amostra (PE-4CC-00056-E; ASTM D4377).

$$R_s = \frac{C_0 * C_1}{EP} \quad (1)$$

Sendo R_s o teor de água emulsionada em %, C_0 o peso da amostra em gramas, C_1 o fator de conversão e EP o volume de reagente de Karl-Fischer adicionado pela bureta durante a destilação (ASTM D3377).

3.7. DETERMINAÇÃO DO PONTO DE FLUIDEZ

A determinação do ponto de fluidez foi realizada no equipamento CCP 5Gs da ISL. A técnica consiste na difração da luz emitida na superfície da amostra enquanto esta é resfriada. Se a luz é difratada na posição inclinada no mesmo ponto de quando a amostra se encontra na posição vertical, a amostra não escoar mais sob a ação da gravidade. Este valor acrescido em 3°C é o ponto de fluidez do óleo. A Figura 8 esquematiza a metodologia aplicada (ASTM D5950).

Para esse ensaio, a amostra foi aquecida a 80°C, por uma hora, e, em seguida, transferida para um copo de 50 ml que era inserido no equipamento. Em uma rampa de resfriamento, a cada 3°C o copo era inclinado e a difração da luz é verificada (PE-4CC-00630-0, ASTM D5950).

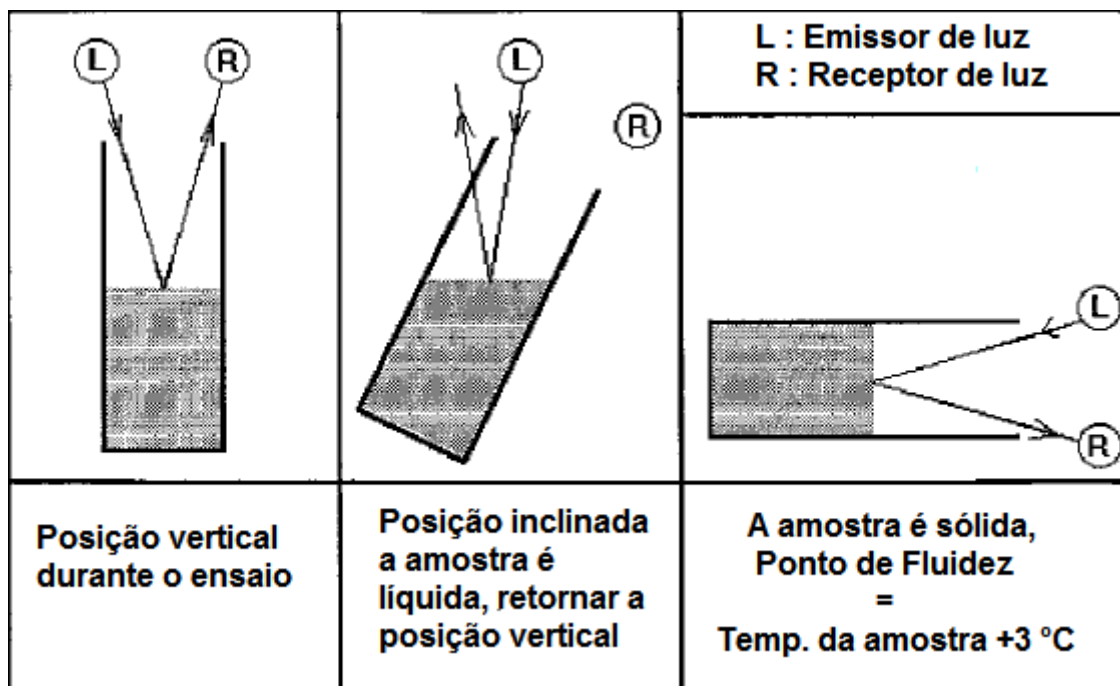


Figura 8. Sistema de detecção ótica do ponto de fluidez (ASTMD5950).

3.8. DETERMINAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO

O comportamento reológico das amostras foi verificado com o equipamento RheoStress 600 da ThermoHaake, com banho criostático modelo P2-C50 e um “software” de controle. Devido à grande diferença de viscosidade (abaixo da TIAC) entre os petróleos parafínico e não parafínico e ainda à busca da preservação do equipamento devido aos seus limites de operação foi necessária a utilização de dois sensores distintos para as análises: O Z20 para o petróleo parafínico e o DG41 para o petróleo não parafínico. A curva de comportamento reológico é obtida pela Equação 2:

$$\log[\log(\alpha + 0,7)] = a - b * \log T \quad (2)$$

Sendo α a viscosidade cinemática (cSt), T a temperatura (K) e a e b são constantes inerentes ao petróleo ensaiado.

Após o pré-aquecimento da amostra a 80°C por uma hora, era coletado o volume de amostra necessário e adicionado ao copo do sensor. A análise consiste na coleta de mil pontos de viscosidade ao longo de uma rampa linear de resfriamento de 80°C a 15°C a uma taxa de 0,5°C/min e sob uma taxa de cisalhamento de 100 s⁻¹ (PE-4CC-00512-D).

3.9. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE ABSOLUTA E DENSIDADE API

A medição da densidade da amostra foi realizada no densitômetro DMA 4500 M da Anton Paar. Com aquecimento da amostra a 80°C através da Equação 3.

$$t = g + K(T_s^2 - T_w^2) \quad (3)$$

Sendo t a densidade da amostra, g a densidade da referência, K a constante instrumental para densidade, Ts o período de oscilação da célula contendo a amostra e Tw o período de oscilação da célula contendo a referência. A densidade API foi determinada pela Equação 4:

$$API = \left(\frac{141,5}{d} \right) - 131,5 \quad (4)$$

Sendo d a densidade da amostra em relação à densidade da água a 60°F (PE-4CC-00511-0, ASTM D4052).

3.10. TIAC POR MICROSCOPIA ÓTICA COM LUZ POLARIZADA

As microscopias das amostras foram realizadas com o microscópio ótico com luz polarizada AxioSkop da Karl Zeiss, com câmera de vídeo AxioCam HRC Optronic, com objetiva de 20x Neofluar e um software de aquisição de imagem AxioVision 3.0.

A determinação da TIAC por Microscopia Ótica com Luz Polarizada (MOLP) baseia-se no fato de que todo material cristalino apresenta anisotropia ótica e, portanto, desvia o plano da luz polarizada. Os cristais de parafina exibem esta propriedade quando observados entre dois prismas de Nicol cruzados, apresentando pontos brilhantes contra um fundo escuro.

As amostras após pré-aquecidas por uma hora, a 80°C, são inseridas em capilares de 0,5 mm de espessura, e sob uma rampa de resfriamento de 80°C até 5°C, a uma taxa de 1°C/min, os eventos de cristalização são registrados (PE-3C-00785-A).

3.11. TIAC POR MICROCALORIMETRIA

A TIAC do óleo foi verificada através de microcalorimetria de varredura diferencial, μ DSC (*micro differential scanning calorimetry*) no microcalorímetro DSC-VII fabricado pela Setaram com célula de pressão de 500 μ l de aço inoxidável, com computador para controle, aquisição e análise de dados por meio do software Setsoft2000.

O procedimento empregado nas análises compreende um aquecimento da amostra a 80°C, por uma hora. Então, uma massa conhecida de amostra é inserida na célula que, por sua vez, é inserida no equipamento. A análise ocorre em uma rampa de resfriamento de 80°C a 0°C a uma taxa de 0,8°C/min (PE-3C-00941-0).

3.12. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE PARAFINAS

Para a determinação do teor de parafinas em uma amostra de petróleo, a amostra recebe inicialmente um tratamento para a remoção dos asfaltenos interferentes na análise, provocando sua precipitação por meio de adição de n-hexano. Em seguida é feita a lavagem, filtragem e posterior remoção do n-hexano por rotaevaporação. O resíduo da evaporação é dissolvido em diclorometano e resfriado a -30°C , para que ocorra a precipitação da fração parafínica com posterior registro de sua massa (PE-3C-00809-0; UOP 46).

3.13. DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS POR NÚMERO DE ÁTOMOS DE CARBONO POR CROMATOGRAFIA GASOSA

A técnica é aplicada para a discriminação dos componentes presentes no petróleo por meio de cromatografia gasosa e detector de ionização de chama. Após um extenso pré-tratamento, são realizadas injeções de amostra pura, amostra contendo 10% de padrão interno e uma mistura para a calibração. A distribuição de átomos de carbono se dá em termos de porcentagem de carbono em função das áreas dos picos e por meio de uso de programa computacional (PE-3E-00411-0).

Para o ensaio é utilizado um cromatógrafo a gás com detector de ionização de chama de hidrogênio modelo CG5890 da Hewlett-Packard com coluna empacotada com 10% de UCW 982 sobre Chromosorb PAW 80-100 com 1m x 3,2 mm (1/8"), aço.

3.14. TEOR DE SARA

A determinação do teor de hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA) foi realizado em duas etapas. Os componentes saturados e aromáticos são extraídos com dissulfeto de carbono e com a

adsorção de frações polares em sílica ativada. A quantificação do teor de saturados e aromáticos é feita por cromatografia em fluido supercrítico com detecção por ionização de chama. As resinas e asfaltenos tiveram suas frações quantificadas por meio de cromatografia em camada fina e detecção de ionização de chama. O teor SARA é obtido pelo balanço de massa dos resultados (PE-3E-00338-0; PE-3E-00096-0).

A quantificação das resinas e asfaltenos foi realizada com o analisador latroscan modelo MK-3. A quantificação dos saturados e aromáticos foi realizada com o cromatógrafo de fluido supercrítico da Hellewtt-Packard, modelo G1205A, com injetor automático HP modelo 7673, válvula pneumática de injeção da Rheodyne modelo 7410, coluna de sílica (250 mm x 4,6 mm x 5 µm) detector de ionização de chama de hidrogênio, detector de ultravioleta e visível e software para processamento de dados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos no presente trabalho encontram-se descritos a seguir.

4.1. TIAC POR MICROCALORIMETRIA

A microcalorimetria mede qualquer liberação ou absorção de calor realizada pela amostra ao longo de seu resfriamento. Sendo esta amostra petróleo e o resfriamento de 80°C a 0°C. O único evento exotérmico possível neste intervalo de temperatura seria a liberação de calor referente a cristalização de espécies parafínicas presentes na amostra. Quanto maior for a área do pico de cristalização maior é a quantidade de parafina presente na amostra e, quanto maior for a temperatura em que ocorre a cristalização maior é a cadeia carbônica das parafinas cristalizadas.

O ponto em que a reta tangente a curva de cristalização corta a abscissa é a TIAC da amostra. A Figura 9 representa a curva de microcalorimetria do óleo parafínico e esta apresenta uma TIAC de 37,4°C.

A Figura 10 representa a curva de microcalorimetria do óleo não parafínico. Esta amostra apresenta dois pontos em que a reta tangente a curva de cristalização corta a abscissas, gerando uma TIAC em 43,2°C e um segundo evento de cristalização a 17,6°C. Isto se deve ao fato dos n-alcenos de cadeias longas, quando precipitam, tendem a co-cristalizar junto às parafinas de cadeias próximas, formando-se vales que caracteriza o de segundo evento de cristalização (SENRA et al, 2008).

As curvas de microcalorimetria fornecem mais informações além da TIAC do petróleo estudado. O maior fluxo de calor latente durante a cristalização das parafinas do petróleo parafínico (aproximadamente 8 mW) em comparação ao petróleo não parafínico (aproximadamente 1 mW para a TIAC e 2 mW para o segundo evento de cristalização), resulta em uma área muito maior, o que indica uma grande massa de parafina cristalizada.

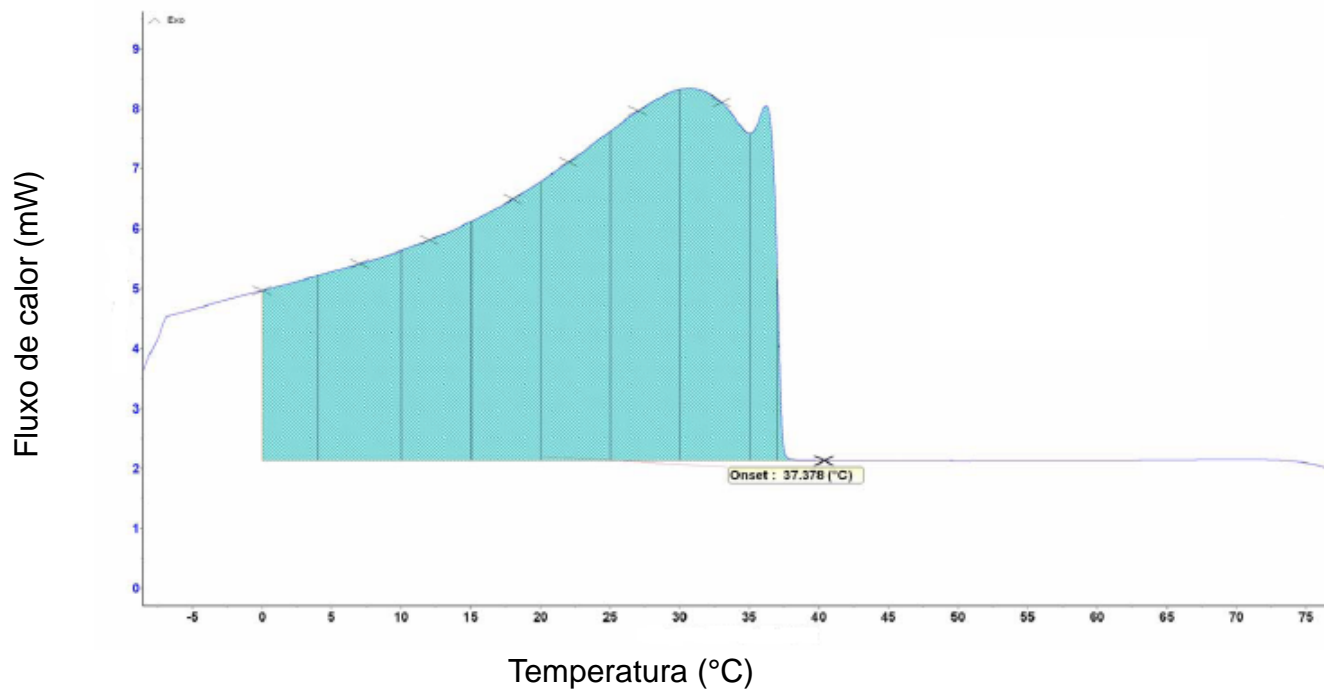


Figura 9. Curva de microcalorimetria do petróleo parafínico.

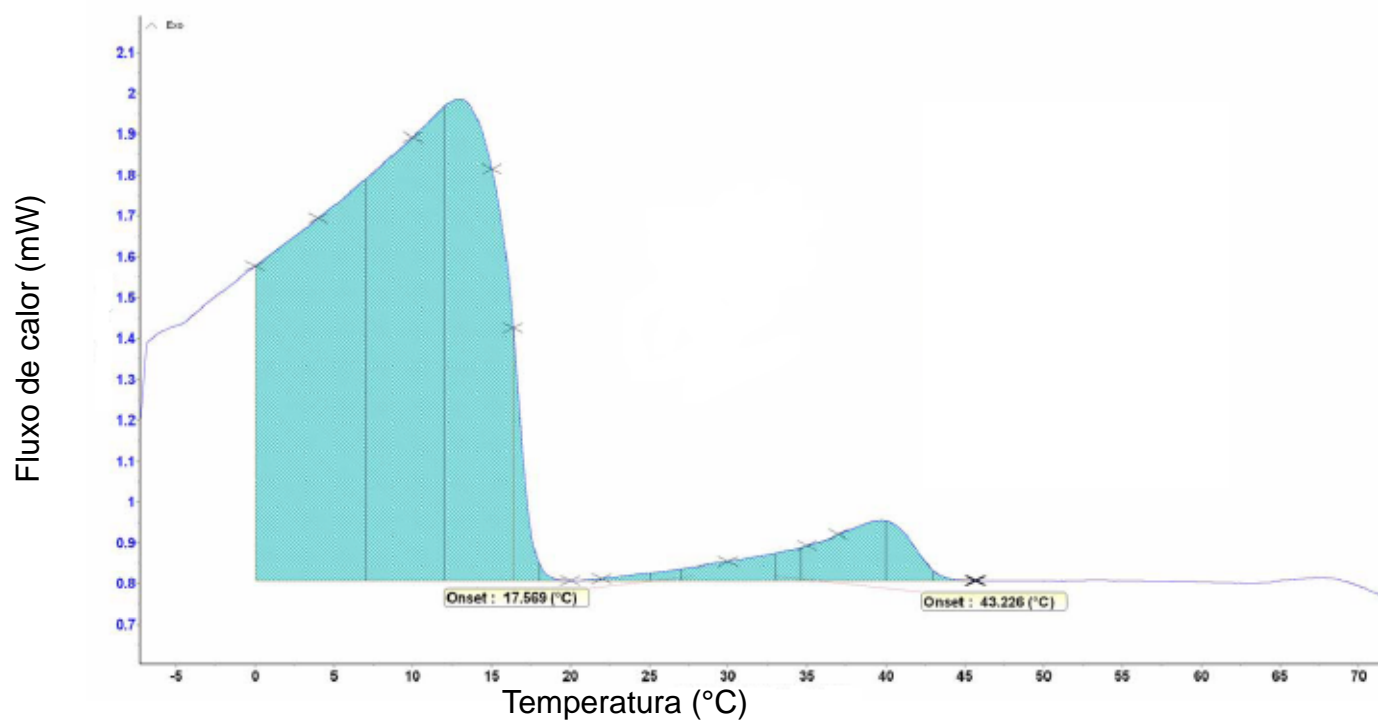
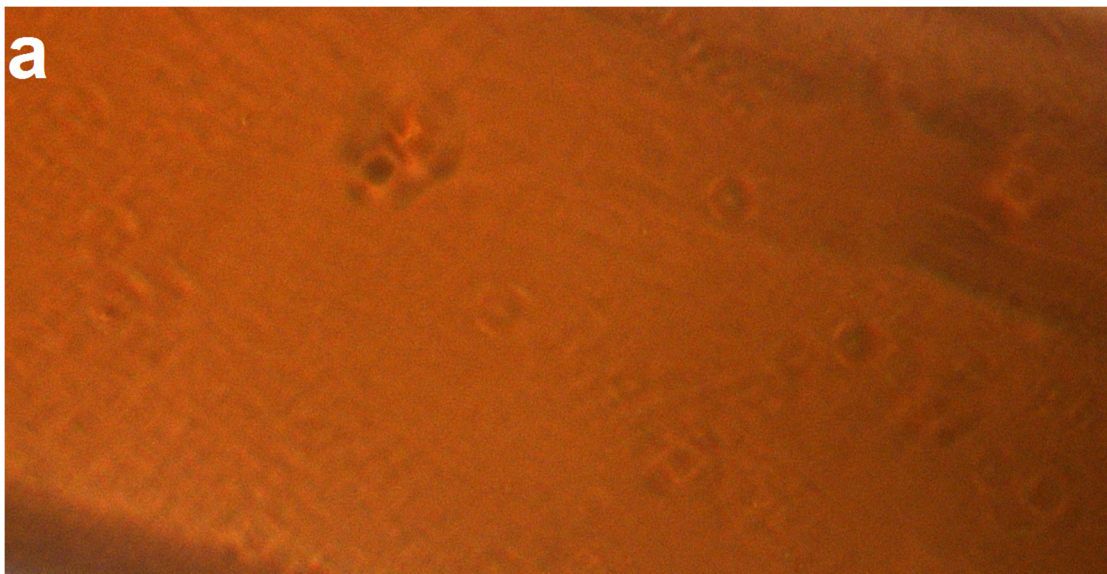


Figura 10. Curva de microcalorimetria do petróleo não parafínico.

4.2. TIAC POR MICROSCOPIA ÓTICA COM LUZ POLARIZADA

As microscopias deixam evidente visualmente e didaticamente as diferenças entre os dois tipos de petróleos. A microscopia ótica permite a visualização do estado físico do óleo nas temperaturas de bombeio e de seu comportamento ao longo do resfriamento. Embora a microscopia ótica identifique a formação do primeiro cristal a sua precisão está atrelada a diversos fatores como qualidade do equipamento, habilidade do operador, coloração do petróleo. Entretanto, a determinação da TIAC por uma microcalorimetria bem executada sempre apresenta valores mais confiáveis e por isso é adotada como padrão para o presente trabalho.

O petróleo parafínico tomado como amostra apresentou uma TIAC de 40,8°C e uma grande quantidade de parafinas em sua composição. Os resultados podem ser observados na Figura 11 e o primeiro cristal formado se encontra circulado na microscopia apresentada a seguir.



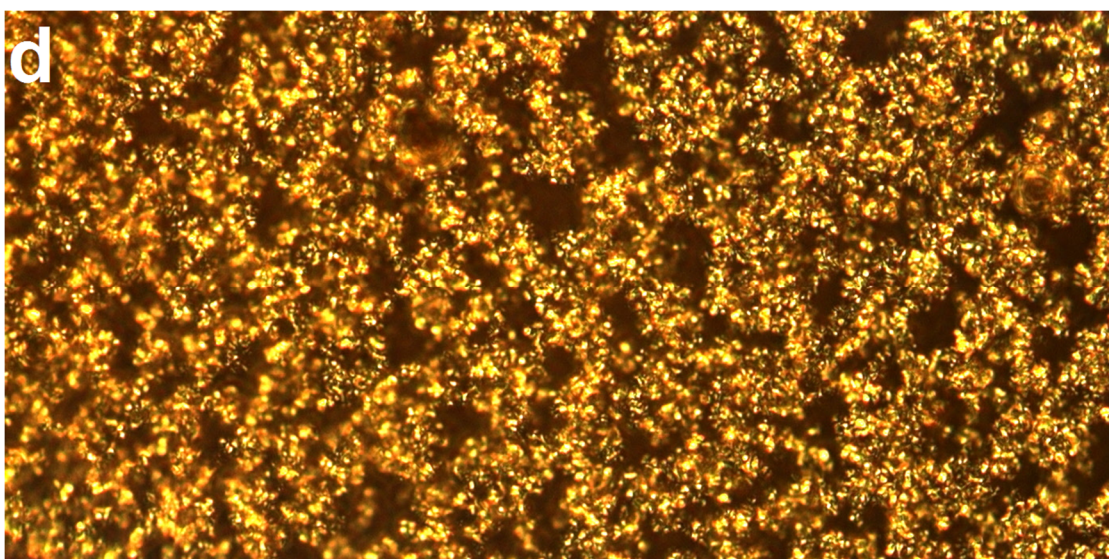
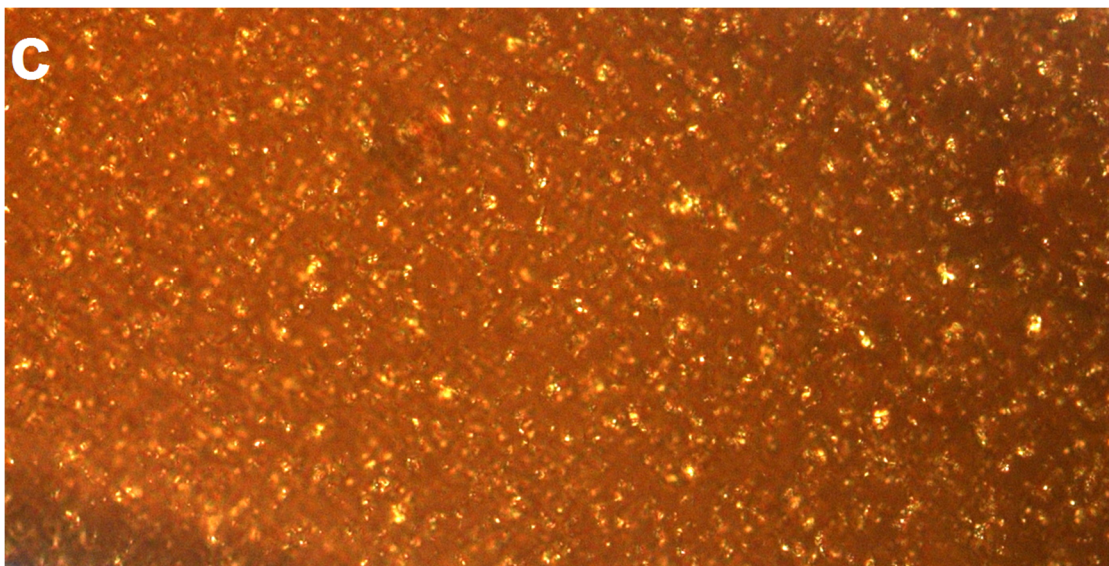
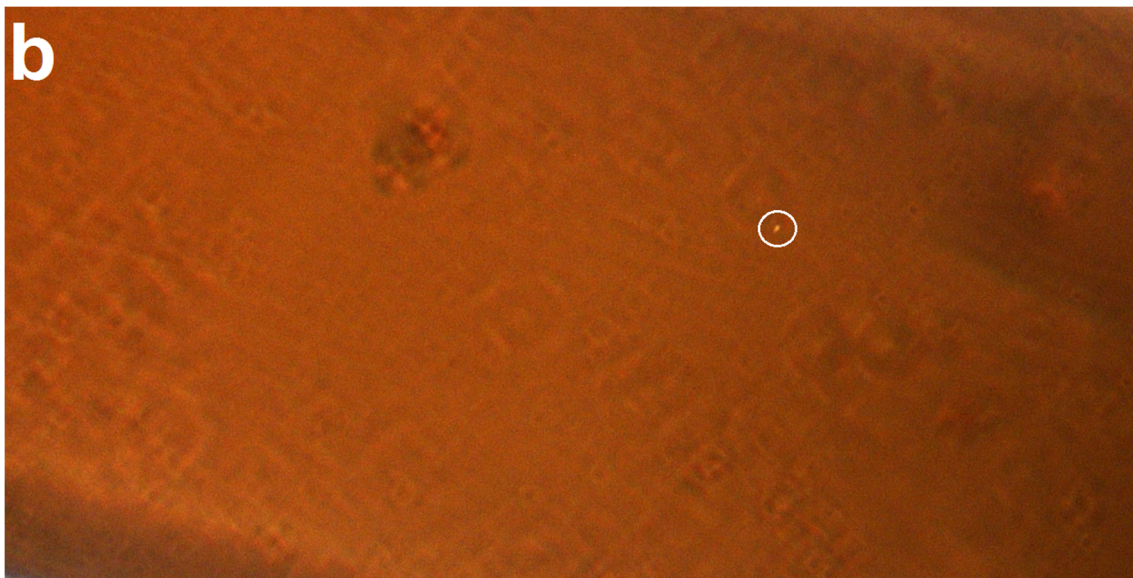
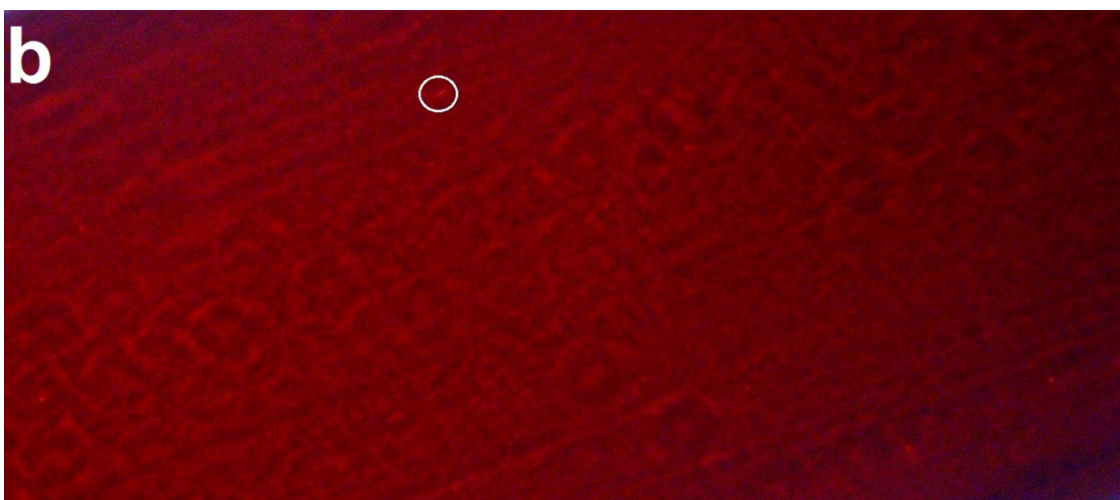
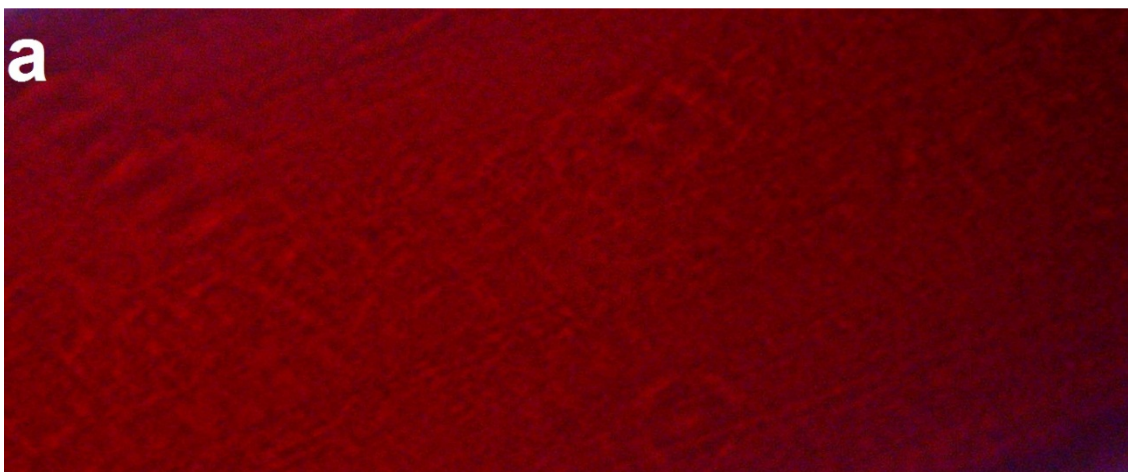


Figura 11. Microscopias do petróleo parafínico as temperaturas de: a) 45°C, b) 40,8°C, c) 39 °C e d) 20°C.

A TIAC encontrada para o óleo não parafínico tomado para comparação foi de $15,0^{\circ}\text{C}$ (temperatura no entorno do 2° evento de cristalização pela microcalorimetria) e a quantidade de parafina precipitada mesmo a 5°C é muito pequena como pode ser observado na Figura 12, onde o primeiro cristal formado encontra-se circulado na microscopia b apresentada a seguir.



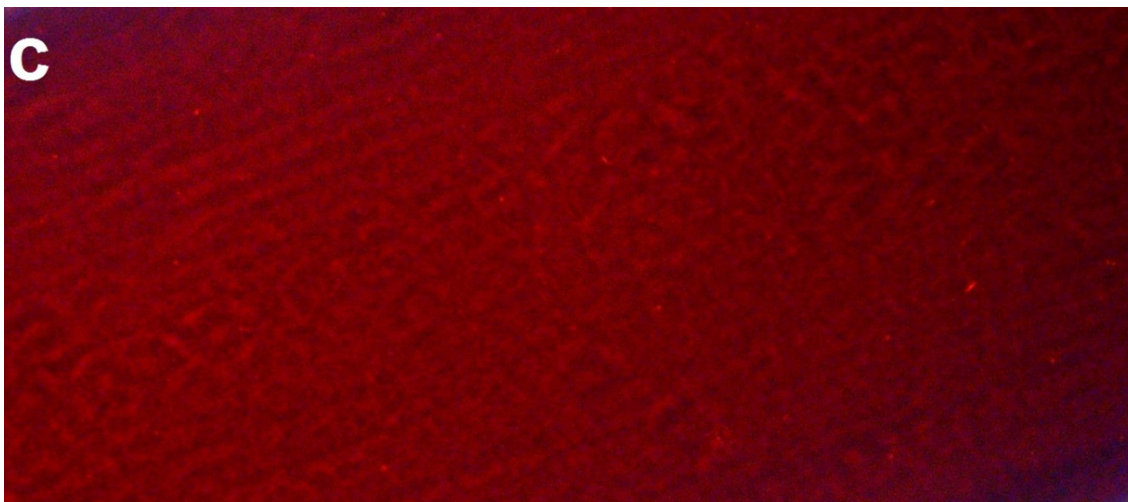


Figura 12. Microscopias do petróleo não parafínico as temperaturas de: a) 20°C, b) 15°C, c) 5°C.

4.3. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE PARAFINAS

A determinação do teor de parafinas presente nos petróleos por meio do método UOP 46 quantifica todas as parafinas que precipitam a -30°C e revelou que o petróleo parafínico contém 50,01 % em massa de parafinas enquanto que o petróleo não parafínico possui apenas 4,91 %, o que confirma os resultados obtidos pelas análises de TIAC.

4.4. TEOR DE SARA

Os resultados da análise SARA para os dois petróleos se encontram na Tabela 3. Um teor de saturados presente no petróleo parafínico superior ao encontrado no petróleo não parafínico condiz com o esperado, porém o teor de asfaltenos presente no petróleo parafínico está muito alto. Normalmente, petróleos muito parafínicos apresentam teores de asfaltenos de aproximadamente 0,3% e o petróleo parafínico utilizado nesse estudo possui 1,1%. Esta discrepância pode ter ocorrido devido às parafinas de alto peso molecular apresentarem comportamento estérico semelhante ao de asfaltenos e terem precipitado na etapa de quantificação dos mesmos.

Os asfaltenos são estabilizantes naturais de emulsão. Parafinas de alto peso molecular que apresentam comportamento semelhante aos asfaltenos. Por isso tendem a estabilizar emulsões, aumentando assim sua viscosidade e dificultando o seu escoamento. O petróleo não parafínico utilizado nesse estudo apresentou um teor normal de asfaltenos e isso justifica a estabilidade de suas emulsões.

Tabela 3. Teor SARA dos petróleos.

	Parafínico %	Não parafínico %
Saturados	68,7	45,6
Aromáticos	15,0	27,0
Resinas	15,2	24,6
Asfaltenos	1,1	2,9

4.5. DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS POR NÚMERO DE ÁTOMOS DE CARBONO POR CROMATOGRAFIA GASOSA

As Tabelas 4 e 5 mostram a distribuição de átomos de carbono dos petróleos utilizados nesse estudo, resultantes de análises por cromatografia gasosa.

Tabela 4. Distribuição de átomos de carbono do petróleo não parafínico.

Componente	%(mol)	Componente	%(mol)
C7	1,70	C22	1,45
C8	1,67	C23	1,51
C9	2,22	C24	1,28
C10	1,99	C25	1,27
C11	2,09	C26	1,37
C12	1,64	C27	1,50
C13	2,24	C28	1,54
C14	2,23	C29	2,04
C15	2,23	C30	1,36
C16	1,69	C31	1,10
C17	2,31	C32	1,18
C18	1,91	C33	0,73
C19	1,74	C34+	54,00
C20	1,51	total:	100,00
C21	1,36		

Tabela 5. Distribuição de átomos de carbono do petróleo parafínico.

Componente	%(mol)	Componente	%(mol)	Componente	%(mol)
C7	2,02	C26	2,09	C45	0,57
C8	1,94	C27	2,24	C46	0,54
C9	2,33	C28	2,24	C47	0,52
C10	2,40	C29	2,42	C48	0,55
C11	2,24	C30	1,87	C49	0,43
C12	2,16	C31	1,79	C50	0,47
C13	2,64	C32	1,54	C51	0,49
C14	2,94	C33	1,38	C52	0,49
C15	2,82	C34	1,51	C53	0,39
C16	2,34	C35	1,14	C54	0,45
C17	2,95	C36	1,25	C55	0,37
C18	2,54	C37	0,98	C56	0,37
C19	2,24	C38	0,87	C57	0,40
C20	2,19	C39	0,81	C58	0,37
C21	2,22	C40	0,71	C59	0,35
C22	2,12	C41	0,73	C60	0,34
C23	2,23	C42	0,67	C60+	23,00
C24	1,98	C43	0,45	total:	100,00
C25	2,11	C44	0,78		

O perfil da distribuição dos átomos de carbono pode ser mais bem visualizado nas Figuras 13 e 14. Como pode ser observado nas figuras, a maior fração de átomos de carbono do petróleo não parafínico se encontra entre C9 e C19 enquanto que o petróleo parafínico apresenta uma distribuição mais ampla concentrada entre C7 e C31.

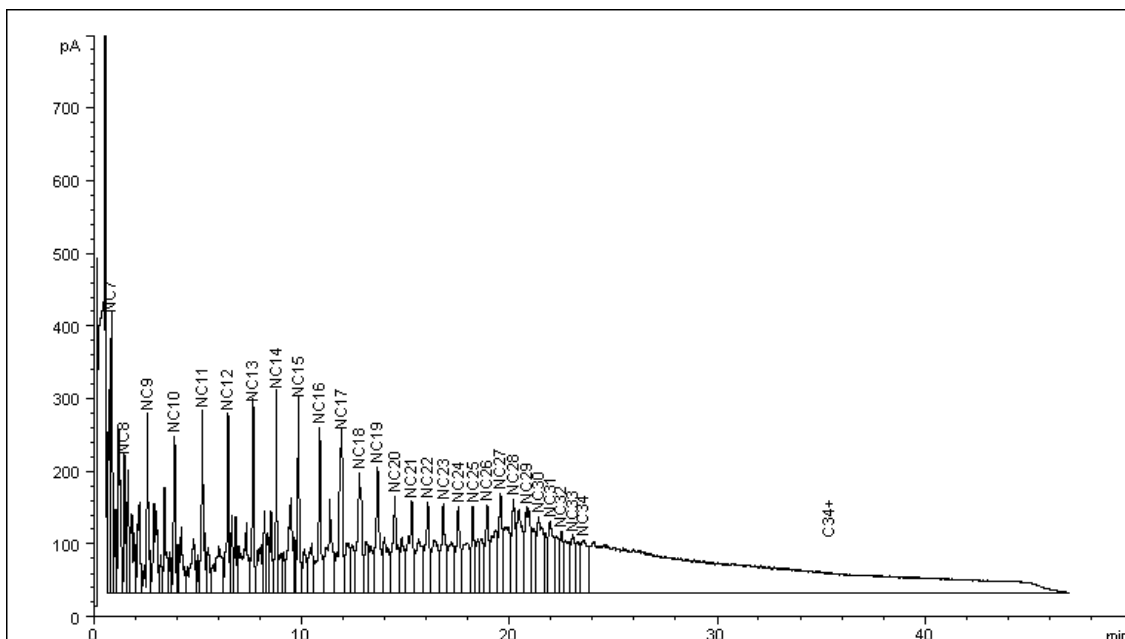


Figura 13. Cromatograma da distribuição de átomos de carbono do petróleo não parafínico.

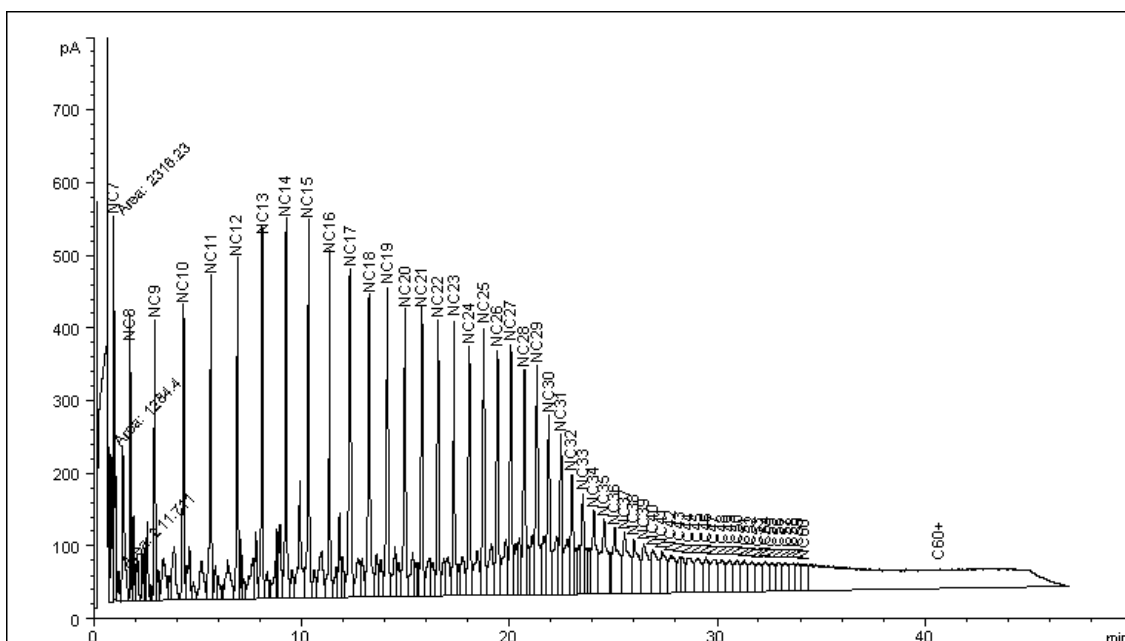


Figura 14. Cromatograma da distribuição de átomos de carbono do petróleo parafínico.

4.6. DETERMINAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO

O comportamento reológico do petróleo também é muito influenciado pela presença de água emulsionada. Esta influência foi quantificada por meio do ensaio reológico das amostras preparadas de acordo com o planejamento

experimental. Os resultados dos ensaios se encontram nos reogramas comparativos apresentados nas Figuras 15 e 16.

De acordo com a figura, o efeito da temperatura na viscosidade para alguns teores de água é observado, mostrando um comportamento ascendente aproximadamente constante. Apenas abaixo da temperatura do segundo evento de cristalização ($17,6^{\circ}\text{C}$) é observada a inflexão do comportamento não newtoniano decorrente da cristalização de parafinas. A adição de água não interfere no perfil da viscosidade dinâmica das amostras, apenas aumenta proporcionalmente a sua viscosidade.

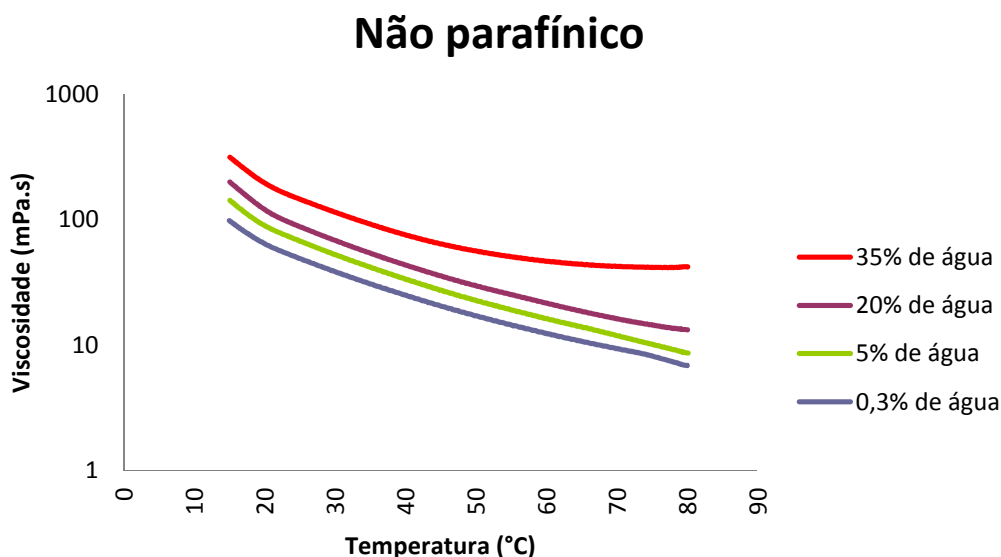


Figura 15. Reograma comparativo entre as amostras com diferentes teores de água preparados com o petróleo não parafínico.

As amostras preparadas com o petróleo parafínico apresentaram um comportamento Newtoniano ao longo do resfriamento até ser alcançada a sua TIAC ($37,4^{\circ}\text{C}$). A partir desse momento, a presença de cristais no seio do líquido da amostra aumenta acentuadamente a sua viscosidade, causando uma inflexão em seu comportamento.

Com relação à adição de água, assim como nas amostras preparadas com o petróleo não parafínico, verificou-se um aumento proporcional na sua viscosidade dinâmica.

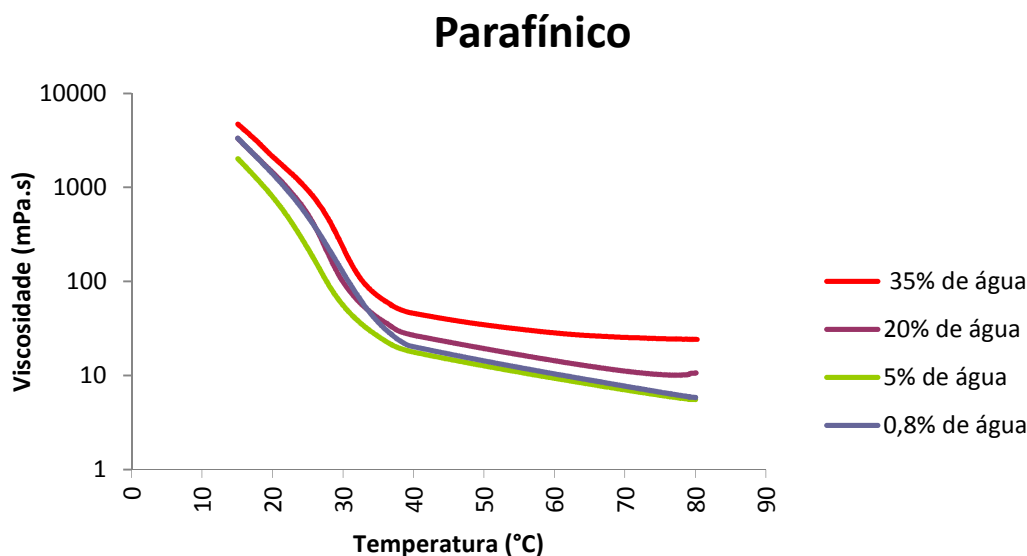


Figura 16. Reograma comparativo entre as amostras com diferentes teores de água preparados com o petróleo parafínico.

4.7. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA EMULSIONADA

As amostras de óleo foram alteradas de maneira que o teor de água emulsionada representasse o planejamento de experimentos e seus valores foram quantificados pela titulação potenciométrica do reagente de Karl-Fischer. As amostras preparadas com ambos os petróleos apresentaram um valor próximo do planejado.

O petróleo não parafínico cru apresentou 0,3 % de água emulsionada, enquanto que o petróleo parafínico apresentou 5,12 % de água emulsionada. Como pôde ser verificado através dos dados encontrados na Tabela 6, a técnica de preparação de emulsão foi eficiente. Deve-se salientar também que devido ao fato do petróleo parafínico originalmente já conter 5,12 % de água, as amostras desse óleo não precisaram ser preparadas, podendo ser utilizadas em sua forma original.

Tabela 6. Teor de água emulsionada nas amostras preparadas com ambos os óleos.

Teor de Água planejado (%)	Teor de Água Real não parafínico (%)	Desvio Padrão	Teor de Água Real parafínico (%)	Desvio Padrão
35%	36,40	1,36	35,52	0,78
35%	34,50		36,57	
35%	35,67		35,80	
35%	33,30		37,25	
20%	22,00	2,41	22,50	1,61
20%	21,60		19,42	
20%	17,64		20,16	
5%	5,20	0,08	5,12	
5%	5,32			
5%	5,35			
5%	5,38			

4.8. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE ABSOLUTA E DENSIDADE API

Os petróleos estudados tiveram a sua densidade relativa e °API quantificados para verificar se as emulsões preparadas eram iguais para garantir que o planejamento experimental foi seguido adequadamente. O petróleo não parafínico apresentou uma densidade relativa de 0,8917 g/cm³ e 26,49°API.

Como a densidade API só abrange petróleos crus sem a presença de água, o petróleo parafínico, por possuir 5,12 % de água emulsionada, precisou sofrer desidratação com a adição 100 ppm de Dissolvan 961 e permanecer por 8 horas em uma estufa a 80°C para promover a separação. O petróleo parafínico desidratado apresentou 0,8 % de água emulsionada, massa específica de 0,8495 g/cm³ e 34,28°API. Como o esperado, o petróleo parafínico apresentou um alto grau API devido a sua grande quantidade de parafinas, se aproximando ao valor característico de petróleos classificados como leves (35°API) enquanto o petróleo não parafínico pode ser classificado como um petróleo intermediário.

No que se refere à emulsão, a adição de água às amostras implicaria não só no aumento de sua viscosidade, mas também de sua massa específica. Os valores de densidade relativa devem ser quantificados para garantir que as amostras preparadas sejam representativas e não possuam valores

discrepantes dentro do mesmo teor de água, para não impactar no planejamento experimental.

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos nesta análise. Novamente ambas as amostras apresentam valores muito próximos, validando a repetitividade da técnica de preparo de emulsões e a utilização das amostras nos experimentos.

Tabela 7. Densidade relativa das amostras preparadas com ambos os óleos.

Teor de Água planejado (%)	Densidade Relativa não parafínico (g/cm³)	Desvio Padrão	Densidade Relativa parafínico (g/cm³)	Desvio Padrão
35%	0,9426	0,0024	0,9001	0,0085
35%	0,9436		0,9164	
35%	0,9435		0,9075	
35%	0,9385		0,9186	
20%	0,9210	0,0014	0,8959	0,0046
20%	0,9184		0,8889	
20%	0,9187		0,8975	
5%	0,9000	0,009	0,8548	
5%	0,8988			
5%	0,8999			
5%	0,9011			

4.9. DETERMINAÇÃO DO PONTO DE FLUIDEZ

Um fator que impacta diretamente sobre o escoamento do petróleo é o ganho de viscosidade decorrente da precipitação de parafina na linha de produção. A determinação do ponto de fluidez esclarece em que temperatura o escoamento do petróleo começa a se tornar difícil devido ao aumento da viscosidade, seja ela decorrente da diminuição da temperatura, e/ou cristalização de parafinas.

A Tabela 8 apresenta os valores de ponto de fluidez do petróleo não parafínico e das emulsões preparadas. Fica evidente o aumento do ponto de fluidez decorrente da adição de água. Este aumento ocorre devido à formação de gel pela interação das gotículas de óleo e as parafinas precipitadas. Tanto o petróleo cru quanto todas as amostras preparadas com o óleo parafínico apresentaram o ponto fluidez de 36°C. Este resultado indica que mesmo com

35% de água emulsionada, a quantidade de parafinas presente é tão grande que esse fator prepondera no processo, e portanto o teor de água não afeta seu ponto de fluidez.

Tabela 8. Ponto de fluidez das amostras preparadas com o petróleo não parafínico.

Teor de Água planejado (%)	Ponto de fluidez (°C)
35%	-3
20%	-9
5%	-12
Petróleo Cru	-12

4.10. ENSAIOS DE ESCOAMENTO DE PETRÓLEO

Os reogramas dos dois tipos de petróleos em estudo demonstraram semelhanças em seu comportamento reológico acima da TIAC, porém, os ensaios que levam em consideração a presença de parafinas no óleo e sua precipitação apresentam diferenças importantes entre eles.

Esta diferença certamente irá causar alterações no comportamento do escoamento. A hipótese mais lógica é que a presença de parafinas afete mais a viscosidade no escoamento do óleo parafínico do que no óleo não parafínico.

4.10.1. PETRÓLEO PARAFÍNICO

Os ensaios com o petróleo parafínico foram conduzidos levando em consideração as limitações do aparato experimental que é a pressão máxima de 10 bar. As amostras preparadas com o petróleo parafínico tiveram seus ensaios conduzidos até que a diferença entre a pressão de entrada e saída do processo alcançassem o valor de 8 bar ou, até 6 horas de operação quando esta diferença de pressão não for atingida.

A estratégia utilizada foi descrita no capítulo de materiais e métodos. Os resultados apresentados na Tabela 9 resultaram nas curvas que são mostradas na Figura 17. Observa-se que na maior parte dos ensaios chegou-se à variação

máxima de pressão em menos de duas horas de operação. Os resultados apresentados indicaram que a melhor estratégia para compor o planejamento de experimentos foi a aquisição dos dados de diferença de pressão em um tempo fixo. O menor tempo com o qual a pressão máxima é atingida foi definido como o tempo de tomada do valor do diferencial de pressão para todos os ensaios.

A pior condição de escoamento configurou-se como sendo o ensaio 1, a amostra foi imposta a condições de temperatura de 20°C, vazão de 150 ml/min e teor de água de 5%, alcançando-se uma diferença de pressão de 8,03 bar em 36 minutos. Estando definidas as condições em que a pressão chega ao máximo no menor tempo, para todos os ensaios, com ambos os petróleos, esse valor de diferencial de pressão no tempo de ensaio - de 36 minutos - foi utilizado na análise estatística. Os valores considerados para cada ensaio foram registrados na última coluna da Tabela 9.

É possível verificar um comportamento semelhante em cada ensaio exibido na Figura 17. Os ensaios 4 (temperatura de 25°C, vazão de 200 mL/min e teor de água de 5 %) e 8 (temperatura de 25°C, vazão de 200 mL/min e teor de água de 35 %) apresentam perfis discrepantes, pois com a temperatura de 25°C e vazão de 200 mL/min a temperatura é tão alta e o tempo de residência do óleo no tubo de teste é tão pequeno que a temperatura do óleo não alcança sua TIAC e, conseqüentemente, o seu ganho de pressão é menos acentuado.

Tabela 9. Diferencial de pressão das amostras preparadas com o petróleo parafínico.

Ensaio	Temperatura (°C)	Vazão (mL/min)	Teor de água (%)	Diferencial de Pressão (bar)
1	20,0	150	5	8,03
2	25,0	150	5	1,07
3	20,0	200	5	4,92
4	25,0	200	5	0,71
5	20,0	150	35	5,67
6	25,0	150	35	3,06
7	20,0	200	35	3,77
8	25,0	200	35	3,53
9	22,5	175	20	4,35
10	22,5	175	20	4,69
11	22,5	175	20	3,78

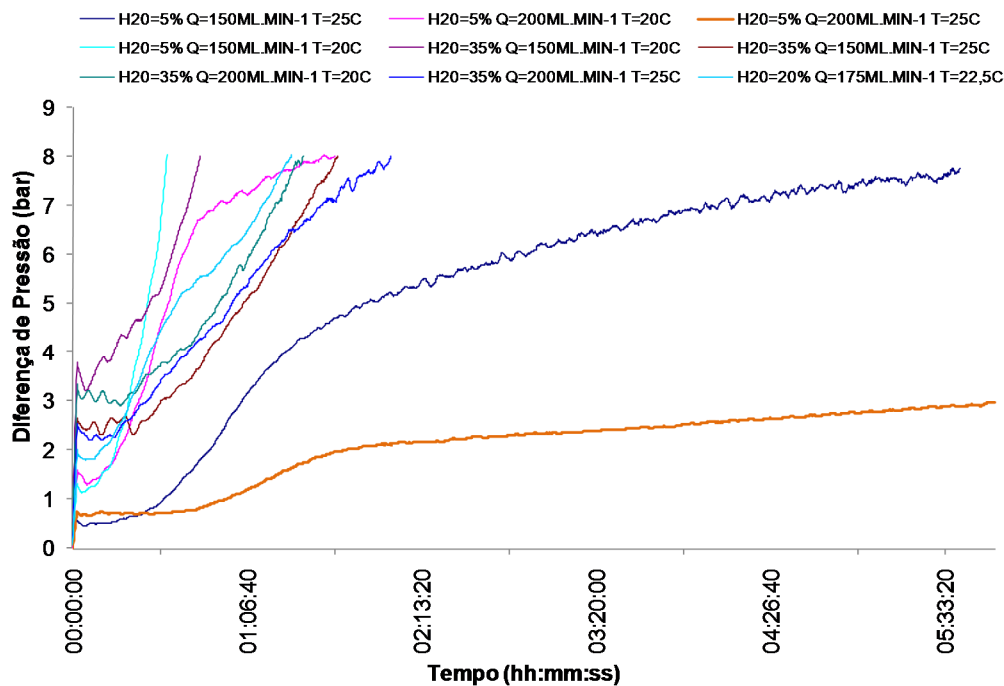


Figura 17. Resultados dos ensaios de escoamento com as amostras preparadas com o petróleo parafínico.

Os dados da Tabela 9 foram tratados com auxílio da estatística e os modelos empíricos representados pelas Figuras 18, 19 e 20 foram avaliados em relação à sua significância por meio da análise de variância, cujos valores podem ser encontrados na Tabela 10.

Observa-se então que as variáveis que influenciaram de maneira mais significativa o processo foram a temperatura, a vazão de óleo, a interação entre a temperatura e a vazão de óleo e a interação entre a temperatura e o teor de água. Além disso, os dados experimentais se ajustaram a um plano linear com coeficiente de regressão (R^2) de 0,97952, o que significa que o modelo linear pode ser considerado adequado para descrever o comportamento do sistema em estudo. Outra informação importante que se pode tirar da Tabela 10 é que a variância média do experimento é 0,21030, que pode ser considerado um valor baixo.

A Tabela 11 mostra os efeitos atribuídos às variáveis independentes consideradas neste estudo. Ao variar a temperatura de 20°C 25°C, a perda de carga diminui de 3,5 bar. No caso da vazão, ao variar de 150mL/min para 200mL/min, a perda de carga diminui de 1,225 bar. No caso das interações da temperatura com a vazão e o teor de água, a perda de carga aumentou de 1,28

bar e 2,08 bar, respectivamente. Porém, o teor de água e a interação entre a vazão e o teor de água não demonstraram ser significativos para o estudo de perda de carga do escoamento envolvendo o petróleo parafínico, pelo menos na faixa de trabalho utilizada.

Tabela 10. ANOVA dos ensaios das amostras preparadas com o petróleo parafínico.

Fator	SQ	GL	MQ	F	p
1 Temperatura (°C)	<u>24,57005</u>	<u>1</u>	<u>24,57005</u>	<u>116,8314</u>	<u>0,000416</u>
2 Vazão (ml/min)	<u>3,00125</u>	<u>1</u>	<u>3,00125</u>	<u>14,2710</u>	<u>0,019474</u>
3 Teor de Água (%)	0,21125	1	0,21125	1,0045	0,372937
1 com 2	<u>3,27680</u>	<u>1</u>	<u>3,27680</u>	<u>15,5813</u>	<u>0,016856</u>
1 com 3	<u>8,65280</u>	<u>1</u>	<u>8,65280</u>	<u>41,1444</u>	<u>0,003036</u>
2 com 3	0,52020	1	0,52020	2,4736	0,190880
Erro	0,84121	4	0,21030		
Total	41,07356	10			

Onde SQ é a soma quadrática, GL são os graus de liberdade, MQ é a média quadrática, F é o fator F e p é o p-valor responsável pela significância dos resultados. Todos os valores das variáveis significativas se encontram em sublinhado por ter p-valores abaixo de 5 %, ou seja, 95 % de significância de que o modelo retrata fisicamente o processo.

Tabela 11. Estimativa dos Efeitos dos ensaios do petróleo parafínico.

Fator	Efeito	Erro Padrão	p	Estimativa Inferior	Estimativa Superior
Constante	<u>3,96182</u>	<u>0,138270</u>	<u>0,000009</u>	<u>3,57792</u>	<u>4,34572</u>
1 Temperatura (°C)	<u>-3,50500</u>	<u>0,324271</u>	<u>0,000416</u>	<u>-4,40532</u>	<u>-2,60468</u>
2 Vazão (ml/min)	<u>-1,22500</u>	<u>0,324271</u>	<u>0,019474</u>	<u>-2,12532</u>	<u>-0,32468</u>
3 Teor de Água (%)	0,32500	0,324271	0,372937	-0,57532	1,22532
1 com 2	<u>1,28000</u>	<u>0,324271</u>	<u>0,016856</u>	<u>0,37968</u>	<u>2,18032</u>
1 com 3	<u>2,08000</u>	<u>0,324271</u>	<u>0,003036</u>	<u>1,17968</u>	<u>2,98032</u>
2 com 3	0,51000	0,324271	0,190880	-0,39032	1,41032

Os resultados da Tabela 9 foram apresentados em forma de plano a partir de inferências estatísticas, com 95% de confiança, e os gráficos gerados são mostrados nas Figuras de 18 a 20.

A Figura 18 mostra o comportamento da temperatura e da vazão em função da perda de carga. Observa-se que a menor perda de carga ocorreu no nível mais alto de temperatura, em qualquer vazão da faixa considerada. Já a maior perda de carga ocorreu a menores temperaturas e em menores vazões. A perda de carga é independente da vazão apenas quando se impõe maiores temperaturas.

No nível de temperatura mais baixo (20°C) impõe-se ao petróleo parafínico uma temperatura média abaixo da sua TIAC (37,4°C), de forma que ocorre a cristalização de grandes quantidades de parafinas, aumentando a viscosidade do óleo. O tempo de residência do óleo no tubo de teste influencia afeta diretamente a sua temperatura, pois este permanece mais tempo perdendo calor para o meio onde o tubo está inserido. Portanto, quanto menor a vazão do óleo no sistema, maior será o tempo de residência no tubo de teste. Isto implica em uma menor temperatura média do óleo, o que aumenta a quantidade de parafinas cristalizadas e, conseqüentemente, a viscosidade do óleo. Vale salientar que este fenômeno ocasionado pela viscosidade só ocorreu quando a temperatura se tornou suficientemente baixa para que seus efeitos se combinassem. No entorno do nível mais alto de temperatura (25°C) a vazão interferiu levemente na pressão do sistema.

O teor de água não se mostrou significativo quanto ao seu efeito na perda de carga, pelo menos nas faixas estudadas. Porém, sua tendência é importante e deve ser analisada.

A Figura 19 mostra a influência do teor de água e da temperatura na perda de carga do escoamento. Observa-se que, quanto maior for a temperatura e menor o teor de água, menor será a perda de carga.

Nas amostras preparadas com o petróleo parafínico, o teor de água mostrou que o seu efeito isolado não é significativo, mas sua interação com a temperatura se mostrou importante. Isto se deve ao fato de haver uma interferência muito maior da parafina no aumento da viscosidade do que na presença de água emulsificada. Esta interferência é tão forte que, quanto maior for a quantidade de óleo na razão óleo/água da amostra, maior será a quantidade de parafinas cristalizadas e maior será a perda de carga do sistema.

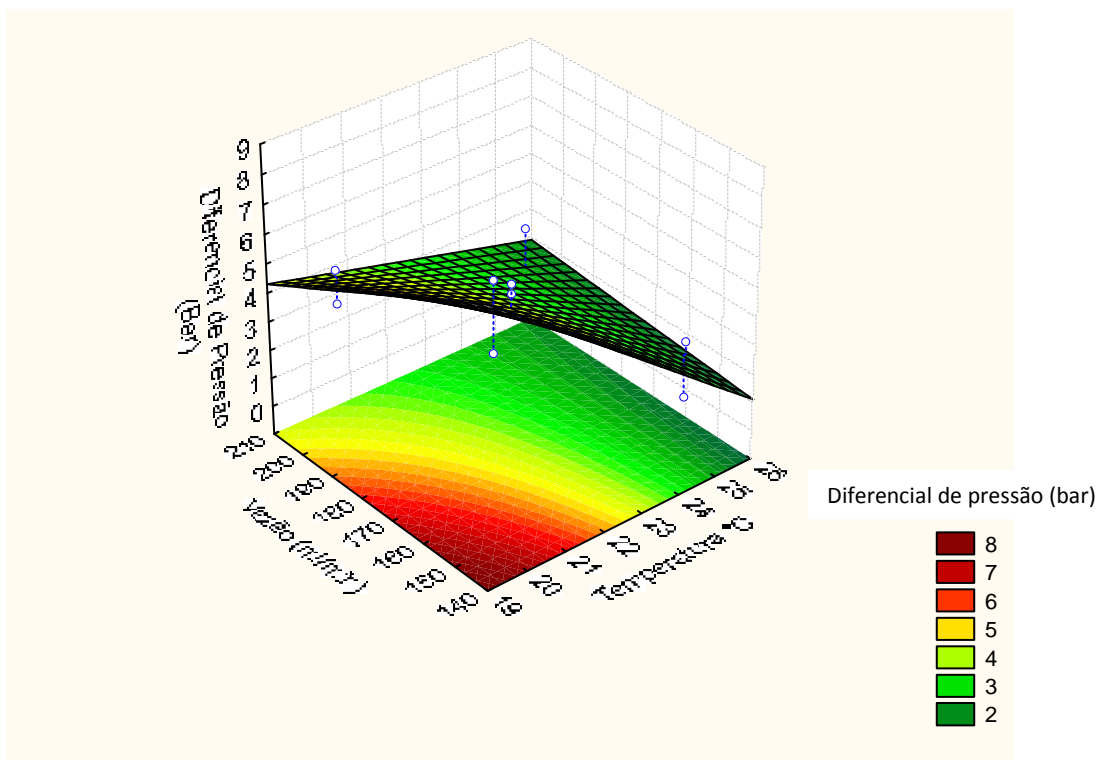


Figura 18. Superfície de resposta – Vazão e Temperatura – para o petróleo parafínico.

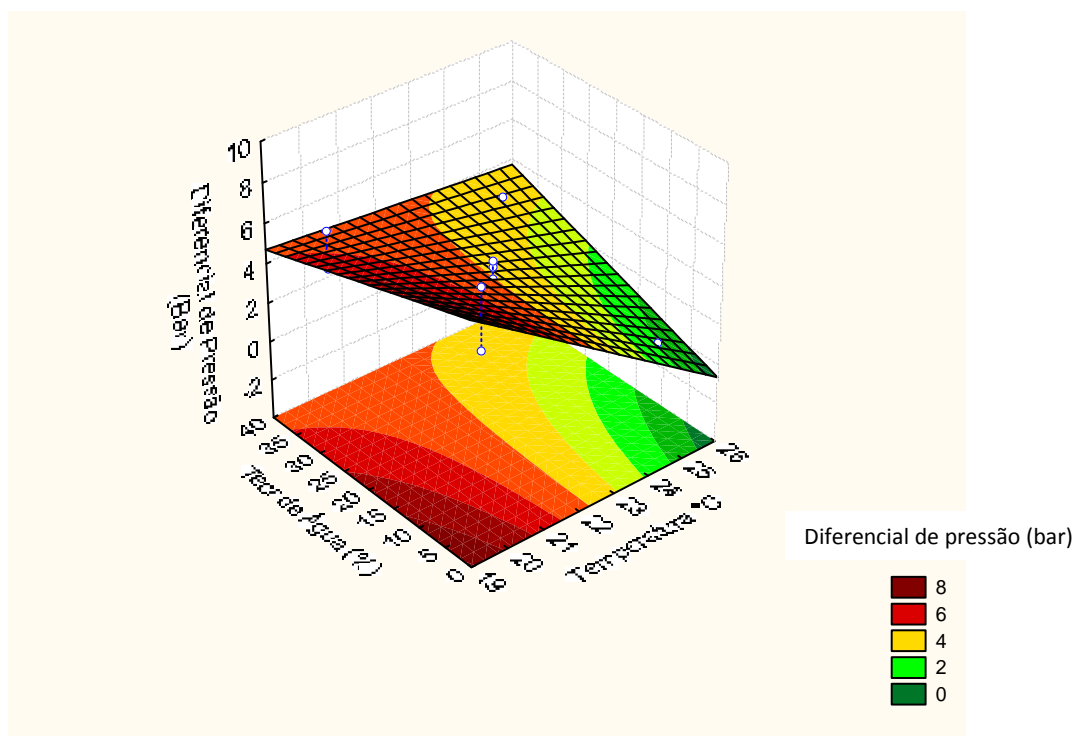


Figura 19. Superfície de resposta - Teor de Água e Temperatura – para o petróleo parafínico.

Isto sugere que a “gelificação” do petróleo na presença de água forma uma estrutura mais flexível do que na sua ausência. As gotículas de água

aumentam a flexibilidade do precipitado, tornando o seu escoamento mais fácil com a redução do ganho de pressão decorrente da “gelificação”.

Nos níveis mais altos de temperatura, onde não existe a cristalização, quanto maior for a quantidade de água na razão óleo/água da amostra maior é o diferencial de pressão do sistema. Esse fenômeno ocorre devido às gotículas de água que, sob o cisalhamento causado pelo escoamento, tendem a se dividir e se tornarem cada vez menores. Quanto menor for o tamanho dessas gotas, menor será a sua flexibilidade e divisibilidade, tornando seu comportamento em escoamento semelhante ao de um sólido presente no seio líquido do petróleo.

A Figura 20 representa a variação de vazão e do teor de água com a perda de carga do sistema. Observa-se uma pequena variação na perda de carga quando o teor de água se encontra em seu nível mais alto, para qualquer nível de vazão; de forma semelhante, há uma pequena variação na perda de carga quando a vazão se encontra em seu nível mais alto, para qualquer nível de teor de água. Esta figura demonstra a pouca significância da interação destas variáveis com a perda de carga, nos níveis estudados neste trabalho.

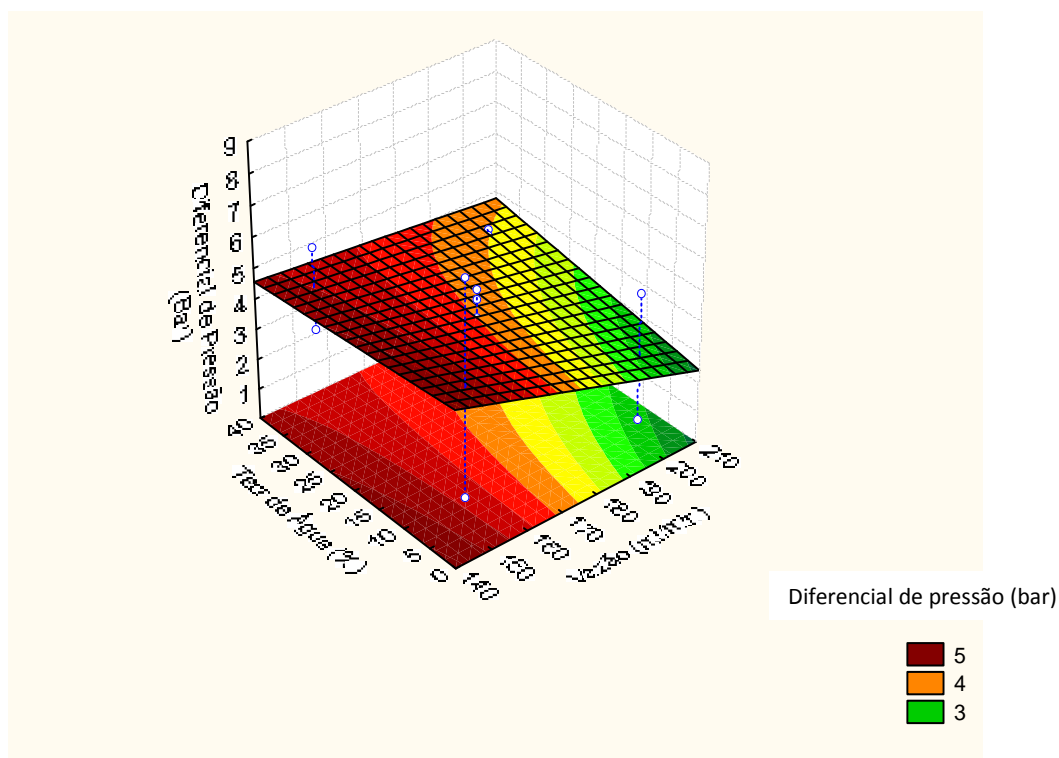


Figura 20. Superfície de resposta - Teor de Água e Vazão – para o petróleo parafínico.

4.10.2. PETRÓLEO NÃO PARAFÍNICO

O petróleo não parafínico foi avaliado seguindo a mesma metodologia aplicada ao petróleo parafínico e cada ensaio contido na Tabela 12 é representado na Figura 21.

A Figura 21 retrata uma perda de carga constante para todos os ensaios do petróleo não parafínico, diferenciando-se do petróleo parafínico apenas quando às condições operacionais impostas. Assim como foi adotado para o óleo parafínico, os valores da diferença de pressão a 36 minutos de ensaio foram utilizados no tratamento estatístico e se encontram na Tabela 12.

Os dados da Tabela 16 foram ajustados à um modelo linear, gerando os resultados mostrados nas Tabelas 13 e 14 e nas Figuras 22 a 24, com coeficiente de determinação (R^2) de 98,96%. Este resultado indica que a modelo linear representa adequadamente o sistema físico estudado. Além disso, os resultados apresentam uma variância média (σ^2) de 0,0084, indicando que os valores gerados se encontram muito próximos da sua média.

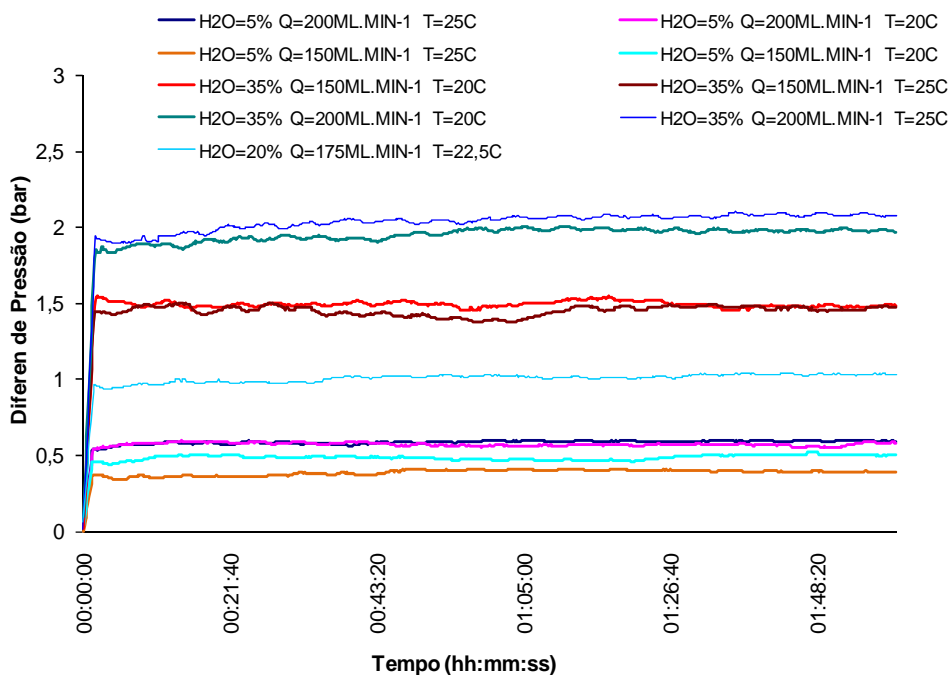


Figura 21. Resultados dos ensaios de escoamento com as amostras preparadas com o petróleo não parafínico.

Tabela 12. Diferencial de pressão das amostras preparadas com o petróleo não parafínico.

Ensaio	Temperatura (°C)	Vazão (mL/min)	Teor de água (%)	Diferencial de Pressão (bar)
1	20,0	150	5	0,49
2	25,0	150	5	0,37
3	20,0	200	5	0,57
4	25,0	200	5	0,58
5	20,0	150	35	1,48
6	25,0	150	35	1,42
7	20,0	200	35	1,93
8	25,0	200	35	2,02
9	22,5	175	20	1,00
10	22,5	175	20	1,01
11	22,5	175	20	0,95

Os valores do p-valor abaixo de 0,05 (95% de confiança) indicam as variáveis mais significativas para a faixa de valores estudada. Portanto, observa-se que os fatores mais significativos correspondem à vazão, ao teor de água e à interação entre a vazão e o teor de água. Por outro lado, observa-se que a temperatura, e suas interações, não são significativas. Este resultado parece ser adequado para o petróleo não parafínico, que teoricamente apresenta pouca influência da temperatura em seu escoamento pois, o aumento de viscosidade com o resfriamento de 5°C (de 25°C para 20°C) é muito pequeno, justificando a sua não significância numa faixa tão pequena.

Tabela 13. ANOVA dos ensaios das amostras preparadas com o petróleo não parafínico.

Fator	SQ	GL	MQ	F	p
1 Temperatura (°C)	0,000800	1	0,000800	0,0942	0,774226
2 Vazão (ml/min)	<u>0,224450</u>	<u>1</u>	<u>0,224450</u>	<u>26,4271</u>	<u>0,006788</u>
3 Teor de Água (%)	<u>2,928200</u>	<u>1</u>	<u>2,928200</u>	<u>344,7707</u>	<u>0,000050</u>
1 com 2	0,009800	1	0,009800	1,1539	0,343222
1 com 3	0,002450	1	0,002450	0,2885	0,619688
2 com 3	<u>0,072200</u>	<u>1</u>	<u>0,072200</u>	<u>8,5009</u>	<u>0,043433</u>
Erro	0,033973	4	0,008493		
Total	3,271873	10			

A Tabela 14 apresenta os efeitos significativos das variáveis vazão, teor de água e interação entre a vazão e o teor de água. Os resultados mostram que, ao aumentar a vazão de 150 mL/min para 200 mL/min, a perda de carga aumenta 0,335 bar. No caso do teor de água, ao passar de 5 % para 35 %, a perda de carga aumenta 1,21 bar. A interação entre a vazão e o teor de água proporciona um aumento na perda de carga de 0,19 bar.

Tabela 14. Estimativa dos Efeitos dos ensaios do petróleo não parafínico.

Fator	Efeito	Erro Padrão	p	Estimativa Inferior	Estimativa Superior
Constante	<u>1,074545</u>	<u>0,027787</u>	<u>0,000003</u>	<u>0,997397</u>	<u>1,151694</u>
1 Temperatura (°C)	-0,020000	0,065166	0,774226	-0,200929	0,160929
2 Vazão (ml/min)	<u>0,335000</u>	<u>0,065166</u>	<u>0,006788</u>	<u>0,154071</u>	<u>0,515929</u>
3 Teor de Água (%)	<u>1,210000</u>	<u>0,065166</u>	<u>0,000050</u>	<u>1,029071</u>	<u>1,390929</u>
1 com 2	0,070000	0,065166	0,343222	-0,110929	0,250929
1 com 3	0,035000	0,065166	0,619688	-0,145929	0,215929
2 com 3	<u>0,190000</u>	<u>0,065166</u>	<u>0,043433</u>	<u>0,009071</u>	<u>0,370929</u>

Os resultados mostrados na Tabela 12 podem ser representados em forma de gráficos a partir de inferências estatísticas, com 95% de confiança. As superfícies geradas são mostradas nas Figuras de 22 a 24.

A Figura 22 mostra a influência do teor de água e vazão em relação à perda de carga. Observa-se que a perda de carga é menor quando o teor de água e a vazão são menores. Porém, a variação de perda de carga é mais importante para o teor de água do que para a vazão quando esta se encontra num nível mais baixo.

Assim como ocorrido com o petróleo parafínico, a água, quando é uma fase dispersa no óleo, apresenta um comportamento semelhante ao de um sólido. Com isso, o fluido possuirá comportamento semelhante à de pequenos sólidos dispersos em um líquido, aumentando assim, a viscosidade da fase contínua. Como não ocorre precipitação de parafinas este fenômeno se mostra como o mais significativo dentre todos os que interferem na viscosidade do petróleo.

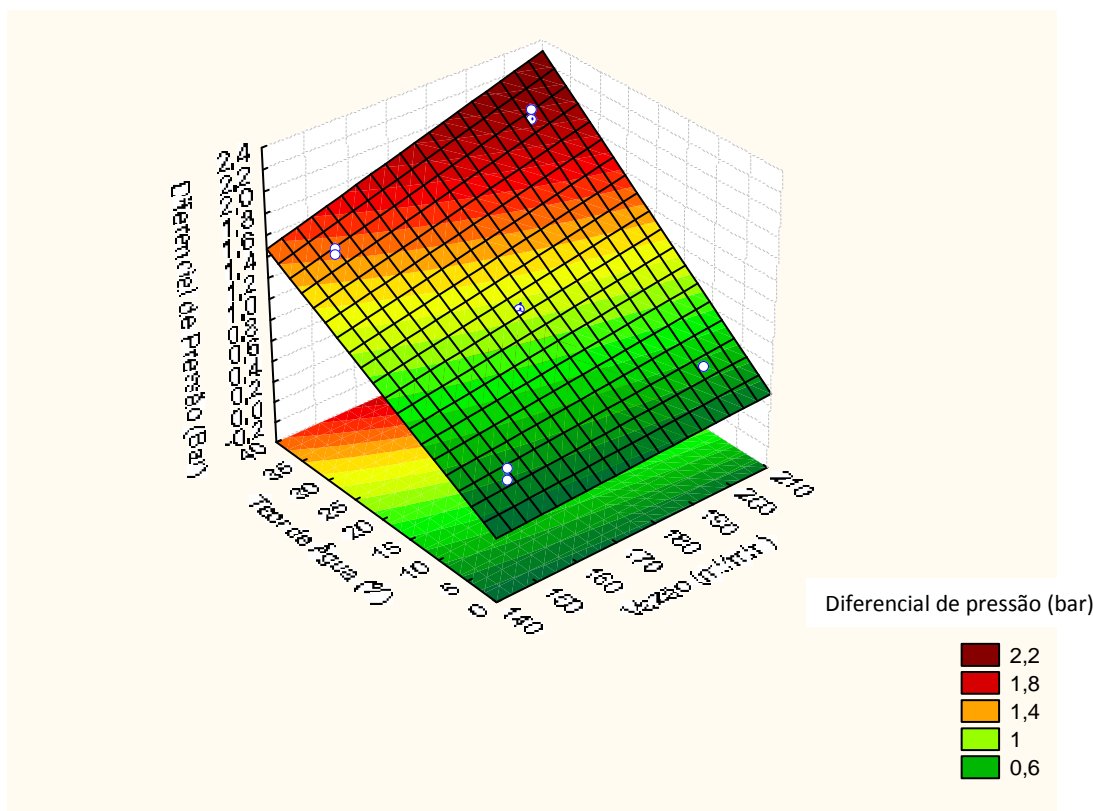


Figura 22 - Superfície de resposta - Teor de Água e Vazão – para o petróleo não parafínico.

É importante ressaltar que com a presença de gotículas de água no escoamento, o aumento da vazão não implicaria em deposição de parafinas, mas sim no aumento do cisalhamento imposto sobre essas gotículas e, conseqüentemente, no aumento da perda de carga. Por este motivo, a vazão proporciona um comportamento inverso ao exercido por ela no petróleo parafínico. Enquanto que no petróleo parafínico, quanto menor a vazão maior o ganho de pressão, no petróleo não parafínico quanto maior a vazão maior é o ganho de pressão.

A Tabela 13 mostrou que a variação da temperatura externa não foi significativa, e este fato é mostrado nas Figuras 23 e 24. Devido ao intervalo de temperatura estudado - de 20°C a 25°C - ser muito pequeno, a influência da temperatura no aumento da viscosidade do óleo também é muito pequena, justificando a sua não significância. Os níveis de temperatura definidos para os ensaios se encontram muito acima do 2º evento de cristalização do petróleo não parafínico (17,6°C).

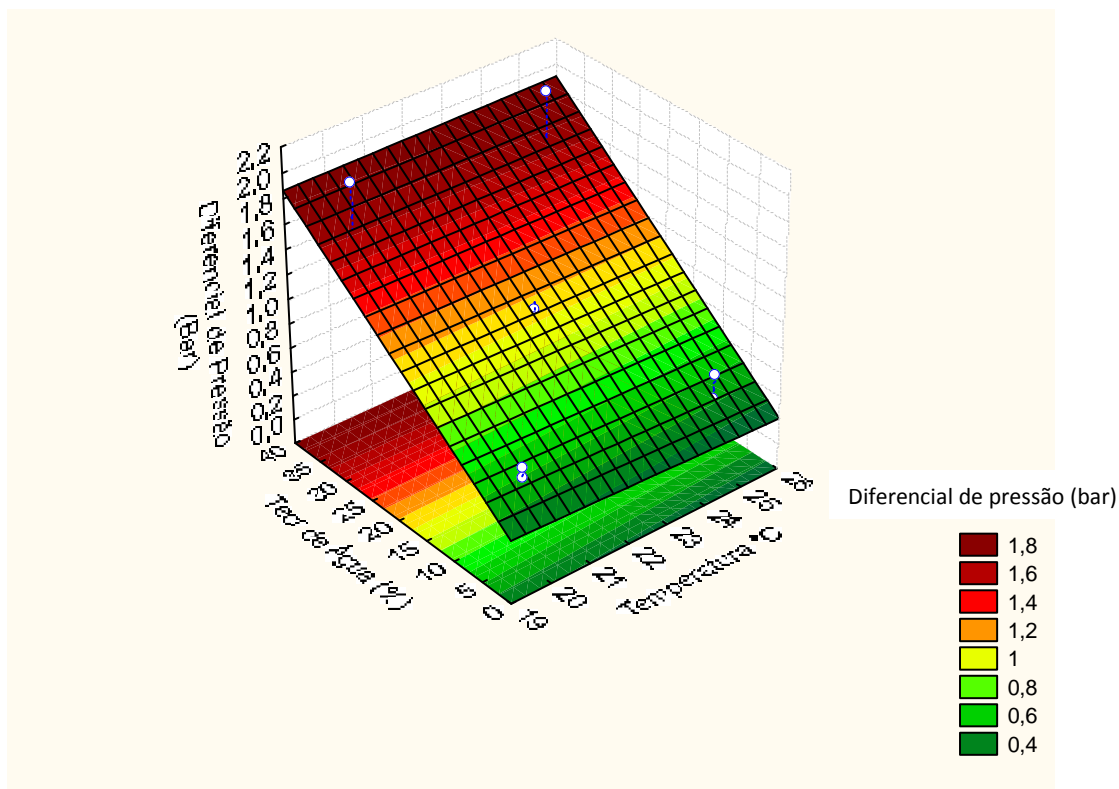


Figura 23 - Superfície de resposta - Teor de Água e Temperatura – para o petróleo não parafínico.

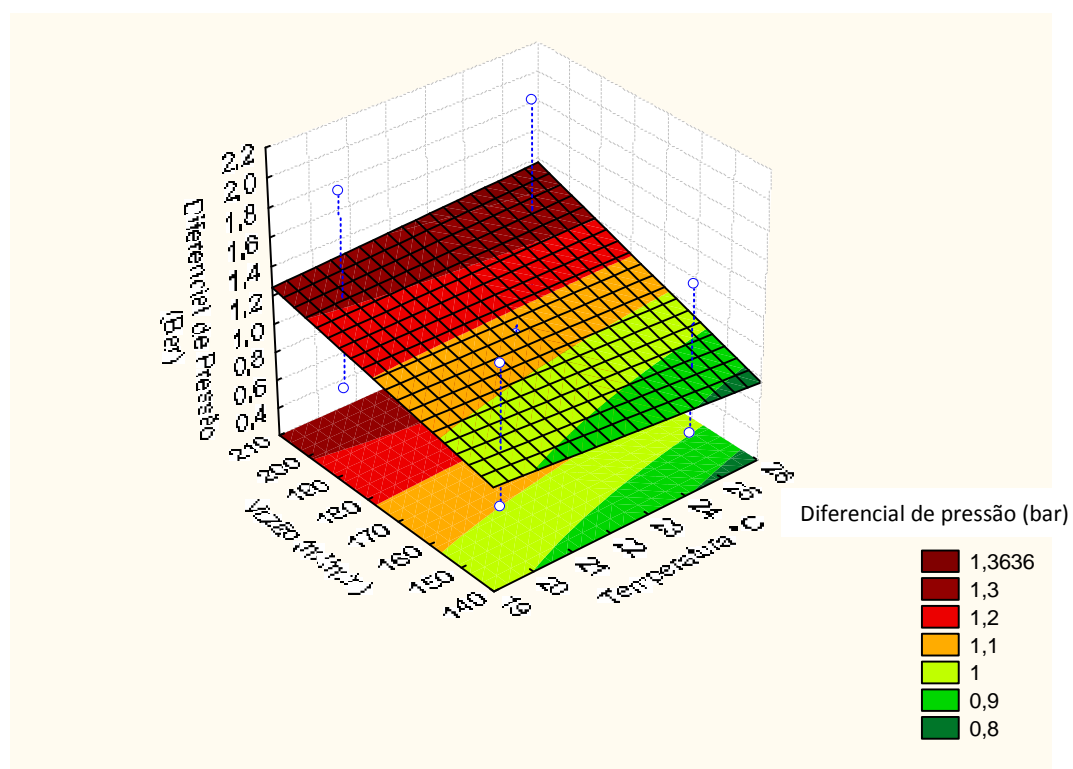


Figura 24 - Superfície de resposta - Vazão e Temperatura – para o petróleo não parafínico.

As curvas de microcalorimetria e microscopias óticas indicam que, em temperaturas acima do 2º evento de cristalização, ocorre pouca cristalização de parafinas e sua grande maioria das remanescentes permanecem solubilizadas. No caso dos ensaios em análise, como a temperatura de entrada foi de 55°C, a temperatura média do sistema se manteve muito acima do 2º evento de cristalização de forma que esta variável não foi significativa no intervalo de níveis definidos.

5. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados e analisados neste estudo proporcionaram uma estimativa do comportamento do escoamento encontrado na produção de petróleos parafínicos. Alguns resultados já são de conhecimento do público que trabalha com esses petróleos, mas esse trabalho trilha a determinação das causas básicas desses resultados.

Embora as propriedades reológicas dos dois óleos utilizados sejam bem próximas, acima da TIAC, o comportamento do escoamento do petróleo não parafínico é totalmente diferente do parafínico. Na faixa de trabalho utilizada, o petróleo parafínico se mostrou dependente da influência dos efeitos da vazão, temperatura e suas combinações com vazão e teor de água.

O efeito que se apresentou como mais significativo para o petróleo parafínico foi o da temperatura, sendo inversamente proporcional ao ganho de pressão. Devido à grande quantidade de parafinas presentes no petróleo parafínico, uma vez que a TIAC é alcançada ao se reduzir a temperatura desse tipo de petróleo, uma grande quantidade de parafina cristaliza e contribui com o aumento a perda de carga do sistema em escoamento. A vazão também é significativa e atua de forma inversamente proporcional ao ganho de pressão. Isto ocorre devido a baixas vazões proporcionarem grandes tempos de residência do petróleo na tubulação, provocando mais as perdas de calor e conseqüentemente de temperatura. A presença de água emulsificada no escoamento com precipitação de parafina configura a formação de gel pela interação das gotículas de água com o precipitado de parafina. Esta interação torna o precipitado mais flexível, facilitando o seu escoamento. Na ausência de precipitado, as gotículas de água tendem a se dividir devido ao cisalhamento imposto pelo escoamento, se comportando semelhantemente a um sólido disperso no petróleo, aumentando sua viscosidade.

O petróleo não parafínico sofre influência do teor de água, da vazão e da combinação destes dois efeitos. Devido a pouca quantidade de parafina presente no petróleo não parafínico, o efeito que se apresentou como mais significativo no estudo foi o teor de água, sendo seu aumento proporcional ao

ganho de pressão. Quanto maior é a quantidade de água emulsionada no petróleo não parafínico maior será a viscosidade do sistema devido ao comportamento das gotículas de água, semelhante ao de um sólido. A vazão se mostrou significativa e, ao contrário do ocorrido com o petróleo parafínico, a sua influência foi proporcional ao ganho da pressão. Quanto maior for vazão de um petróleo não parafínico, maior será o cisalhamento e, conseqüentemente, a perda de carga a ele associada.

O estudo comparativo entre os dois petróleos se mostrou importante, pois, embora diversos fatores influenciem o escoamento do petróleo, as suas significâncias foram determinadas, bem como as condições em que cada fator influencia o comportamento. Comparando um petróleo parafínico com um não parafínico, foi possível observar não só a diferença entre os ganhos de pressão ao longo do escoamento sob as mesmas condições, mas também verificar como o teor de água, a temperatura e a vazão influenciam o escoamento elucidando as dificuldades encontradas em campo na produção de petróleo.

6. TRABALHOS FUTUROS

Os trabalhos futuros envolvem uma análise mais abrangente, utilizando mais petróleos para um entendimento mais profundo do escoamento da gama de petróleos produzidos no Brasil. A influência do diâmetro e do comprimento da linha de produção na troca térmica entre o óleo e o meio também devem ser verificados com a utilização de diversas combinações entre comprimento e diâmetro.

Outros fatores também podem vir a ser verificados, como a presença de água livre e gás, e outros fenômenos como a formação de hidratos pode ser estudada. O método de análise também pode vir a trazer resultados enriquecedores como a utilização de uma grande quantidade de óleo de forma que toda a amostra que circule no sistema seja nova, retirando a utilização da recirculação da amostra no sistema e a solubilização das parafinas no vaso de amostra, após sua passagem no tubo de teste, se aproximando da condição real de produção.

Um estudo de uma equação que descreva o comportamento do escoamento dos petróleos de forma preditiva através dos resultados experimentais também pode vir a apresentar bons resultados futuros no entendimento do comportamento dos petróleos parafínicos durante seu escoamento.

7. REFERÊNCIAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, **ASTM D4052**: Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter, New York, 2011.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, **ASTM D4377**: Standard Test Method for Water in Crude Oils by Potentiometric Karl Fischer Titration, New York, 2011.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, **ASTM D5950**: Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products (Automatic Tilt Method), New York, 2007.
- AZEVEDO, L. F. A. Wax Deposition in Subsea Pipelines: a Review of Modeling Attempts. **Petroleum Science and Technology**, v. 21, p. 393-408. 2003.
- BARROS NETO. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas, SP: Unicamp, 2001.
- BORDALO, S.N.; OLIVEIRA, R.C. Escoamento bifásico óleo-água com precipitação de parafinas em dutos submarinos de produção de petróleo, **4o PDPETRO**. p. 21-24, 2007.
- BROWN, L. D. Flow Assurance: A (Pi)³ Discipline. **Offshore Technol. Conf.** OTC-14010,2002.
- CAMARGO, R. M. T.; GONÇALVES, M. A. L.; MONTESANTI, J. R. T.; CARDOSO, C. A. B. R.; MINAMI, K. A. Perspective View Of Flow Assurance In Deepwater Fields In Brazil. **Offshore Technol. Conf**, OTC – 16687, 2004.
- CREEK, J. L.; LUND, H. J.; BRILL, J. P.; VOLK, M. Wax Deposition in Single Phase Flow, **Fluid Phase Equilibria**, v.158 – 160, p. 801 – 811, 1999.
- CUNICO, M. W. M.; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZKI, S, F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N. **Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica**. Visão Acadêmica, Curitiba, v.9, n.1, 2008.
- ESAKLUL, K A; FUNG, G; HARRISON, G; PEREGO, R. Active Heating For Flow Assurance Control In Deepwater Flowlines. **Offshore Technol. Conf**, OTC – 15188, 2003.
- FARAYOLA, K. K.; ADEBOYE, Y. B.; ADEKOMAYA, O. A..Thermodynamics prediction of wax precipitation using the patel-teja equation of state. **Society of Petroleum Engineers Inc. (SPE)**, 136966, 2010.
- GAO, S. Investigation of Interactions between Gas Hydrates and Several Other Flow Assurance Elements. **Energy & Fuels** , v. 22, p. 3150–3153, 2008.
- HAMOUDA, A. A.; DAVIDSEN, S. An Approach for Simulation of Paraffin Deposition in Pipelines as a Function of Flow Characteristics with a Reference to Teeside Oil Pipeline. **Society of Petroleum Engineers Inc. (SPE)** 28966, 1995.

HUDSON, J. D. An overview of the na kika flow assurance design. **Offshore Technology Conference**, OTC 14186, 2002.

JAMALUDDIN, A.K.M.; NIGHSWANDER, J.; JOSHI, N. A Systematic Approach in Deepwater Flow Assurance Fluid Characterization. **Society of Petroleum Engineers Inc. (SPE)**, 71546, 2001.

LANGEVIN, D.; POTEAU, S.; HÉNAUT, I.; ARGILLIER, J. F. Crude Oil Emulsion Properties and their Application to Heavy Oil Transportation. **Oil & Gas Science and Technology**, V. 59, p. 511-521, 2004.

MISRA, S. BARUAH, S.; SINGH, K. Paraffin Problems in Crude Oil Production and Transportation: a Review, **SPE Production & Facilities**, v.10, n.1, p. 50-54, 1995.

NOVAES, R. C.S. **Campos maduros e áreas de acumulações marginais de petróleo e gás natural uma análise econômica no recôncavo baiano**, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Dissertação de Mestrado, 2009

OLIVEIRA, A. G de. **Caracterização da Distribuição do Tamanho de Gotas em Emulsões Água e Óleo Utilizando Diferentes Técnicas de Medição**, Instituto de Engenharia Mecânica, UNIFEI, Dissertação de Mestrado, 2010.

OLIVEIRA, M. C. K de.; CARVALHO, R. M.; CARVALHO, A. B.; COUTO, B. C.; FARIA, F. R. D.; CARDOSO, R. L. P. Waxy Crude Oil Emulsion Gel: Impact on Flow Assurance. **Energy & Fuels**, v. 24, p. 2287 - 2293, 2010.

OLIVEIRA, M. C. K de.; TEIXEIRA, A.; VIEIRA, L.C.; CARVALHO, R. M.; CARVALHO, A. B.; COUTO, B. C. Flow Assurance Study for Waxy Crude Oils. **Energy & Fuels**, v. 26, p. 2688 - 2695, 2012.

PASO, K.G.; FOGLER, H. S. Bulk stabilization in Wax Deposition Systems, **Energy & Fuels**, v. 18, p. 1005 – 1013, 2004.

PAULY, J.; DARIDON, J.; COUTINHO, J. A. P. Solid deposition as a function of temperature in the nC10+ (nC24-nC25-nC26) system. **Fluid Phase Equilibria**, v. 224, p. 237-244, 2004.

PAUSCHE, M. P. Typhoon Project: Flow Assurance Issues – How They Were Identified And Resolved. **Offshore Technology Conference**, OTC 14053, 2002.

PETROBRAS, CENPES, **PE-3C-00785-A**: Determinação da Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais (TIAC) por microscopia ótica com luz polarizada. Rio de Janeiro, 5p, 2004.

PETROBRAS, CENPES, **PE-3C-00809-0**: Procedimento Base para Determinação de Cera – UOP 46. Rio de Janeiro, 8p, 2003.

PETROBRAS, CENPES, **PE-3C-00941-0**: Determinação da Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais (TIAC) por microcalorimetria diferencial de varredura. Rio de Janeiro, 7p, 2004.

PETROBRAS, CENPES, **PE-3E-00096-0**: Determinação de tipos de compostos (análise de SARA) por cromatografia em camada fina, Rio de Janeiro, 2003.

PETROBRAS, CENPES, **PE-3E-00338-0**: Determinação de hidrocarbonetos aromáticos por cromatografia em fluido supercrítico, Rio de Janeiro, 2003.

PETROBRAS, CENPES, **PE-3E-00411-0**: Distribuição de hidrocarbonetos por Número de Átomos de Carbono por Cromatografia Gasosa em Petróleo. Rio de Janeiro, 8p, 2003.

PETROBRAS, CENPES, **PE-4CC-00056-E**: Determinação do teor de água em petróleo por titulação com reagente de Karl Fischer. Rio de Janeiro, 5p, 2008.

PETROBRAS, CENPES, **PE-4CC-00511-0**: Determinação da densidade relativa utilizando o densímetro DMA-4500 ANTON PAAR. Rio de Janeiro, 5p, 2006.

PETROBRAS, CENPES, **PE-4CC-00512-D**: Avaliação do comportamento reológico usando reômetro. Rio de Janeiro, 6p, 2010.

PETROBRAS, CENPES, **PE-4CC-00520-A**: Preparo de emulsões de petróleo do tipo água-em-óleo e o estudo de suas características. Rio de Janeiro, 5p, 2010.

PETROBRAS, CENPES, **PE-4CC-00622-0**: Simulador dinâmico de deposição orgânica (WAX FLOW LOOP). Rio de Janeiro, 10 p, 2011.

PETROBRAS, CENPES, **PE-4CC-00630-0**: Ponto de fluidez de petróleos. Rio de Janeiro, 60, 2012.

RIBEIRO, F.S; MENDES, P.R.S.; BRAGA, S.L.. Obstruction of pipelines due to paraffin deposition during the flow of crude oils. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v.40, n 18, p. 4319-4328,1997.

RONNINGSEN, H.P.; BJORN DAL, B.; HANSEN, A.B.; PEDERSEN, W.B. Wax Precipitation from North Sea Crude Oils. 1. Crystallization and Dissolution Temperatures, and Newtonian and Non-Newtonian Flow Properties. **Energy & Fuels**, v. 5, p. 895-908, 1991.

ROSVOLD, K. **Wax Deposition Models**. Department of Petroleum Engineering and Applied Geophysics. NTNU, Master Thesis, 2008..

SANTOS, P.C.S. **Precipitação de Parafina em Misturas de Petróleo: Medidas experimentais e Modelagem Termodinâmica**. Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, Dissertação de Mestrado, 1994.

SARACENO, A. da S. P. **Estudo do fenômeno de parafinação a partir de um óleo cru**. COPPE, UFRJ, Dissertação de Mestrado, 2007.

SENNA, B. D. **Estudo da viabilidade econômica em campos maduros**, Centro de Ciências Exatas e da Terra, UFRN, Dissertação de Mestrado, 2011.

SENRA, M.; PANACHAROENSAWAD, E.; KRAIWATTANAWONG, K.; SINGH, P.; FOGLER, H. S. Role of *n*- Polydispersity on the Crystallization of *n*-Alkanes from Solution. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 545-555, 2008.

SINGH, P.; WALKER, J; LEE, H. S.; GHARFEH, S.; THOMASON, B.; BLUMER, D. An Application of Vacuum Insulation Tubing (VIT) for Wax Control in an Arctic Environment. **Offshore Technology Conference**, Houston, 2006.

SKRIFVARS, B. J.; HANSEN, L.A; FRANDSEN, F. J.; DAM-JOHANSEN, K.; SORENSEN, H. S. Characterization on ashes and deposits from high-temperature coalstraw co-firing. **Energy & Fuels**, v.13, n.4. p803-816. 1999.

SZKLO, A. S. **Fundamentos de Refino de Petróleo**, Rio de Janeiro, Ed. Interciência, 2005.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro, Ed. Interciência, 2004

TINSLEY, J.F.; PRUD'HOMME, R.K. Deposition apparatus to study the effects of polymers and asphaltenes upon wax deposition. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 72, p.166-174, 2010.

TISSOT, B.; WELTE, D.H. **Petroleum Formation and Occurrence**. 2 ed., New York, Springer-Verlag, 1984.

UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, **UOP 46-85**, Paraffin Wax Content of Petroleum Oils and Asphalts, Illinois, 1985.

VENKATESAN, R.; NAGARAJAN, N. R.; PASO, K.; YI, Y. B.; SASTRY, A. M.; FOGKER, H, S. The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions, **Chemical Engineering Science**, v.60, pp. 3587 – 3598, 2005.

VIEIRA, L.C. **Estudo do efeito da pressão sobre a Cristalização de Parafinas de Petróleos**. Instituto de Macromoléculas, UFRJ, Tese de Doutorado, 2008.

VISINTIN, R.F.G.; LOCKHART, T.P.; LAPASIN, R.; D'ANTONA, P. Structure of waxy crude oil emulsion gels, **Journal Non-Newtonian Fluid Mech**, v. 149, p. 34-39, 2008.

WATSON, M. J.; PICKERING, P. F.; HAWKES, N. J. The flow assurance dilemma: risk vs. costs. **Harts E&P**, p. 36-40, may, 2003.