



IVANA FLORES LUTHI

CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE UM ÓLEO
PARAFÍNICO E ESTUDO EXPERIMENTAL DA
REPARTIDA DE UMA LINHA HORIZONTAL
BLOQUEADA COM ÓLEO PARAFÍNICO GELIFICADO

CAMPINAS

2013

i



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
E INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

IVANA FLORES LUTHI

**CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE UM ÓLEO
PARAFÍNICO E ESTUDO EXPERIMENTAL DA REPARTIDA
DE UMA LINHA HORIZONTAL BLOQUEADA COM ÓLEO
PARAFÍNICO GELIFICADO**

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Bannwart

Co-orientadora: Dra. Vanessa Cristina Bizotto Guersoni

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Petróleo da Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Mestra em Ciências e Engenharia de Petróleo na área de Exploração.

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida pela aluna Ivana Flores Luthi e orientada pelo Prof. Dr. Antonio Carlos Bannwart.

A handwritten signature in blue ink is written over a horizontal line. The signature is stylized and appears to be "Antonio Carlos Bannwart".

Orientador

CAMPINAS
2013

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

L977c Luthi, Ivana Flores, 1985-
Caracterização reológica de um óleo parafínico e estudo experimental da repartida de uma linha horizontal bloqueada com óleo parafínico gelificado / Ivana Flores Luthi. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Antonio Carlos Bannwart.
Coorientador: Vanessa Bizotto Guersoni.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências.

1. Gelificação. 2. Parafinas. 3. Temperatura. 4. Reologia. 5. escoamento. I. Bannwart, Antonio Carlos, 1955-. II. Guersoni, Vanessa Bizotto. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Rheological characterization of a waxy crude oil and experimental study of the restart of a horizontal line blocked with gelled waxy crude

Palavras-chave em inglês:

Gelation
Paraffin
Temperature
Rheology
Yield

Área de concentração: Exploração

Titulação: Mestra em Ciências e Engenharia de Petróleo

Banca examinadora:

Antonio Carlos Bannwart [Orientador]
Marcos Akira d'Ávila
Cláudio Marcos Ziglio

Data de defesa: 29-07-2013

Programa de Pós-Graduação: Ciências e Engenharia de Petróleo



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
E INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

**CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE UM ÓLEO PARAFÍNICO
E ESTUDO EXPERIMENTAL DA REPARTIDA DE UMA LINHA
HORIZONTAL BLOQUEADA COM ÓLEO PARAFÍNICO
GELIFICADO**

Autora: Ivana Flores Luthi
Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Bannwart
Co-orientadora: Dra. Vanessa Cristina Bizotto Guersoni

A banca examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta dissertação:

Prof. Dr. Antonio Carlos Bannwart, Presidente
DEP/FEM/UNICAMP

Prof. Dr. Marcos Akira Davila
DEMA/FEM/UNICAMP

Dr. Cláudio Marcos Ziglio
CENPES/PETROBRAS

Campinas, 29 de julho de 2013

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus amados pais, Ivo e Dalva, pelos inúmeros esforços e sacrifícios que fizeram até hoje para que eu conseguisse atingir os meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter me dado o dom da vida, por me proteger e me guiar.

À minha família, especialmente aos meus pais, Ivo e Dalva, pelo amor, dedicação, lições de honestidade e perseverança; minha avó Jobeli, pelo carinho, admiração e vigília constante e; meus irmãos, Leonardo e Guilherme, pela amizade e proteção.

Ao Prof. Dr. Antônio Bannwart pela confiança, competência, profissionalismo e orientações nesses anos de mestrado.

À Dra. Vanessa Guersoni pelo incentivo e suporte técnico.

Aos técnicos do LABPETRO, Cláudio e Mateus, pelo apoio e colaboração prestados.

Aos professores, pesquisadores e funcionários do DEP e do CEPETRO pelo auxílio direto e indireto na realização deste trabalho. Em especial à Dra. Fabiana Perrechil pela assistência e amizade.

À empresa Repsol-Sinopec pelo investimento e apoio técnico fornecido nos anos de pesquisa.

À Capes pelo suporte financeiro.

Aos queridos amigos do Rio Grande do Sul, que compreenderam as minhas ausências e incentivaram as minhas escolhas.

Aos meus amigos de Campinas que sempre estiveram presentes, nos momentos difíceis e alegres.

Ao meu namorado, Luiz, pelo companheirismo, dedicação e amor demonstrado, principalmente nos últimos e difíceis meses desta etapa.

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

RESUMO

LUTHI, Ivana Flores. *Caracterização Reológica de um Óleo Parafínico e Estudo Experimental da Repartida de uma Linha Horizontal Bloqueada com Óleo Parafínico Gelificado*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2013. 126 p. Dissertação de Mestrado.

O escoamento de petróleo através de linhas flexíveis submarinas está sujeito a paradas de produção por razões operacionais ou emergenciais. Na produção de óleos parafínicos em águas profundas (baixa temperatura do ambiente marinho, cerca de 4 °C) essas paradas podem causar o resfriamento abaixo do ponto de fluidez desses óleos. Nesta situação, uma estrutura gelificada é formada, composta por cristais de parafinas distribuídos em uma matriz viscosa, a qual bloqueia a linha de produção. A formação deste gel, bem como seu envelhecimento, representa sérios problemas para o processo de repartida, pois a pressão necessária para fazer fluir o óleo gelificado e conseqüentemente, retomar o escoamento na linha de produção, torna-se maior que a pressão normal de operação da linha. Para melhor compreensão do processo de retomada de escoamento, análises físico-químicas e reológicas, bem como testes de repartida, foram realizadas. Por meio de um reômetro, parâmetros essenciais que descrevem o comportamento reológico de um óleo parafínico cru, como TIAC (Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais), curvas de fluxo, tensão mínima de escoamento e tixotropia, foram caracterizados. Medições de tensão mínima de escoamento podem ser utilizadas para estimar a pressão mínima de repartida. No entanto, como o processo de fluência do gel é dependente do tempo, a tixotropia torna-se relevante e assim, o tempo necessário para desobstruir uma linha bloqueada com óleo gelificado dependerá principalmente da pressão aplicada e da viscosidade aparente, a qual decai com o tempo. Além disso, efeitos de encolhimento térmico e compressibilidade devido ao resfriamento e envelhecimento do óleo parafínico também devem ser considerados. Assim, testes de repartida foram realizados em uma linha horizontal bloqueada com óleo parafínico gelificado. Os resultados analisados foram comparados com as características reológicas estudadas. Dessa forma, foi verificado que o envelhecimento influencia na estruturação da rede de cristais de parafinas formada. A fluência do óleo parafínico é fortemente dependente do tempo. O caráter

tixotrópico do óleo parafínico foi revelado mostrando que este fator deve ser considerado nas análises de repartida. Assim, os testes de repartida na linha horizontal confirmaram que o processo de retomada do escoamento em uma linha gelificada possui forte dependência com as complexas propriedades reológicas do gel parafínico, além de uma propagação inicial da pressão durante a repartida. Portanto, quando esses fenômenos não são considerados, custos operacionais desnecessários são envolvidos, visto que pressões superestimadas são utilizadas no dimensionamento do sistema de bombeio.

Palavras-Chave

Óleo Parafínico, Gelificação, Repartida, Garantia de Escoamento

ABSTRACT

LUTHI, Ivana Flores. *Rheological Characterization of a Waxy Crude Oil and Experimental Study of the Restart of a Horizontal Line Blocked with Gelled Waxy Crude*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2013. 126 p. Dissertação de Mestrado.

Subsea deepwater flowlines transporting crudes are subjected to shutdowns for operational or emergency reasons. In the offshore deepwater production of waxy crudes, the low temperature of the surrounding seawater may lead the oil to cool below its pour point. In this situation, a gelled structure composed of paraffin crystals distributed through a viscous matrix is formed, blocking the flowline. The formation of this gel, as well as its aging, present serious complications for the flow restart process, since the required pumping pressure becomes greater than the normal operating pressure. To better understand the restart process, rheological tests and restart pressure measurements in a pipe were performed for a waxy crude. Using a rheometer, essential parameters that describe the behavior of the waxy crude, such as WAT (Wax Appearance Temperature), flow curves, yield stress and thixotropy were characterized. Yield stress measurements can be used to estimate the minimum pressure required to restart the flow. However, as the yielding process is time-dependent, related phenomena such as thixotropy is relevant for the gel breakup, because the time required to restart a line blocked with gelled waxy oil depends mainly on the applied pressure and apparent viscosity which decreases with time. Furthermore, effects of thermal shrinkage and compressibility due to cooling and aging may also be considered. Thus, start-up tests were also performed in a horizontal pipeline blocked with gelled waxy crude oil. The results were compared to the rheological characteristics determined by rheometry. Thus, it was verified that aging time influences the structure of the wax crystals network formed. The flow of paraffin oils is highly dependent on time. The thixotropic character of paraffin oil was revealed, showing this factor must be considered in the restart analyzes. The restart tests in the horizontal line confirmed that the restart process has close connection with the complex rheological properties of gelled crudes and also, that this process has an initial pressure

propagation. Therefore, when these phenomena are not considered, the use of conservative pressure values would lead to pump oversizing and unnecessary operational costs.

Key Words

Waxy Crude Oil, Gelation, Restart, Flow Assurance

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	vii
AGRADECIMENTOS.....	ix
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xv
LISTA DE FIGURAS	xxiii
LISTA DE TABELAS	xxix
LISTA DE NOMENCLATURAS	xxxí
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Motivação	2
1.2 Objetivos.....	3
1.3 Organização da Dissertação.....	4
2. CONCEITOS E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
2.1 Petróleo	5
2.1.1 Classificação dos Componentes do Petróleo.....	6
2.2 Comportamento de um Óleo Parafínico em Linhas Submarinas.....	7
2.2.1 Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais.....	9
2.2.2 Ponto de Fluidez e Temperatura de Gelificação	11
2.3 Reologia	12
2.3.1 Viscosidade	13
2.3.2 Fluidos Viscosos	15

2.3.3	Fluidos Dependentes do Tempo.....	17
2.3.4	Fluidos Viscoelásticos.....	17
2.4	Processo de Gelificação de um Óleo Parafínico em Linhas Submarinas	19
2.5	Características Reológicas e Mecânicas dos Óleos Parafínicos Gelificados	20
2.5.1	Tensão Mínima de Escoamento	20
2.5.2	Comportamento Viscoelástico	22
2.5.3	Tixotropia.....	23
2.5.4	Comportamento Mecânico	25
2.5.5	Fatores Influentes nas Propriedades dos Óleos Parafínicos Gelificados	26
2.5.5.1	História Térmica.....	26
2.5.6	Histórico de Cisalhamento	28
2.5.7	Tempo de Envelhecimento.....	29
2.6	Garantia de Escoamento	30
2.6.1	Repartida de Linhas Bloqueadas com Óleo Parafínico Gelificado.....	31
3.	SEÇÃO EXPERIMENTAL.....	37
3.1	Material.....	37
3.2	Análises Laboratoriais e Equipamentos Utilizados.	41
3.2.1	Pré-Tratamento.....	41
3.2.2	Caracterização Físico-Química do Óleo Parafínico	42
3.2.2.1	Caracterização das Frações Parafínicas.....	42
3.2.2.2	Teor de Água	43
3.2.2.3	Densidade	44
3.2.2.4	Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais (TIAC).....	45
3.2.2.5	Ponto de Fluidiez.....	45

3.2.3	Medições Reológicas.....	47
3.2.3.1	Determinação da TIAC através do Método Reo-Óptico.....	48
3.2.3.2	Análise da Microscopia.....	49
3.2.3.3	Variação da Viscosidade.....	49
3.2.3.4	Análises da Tensão Mínima de Escoamento.....	50
3.2.3.5	Temperatura de Gelificação.....	52
3.2.3.6	Análises da Formação da Rede de Cristais.....	52
3.2.3.7	Tixotropia.....	52
3.3	Linha Horizontal e Testes de Repartida.....	53
3.3.1	Linha Horizontal.....	54
3.3.1.1	Rugosidade da Seção de Teste.....	62
3.3.2	Protocolo dos Testes de Repartida.....	63
3.3.3	Procedimentos para os Testes de Repartida.....	64
3.3.3.1	Procedimento 01.....	65
3.3.3.2	Procedimento 02.....	65
3.3.3.3	Procedimento 03.....	65
3.3.3.4	Procedimento 04.....	65
3.3.3.5	Procedimento 05.....	66
3.3.3.6	Procedimento 06.....	66
3.3.3.7	Procedimento 07.....	66
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	67
4.1	Caracterização Físico-Química do Óleo Parafínico.....	67
4.1.1	Caracterização das Frações Parafínicas.....	67
4.1.2	Teor de Água.....	69

4.1.3	Densidade	70
4.1.4	Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais	70
4.1.4.1	Método de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)	70
4.1.4.2	Método Reo-Óptico	73
4.1.5	Ponto de Fluidez.....	74
4.1.6	Temperatura de Gelificação	75
4.2	Características Reológicas	77
4.2.1	Microscopia.....	77
4.2.2	Viscosidade	81
4.2.3	Formação da Rede de Cristais.....	84
4.2.4	Tensão Mínima de Escoamento	85
4.2.5	Tixotropia.....	93
4.3	Linha Horizontal e Experimentos de Repartida.....	98
4.3.1	Rugosidade da Tubulação da Seção de Teste.....	98
4.3.2	Testes de Repartida	99
4.3.2.2	Resultados dos Experimentos para o Procedimento 02.....	103
4.3.2.3	Resultados dos Experimentos para o Procedimento 03.....	104
4.3.2.4	Comparação da Equação Conservadora com os Procedimentos 01, 02 e 03.....	106
4.3.2.5	Resultados dos Experimentos para o Procedimento 04 e 05.....	107
4.3.2.6	Resultados dos Experimentos para o Procedimento 06 e 07.....	109
5.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	113
5.1	Conclusões	113
5.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	115

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	117
ANEXO I	125
ANEXO II.....	127

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Estrutura das parafinas encontradas no petróleo.....	8
Figura 2.2 Fluido viscoso entre placas, cisalhado por uma força aplicada na placa móvel.	13
Figura 2.3 Curvas reológicas de fluidos típicos.	15
Figura 2.4 Desenvolvimento da tensão mínima de escoamento para óleos parafínicos gelificados.	21
Figura 2.5 Exemplo de um loop de histerese.	24
Figura 2.6 Exemplo de um material tixotrópico durante um teste de inicialização.	24
Figura 2.7 Esquema da propagação da pressão durante o processo de repartida segundo análises experimentais realizadas por Borghi et al (2003).....	34
Figura 3.1 Tambores de óleo cru fornecidos pela empresa Repsol-Sinopec.....	38
Figura 3.2 Amostras de óleo cru com grande quantidade de água.....	39
Figura 3.3 Funil de separação com a mistura de óleo sendo aquecido pela cinta térmica.	39
Figura 3.4 Frasco de 1 Litro de óleo, após o processo de decantação (esquerda) e frasco 100 ml (direita) utilizado para fracionamento de quantidades menores de óleos para as análises.....	40
Figura 3.5 Imagem da parte interna de um galão de 50 L após retirada do óleo cru, que foi submetido ao procedimento de aquecimento e agitação durante 8 horas.....	41
Figura 3.6 Cromatógrafo utilizado na caracterização das frações parafínicas.	42
Figura 3.7 Densímetro DMA 4500 utilizado para as medidas de densidade do óleo.	44
Figura 3.8 Calorímetro utilizado nas análises de determinação da TIAC.....	45
Figura 3.9 No lado direito da figura há o aparato para acoplar o tubo de teste no interior do banho termostático. No lado esquerdo o tubo de teste é destacado.....	46

Figura 3.10 Reômetro utilizado nas análises reológicas.	47
Figura 3.11 Figura esquemática do conjunto cone/placa.	48
Figura 3.12 Fonte de luz polarizada e módulo Rheoscope acoplados ao reômetro para as análises de microestrutura.	49
Figura 3.13 Esquema da linha horizontal construída para os testes de repartida.	54
Figura 3. 14 Seção de teste no interior do banho de água.	55
Figura 3.15 Sensor diferencial de pressão com transmissão wireless acoplado à linha de teste..	55
Figura 3.16 Equipamento utilizado para controlar a temperatura da água do banho durante os testes de repartida e limpeza da linha.	56
Figura 3.17 Sistema de aquecimento e agitação do tanque de óleo, com destaque para a haste do agitador localizado no interior do tanque.	57
Figura 3.18 No lado esquerdo o tanque de óleo externo, no centro a válvula elétrica pneumática e no lado direito o sistema de pressurização.	58
Figura 3.19 Manômetro e termopar acoplados à linha próximo a entrada da seção de teste.	59
Figura 3.20 Layout do programa desenvolvido no software para o sistema de medição e controle dos testes de repartida.	60
Figura 3.21 Interface utilizada para monitoramento do sistema durante os testes de repartida...	61
Figura 3.22 Interface usada para monitoramento e controle da válvula elétrica pneumática.	61
Figura 3.23 Sentidos utilizados para as medições de rugosidade.....	62
Figura 3.24 Demonstração da medida de rugosidade média.	62
Figura 3.25 Imagem da parte interna da tubulação após procedimento de limpeza da linha.....	64
Figura 4.1 Análise de cromatografia gasosa do óleo parafínico estudado.	68
Figura 4.2 Análises de destilação simulada HT- SimDis CG HSTD para duas amostras do óleo.	69
Figura 4.3 Termogramas do óleo parafínico através do método DSC. (A) Taxa de resfriamento de 1 °C/min e (B) 3°C/min.	71

Figura 4.4 Porcentagem mássica da parafina precipitada em função da diminuição da temperatura, através de DSC realizado com taxa de resfriamento de 1 °C/min.....	73
Figura 4.5 Avaliação do módulo elástico e viscoso durante o resfriamento de amostras de óleo, amplitude 1 Pa e frequência 1 Hz. (A) Taxa de resfriamento de 1 °C /min e (B) 3 °C/min.....	76
Figura 4.6 Análise do tamanho dos cristais de parafina a 5 °C, através do software SPIP 5.1.6.	79
Figura 4.7 Diâmetro médio dos cristais de parafina como uma função da temperatura, para duas taxas de resfriamento estudadas.	80
Figura 4.8 Viscosidade do óleo parafínico a diferentes taxas de cisalhamento.	81
Figura 4.9 Viscosidade em função da temperatura em uma taxa constante de cisalhamento 1s ⁻¹ . As figuras mostram a microestrutura do óleo na temperatura de precipitação de parafina. Barra de escala= 10 µm.....	82
Figura 4.10 Comportamento do módulo elástico (G') e módulo viscoso (G'') em uma varredura de frequência, a uma amplitude de 1 Pa, para os diferentes tempos de envelhecimento analisados.	84
Figura 4.11 Teste de tensão controlada para os tempos de envelhecimento de 1 e 5 horas, realizados a uma taxa de carregamento igual a 1 Pa/min.....	87
Figura 4.12 Comparação entre as taxas de tensões aplicadas, 1 Pa/min e 10 Pa/min, para dois tempos de envelhecimento diferentes.....	88
Figura 4.13 Curva típica de uma varredura de tensão a baixa frequência (1 Hz). Resultado de um teste sem envelhecimento. Pontos de transição são indicados.	89
Figura 4.14 Testes de fluência e recuperação para o óleo gelificado a 5 °C, sem envelhecimento. (A) Recuperação da deformação do material e (B) quebra rápida da estrutura parafínica.	91
Figura 4.15 Testes de fluência e recuperação com tempo de envelhecimento igual a 1 hora. (A) Recuperação da deformação do material e (B) quebra rápida da estrutura de cristais de parafina.	92

Figura 4.16 Testes de fluência e recuperação com tempo de envelhecimento igual a 5 horas. (A) Recuperação da deformação do material e (B) quebra rápida da estrutura de cristais de parafina.	92
Figura 4.17 Loop de histerese para uma taxa de cisalhamento de 0 a 100 s ⁻¹ e em seguida, de 100 a 0 s ⁻¹ , na amostra de óleo resfriada a 5 °C e sem envelhecimento.	93
Figura 4.18 Tensão de cisalhamento em função do tempo para várias taxas de cisalhamento submetidas em amostras de óleo resfriadas e envelhecidas por 1 hora a 5 °C.	94
Figura 4.19 Taxa de cisalhamento em função do tempo, quando uma tensão igual a 100 Pa foi aplicada durante 60 minutos, em amostras submetidas à diferentes tempos de envelhecimento (0, 1, 5 e 24 horas).	96
Figura 4.20 Comportamento do gel quando submetido a diferentes tensões de cisalhamento durante 60 minutos. (A) Testes realizados sem envelhecimento, (B) 1 hora de envelhecimento e (C) 5 horas de tempo de envelhecimento.	97
Figura 4.21 Propagação da pressão através de uma linha gelificada quando uma taxa de 0,01 bar/s foi aplicada, após o óleo parafínico ser envelhecido por 5 horas.	100
Figura 4.22 Propagação da pressão através de uma linha gelificada quando uma taxa de 0,01 bar/s foi aplicada, após o óleo parafínico ser envelhecido por 24 horas.	101
Figura 4.23 Propagação da pressão através de um gel parafínico quando uma taxa de 0,08 bar/s foi aplicada. Tempo de envelhecimento do gel de 5 horas.	103
Figura 4.24 Propagação da pressão através de um gel parafínico submetido à pressão de 15 bar durante o processo de gelificação. Envelhecimento de 5 horas. Taxa de 0,01 bar/s.	104
Figura 4.25 Análise de repartida obtida através de uma pressão oscilando em torno de 0,1 bar.	108
Figura 4.26 Análise de repartida obtida através de uma pressão oscilando em torno de 0,5 bar.	108
Figura 4.27 Análise de repartida obtida através da aplicação de uma pressão oscilando em torno de 0,1 bar. Durante processo de gelificação pressão de 15 bar foi aplicada.	110

Figura 4.28 Análise de repartida obtida através da aplicação de uma pressão oscilando em torno de 0,5 bar. Durante processo de gelificação pressão de 15 bar foi aplicada.	110
Figura A.1 Análise de amostra de água (01) encontrada nos tambores de óleo parafínico.	125
Figura A.2 Análise de amostra de água (02) encontrada nos tambores de óleo parafínico.	125
Figura A.3 Segunda análise de propagação da pressão através de uma linha gelificada quando uma taxa de 0,01 bar/s foi aplicada, após o óleo parafínico ser envelhecido por 5 horas.....	127
Figura A.4 Segunda análise de propagação da pressão através de uma linha gelificada quando uma taxa de 0,01 bar/s foi aplicada, após o óleo parafínico ser envelhecido por 24 horas.....	128
Figura A.5 Terceira análise de propagação da pressão através de uma linha gelificada quando uma taxa de 0,01 bar/s foi aplicada, após o óleo parafínico ser envelhecido por 24 horas.....	128
Figura A.6 Segunda análise de propagação da pressão através de uma linha gelificada quando uma taxa de 0,08 bar/s foi aplicada, após o óleo parafínico ser envelhecido por 5 horas.....	129
Figura A.7 Segunda análise de propagação da pressão através de uma linha gelificada. Taxa de pressão de 0,01 bar/s. Tempo de envelhecimento de 5 horas. Durante processo de gelificação pressão de 15 bar foi aplicada.....	129
Figura A.8 Segunda análise de repartida realizada através da aplicação de uma pressão média de 0,1 bar. Sem pressurização durante o processo de gelificação.	130
Figura A.9 Segunda análise de repartida realizada através da aplicação de uma pressão média de 0,1 bar. Sem pressurização durante o processo de gelificação.	130

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Análise elementar do óleo cru típico.	5
Tabela 2.2 Classificação do grau API.	7
Tabela 3.1 Resumos dos procedimentos realizados nos testes de repartida.	66
Tabela 4.1 Porcentagem mássica, para alguns números de carbonos, obtida através da cromatografia gasosa para o óleo parafínico.	68
Tabela 4.2 Teor de umidade medido no óleo parafínico.	70
Tabela 4.3 Densidade do óleo parafínico em diferentes temperaturas.	70
Tabela 4.4 Resultados das análises de DSC obtidas através de duas taxas de resfriamento, 1 °C/min e 3 °C/min.	72
Tabela 4.5 Efeito da taxa de resfriamento na TIAC e microestrutura dos primeiros cristais obtidos usando a técnica reo-óptica. Barra de escala = 10 µm.	74
Tabela 4.6 Temperaturas obtidas para o ponto de fluidez.	75
Tabela 4.7 Resultado das análises para a temperatura de gelificação através de duas taxas de resfriamento diferentes, 1 °C/min e 3 °C/min.	76
Tabela 4.8 Imagens de microscopias do óleo parafínico resfriado a duas taxas diferentes, 1 °C/min e 3 °C/min. Barra de Escala = 10 µm.	78
Tabela 4.9 Temperatura de precipitação de parafina em duas taxas de resfriamento (1 °C/min e 3 °C/min), da temperatura de precipitação de parafina. Análise em triplicata.	83
Tabela 4.10 Tensão mínima estática, para os diversos tempos de envelhecimento estudados, quando uma taxa de carregamento de 1 Pa/min foi aplicada.	85

Tabela 4.11 Parâmetros obtidos através das curvas reológicas com tensão controlada, à uma taxa de carregamento de pressão igual a 1 Pa/min, com os modelos de Bingham e Herschel & Bulkley.	87
Tabela 4.12 Tensão mínima estática para os tempos de envelhecimento de 1 e 5 horas, quando uma taxa de carregamento de 10 Pa/min foi aplicada.	88
Tabela 4.13 Valores de tensão mínima no limite elástico (τ_e) e tensão mínima estática (τ_s) para diferentes tempos de envelhecimento.	90
Tabela 4.14 Picos de tensão para os diferentes tempos de envelhecimento analisados.	95
Tabela 4.15 Medidas de rugosidade do tubo da seção de teste utilizada nos testes de repartida.	99
Tabela 4.16 Comparação entre os valores de pressão mínima obtidos pela equação conservadora e os experimentos através dos procedimentos 01, 02 e 03.	106

LISTA DE NOMENCLATURAS

Letras Latinas

A - Constante de Arrhenius

a – Área da Superfície de escoamento [m^2]

B – Constante do Líquido

d – diâmetro interno da tubulação [m]

De – número de Deborah

Ea – Energia de Ativação de um fluxo viscoso

F – Força aplicada a um escoamento [Pa]

G* - módulo complexo

G' - módulo de armazenamento

G'' - módulo de cisalhamento ou de perda

L – Comprimento da linha de escoamento [m]

k e n – Constantes reológicas do fluido

Re – Número de Reynolds

R – Constante universal dos gases

t – Tempo [s]

t_e – tempo do experimento

T – Temperatura [°C]

v – Velocidade da partícula [m/s]

y – Distância entre as placas estacionária e móvel [m]

v – Velocidade da partícula [m/s]

Letras Gregas

τ - Tensão de cisalhamento [Pa]

τ_{max} - tensão de cisalhamento máxima [Pa]

τ_e - Tensão mínima no limite elástico [Pa]

τ_s - Tensão mínima estática [Pa]

λ_r - tempo de relaxação característico do material

$\dot{\gamma}$ - Taxa de Cisalhamento [1/s]

$\dot{\gamma}_{max}$ - taxa de cisalhamento máxima [1/s]

μ - Viscosidade dinâmica [mPa.s]

μ_p - Viscosidade aparente [mPa.s]

ΔP – Variação de Pressão [Pa]

θ - ângulo de inclinação com a horizontal [graus]

v - Velocidade de escoamento [m/s]

Abreviações

G' - Módulo elástico

G'' - Módulo Viscoso

TIAC – Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais

DSC – Calorimetria de Varredura Diferencial

I_2 – Iodo

SO_2 – Dióxido de enxofre

KI – Iodeto de Potássio

CH₄ – Metano

C₆H₆ – Benzeno

Siglas

API – American Petroleum Institute

ASTM – American Society for Testing and Materials

CEPETRO – Centro de Estudos do Petróleo

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas.

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é atualmente a principal fonte de energia transportável no mundo e, portanto, um recurso essencial para o desenvolvimento de diversos setores produtivos e econômicos. Porém, sua prospecção e extração envolvem custos elevados e toda uma complexidade de estudos devido às características composicionais distintas dos óleos crus provenientes de diferentes reservatórios.

Cada tipo de petróleo é constituído por uma mistura complexa de diferentes hidrocarbonetos podendo conter também quantidades pequenas de nitrogênio, oxigênio, compostos de enxofre e íons metálicos. Devido a esta complexa composição química, separá-los em componentes puros é praticamente impossível. Assim, o petróleo é normalmente fracionado em grupos de acordo com a faixa de ebulição dos compostos. Dentre as frações que compõem o petróleo pode-se destacar a classe das parafinas.

Óleos parafínicos são comumente encontrados em várias partes do mundo e representam uma quantidade significativa das reservas mundiais. No entanto, a precipitação de cristais de parafina durante diversas fases da produção e do processamento deste tipo de óleo, gera problemas complicados para a indústria do petróleo, relacionados à garantia de escoamento em linhas e equipamentos.

Em condições de pressão e temperatura do reservatório, as parafinas encontram-se solúveis e estão em equilíbrio com o óleo cru, o qual se comporta como um fluido newtoniano com baixa viscosidade. No entanto, durante a produção e o transporte de petróleo ocorre a formação de depósitos de parafina nas paredes internas de válvulas, bombas, oleodutos, e equipamentos de superfície, reduzindo a capacidade de escoamento e em casos mais graves, bloqueando completamente a linha de produção. Esses depósitos de parafina ocorrem devido ao transporte do óleo parafínico em campos de produção *onshore* submetidos à temperaturas amenas e principalmente, durante o transporte do óleo em linhas submarinas por longas distâncias (produção *offshore*), as quais estão em contato com ambientes a baixas temperaturas, cerca de 4°C, diminuindo drasticamente a solubilidade das frações de parafinas no óleo cru.

Situações mais drásticas são relatadas quando paradas de produção (*shutdown*), tanto por razões operacionais ou emergenciais, ocorrem, pois o óleo parafínico, em uma condição estática, pode ser resfriado abaixo do seu ponto de fluidez, formando uma estrutura gelificada, composta por cristais de parafina depositados em uma matriz viscosa, a qual bloqueia a linha de produção. A formação deste gel, bem como seu envelhecimento, representa sérios problemas para a garantia de escoamento, pois dificulta a retomada do escoamento, visto que a pressão necessária para fraturar o óleo gelificado e conseqüentemente, repartir a linha de produção, torna-se maior que a pressão normal de operação.

Por vários anos, o processo de retomada de escoamento em linhas bloqueadas com óleo parafínico gelificado vem sendo estudado. No entanto, esta situação ainda não foi completamente compreendida, devido à complexa estrutura gelificada formada no interior das tubulações e as distintas propriedades reológicas do gel. Um bom entendimento deste processo e das características de um óleo parafínico cru é importante e necessário. Geralmente, as pressões de repartida utilizadas são superestimadas, pois consideram que a fratura ocorre simultaneamente em todo o comprimento do gel, quando um diferencial de pressão mínimo é aplicado na entrada da linha gelificada, resultando em maiores custos em equipamentos e operação devido ao incompleto entendimento deste processo.

1.1 Motivação

Uma operação econômica de produção de petróleo em águas profundas pode ser fortemente impactada por questões de garantia de escoamento quando óleos parafínicos são produzidos. Milhões de dólares já foram gastos por empresas produtoras de petróleo, buscando solucionar problemas relacionados à deposição e gelificação de óleos parafínicos no interior de uma linha de produção *offshore*. Venkatesan *et al.* (2005) relatam um caso de um campo de petróleo no Reino Unido (Lasmo), que precisou ser abandonado devido à obstrução das linhas de produção causada por depósitos de parafina, fato que gerou um custo superior a 100 milhões de dólares. No Brasil, na Bacia do Recôncavo Baiano devido ao alto teor de compostos parafínicos no petróleo produzido, muitos problemas de parafinação já foram relatados pela empresa Petrobras, resultando em atrasos de produção e perdas de equipamentos (Santos, 2002).

Nas últimas décadas, as reservas de petróleo tem sido encontradas em ambientes de produção cada vez mais desafiadores, como os reservatórios situados sob águas profundas. Dessa forma, a necessidade de retomar o escoamento de óleos parafínicos em longas linhas de produção *offshore*, após períodos de parada de produção, torna-se um desafio ainda mais importante para a indústria do petróleo devido à tendência deste tipo de óleo, quando resfriado em uma condição estática, formar um gel com características reológicas distintas. Descobertas recentes de reservas envolvendo óleos parafínicos, os quais já compreendem cerca de 20 % das reservas mundiais (Vinay *et al.*, 2007), intensificam a preocupação da indústria com a produção deste tipo de óleo.

Embora a repartida do escoamento em linhas bloqueadas com óleo parafínico gelificado seja uma das questões mais antiga estudadas na garantia de escoamento, a literatura revela, surpreendentemente, que poucos dados publicados estão disponíveis, sobretudo em se tratando de óleos crus (Borghetti *et al.*, 2003). Dessa forma, o estudo experimental do processo de desobstrução de uma linha de produção bloqueada com óleo parafínico cru gelificado torna-se extremamente importante por duas razões. Primeiro pela necessidade de melhor compreensão do processo. Segundo pela falta de dados experimentais disponíveis para o desenvolvimento futuro de um modelo analítico realístico, visto que despesas altíssimas podem ser geradas por perdas de tubulações e atrasos na produção se a pressão estimada para a repartida for insuficiente, bem como pressões conservadoras implicam em elevados custos operacionais desnecessários.

1.2 Objetivos

Por meio de testes físico-químicos e de experimentos reológicos, tem-se como objetivo caracterizar parâmetros essenciais de um óleo parafínico. Além disso, através do projeto e montagem de uma linha horizontal, este trabalho tem como propósito caracterizar experimentalmente o processo de repartida do escoamento em uma linha bloqueada com óleo parafínico gelificado.

Primeiramente, com o objetivo de melhor compreender o processo de cristalização das parafinas e a subsequente gelificação do óleo parafínico, análises físico-químicas e reológicas foram realizadas. Estudos das propriedades como tensão mínima de escoamento e tixotropia

também foram considerados nesta fase da pesquisa, visando investigar a influência desses parâmetros na pressão mínima de repartida esperada para as condições da linha.

Em um segundo momento, testes de repartida em uma linha horizontal constituíram o foco deste trabalho, através dos quais se pretendeu analisar a propagação da pressão no interior da linha resfriada e o tempo de aplicação desta pressão para fraturar o gel e conseqüentemente retomar o escoamento do óleo parafínico.

Com os resultados experimentais obtidos foi possível caracterizar o processo de repartida e as propriedades reológicas do gel parafínico que contribuem para a ocorrência deste fenômeno.

1.3 Organização da Dissertação

Este trabalho está dividido em cinco capítulos denominados de: *Introdução, Conceitos e Fundamentação Teórica, Seção Experimental, Resultados e Discussões e Conclusões.*

No Capítulo 1 uma breve introdução sobre o tema estudado é apresentado. As motivações, justificando o desenvolvimento desta pesquisa, e os objetivos propostos também estão descritos.

O Capítulo 2 apresenta os principais conceitos relacionados ao tema estudado, fornecendo informações necessárias para o entendimento do assunto.

No Capítulo 3, os procedimentos experimentais utilizado em todas as medições realizadas estão detalhadamente descritos. A montagem da linha horizontal, bem como todos os equipamentos utilizados para a execução dos testes de repartida também são apresentados.

O Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos após a realização dos experimentos. Cada resultado obtido foi detalhadamente analisado e discutido.

O Capítulo 5 traz as conclusões sobre os parâmetros reológicos estudados e o processo de repartida analisado, além de sugestões para trabalhos futuros.

2. CONCEITOS E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Petróleo

Petróleo é o nome dado às misturas naturais de hidrocarbonetos que podem ser encontradas no estado sólido, líquido ou gasoso, a depender das condições de pressão e temperatura a que estejam submetidas. O petróleo tanto pode aparecer em uma única fase como pode se apresentar em mais de uma fase de equilíbrio (Rosa *et al.*, 2006).

Os óleos crus obtidos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características diferentes. Alguns são pretos, densos, viscosos, liberando pouco ou nenhum gás, enquanto que outros são castanhos ou bastantes claros, com baixa viscosidade e densidade, liberando quantidade apreciável de gás. Entretanto, todos eles produzem análises elementares semelhantes aos dados apresentados na Tabela 2.1 (Thomas, 2001).

Tabela 2.1 Análise elementar do óleo cru típico.

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

Fonte: Thomas, 2001.

As altas porcentagens de carbono e hidrogênio existentes no petróleo mostra que os seus principais constituintes são os hidrocarbonetos. Outros constituintes aparecem sob a forma de compostos orgânicos com outros elementos, sendo os mais comuns o nitrogênio, o enxofre e o oxigênio, ainda, metais podem aparecer como sais de ácidos orgânicos. Assim, como o petróleo contém centenas de compostos químicos, ou seja, uma complexa composição química, separá-los em componentes puros ou misturas de composição conhecida é praticamente impossível. Dessa

forma, o petróleo é normalmente separado em frações de acordo com a faixa de ebulição dos compostos (Thomas, 2001).

2.1.1 Classificação dos Componentes do Petróleo

Um reservatório de petróleo é uma mistura complexa de multicomponentes. Nghiem & Kohse (2006) apresentam um sistema de classificação e nomenclatura para os componentes do petróleo, comumente usado na indústria, sendo:

- a) **Parafinas.** Esta classe incluiu *n*-alcanos e *iso*-alcanos, os quais possuem a fórmula geral C_nH_{2n+2} . Dentre os hidrocarbonetos parafínicos normais (*n*-alcanos), o Metano (CH_4) é o componente mais comum nos reservatórios de petróleo. Os *iso*-alcanos (ou isoparafinas) são hidrocarbonetos parafínicos que apresentam ramificações em um ou mais átomos de carbonos. A maioria dos componentes presentes nos depósitos de parafina sólida são parafinas de alto peso molecular.
- b) **Naftênicos.** Esta classe inclui os cicloalcanos, que são hidrocarbonetos semelhantes às parafinas, mas contêm uma ou mais estruturas cíclicas (dispostos na forma de anéis), sendo os elementos dessas estruturas cíclicas unidos por ligações simples.
- c) **Aromáticos.** Esta classe inclui todos os componentes que contêm um ou mais anel estrutural similar ao benzeno (C_6H_6), ou seja, esses hidrocarbonetos aromáticos são constituídos por ligações duplas e simples que se alteram em anéis com seis átomos de carbono.
- d) **Resinas e Asfaltenos.** Estes são grandes moléculas, com alta relação carbono/hidrogênio e presença de enxofre, oxigênio e nitrogênio. A estrutura básica é constituída de 3 a 10, ou mais anéis, geralmente aromáticos, em cada molécula. Os asfaltenos não estão dissolvidos no petróleo e sim dispersos na forma coloidal, asfaltenos puros são sólidos escuros e não voláteis, já as resinas são facilmente solúveis.

O teste SARA é uma análise comum utilizada na indústria do petróleo. Com este teste, os componentes do petróleo podem ser separados em quatro grupos (por frações de peso): saturados (inclui todos os componentes de hidrocarbonetos saturados, sendo esses, *n*-alcanos, *iso*-alcanos e cicloalcanos), aromáticos, resinas e asfaltenos. Métodos de cromatografia permitem determinar

a fração de massa de um único número de carbono (SCN) em uma fração de fluido. Análises detalhadas de PNA (parafina/naftênicos/aromáticos) também podem ser desenvolvidas, dependendo dos detalhes da análise, a fração aromática pode ou não incluir as resinas e os asfaltenos. Estas análises apesar de caras são especialmente valiosas para a modelagem de precipitação de parafina, uma vez que, de forma muito precisa, elas definem os componentes do fluido que irão precipitar como parafina (Nghiem & Kohse, 2006).

Através do grau API é possível classificar o petróleo e identificá-lo como óleo leve, médio, pesado ou ultrapesado. Como a densidade é uma propriedade dos líquidos, utiliza-se a expressão °API (grau API), do *American Petroleum Institute*, como referência para a densidade do petróleo medida em relação à água. Quanto maior o grau API, mais leve será o petróleo e maior valor de mercado ele terá. A Tabela 2.2 apresenta alguns valores de grau API aceitos mundialmente.

Tabela 2.2 Classificação do grau API.

Órgão	°API (Grau API)			
	Óleo Leve	Óleo Médio	Óleo Pesado	Óleo Ultra-pesado
Departamento de Energia dos Estados Unidos ⁽¹⁾	≥ 35,1	25 – 35,1	10 – 25	≤ 10
OPEP ⁽²⁾	≥ 32	26 – 32	10,5 – 26	≤ 10,5
ANP/Brasil ⁽³⁾	≥ 31,1	22,3 – 31,1	12 – 22,3	≤ 12

(1) www.energy.gov; (2) www.opec.org; (3) www.anp.gov.br

Este parâmetro é determinado através da seguinte correlação, como mostra a Equação (2.1):

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{\rho} - 131,5 \quad (2.1)$$

onde ρ é a densidade específica do óleo medida a 60 °F. O grau API é medido nas condições padrão de 1 atm (Mothé e Júnior, 2007).

2.2 Comportamento de um Óleo Parafínico em Linhas Submarinas

As parafinas encontradas no petróleo são complexas misturas formadas por alcanos de cadeia linear e ramificada (Nghiem & Kohse, 2006), com números de carbonos aproximadamente

entre 12 e 65. Esses alcanos de alto peso molecular são substâncias não polares, insolúveis em água e com densidades líquidas menores do que 1.0 g/mL (Allinger *et al.*, 1985). A Figura 2.1 apresenta um esquema dos tipos de parafinas encontrados no petróleo.

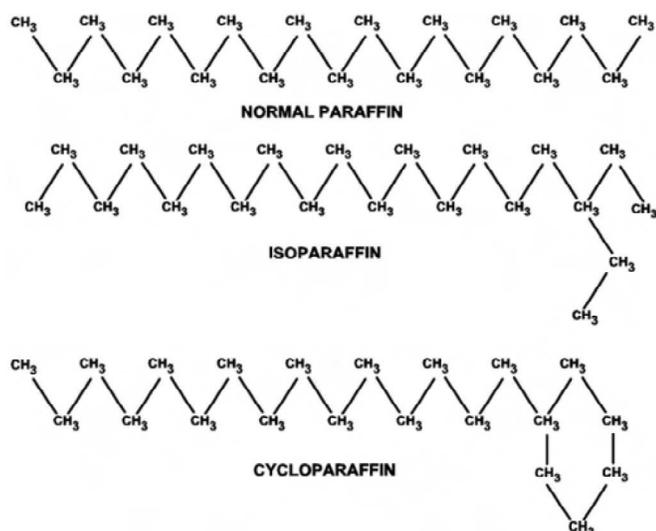


Figura 2.1 Estrutura das parafinas encontradas no petróleo.

Fonte: Nghiem e Kohse, 2006.

Nas condições de reservatório, alta temperatura (cerca de 70 a 150°C) e alta pressão (50 a 100MPa), os fluidos encontram-se em equilíbrio, a temperatura do reservatório excede a temperatura crítica de muitas frações leves (como metano e etano, além de gases associados, como nitrogênio e CO₂), conhecidas como componentes “supercríticos”, que atuam como solventes eficazes para as partículas pesadas (Carnahan, 1989). Dessa forma, as parafinas encontram-se completamente dissolvidas na mistura de óleo e o petróleo comporta-se como um fluido Newtoniano com baixa viscosidade (Singh *et al.*, 2000).

Quando um poço inicia sua produção de óleo, um gradiente de pressão é estabilizado, resultando no escoamento de fluido do reservatório através do meio poroso. Como a capacidade dos solventes supercríticos diminui quando a pressão diminui na direção do poço, se prevê a precipitação de partículas pesadas no reservatório (Carnahan, 1989). Apesar disso, é a temperatura o fator que mais dificulta uma produção de óleo parafínico, pois em uma produção *onshore* baixas temperaturas podem ser encontradas na superfície ou, em uma condição mais dramática, em uma produção de petróleo *offshore*, na qual o óleo cru extraído do poço é transportado em linhas submarinas por longas distâncias, que estão em contato com baixas

temperaturas (cerca de 4°C), sendo submetido a uma intensa diminuição da sua temperatura devido a perda de calor para a água do mar. Quando a temperatura do óleo diminui abaixo da temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC), a solubilidade das parafinas de alto peso molecular diminui drasticamente e então, cristais de parafina começam a precipitar na solução (Singh *et al.*, 2000). Um rápido aumento na viscosidade indica o aparecimento do comportamento de escoamento não-newtoniano, no qual o fluido não exibe uma direta proporcionalidade entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento (Wardhaugh & Boger, 1991), tornando-se assim, um fluido com características reológicas complexas.

As moléculas precipitadas estão na forma de cristais sólidos estáveis, as quais iniciam a formação, na parede fria da tubulação, de uma complexa rede de cristais de parafina com hidrocarbonetos remanescentes, ou seja, com uma fração de óleo líquido presa na rede de cristais, formando assim, uma fina camada de depósito de parafina. A camada de parafina continua a crescer, reduzindo o diâmetro da tubulação e sua eficiência de escoamento. (Singh *et al.*, 2000).

Uma condição mais drástica ocorre quando por razões operacionais e, ocasionalmente, por razões emergenciais, há uma parada de produção (*shutdown*) e então, o óleo parafínico em repouso no interior de uma linha submarina, pode ser resfriado abaixo do seu ponto de fluidez, formando um gel, constituído de cristais de parafinas depositados em uma matriz viscosa (Davidson *et al.*, 2004). A formação desse gel bloqueia completamente a linha de produção e apresenta sérios problemas para a retomada do escoamento nesta linha gelificada (Ajienka & Ikoku, 1995).

2.2.1 Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais

Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais (TIAC), em inglês *Wax Appearance Temperature* (WAT) ou *Cloud Point*, representa o limite de solubilidade das parafinas de alto peso molecular no óleo cru (Venkatesan *et al.*, 2002).

A solubilidade das parafinas depende fortemente da temperatura e dos componentes leves presentes no óleo cru. Quando a temperatura do óleo diminuiu pode ocorrer a precipitação e posteriormente, a formação de cristais sólidos de parafina (Chung, 1992). Esta formação consiste

em dois estágios distintos: a nucleação e o crescimento dos cristais. Quando a temperatura do óleo é reduzida abaixo da TIAC, as moléculas de parafina se agrupam, uma vez que ocorre uma reorganização das cadeias de hidrocarbonetos. Esta reorganização ocorre até as moléculas atingirem um tamanho crítico e se tornarem estáveis. Esses agrupamentos são chamados de núcleos (cristais) e o processo de formação desses núcleos é chamado de nucleação. Uma vez formado os núcleos e a temperatura do óleo permanecendo abaixo da TIAC, o processo de crescimento dos cristais ocorre, moléculas são adicionadas a esses núcleos formando uma rede de estrutura lamelar (Nghiem & Kohse, 2006).

O conhecimento da TIAC para a indústria de petróleo é de fundamental importância. A determinação de uma TIAC menor do que as temperaturas esperadas a serem encontradas durante a produção de óleo, indicam possíveis problemas com deposição de parafina. Através do correto conhecimento desta temperatura é possível projetar um melhor isolamento térmico da linha e assim, minimizar a precipitação de componentes parafínicos e conseqüentemente do processo de gelificação.

A TIAC de um óleo parafínico pode ser estimada através de vários modelos termodinâmicos já apresentados na literatura (Ronningsen, 1992) e diversos métodos experimentais como a Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC), Microscopia de Luz Polarizada, Viscometria, *Cold Finger* e Ressonância Nuclear Magnética (NMR) (Ewkeribe, 2008).

O método DSC tem sido amplamente utilizada na indústria do petróleo para determinar a temperatura inicial de aparecimento dos cristais (Nghiem & Kohse, 2006). O calorímetro de varredura diferencial mede a diferença do calor liberado entre duas amostras (uma amostra de referência e outra de teste) durante o resfriamento (ou, mede a diferença do calor absorvido durante o aquecimento). A amostra de referência é inerte termicamente na faixa de temperatura utilizada na medição. Durante o resfriamento, quando a TIAC é alcançada, o óleo parafínico começa a resfriar mais lentamente do que a amostra de referência, devido à libertação de calor latente de fusão em função da cristalização. Este calor liberado é capturado por um analisador, que calcula a diferença de calor necessária para manter a temperatura de ambas as amostras iguais (Ewkeribe, 2008). Esse ponto irá aparecer na curva de DSC como um pico exotérmico durante o resfriamento. Então, a TIAC é medida no ponto de intersecção da linha base (amostra de referência) com uma linha tangente ao ponto de inflexão do pico exotérmico. O total de calor

liberado durante a precipitação de parafina é calculado pela integração da área situada entre a linha base e a curva exotérmica (Oliveira *et al.*, 2012).

Na Microscopia de Luz Polarizada um microscópio com temperatura controlada é usado para visualizar uma amostra de óleo que é resfriada a uma taxa constante. O uso de uma fonte de luz polarizada no microscópio permite que os cristais de parafina sejam visualizados como pontos brilhantes em um fundo preto, uma vez que os cristais apresentam diferente anisotropia óptica, isto é, desviam a luz polarizada. Esta técnica geralmente oferece a mais alta TIAC para óleos mortos (Nghiem & Kohse, 2006).

Como descrito acima, há outros métodos experimentais encontrados na literatura. Não existe um método ideal para todos os casos, mas sim aquele que melhor se adapta a cada tipo de fluido e situação. Quando a TIAC é determinada experimentalmente, o valor obtido é usualmente inferior ao determinado teoricamente, pois certa quantidade de parafina precipitada é necessária para o equipamento utilizado durante a medição detectar o aparecimento de cristais (Venkatesan *et al.*, 2002). Portanto, nos métodos experimentais os resultados dependem diretamente da sensibilidade do equipamento utilizado e da taxa de resfriamento aplicada.

2.2.2 Ponto de Fluidez e Temperatura de Gelificação

A temperatura do ponto de fluidez (*pour point*) é a menor temperatura na qual o óleo é móvel (Nghiem & Kohse, 2006). Abaixo dessa temperatura o óleo parafínico torna-se um gel devido à estrutura formada pelos cristais de parafinas (Paso, 2005).

A temperatura de gelificação ou ponto de gel pode ser definida reologicamente como o ponto no qual o comportamento sólido do gel torna-se predominante em relação ao comportamento líquido (Venkatesan *et al.*, 2002). Quando um óleo parafínico é submetido a uma tensão cisalhante oscilatória o comportamento do líquido é caracterizado pelo módulo de perda e o comportamento sólido pelo módulo de armazenamento. Assim, a temperatura de gelificação é definida quando o módulo de armazenamento torna-se maior que o módulo de perda durante o resfriamento da amostra (Singh *et al.*, 1999; Venkatesan *et al.*, 2002 e Paso, 2005). Esses módulos estão descritos no item “2.3.4 Fluidos Viscoelásticos”.

Dessa forma, a temperatura de gelificação de um óleo parafínico é uma função da taxa de resfriamento bem como da tensão cisalhante aplicada na amostra durante o resfriamento (Singh *et al.*, 1999). Já o ponto de fluidez é somente uma função da taxa de resfriamento, visto que esta temperatura geralmente é medida usando a norma técnica ASTM D97 ou ASTM D5853, as quais mencionam o ponto de fluidez dependente apenas da história térmica aplicada ao óleo cru (Venkatesan *et al.*, 2002).

As normas técnicas ASTM D97 e ASTM D5853 são os métodos mais utilizados para determinar o ponto de fluidez (Phillips *et al.*, 2011). A ASTM D97 é definida como o método de teste para determinar o ponto de fluidez de produtos derivados do petróleo, já a ASTM D5853 deve ser utilizadas para óleos crus.

2.3 Reologia

Como o óleo parafínico quando submetido à baixas temperaturas comporta-se como um fluido não-newtoniano com características reológicas complexas, torna-se necessário entender os principais conceitos da ciência que estuda como a matéria se deforma ou escoar, quando esta é submetida a esforços originados por forças externas, ou seja, a reologia.

Neste contexto, considerando que a matéria pode ser classificada como sólida, líquida ou gasosa, a deformação de um sólido pode ser caracterizada por leis que descrevem a alteração de seu volume, tamanho ou forma, enquanto o escoamento de um fluido, líquido ou gás é caracterizado por leis que descrevem a variação contínua da taxa ou grau de deformação em função das força ou tensões aplicadas (Machado, 2002).

Há dois comportamentos reológicos extremos: o comportamento puramente elástico, referente a habilidade de uma material retornar à sua forma original quando a força externa deixa de atuar; e o comportamento puramente viscoso, cuja deformação cessa quando a força externa é removida (Akcelrud, 2007).

Um sólido elástico ideal responde à aplicação de uma tensão através de uma deformação linearmente proporcional à força aplicada, que permanece enquanto a tensão é mantida. A razão entre a tensão e a deformação é a medida da elasticidade do sólido. Já um fluido viscoso ideal não

pode sustentar uma tensão, uma vez que essa é aliviada por intermédio do escoamento, sendo a deformação viscosa geralmente expressa em função da taxa de cisalhamento (Machado, 2002).

2.3.1 Viscosidade

Uma das propriedades da deformação de fluidos é a viscosidade. Esta representa a resistência de um fluido contra qualquer deslocamento de seu elemento volumétrico. Além de ser uma medida direta da qualidade do fluido em serviço, a viscosidade pode fornecer importantes informações sobre variações estruturais que ocorrem durante a aplicação de uma tensão.

A discussão dos conceitos de tensão cisalhante e taxa de cisalhamento tornam-se importantes, para que se possa entender melhor o conceito físico e matemático da viscosidade (Machado, 2002). Assim, considerando um fluido entre duas placas, uma fixa e a outra móvel (Figura 2.2), à medida que a placa móvel é deslocada, gera-se um gradiente de velocidade do fluido, que vai desde zero, na interface com a placa fixa, até o valor máximo na interface da placa móvel. Quanto maior a força imposta na placa móvel, maior será o gradiente de velocidade do fluido.

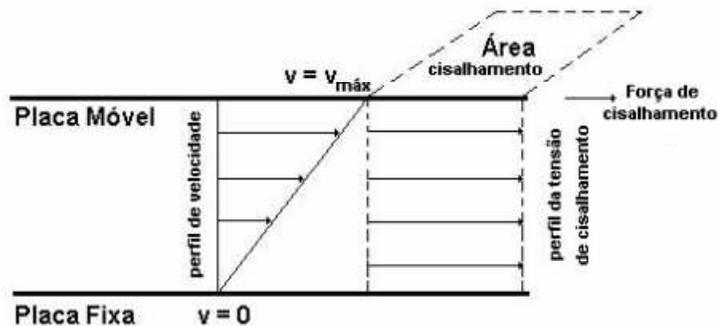


Figura 2.2 Fluido viscoso entre placas, cisalhado por uma força aplicada na placa móvel.

Fonte: Machado (2002).

Este gradiente de velocidade ou taxa de cisalhamento pode ser definido através de uma expressão matemática que relacione a diferença das velocidades entre duas camadas de fluido adjacentes (Δv), com a distância entre eles (Δy), sendo expresso pela Equação (2.2):

$$\dot{\gamma} = \frac{\Delta v}{\Delta y} \quad (2.2)$$

A tensão de cisalhamento é a força, por unidade de área cisalhante, necessária para manter o escoamento do fluido, conforme Equação (2.3):

$$\tau = \frac{F}{S} \quad (2.3)$$

onde F é a força aplicada na direção do escoamento e S é a área da superfície exposta ao cisalhamento.

Para os fluidos viscosos ideais a tensão de cisalhamento é proporcional à taxa de cisalhamento, onde a constante de proporcionalidade é a viscosidade dinâmica do fluido, conforme expresso na Equação (2.4):

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (2.4)$$

Dividindo a viscosidade dinâmica de um fluido (μ) pela sua massa específica (ρ) defini-se a viscosidade cinemática, conforme a Equação (2.5):

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (2.5)$$

Para materiais reais, a viscosidade pode ser significativamente afetada por variáveis como: taxa de cisalhamento, temperatura, pressão e tempo de cisalhamento. (Barnes *et al.*, 1991).

A viscosidade de líquidos newtonianos diminuiu com o aumento da temperatura, e esta pode ser aproximada de acordo com a equação de Arrhenius, conforme Equação (2.6) (Barnes *et al.*, 1991):

$$\eta = Ae^{\frac{B}{T}} \quad (2.6)$$

onde T é a temperatura absoluta e A e B são constantes do líquidos.

2.3.2 Fluidos Viscosos

A relação entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento define, de certo modo, o comportamento reológico dos líquidos considerados puramente viscosos, os quais são classificados, de modo abrangente, em newtonianos e não-newtonianos (Machado, 2002).

No escoamento de um fluido newtoniano há uma proporcionalidade entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento (Equação (2.4)). Já nos fluidos não-newtonianos a viscosidade depende do cisalhamento aplicado ou do tempo de sua aplicação, deixando de ser uma constante para se tornar uma propriedade dependente das condições em que o fluido foi submetido. Neste caso, a viscosidade do fluido passa a ser denominada de “viscosidade aparente”.

Curvas de fluxo, conforme apresentadas na Figura 2.3, representam o comportamento dos fluidos viscosos.

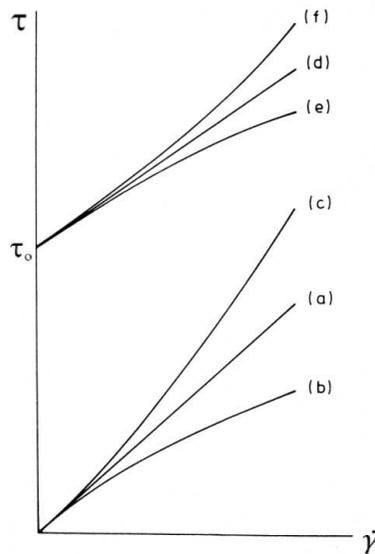


Figura 2.3 Curvas reológicas de fluidos típicos.

Fonte: Ferguson (1991).

Segundo Ferguson (1991), a classificação dos fluidos quanto às curvas reológicas apresentadas acima pode ser definida como:

- (a) representa a curva de um fluido Newtoniano, com linearidade entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento, partindo da origem (ponto zero).
- (b) é uma curva característica de um fluido pseudoplástico, em que a tensão de cisalhamento aumenta menos com a taxa de cisalhamento. Ainda há a diminuição da viscosidade do fluido com o aumento da taxa de cisalhamento.
- (c) é uma curva característica de um fluido dilatante. Ao contrário da curva (b), a tensão de cisalhamento aumenta mais, quando comparada à taxa de cisalhamento. Ocorre o aumento da viscosidade do fluido com o aumento da taxa de cisalhamento.
- (d), (e) e (f) caracterizam fluidos com necessidade de tensão de escoamento inicial.
- (d) representa um fluido plástico de Bingham. Como pode ser observado, esta curva apresenta um valor mínimo de tensão necessária para fluir o material, definida como τ_0 , teoricamente abaixo desta tensão este fluido comporta-se como sólido.
- (e) e (f) representam curvas reológicas de fluidos viscoplásticos com tensão inicial de escoamento.

As curvas (a), (b) e (c) podem ser representadas pela Lei de Potências, também conhecida como modelo de Ostwald-de Waele, e são expressas pela Equação (2.7):

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad (2.7)$$

onde os parâmetros reológicos do fluido de potência são representados pelo índice de consistência, k , e o índice de comportamento ou de fluxo, n . Como a curva (a) descreve o comportamento de um fluido newtoniano tem-se $n = 1$. A curva (b) corresponde ao caso em n assume valores entre $0 < n < 1$, representando o fluido pseudoplástico, já na curva (c) $n > 1$ e, um fluido dilatante é encontrado (Machado, 2002).

A curva (d), ou seja, o fluido plástico de Bingham, segue o modelo de mesmo nome, modelo de Bingham e é expresso pela Equação (2.8):

$$\tau = \tau_y + \mu_p \dot{\gamma} \quad (2.8)$$

onde τ_y é a tensão limite de escoamento e μ_p a viscosidade plástica do fluido, e ambos são parâmetros reológicos do modelo (Ferguson, 1991).

As curvas (e) e (f) são mais bem representadas pelo modelo de Herschel-Bulkley, que é uma extensão do modelo de Ostwald-de Waele, ao qual um novo parâmetro denominado de tensão limite de escoamento real foi adicionado, a Equação (2.9) descreve este modelo:

$$\tau = \tau_y + k\dot{\gamma}^n \quad (2.9)$$

onde τ_y é a tensão inicial de escoamento, k e n são ambos parâmetros reológicos do modelo.

Ainda há outros modelos que para descrever o comportamento reológico de fluidos não-newtoniano como, o modelo de Casson, onde uma viscosidade limite para altas taxas de cisalhamento foi adicionada; o modelo de Robert-Stiff, o qual é semelhante ao modelo de potência com a introdução de um termo corretivo para as taxas de cisalhamento (Machado, 2002). No entanto, os modelos detalhados acima são suficientes para aplicação e compreensão do comportamento reológico da maioria dos fluidos viscosos (Ferguson, 1991).

2.3.3 Fluidos Dependentes do Tempo

Existem fluidos nos quais a viscosidade aparente não depende apenas da taxa de cisalhamento, mas também do tempo ao qual o fluido foi submetido a este cisalhamento.

A mecânica dos fluidos classifica esses materiais dependentes do tempo em reopéticos e tixotrópicos. Nos reopéticos a tensão cisalhante ou a viscosidade aumenta com o tempo, mantendo-se a mesma taxa de deformação. Já os fluidos tixotrópicos apresentam efeito contrário, isto é, a tensão de cisalhamento ou a viscosidade diminui com o tempo de aplicação da taxa de cisalhamento (Machado, 2002).

2.3.4 Fluidos Viscoelásticos

Um material pode se comportar como sólido ou líquido dependendo da escala de tempo e do processo de deformação. A escala de tempo na reologia pode ser alcançada pelo “número de Deborah”, o qual indica que tudo flui se um tempo suficientemente longo for esperado, apresentado na Equação (2.10):

$$D_e = \frac{\lambda_r}{t_e} \quad (2.10)$$

onde λ_r é o tempo de relaxação característico do material e t_e é o tempo do experimento, ou seja o tempo de aplicação da tensão. O tempo λ_r é infinito para um sólido elástico Hookeano e, zero para um líquido viscoso newtoniano. Assim, a viscoelasticidade é usado para descrever o comportamento de um material que não se ajusta à classificação convencional de líquido viscoso ou sólido elástico (Barnes *et al.*, 1991).

Em modelos viscoelásticos, convém aplicar tensões ou deformações oscilatórias para determinar os parâmetros reológicos, ao invés de tensões ou deformações constantes (Machado, 2002).

Um parâmetro viscoelástico importante, obtido através de um teste reológico oscilatório, é o módulo complexo G^* , pois representa a resistência total de um material a uma deformação aplicada, conforme apresentado na Equação (2.11):

$$G^* = \frac{\tau_{max}}{\dot{\gamma}_{max}} \quad (2.11)$$

onde τ_{max} e $\dot{\gamma}_{max}$ são a tensão e a taxa de cisalhamento máximas.

Considerando a teoria dos números complexos, onde em um vetor há uma parte real e outra imaginária, as componentes viscosa e elástica de um material viscoelástico podem ser descritas através de uma outra configuração do módulo complexo, conforme Equação (2.12):

$$G^* = \frac{\tau_{max}}{\dot{\gamma}_{max}} = G' + i \cdot G'' \quad (2.12)$$

Na Equação (2.12) dois novos parâmetros viscoelásticos importantes são apresentados: o módulo de armazenamento, G' , que indica a parcela equivalente de energia proveniente da tensão aplicada, que é temporariamente armazenada e pode ser recuperada posteriormente e, o módulo de cisalhamento ou de perda, G'' , que representa a parcela de energia que é utilizada para iniciar o escoamento, transferida irreversivelmente para a forma de calor.

2.4 Processo de Gelificação de um Óleo Parafínico em Linhas Submarinas

Durante uma parada de produção *offshore*, o óleo parafínico, no interior de uma linha submarina, passa por uma transformação de fase, de um estado líquido para uma estrutura gelificada que exhibe um comportamento não-Newtoniano. Durante esta transformação de fase três estágios principais são envolvidos: a precipitação de parafina, a deposição de parafina e a gelificação (Ruiz, 2010).

Cristais de parafinas imediatamente precipitam na solução de óleo quando a temperatura deste decresce abaixo da TIAC característica do óleo cru (Ronningsen *et al.*, 1991). A precipitação desses cristais durante o resfriamento do petróleo é uma função de dois importantes processos: nucleação e crescimento de cristais, os quais caracterizam o fenômeno de cristalização dos óleos parafínicos (Paso, 2005).

A nucleação é o processo no qual os primeiros cristais de parafina precipitam na solução de óleo e começam a se reunirem em grupos estáveis, podendo ser denominada de primária ou secundária. A nucleação primária pode ser homogênea ou heterogênea (Majors, 1999). Nucleação homogênea ocorre no interior da solução sem qualquer contato com outras partículas e com a superfície, enquanto que a heterogênea ocorre ao longo de uma superfície sólida, como por exemplo a parede da tubulação. A nucleação secundária ocorre quando alguns cristais já estão presentes no sistema e então a deposição pode ocorrer.

O processo de crescimento dos cristais é o subsequente crescimento dos grupos estáveis já formados durante a nucleação. É um processo dinâmico, no qual a cristalização ocorre através da difusão molecular das parafinas da solução líquida para a interface nucleada, onde cadeias de parafinas incorporam-se a estrutura cristalina (Majors, 1999).

O processo de deposição inicia e os cristais sólidos formados aderem a superfície fria da tubulação quando ao menos 2% das parafina presente no óleo já estiverem sido precipitadas na solução (Ronningsen *et al.*, 1991, Kané *et al.*, 2003). Iniciada a deposição, há um gradiente de concentração radial de moléculas de parafinas entre o óleo líquido no centro da tubulação (temperatura mais alta) e a parede da tubulação (temperatura mais baixa). A precipitação dos cristais, leva a uma diminuição da concentração de parafina dissolvida no óleo, estabelecendo um gradiente de concentração de parafina dissolvida na direção radial. Em seguida, há uma difusão

interna e há a precipitação de parafinas a partir do óleo líquido preso na rede de cristais. Finalmente, há a contra difusão do óleo desparafinado para fora da rede de cristais (Singh *et al.*, 2000; Paso & Fogler, 2003).

Simultaneamente com a precipitação e a deposição das moléculas de parafinas há a gelificação do óleo parafínico. Este processo envolve três etapas diferentes. A primeira é a formação de subcristais lamelares com espessura entre 1,5 – 3 nm e distâncias interlamelares de 30 a 100 nm (Kané *et al.*, 2003). A próxima etapa é a agregação desses subcristais e formação de uma grande rede de cristais. A forte interação e afinidade entre os cristais de parafina conduz para a última etapa, na qual há a sobreposição dos cristais e entrelaçamento do óleo líquido nessa rede de cristais. Dessa forma, o óleo parafínico gelificado contém uma significativa quantidade de óleo líquido preso em uma estrutura 3D, formada pela rede de cristais de parafinas (Singh *et al.*, 2000). A maneira como a formação desta estrutura gelificada ocorre depende diretamente da concentração de parafina, da taxa de resfriamento e do histórico de cisalhamento do gel (Singh *et al.*, 1999; Kané *et al.*, 2003; Venkatesan *et al.*, 2005).

2.5 Características Reológicas e Mecânicas dos Óleos Parafínicos Gelificados

Há várias propriedades reológicas que ajudam a descrever e compreender o complexo comportamento da estrutura gelificada formada quando um óleo parafínico é resfriado sob uma condição estática (parada de produção *offshore*). Dessa forma, nessa seção algumas dessas propriedades como tensão mínima de escoamento, viscoelasticidade, tixotropia, bem como o comportamento mecânico desse gel e alguns fatores que influenciam estes parâmetros são apresentados.

2.5.1 Tensão Mínima de Escoamento

O termo tensão mínima de escoamento (*yield stress*) significa a mínima tensão que deve ser aplicada ao material para produzir fluxo de cisalhamento (Keentok, 1982). É uma propriedade reológica dos óleos parafínicos diretamente relacionada às operações de repartida de linhas de

produção *offshore*, a qual representa a transição entre o comportamento sólido elástico do óleo gelificado e o comportamento de um líquido viscoso (Chang *et al.*, 1998).

O processo do desenvolvimento da tensão mínima de escoamento para óleos parafínicos foi descrito detalhadamente por Wardhaugh & Boger (1991). Neste trabalho os autores mostraram que a tensão mínima deve ser quantificada através de três etapas: uma resposta inicial elástica, uma deformação viscoelástica e uma falha repentina e dramática, a fratura (Figura 2.4). Chang *et al.* (1998), a partir de resultados experimentais obtidos através de testes reológicos de tensão controlada, fluência-recuperação e oscilatórios, confirmaram este processo. Conforme mostra a figura abaixo, a transição entre a resposta elástica e a deformação corresponde a primeira tensão mínima, a tensão mínima no limite elástico (τ_e) (ponto A); a tensão no ponto de início da fratura (ponto B) corresponde à segunda tensão mínima, também denominada de tensão mínima estática (τ_s); já a terceira tensão mínima, a dinâmica (τ_d), pode ser medida depois que a estrutura da amostra é finalmente quebrada, através da sustentação de um cisalhamento (ponto C). Tanto a tensão mínima no limite elástico como a estática são dependentes da força do gel antes desse ser perturbado, enquanto que a dinâmica é relacionada com a concentração e o tamanho dos cristais de parafina no óleo depois que a estrutura gelificada já foi completamente destruída.

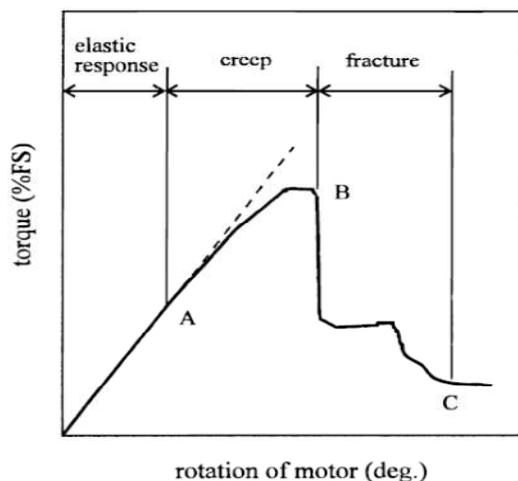


Figura 2.4 Desenvolvimento da tensão mínima de escoamento para óleos parafínicos gelificados.

Fonte: Wardhaugh & Boger (1991).

Diferentes técnicas experimentais existem para a determinação da tensão mínima de escoamento dos óleos parafínicos (Ronningsen, 1992), no entanto, nenhum teste padrão foi adotado pela indústria do petróleo para quantificar esta propriedade, uma vez que há pobre

repetibilidade entre determinados instrumentos e muitas vezes pouca reprodutibilidade entre diferentes testes de uma mesma amostra de óleo (Chang *et al.*, 1998). Uma das razões para esta pobre repetibilidade e reprodutibilidade é que a tensão mínima de escoamento, como também outras propriedades reológicas dos óleos parafínicos, dependem fortemente não apenas das condições experimentais empregadas, como por exemplo temperatura e taxa/tensão de cisalhamento, mas também das condições experimentada pela amostra anterior ao ensaio, como sua história térmica e seu histórico de cisalhamento (Visintin *et al.*, 2005).

2.5.2 Comportamento Viscoelástico

Conforme já mencionado, abaixo da TIAC, as propriedades reológicas dos óleo parafínicos são alteradas até a temperatura do óleo alcançar valores inferiores a temperatura do ponto de fluidez, formando um gel, caracterizado por apresentar uma tensão mínima de escoamento (Ewkeribe, 2008). No entanto, além desta tensão mínima, os óleo parafínicos, quando em baixas temperaturas, possuem forte semelhança com sistemas géis, como gorduras e argilas, os quais apresentam viscoelasticidade (Van Den Tempel, 1961).

Sistemas viscoelásticos quando cisalhados dentro das suas regiões lineares apresentam uma dependência com o tempo, pois a microestrutura desses sistemas requer um tempo para responder ao cisalhamento/tensão (Barnes, 1997). Dessa forma, testes reológicos foram realizados por alguns autores, visando compreender o comportamento viscoelástico de óleos parafínicos gelificados (Wardhaugh & Boger, 1991; Chang *et al.*, 1998; Singh *et al.*, 1999; Paso, 2005; Visintin *et al.*, 2005). Através de análises dos módulos viscoelásticos resultantes, do módulo de armazenamento e do módulo de perda, esses testes mostraram que quando desenvolvidos em baixas frequências de oscilação (tipicamente 0,1 – 1Hz) e baixas tensões dinâmicas (0,01 – 1Pa) os experimentos são realizados dentro da região viscoelástica linear do material, ou seja, abaixo do ponto onde o gel perde a sua elasticidade.

2.5.3 Tixotropia

Óleos parafínicos, quando resfriados abaixo do ponto de fluidez, exibem também, um comportamento tixotrópico (Hou *et al.*, 2007). Este comportamento implica na viscosidade do gel parafínico, a qual diminui gradualmente com o tempo quando uma taxa de cisalhamento súbita e constante é aplicada (Dullaerte & Mewis, 2006). Como essas alterações no estado do gel necessitam de algum tempo para acontecer (Barnes, 1997) e, os efeitos desse tempo são associados à quebra gradual da microestrutura do material tixotrópico (Dullaerte & Mewis, 2006), esta propriedade torna-se importante para a repartida de linhas gelificadas com óleo parafínico.

Há vários modelos tixotrópicos propostos, os quais são ajustes para o comportamento de diferentes tipos de materiais, baseados em três abordagens diferentes: mecânica do contínuo, parâmetro estrutural e uma abordagem microestrutural direta, a qual é associada ao número de ligações entre as partículas da estrutura do material com seu nível estrutural (Mewis, 1979).

Medições quantitativas fornecem meios para caracterizar materiais tixotrópicos e assim, base de dados para o desenvolvimento desses modelos tixotrópicos. No entanto, medir a tixotropia de uma material torna-se bastante difícil, visto que a presença de partículas e agregados, efeitos do cisalhamento aplicado nas análises e efeitos do tempo podem introduzir erros de medição (Mewis *et al.*, 2009).

A técnica de histerese é uma das formas de quantificar a tixotropia. Esta técnica consiste em aumentar e diminuir sistematicamente a taxa de cisalhamento entre zero e um valor máximo. A alteração na taxa de cisalhamento pode ser uma rampa contínua ou através de pequenos degraus. O resultado desse tipo de ensaio é um *loop* de histerese. A área interna desse loop tem sido usada como um característica para a tixotropia (Mewis *et al.*, 2009). A Figura 2.5 exemplifica um resultado da técnica de histerese.

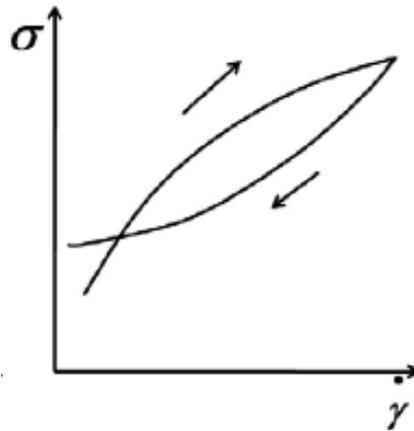


Figura 2.5 Exemplo de um loop de histerese.

Fonte: Mewis *et al* (2009).

Teste de inicialização (do termo em inglês *start-up test*) é outro método para experimentos de tixotropia (Barnes, 1997). Nesses testes, as amostras, a partir do repouso, são submetidas abruptamente a uma taxa de cisalhamento constante. A aplicação de uma taxa de cisalhamento constante, resulta em um pico de tensão (*overshoot*), seguido pelo gradual decaimento até um valor de tensão em regime permanente (Mewis *et al.*, 2009). O pico de tensão pode ser estudado como uma função do tempo em que a amostra permaneceu em repouso e muitas vezes é associado com uma tensão mínima de escoamento aparente (Liddell *et al.*, 1996). A figura 2.6 apresenta a resposta de um material tixotrópico, durante um teste de inicialização, para uma complexa história de cisalhamento.

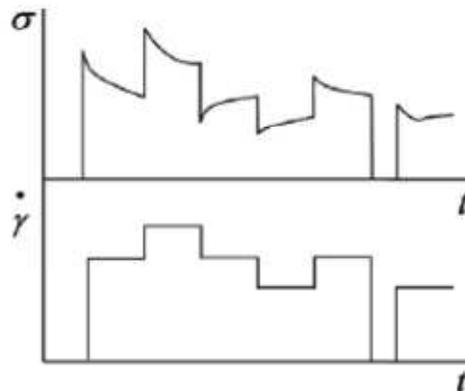


Figura 2.6 Exemplo de um material tixotrópico durante um teste de inicialização.

Fonte: Mewis *et al* (2009).

Porém tanto a tixotropia como a viscoelasticidade expressam dependência com o tempo e com o histórico de cisalhamento da amostra. Fenômenos como histerese e picos de tensão em experimentos de *start-up* são comuns em ambas propriedades (Mewis *et al.*, 2009), assim, apenas esses métodos de teste não são adequados para caracterizar a tixotropia de um material (Dullaert *et al.*, 2005).

Portanto, testes de inicialização, nos quais as amostras a partir do repouso, são submetidas a uma tensão cisalhante constante, também podem ser utilizados como um processo de medição do caráter tixotrópico. Nesses testes, o efeito do tempo diminui com o aumento da tensão aplicada e, é possível alcançar um nível de cisalhamento homogêneo (Mewis *et al.*, 2009).

2.5.4 Comportamento Mecânico

O comportamento mecânico de um óleo parafínico gelificado é caracterizado por propriedades que definem o comportamento sólido do gel como o encolhimento térmico e a compressibilidade (Ewkeribe, 2008).

Durante o resfriamento, o óleo parafínico sofre encolhimento térmico devido ao processo de cristalização (Henaut *et al.*, 1999), pois durante esta fase há uma expansão do óleo líquido preso na rede de cristais para o centro da tubulação (região mais quente), causando uma autodestruição da estrutura que está sendo formada (Ruiz, 2010 *apud* Verschuur *et al.*, 1970).

Henaut *et al.* (1999) observaram através de experimentos, nos quais amostras de óleo foram comprimidas axialmente dentro de uma garrafa hidráulica, que o óleo parafínico gelificado é compressível. Maiores valores de compressibilidade foram observados no início dos experimentos. Segundo os autores, isto ocorreu devido ao preenchimento progressivo dos orifícios devido ao encolhimento térmico, uma vez que quando o gel foi completamente compactado, o volume permaneceu constante, mesmo quando a pressão foi aumentada.

2.5.5 Fatores Influentes nas Propriedades dos Óleos Parafínicos Gelificados

2.5.5.1 História Térmica

A história térmica de um óleo parafínico refere-se aos diferentes pré-tratamentos, tanto de aquecimento como resfriamento, aos quais um fluido é submetido, inclui desde a temperatura inicial do óleo cru nas condições de reservatório, a taxa de resfriamento, a temperatura final (ambiente) e o tempo de repouso isotérmico (Ruiz, 2010).

Wardhaugh & Boger (1991) destacam que uma composição química estável do óleo parafínico deve ser garantida antes dos experimentos reológicos. Para isso, anterior a seus ensaios, garrafas com os fluidos de testes abertas à atmosfera, foram aquecida em uma temperatura suficientemente alta a fim de eliminar os leves e garantir uma composição química estável.

Marchesini *et al.* (2012) apresentaram detalhadamente um procedimento para preparar amostras de óleos parafínicos para medições reológicas, sendo um dos principais objetivos deste processo eliminar a história térmica do óleo, a fim de obter reprodutibilidade dos dados medidos. O procedimento foi dividido em três etapas principais. A primeira, denominada de pré-tratamento, visava a obtenção de uma composição química estável, através da aplicação de um tratamento térmico em toda a amostra de óleo (aquecimento do óleo em uma garrafa aberta por determinadas temperaturas e tempos). A segunda etapa era o tempo de repouso isotérmico, com a função de redissolver os cristais de parafinas. A amostra de óleo era retirada de uma garrafa com óleo homogenizado, ou seja, primeira etapa já concluída e carregada no reômetro a uma temperatura inferior a TIAC, em seguida a temperatura no reômetro era aumentada rapidamente até um determinado valor e mantida constante por determinado tempo, visando dissolver todos os cristais de parafinas no óleo. Por fim, a terceira etapa era o processo de resfriamento, no qual cada amostra foi submetida antes do início de qualquer medição reológica.

A segunda etapa do procedimento adotado por Marchesini *et al.* (2012) difere do procedimento comumente adotado pelos pesquisadores relacionados à garantia de escoamento, os quais definem esta etapa através do aquecimento do óleo parafínico, acima da TIAC, por determinado tempo antes de coletar e carregar amostras no reômetro. Este procedimento no

entanto, em função dos efeitos térmicos cíclicos, pode proporcionar alterações irreversíveis na composição do óleo. Dessa forma, segundo Marchesini *et al.* (2012), esse processo diferenciado foi adotado devido ao grande número de ensaios realizados e, a necessidade de preservar a composição química das amostras de óleo. Os resultados provaram que o procedimento desenvolvido é capaz de gerar medições reológicas com excelentes níveis de reprodutibilidade.

Paso *et al.* (2009) demonstram que a TIAC tende a diminuir com o aumento da taxa de resfriamento, devido as diferentes cinéticas de nucleação e cristalização que ocorrem quando taxas de resfriamentos maiores são aplicadas.

Chang *et al.* (2000) estudaram a influência da história térmica em óleo parafínicos gelificados e concluíram que taxas de resfriamentos mais lentas proporcionam formações e aglomerações de cristais de parafinas maiores, que conseqüentemente, resultam em maiores valores de tensão mínima. O efeito do tempo de repouso isotérmico antes da medição apresentou ser menos importante do que o efeito da temperatura e da taxa de resfriamento. Esses resultados apresentaram semelhança com outros estudos experimentais apresentados por Ronningsen (1992) e Visintin *et al.* (2005).

Hénaut *et al.* (1999) também verificaram a influência da temperatura na força do gel. No entanto, concluíram que taxas de resfriamento maiores produzem cristais menores, apresentando assim grande superfície de interação entre os cristais, e conseqüentemente um gel mais forte. Chang *et al.* (2000) e Paso (2005) atribuem essa divergência entre os resultados às distintas composições dos óleos parafínicos. Para Paso (2005) a presença de prováveis componentes como *iso*-parafinas, *ciclo*-parafinas, asfaltenos e resinas nos óleos crus justifica essa discrepância nos resultados.

Venkatesan (2003) estudou a influência da taxa de resfriamento na morfologia dos cristais de parafinas, uma vez que a forma dos cristais afeta a força do gel e os mecanismos de fratura. Para o autor, o colapso do gel, durante um processo de repartida, pode ser resultado da quebra por inteiro da estrutura do gel (fratura coesiva) ou da quebra da interface gel-parede da tubulação (fratura adesiva). Lee *et al.* (2008) através de observações de microscopias e medições reológicas de tensão controlada observaram a dependência da taxa de resfriamento com a fratura coesiva (gel-gel) e a fratura adesiva (gel-parede) de óleos parafínicos gelificados. Em ambos os trabalhos, os autores reportam que quanto mais rápida a taxa de resfriamento do óleo parafínico em uma

linha, maior será a adesão do gel nas paredes do mesmo. Isto se deve ao fato de a parafina solidificada apresentar um formato de agulhas e, conseqüentemente, uma maior quantidade de cristais será formado e aderirá ao duto. No caso oposto, quanto menor a taxa de resfriamento, maior será a mobilidade e o tempo para que a parafina forme cristais maiores, em formato de folhas. Conseqüentemente, a interconectividade entre a parafina solidificada e o óleo aumentará. Com isso, a força de adesão entre a parede e o gel diminui e ele apresentará uma força coesiva maior.

Quanto ao encolhimento térmico sofrido pelos óleos parafínicos durante o resfriamento, Henaut *et al.* (1999) mostraram que a natureza e a posição dessa propriedade são dependentes da taxa de resfriamento aplicada ao material. Durante os experimentos, os autores observaram que quando taxas de resfriamento maiores (1 °C/min) foram analisadas, o encolhimento foi localizado no centro da tubulação com algumas pequenas fraturas distribuídas, já quando uma taxa lenta foi aplicada (-0,01 °C/min) o vazio foi formado e concentrado na parte superior da linha ao longo de todo a tubulação.

2.5.6 Histórico de Cisalhamento

O cisalhamento afeta significativamente as propriedades reológicas dos óleos parafínicos (Kané *et al.*, 2004). O histórico de cisalhamento de um amostra de óleo incluiu o cisalhamento anterior ao resfriamento e o cisalhamento durante o resfriamento do óleo parafínico.

A aplicação de uma taxa de cisalhamento por tempo determinado, anterior a qualquer medição reológica, é uma prática adotada para eliminar o histórico de cisalhamento do óleo parafínico, garantindo assim boa reprodutibilidade dos experimentos (Oliveira *et al.*, 2012).

Em temperaturas abaixo da TIAC a taxa de cisalhamento aplicada durante o resfriamento de uma amostra de óleo parafínico, afeta sua viscosidade, e este, exhibe um comportamento pseudoplástico, uma vez que a viscosidade diminuiu com o aumento da taxa de cisalhamento (Oliveira *et al.*, 2012).

Venkatesan *et al.* (2002) demonstraram que o cisalhamento (ou tensão cisalhante) aplicado durante o resfriamento tem efeito drástico na temperatura de gelificação. Para uma taxa de

resfriamento fixa, quanto maior for a tensão cisalhante aplicada na amostra de óleo durante o resfriamento, menor é a temperatura de gelificação, pois a força cisalhante quebra a microestrutura formada pelos cristais de parafinas e diminuiu a tendência da mistura formar o gel.

Paso (2005) através de testes reológicos, nos quais uma tensão controlada foi aplicada, demonstrou que pequeno cisalhamento, durante o processo de gelificação do óleo parafínico, resulta em um aumento do tamanho do cristal e conseqüentemente aumento da tensão mínima do gel. Por outro lado, elevado cisalhamento degrada a rede de cristais que está sendo formada, resultando em cristais menores.

Para Marchesini *et al.* (2012), a degradação da rede de cristais não depende somente da taxa de cisalhamento, mas também, indiretamente da taxa de resfriamento. Abaixo da TIAC, devido ao contínuo resfriamento da amostra de óleo, novos cristais de parafinas precipitam e há o crescimento dos cristais já formados, contribuindo para a formação da estrutura cristalina. Quando a amostra é resfriada sob cisalhamento, há também uma tendência de degradar a estrutura, assim, a formação e degradação da microestrutura ocorre simultaneamente. Desse modo, a taxa de resfriamento é responsável pela formação da rede de cristais, no entanto a degradação da microestrutura depende fortemente da taxa de cisalhamento e ainda é influenciada pela taxa de resfriamento, já que esse parâmetro determina a duração do resfriamento e conseqüentemente o tempo no qual a amostra será cisalhada.

Chang *et al.* (1998) utilizaram testes oscilatórios para estudar os efeitos do cisalhamento. Nesses testes, os autores observaram que o valor da tensão mínima estática é menor quando os testes oscilatório foram desenvolvidos usando altas frequências. Dessa forma, a formação de um gel mais forte é observado quando a amostra de óleo parafínico é resfriado estaticamente, ou seja, sem cisalhamento.

2.5.7 Tempo de Envelhecimento

O tempo de envelhecimento representa a fase anterior ao processo de repartida de uma linha gelificada com óleo parafínico, sendo definido como o tempo em que o gel permanece em repouso no interior na tubulação (Ruiz, 2010).

Este fator age, principalmente, na estrutura do gel, tornando-o mais duro e difícil de ser removido. Alguns estudos experimentais já desenvolvidos, demonstram que uma força máxima do gel é alcançada depois de um tempo de envelhecimento (Visintin *et al.*, 2005; Lopes da Silva & Coutinho, 2004).

No entanto, alguns autores apresentam observações contrárias, pois não encontraram diferenças significativas na força do gel, após estudarem experimentalmente diferentes tempos de envelhecimento (Wardhaugh & Boger, 1991, Ronningsen, 1992 e Chang *et al.*, 2000).

Essas divergências de resultados entre alguns autores pode ser atribuída aos diferentes equipamentos utilizados nas pesquisas, as diferentes taxas de resfriamento aplicadas e as diversas composições químicas apresentadas entre os óleos analisados.

2.6 Garantia de Escoamento

Garantia de escoamento é uma crítica questão na produção de petróleo e gás, especialmente durante produção *offshore* em águas profundas e ultraprofundas. Entre outras coisas, a garantia de escoamento compreende a manipulação eficaz dos diferentes depósitos sólidos formados durante a produção de petróleo, como, hidratos, asfaltenos, parafinas, naftênicos e incrustações inorgânicas (Oliveira *et al.*, 2012).

Como as reservas de óleo e gás são encontradas em ambientes de produção *offshore* cada vez mais desafiadores, a garantia de escoamento torna-se um aspecto fundamental para o desenvolvimento econômico desses campos (Borghetti *et al.*, 2003), já que todos os fatos que elevam os custos operacionais de produção são identificados como “problemas de garantia de escoamento” (Coto *et al.*, 2011).

Na indústria do petróleo, problemas relacionados com a presença de parafinas nos óleos crus já são bastante conhecidos, uma vez que a presença desses componentes sólidos aumentam a viscosidade do fluido, formam depósitos de cera na parede da tubulação, reduzindo a seção de escoamento e podendo causar bloqueios de filtros, válvulas, dutos (Coto *et al.*, 2011) e ainda, tendem a formar géis durante períodos de parada de produção (El-Gendy *et al.*, 2012).

Com o passar dos anos, os óleos parafínicos tornaram-se significativamente importantes para a produção *offshore* devido as grandes descobertas de reservas de petróleo envolvendo esse tipo de óleo cru (Mendes *et al.*, 2012). Dessa forma, como longas linhas flexíveis são utilizadas para transportar o petróleo a partir da cabeça do poço até a plataforma (Mendes *et al.*, 2012), uma grande preocupação, durante o desenvolvimento de um projetos *offshore*, é a retomada de escoamento em uma linha bloqueada com óleo parafínico, após parada prolongada de produção, pois nesta situação, o óleo líquido é gelificado e portanto, uma pressão extra de repartida é necessária (Borghetti *et al.*, 2003 e Vinay *et al.*, 2009).

2.6.1 Repartida de Linhas Bloqueadas com Óleo Parafínico Gelificado

Após longos períodos de parada de produção, uma linha gelificada pode ser repartida através do bombeamento de outro fluido, geralmente óleo leve ou água, para dentro da tubulação, deslocando assim, o óleo parafínico gelificado (Davidson *et al.*, 2004; El-Gendy *et al.*, 2012; Mendes *et al.*, 2012 e Magda *et al.*, 2013).

Dessa forma, o processo de repartida de uma linha bloqueada com óleo parafínico gelificado torna-se um problema significativo para a produção *offshore*, pois para retomar o escoamento uma pressão de bombeio superior à pressão normal de operação deve ser aplicada a fim de superar a força do gel (Ronningsen, 1992 e Davidson *et al.*, 2004). Estimar corretamente esta pressão de bombeio, ou seja, a pressão mínima necessária de repartida é uma das principais dificuldades para a garantia de escoamento (Vinay *et al.*, 2009), visto que despesas altíssimas podem ser envolvidas com a perda de tubulações e atrasos na produção se a pressão estimada for insuficiente, bem como o uso de pressões conservadoras podem implicar em elevados custos operacionais desnecessários.

Os primeiro modelos analíticos desenvolvidos para a repartida de linhas bloqueadas com gel parafínico, consideram o óleo cru como um fluido incompressível, em que a pressão mínima é obtida através de um simples balanço de forças entre a pressão aplicada e a resistência à tensão cisalhante na parede da tubulação (Borghetti *et al.*, 2003; Vinay *et al.*, 2009; El-Gendy *et al.*, 2012), conforme apresentado na Equação (2.13):

$$\Delta P \frac{\pi D^2}{4} = \tau_w \pi D L \quad (2.13)$$

onde τ_w representa a tensão cisalhante na parede, L o comprimento da tubulação e D o diâmetro.

Assim, quando a pressão aplicada na linha gelificada tem a mesma magnitude que a tensão mínima de escoamento do gel parafínico, τ_y , conforme Equação (2.14), o escoamento inicia e então, é assumido que todo o comprimento do gel fratura simultaneamente à aplicação da pressão da mínima calculada através da equação da Equação (2.13) (Perkins *et al.*, 1971; Ajiienka *et al.*, 1995):

$$\Delta P_{min} = 4\tau_y L/D \quad (2.14)$$

Além disso, esses primeiros modelos de repartida assumiam que o perfil de pressão tornava-se linear imediatamente após a aplicação da pressão mínima (Perkins *et al.*, 1971 e Chang *et al.*, 1998), devido a velocidade da onda de pressão tender ao infinito no interior do gel, considerado praticamente incompressível (El-Gendy *et al.*, 2012).

Hoje em dia a Equação (2.14) é considerada conservadora, pois representa um valor de pressão superestimado para o processo de repartida. Segundo Venkatesan *et al.* (2010), a pressão mínima necessária é um fator 4 a 5 vezes menor que a pressão prevista pela equação conservadora.

Na década de setenta, uma descrição do processo de repartida composto por quatro estágios principais já indicava que a repartida não está relacionada apenas com as dimensões da linha gelificada e a tensão mínima de escoamento (Equação (2.14)). Para Uhde *et al* (1971) há uma propagação de onda inicial da pressão aplicada, em seguida o óleo cede e há uma desestruturação da viscosidade inicial para uma viscosidade de equilíbrio e por fim, a desobstrução da linha é realizada.

Ao longo dos anos, outras pesquisas sobre repartida de linhas bloqueadas com óleos parafínicos foram publicadas. Nesses trabalhos modelos analíticos foram desenvolvidos, relacionando diferentes parâmetros e hipóteses como: a dependência com o tempo dos óleos parafínicos, algumas características reológicas como a viscoelasticidade e a tixotropia, a

influência de fenômenos térmicos gerados durante o resfriamento e a correta propagação da pressão no interior da linha gelificada.

Wardhaugh & Boger (1991) e Chang *et al.* (1998) conforme descrito anteriormente, comprovaram o caráter viscoelástico dos óleos parafínicos gelificados, demonstrando que o processo de quebra de um gel dentro de uma tubulação ocorreria em três etapas sucessivas: uma resposta elástica determinada pela tensão mínima elástica, a deformação representada pelo processo de fluência entre a tensão mínima elástica e estática e, a fratura, a qual inicia quando a tensão mínima estática é alcançada.

Usando esses três modelos de tensões mínimas, Chang *et al.* (1999) desenvolveram uma análise de repartida através de um modelo isotérmico, baseada no deslocamento de dois fluidos, considerando alguns parâmetros necessários como: as dimensões da tubulação, fluidos incompressíveis, propriedades reológicas como viscosidade e taxa de cisalhamento tanto do óleo parafínico gelificado como do fluido modelo utilizado para pressurizar a linha gelificada, a pressão de bombeio e a variação do tempo. Dessa forma, com o modelo analítico de repartida desenvolvido foi possível prever a vazão de óleo como uma função do tempo e então, o tempo necessário para desobstruir completamente a tubulação com óleo gelificado, uma vez que diferentes pressões constantes foram analisadas, todas dentro de uma faixa de tensão que englobava a tensão mínima no limite elástico, a tensão mínima estática e a tensão mínima dinâmica do óleo parafínico estudado. Tensões mínimas apresentadas no item “2.5.1 Tensão Mínima de Escoamento”.

Além de Chang *et al.* (1999), outros autores já sugeriram que o gel parafínico degrada lentamente à medida que este é deformado na sua região de fluência e então, a fratura deve ser observada após longos tempos de espera (Thomason, 2000 e Magda *et al.*, 2009). Dessa forma, a característica tixotrópica do óleo parafínico foi sendo incluída nas análises de repartida de linhas gelificadas (Mendes *et al.*, 2012).

Para alguns autores, efeitos de compressibilidade desempenham um papel importante na repartida, visto que na prática, o gel formado no interior de uma tubulação após uma parada de produção não é homogêneo, devido a heterogeneidade das propriedades reológicas e da densidade do óleo cru, as quais resultam em um resfriamento não uniforme. Thomason (2000) and Cui *et al.* (2008) descrevem que esta não homogeneidade do gel parafínico afeta significativamente a

pressão mínima necessária para quebrar uma estrutura gelificada no interior de uma tubulação e retomar o escoamento.

Durante uma parada de produção, devido a diminuição da temperatura, o óleo parafínico sofre encolhimento térmico, o qual está relacionado com o aparecimento de vazios que conferem um tipo de compressibilidade ao material. Já a compressibilidade do óleo parafínico, relacionada aos vazios formados no interior do gel devido as frações leves presentes no óleo cru, é influenciada pela pressão, uma vez que em pressões elevadas essas frações leves encontram-se dissolvidas no óleo cru (Davidson *et al.*, 2004; Vinay *et al.*, 2006).

Borghi *et al.* (2003) mostraram experimentalmente que em sistemas gelificados, não há o escoamento do gel sem que ocorra a propagação da tensão no interior da linha gelificada, no entanto, esta propagação não ocorre sem a característica de compressibilidade do óleo parafínico. Isso significa que há uma lenta propagação da pressão devido a uma lenta movimentação de uma onda de pressão sobre o óleo gelificado, a qual inicia o processo de desestruturação. Somente quando essa onda alcança o final da linha gelificada a repartida acontece. Dessa forma, o processo de repartida pode ser dividido em duas seções: (1) perfis lineares de pressão a partir da entrada da tubulação até a posição final da posição da onda de fratura do gel e (2) uma pressão constante até a completa saída do óleo da linha de produção, conforme esquema apresentado na Figura 2.7.

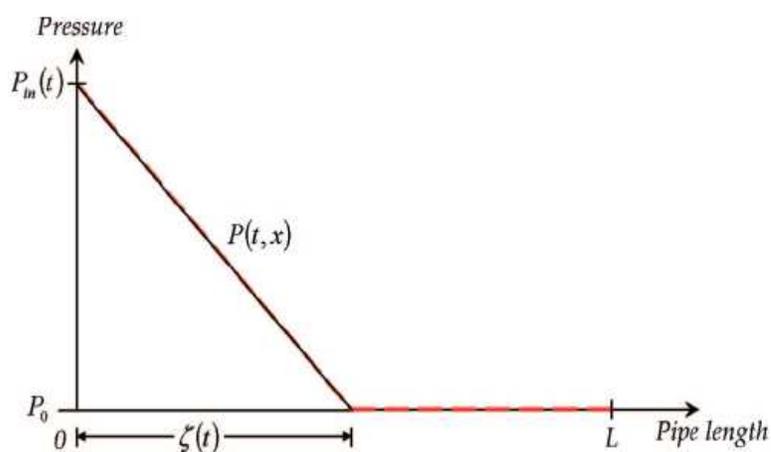


Figura 2.7 Esquema da propagação da pressão durante o processo de repartida segundo análises experimentais realizadas por Borghi et al (2003).

Fonte: Lee *et al.*, 2008.

Assim, novas análises de repartida considerando que os óleos parafínicos são compressíveis devido a presença de vazios formados em função do encolhimento térmico durante o processo de gelificação, foram sendo desenvolvidas (Davidson *et al.*, 2004, Vinay *et al.*, 2006 e Vinay *et al.*, 2009). Nessas análises, a deformação e o movimento do gel são previstos para ocorrerem já na entrada da linha, imediatamente, após a aplicação da pressão.

Davidson *et al.* (2004) aprimoraram a análise desenvolvida por Chang *et al.* (1999), uma vez que desenvolveram uma análise de repartida baseada no modelo de deslocamento de dois fluidos, porém considerando a compressibilidade do óleo e a variação longitudinal das propriedades reológicas, não somente do óleo gelificado, mas também do fluido pressurizado utilizado para a quebra e deslocamento do gel. Neste modelo, os resultados simulados mostram que a compressibilidade do óleo parafínico efetivamente resulta em um aumento da vazão final de óleo e uma diminuição do tempo de desobstrução da linha gelificada quando comparado com o modelo incompressível de Chang *et al.* (1999).

Já Vinay *et al.* (2006 e 2009) descreveram uma análise considerando um escoamento transiente em que efeitos combinados de tixotropia e compressibilidade foram investigados durante a repartida de uma linha com óleo parafínico viscoplástico, o qual foi descrito pelo modelo de Bingham. As propriedades tixotrópicas dos óleos parafínicos foram relacionadas com os mecanismos de quebra do gel devido ao cisalhamento, os quais induzem a diminuição das propriedades reológicas dos óleos parafínicos como, a tensão mínima de escoamento e a viscosidade. Os resultados obtidos através das simulações, mostraram que a compressibilidade conduz a uma alta queda de pressão possível de repartir a linha gelificada no início da tubulação. Assim, através das altas taxas de cisalhamento proporcionadas pela compressibilidade inicial do óleo parafínico, a tensão mínima de escoamento diminui bruscamente durante os primeiros estágios do processo de repartida. No entanto, esse fenômeno pode ocorrer se os efeitos de tixotropia forem suficientemente fortes, capazes de diminuir de forma rápida e significativa as propriedades dos óleos parafínicos. Dessa forma, em situações nas quais a pressão aplicada é inferior a equação conservadora (Equação 2.14), o escoamento pode ser retomado graças aos efeitos combinados de tixotropia e compressibilidade do óleo parafínico.

Magda *et al.* (2009) analisaram experimentalmente perfis de pressão obtidos no interior de um gel parafínico. Ao contrário da maioria das publicações descritas acima, esse trabalho obteve

resultados razoavelmente próximos a valores descritos pela equação conservadora. Os próprios autores destacam que mesmo o gel sob pressão e contendo alguns bolsões de gás, a pressão axial tornou-se linear em um processo lento composto por duas etapas, com um pequeno aumento imediata da pressão no final da linha devido ao tempo de atraso do escoamento. Esse atraso na pressão no final da linha foi atribuído a lenta dependência reológica com o tempo, ou seja o tempo de relaxação do material e não à compressibilidade do óleo parafínico.

3. SEÇÃO EXPERIMENTAL

Neste capítulo, o programa experimental será apresentado detalhadamente. As metodologias aplicadas e os equipamentos utilizados em cada análises estão descritos abaixo em três subseções: *Material*, *Análises Laboratoriais e Equipamentos Utilizados*, e *Linha Horizontal e Testes de Repartida*. A caracterização reológica e algumas medidas físico-químicas do óleo parafínico foram realizadas no Laboratório de Emulsões do CEPETRO (Centro de Estudos de Petróleo), porém utilizou-se também o Laboratório de Métodos Miscíveis do CEPETRO para análises cromatográficas, o Laboratório de Análises Térmicas do Instituto de Química para análises de calorimetria de varredura diferencial e ainda, o Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação da Faculdade de Engenharia Química para análises de destilação simulada. Já a linha horizontal, projetada para os testes de repartida, foi montada no Laboratório Experimental de Petróleo (LabPetro). Todos esses laboratórios encontram-se nas dependências da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.

3.1 Material

Um óleo cru com aproximadamente 10% de parafina e 1,5% de asfalto foi utilizado nesse trabalho. Este óleo parafínico foi fornecido pela empresa Repsol-Sinopec em galões de 50 litros, hermeticamente fechados e identificados (Figura 3.1).



Figura 3.1 Tambores de óleo cru fornecidos pela empresa Repsol-Sinopec.

Para facilitar a manipulação do óleo durante os ensaios de bancada, este foi transferido para frascos menores. Visando garantir a mesma composição química do óleo em todos os frascos utilizados para o armazenamento do óleo parafínico, a empresa Repsol-Sinopec repassou um procedimento padronizado por eles, para a correta transferência deste óleo parafínico de um galão de 50 litros. O procedimento consiste em aquecer o galão de 50 litros por 8 horas a 70 °C em uma estufa, retirando-o a cada 30 minutos e movimentando-o, garantindo assim, que toda a parafina presente no óleo cru seja completamente dissolvida.

Realizado este procedimento, 11 litros de óleo parafínico foram transferidos do galão de 50 litros para 16 frascos de polipropileno, de volumes iguais a 0,5 e 1 litro, numerados e identificados. Em seguida, conforme apresentado na Figura 3.2, foi possível perceber a presença de água na maioria dos frascos. Análises de salinidade foram realizadas, constatando-se que a água presente nesses frascos era proveniente do ambiente marinho. Essas análises encontram-se na seção “Anexo I”.



Figura 3.2 Amostras de óleo cru com grande quantidade de água.

Em função disso, usando um funil de separação, no qual uma cinta térmica foi enrolada (Figura 3.3), a mistura de óleo e água (aproximadamente 1 litro) foi aquecida por 48 horas a 70°C. Pelo processo de decantação, retirou-se aproximadamente 100 mL de água. Após as 48 horas de aquecimento, o óleo cru foi transferido do funil de separação para um frasco de 1L.



Figura 3.3 Funil de separação com a mistura de óleo sendo aquecido pela cinta térmica.

Na sequência, este frasco com volume de 1 litro contendo o óleo parafínico, foi aquecido a 70 °C por 2 horas em um banho termostático. Após este período, o frasco foi retirado do banho e transferido para o interior de uma capela de exaustão de gases. O vasilhame foi então aberto e o

óleo foi fracionado em pequenos frascos de vidros de 100 mL (Figura 3.4), numerados e identificados, os quais, posteriormente, foram utilizados nos experimentos para a caracterização físico-química e a caracterização reológica desse óleo parafínico.



Figura 3.4 Frasco de 1 Litro de óleo, após o processo de decantação (esquerda) e frasco 100 ml (direita) utilizado para fracionamento de quantidades menores de óleos para as análises.

Para os testes de repartida, um outro galão com óleo cru (50 litros) foi submetido ao procedimento proposto pela empresa Repsol-Sinopec. Após 8 horas de aquecimento e agitação, aproximadamente 35 litros de óleo foram transferidos para o tanque externo da linha de repartida (ver seção “3.3 Linha Horizontal e Testes de Repartida”). Com o tanque externo completamente fechado, este óleo foi aquecido, em repouso, a 70 °C por 48 horas. Em intervalos de tempos diferentes, uma válvula de drenagem, localizada na parte inferior do tanque, era aberta, e volumes de água eram retirados da mistura. Após 30 horas de aquecimento, a presença de água não foi mais observada. Aproximadamente 10 litros de água foram retirados durante todo o procedimento.

A Figura 3.5 mostra que o procedimento de aquecimento e agitação do galão de 50 L durante 8 horas é capaz de remover a parafina depositada no fundo e na parede, garantindo assim, sempre a mesma composição química do óleo parafínico.



Figura 3.5 Imagem da parte interna de um galão de 50 L após retirada do óleo cru, que foi submetido ao procedimento de aquecimento e agitação durante 8 horas.

3.2 Análises Laboratoriais e Equipamentos Utilizados

3.2.1 Pré-Tratamento

A fim de garantir uma composição química estável e homogênea do óleo parafínico para todas as análises de caracterização físico-química e reológica, e assim, obter boa reprodutibilidade dos resultados, um pré-tratamento, anterior a todos os testes, foi aplicado nas amostras de óleo.

Com o óleo parafínico armazenado em frascos de 100 mL, este foi aquecido a 70 °C, em banho termostático, por no mínimo 2 horas. Este tratamento eliminava a memória térmica e promovia boa homogeneização das amostras de óleo. Como se desejava evitar a perda de leves e alterações na composição química das amostras, todos os frascos aquecidos durante o pré-tratamento estavam fechados.

3.2.2 Caracterização Físico-Química do Óleo Parafínico

3.2.2.1 Caracterização das Frações Parafínicas

A cromatografia gasosa foi utilizada para a caracterização das frações parafínicas do óleo em questão. O equipamento usado foi o cromatógrafo modelo GC2010 (Figura 3.6), fornecido pela empresa Shimadzu Plus, com coluna capilar de sílica fundida de comprimento igual a 25 m e diâmetro de 0,53 mm, com injetor *split* e detector de ionização de chama (FID). As amostras foram injetadas com um volume de 1,0 μL com um injetor manual.



Figura 3.6 Cromatógrafo utilizado na caracterização das frações parafínicas.

A temperatura no injetor foi 250 °C com um fluxo de coluna de 93,4 mL/min. A programação do forno foi de 80 °C, permanecendo durante 2 minutos, depois com degraus de aquecimento de 8 °C/min até 320 °C, permanecendo por 30 minutos, totalizando um tempo de corrida igual a 62 minutos.

O padrão analítico *ASTM D5442 C12-C60 Qualitativo*, fornecido pela Sigma Aldrich, foi utilizado pra identificar o tempo de retenção de cada número de carbono. O óleo parafínico foi diluído em ciclohexano, em uma concentração de aproximadamente 2,0% m/m.

Para a quantificação, o sinal do detector foi integrado a cada 0,04 s. O processamento de dados foi realizado usando o software GC Solutions (Shimadzu Plus).

A destilação simulada HT- SimDis CG também foi utilizada. Esta foi desenvolvida usando um cromatógrafo gasoso da serie 7890A da Agilent Technologies® com injetor co *on-column* (COC) e detector de ionização de chama (FID), configurado pela Wasson-ECE Instrumentation ® seguindo a norma ASTM D7169 (2011) que corresponde a destilação simulada com ponto final de ebulição de 720 °C. As amostras foram injetadas (1,0 µL) com um injetor automático (*Agilent Technologies 7683 Series B*) em uma coluna capilar (de fase estacionária de polidimetilsiloxano, 6 m de comprimento, DI de 530 µm e 0,15 µm de espessura do filme, da Wasson KC100).

A programação de temperatura no injetor foi de 50 °C até 430 °C à 15 °C/min com um fluxo de coluna de 22,5 mL/min, e no forno foi de 40 °C até 430 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min por 5 minutos. O tempo final do método foi de 44 min.

As parafinas foram diluídas em dissulfeto de carbono (CS₂) em uma concentração de aproximadamente 2,0% m/m.

Um sistema cromatográfico de tratamento de dados (*software Agilent ChemStation GC, B.03.02*) foi utilizado para a aquisição de dados. As curvas cromatográficas obtidas por destilação simulada (SimDis) foram obtidas usando o algoritmo definido na norma ASTM D 7169 (2011) usando o software SimDis (*AscentSimDis para netCDF A06.01 V1.012409*) fornecido pela Wasson-ECE Instrumentation.

Para a quantificação, o sinal de detector foi integrado a cada 0,1 min. O sinal correspondente ao ensaio do branco foi subtraído no processamento de dados usando o software SimDis (*AscentSimDis for netCDF A06.01 V1.012409*).

3.2.2.2 Teor de Água

O procedimento de titulação de Karl Fischer é um dos métodos analíticos mais utilizados na indústria e no comércio para a determinação de água em inúmeros sólidos e líquidos orgânicos. Dessa forma, o teor de água presente no óleo parafínico foi medido através do equipamento 832 Karl Fischer Thermoprep, da Metrohm. Este equipamento é totalmente automatizado, sendo necessário apenas adicionar a amostra a ser analisada. As soluções utilizadas para as análises

foram uma solução de Karl Fisher Hydranal, fornecido pela Fluka-Analytical, e um solvente Metanol Chromasolv, fornecido pela Sigma-Aldrich.

O equipamento realiza uma calibração automática utilizando água destilada. Três gotas desta são injetadas, com a ajuda de uma seringa, no septo do vaso de titulação. Neste processo de calibração, aproximadamente 5 ml de solução Karl Fisher é utilizada e o procedimento deve ser realizado em triplicata para que um valor médio padrão possa ser calculado. O próprio software do equipamento (também fornecido pela empresa Metrohm) acusa quando o processo de padronização foi concluído com sucesso ou se deve ser repetido. Após a padronização, é realizada a análise de porcentagem de água do fluido.

3.2.2.3 Densidade

Medidas de densidade foram realizadas utilizando o densímetro DMA 4500, Anton Paar, ilustrado na Figura 3.7. Para a realização dessas medições, o método denominado “análise de densidade” foi selecionado no visor do equipamento e em seguida, o parâmetro de entrada, ou seja, a temperatura de análise desejada foi selecionada. Neste equipamento, a amostra é inserida na célula de medição, através de uma seringa comum, até que todo o seu comprimento seja completamente preenchido. Durante o preenchimento desta célula é necessário certificar que não há a presença de bolhas de ar, pois a existência dessas acaba interferindo nas análises.

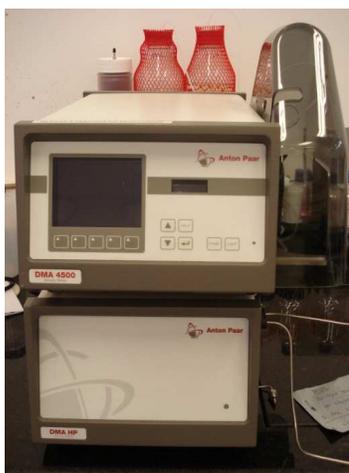


Figura 3.7 Densímetro DMA 4500 utilizado para as medidas de densidade do óleo.

A densidade foi medida em diversas temperaturas: 40; 20; 15,56; 10 e 4 °C . A densidade na temperatura de 15,56 °C (60 °F) foi medida, uma vez que é utilizada para o cálculo do °API.

3.2.2.4 *Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais (TIAC)*

Dois diferentes técnicas foram utilizadas para determinar a TIAC desse óleo paraínico: a calorimetria de varredura diferencial (DSC - *Differential Scanning Calorimetry*) e a Reo-óptica.

Para o método de calorimetria de varredura diferencial, o calorímetro modelo Q100, da marca TA Instruments (Figura 3.8) foi utilizado. A faixa de temperatura estudada foi de 80 até -30°C. Duas diferentes taxas de resfriamento foram estudadas: 1°C/min e 3°C/min. A amostra de óleo foi carregada no equipamento a 80°C e esta temperatura foi mantida por 10 minutos.



Figura 3.8 Calorímetro utilizado nas análises de determinação da TIAC.

O método Reo-óptico está descrito no item “3.2.2.1 *Determinação da TIAC através do Método Reo-óptico*”, na subseção sobre as análises reológicas.

3.2.2.5 *Ponto de Fluidiez*

A norma técnica ASTM D5853, conforme apresentada na revisão bibliográfica, foi utilizada para analisar a temperatura do ponto de fluidez do óleo paraínico em questão.

Para este experimento montou-se um aparato (Figura 3.9) para ser colocado dentro do banho termostático, o qual possui uma cavidade para acoplar o tubo de teste preenchido pela amostra de óleo paraínico. Este tubo de teste possui dimensões conforme especificações descritas na norma técnica, ou seja, diâmetro interno de 32mm e comprimento de 121,3 mm.

Aplicou-se o pré-tratamento no óleo parafínico antes de colocá-lo no tubo. Preenchido o tubo de teste com óleo este foi fechado com uma tampa de isopor a qual possuía um termômetro no centro (Figura 3.9). O tubo de teste foi deixado em repouso por 24 horas à temperatura ambiente. Na sequência, utilizando um banho termostático a 48 °C, o tubo de teste preenchido com óleo parafínico foi aquecido até o termômetro acoplado ao tubo, ou seja, o interior da amostra, registrar 45°C. Neste instante, transferiu-se o tubo de teste para o aparato deixado em outro banho termostático a uma temperatura de 21 °C. A cada 3 °C diminuídos na temperatura da amostra de óleo, retirava-se o tubo de teste do aparato e o inclinava; quando o movimento de fluido era observado, imediatamente o tubo era recolocado no aparato, caso contrário o tubo era deixado durante 5 segundos na posição horizontal. Se algum movimento era observado, retornava-o imediatamente para o aparato. Quando a amostra de óleo registrou 30°C, a temperatura do banho termostático foi alterada para 0°C. O critério de definição do ponto de fluidez, segundo ASTM D5853, é a ausência de fluxo dentro de 5 segundos quando o frasco é deixado na posição horizontal.



Figura 3.9 No lado direito da figura há o aparato para acoplar o tubo de teste no interior do banho termostático. No lado esquerdo o tubo de teste é destacado.

3.2.3 Medições Reológicas

Em função das propriedades reológicas dos óleos crus serem fortemente afetadas pela presença de parafinas (Ronningsen *et al.*, 1991), a reologia do óleo em questão foi bastante estudada, pois a correta compreensão do processo de repartida de linhas de produção *offshore* gelificadas exige um intenso estudo do comportamento dos óleos parafínicos abaixo da TIAC, uma vez que a formação dos cristais de parafina resulta em um sistema multifásico, que afeta algumas importantes características dos óleos parafínicos (Dimitriou *et al.*, 2011).

O equipamento utilizado para todas as análises reológicas foi o reômetro de tensão controlada modelo Haake Mars III, da marca Thermo Scientific, ilustrado na Figura 3.10.

O software Reowin Job foi usado para realização de todas os ensaios reológicos e o Reowin Data foi usado para tratamento e visualização dos dados.

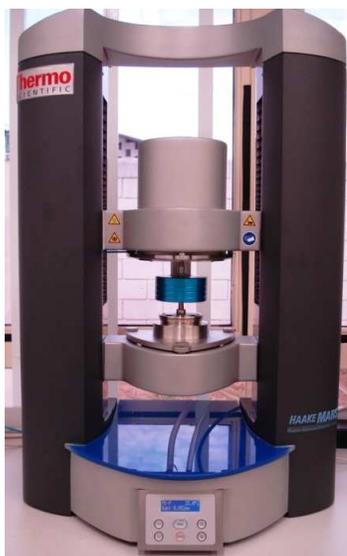


Figura 3.10 Reômetro utilizado nas análises reológicas.

A geometria utilizada foi a cone-placa (Figura 3.11). Ambos possuem diâmetro de 60 mm, são fabricados em titânio com superfícies lisas de rugosidade aproximada de $0,4 \mu\text{m}$. O cone (sensor) apresenta ângulo de inclinação de 1° . O espaço (*gap*) entre o cone e a placa era de $0,052\text{mm}$ e a quantidade de amostra necessária para realizar as análises nesta geometria era de aproximadamente 1 mL. O controle de temperatura era realizado por um elemento de Peltier, no qual a opção “termo-gap” foi selecionada.

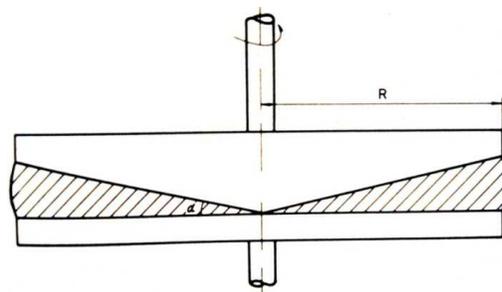


Figura 3.11 Figura esquemática do conjunto cone/placa.

Fonte: Ferguson, 1991

Esta geometria foi adotada, pois, segundo alguns autores (Chang *et al.*, 1998; Ronningsen, 1992), é mais vantajosa na caracterização de fluidos não-newtonianos e dependentes do tempo, visto que a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento são efetivamente uniformes por todo o material para pequenos ângulos de cone. Tal distribuição de tensão garante um carregamento simultâneo por toda a amostra, evitando assim problemas de concentração de tensão, bem como elimina a migração de partículas induzidas por um gradiente de cisalhamento (Marchesini *et al.*, 2012). Além disso, o pequeno volume de amostra utilizado na geometria cone-placa, proporciona um controle de temperatura e de história térmica mais preciso (Chang *et al.*, 1998).

A maioria dos testes reológicos foram executados com amostras do óleo parafínico a uma temperatura igual a 5 °C, pois desejava-se desenvolver esses experimentos com parâmetros próximos aos aplicados nos ensaios de repartida apresentados na subseção “3.3 *Linha horizontal e Testes de Repartida*”.

3.2.3.1 *Determinação da TIAC através do Método Reo-Óptico.*

Conforme apresentado anteriormente no item “3.2.2.4 *Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais*”, o método reo-óptico também foi utilizado para determinar a TIAC. Através desse método, a microestrutura do óleo parafínico foi analisada e então, a TIAC foi registrada quando os primeiros cristais de parafinas foram identificados. As micrografias, revelando a presença dos cristais de parafinas, foram obtidas através do módulo *Rheoscope* integrado ao reômetro Haake Mars III, com lente de aumento de 20x e luz polarizada. A geometria cone-placa polida também foi escolhida. Duas diferentes taxas de resfriamento, 1°C/min e 3°C/min, foram aplicadas na faixa de temperatura estudada, de 70°C a 5°C, sem

cisalhamento. A Figura 3.12, destaca o módulo *Rheoscope* (microscópio) e a fonte de luz polarizada, que são acoplados ao reômetro para a obtenção das imagens de microestrutura.

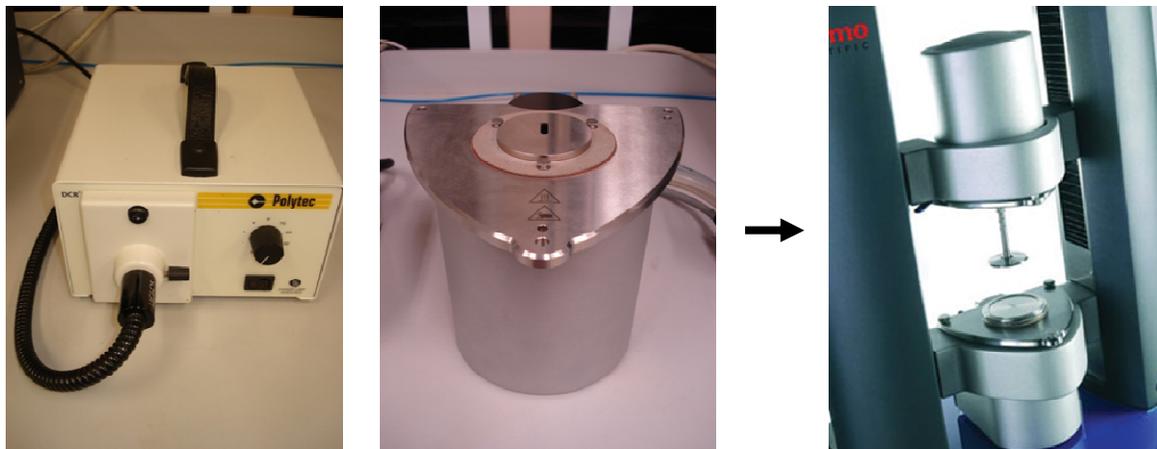


Figura 3.12 Fonte de luz polarizada e módulo Rheoscope acoplados ao reômetro.

3.2.3.2 *Análise da Microscopia*

Imagens da microestrutura do óleo parafínico foram obtidas em diferentes temperaturas (40, 30, 20, 10 e 5°C) a fim de analisar o processo de cristalização das parafinas e consequentemente, a transição de um fluido líquido para um óleo gelificado. Dessa forma, amostras de óleo foram carregadas no reômetro a 70 °C e resfriadas até 5 °C através de duas taxas de resfriamento diferentes, 1°C/min e 3°C/min. Nenhuma taxa de cisalhamento foi aplicada durante o resfriamento, pois desejava-se eliminar a influência deste parâmetro na formação dos cristais de parafinas e assim, avaliá-los em uma condição estática.

3.2.3.3 *Variação da Viscosidade*

Desde a entrada até a saída de uma linha de produção *offshore*, principalmente em função da queda da temperatura, o óleo parafínico pode ter alterações significativas em sua viscosidade devido à formação de cristais de parafinas. Seu comportamento como um fluido newtoniano de baixa viscosidade pode ser alterado para uma suspensão altamente pseudoplástica e dependente do tempo (Ronningsen, 1992).

Visando verificar este comportamento do fluido parafínico, amostras de óleo foram submetidas a variações de temperaturas e de taxas de cisalhamento. As primeiras análises foram realizadas em temperaturas fixas (70, 60, 50, 40, 30, 20, 15, 10 e 4°C). Em cada temperatura uma taxa de cisalhamento constante (20, 50, 80, 120 e 250 s⁻¹) foi aplicada durante 5 minutos. Anterior a essas medições, o pré-tratamento foi aplicado nas amostras do óleo, as quais, na sequência, foram pipetadas e carregadas no reômetro a 70 °C. Com o óleo parafínico na placa do reômetro, a temperatura de medição foi ajustada imediatamente, deixando-o em repouso por 15 minutos antes do cisalhamento ser aplicado.

Para analisar detalhadamente a dependência da viscosidade do óleo parafínico com alterações de temperatura, medições reológicas foram realizadas em uma faixa de temperatura de 70 a 5 °C, comparando duas diferentes taxas de resfriamento (1°C/min e 3°C/min), sob uma taxa fixa de cisalhamento de 1 s⁻¹.

3.2.3.4 Análises da Tensão Mínima de Escoamento

Como a tensão mínima de escoamento desempenha um papel importante na pressão a ser aplicada para repartir uma linha gelificada, pois esta representa a tensão que deve ser excedida a fim de retomar o fluxo de óleo (Dimitriou *et al.*, 2011), um extenso trabalho foi realizado no reômetro, buscando quantificar ao certo este parâmetro. Diferentes técnicas existem para a determinação da tensão mínima (Ronningsen, 1992) porém, nenhum teste padrão foi adotado pela indústria do petróleo para quantificar a tensão mínima de óleos parafínicos, uma vez que há pouca repetitividade entre dados fornecidos por alguns equipamentos e muitas vezes, pouca reprodutibilidade entre várias amostragens para um mesmo testes (Chang *et al.*, 1998).

Antes de efetuar qualquer medição reológica de tensão mínima o pré-tratamento foi aplicado nas amostras de óleo. Em seguida, uma amostra era pipetada e carregada no reômetro a 70 °C e, após acoplamento do cone, uma taxa de cisalhamento igual a 10 s⁻¹ durante 10 minutos foi aplicada visando eliminar o histórico de cisalhamento. Para todos os casos descritos abaixo as medições reológicas de tensão mínima foram realizadas a 5 °C, assim, após a aplicação da taxa de cisalhamento, diminuiu-se a temperatura de 70 °C para 5 °C em uma condição estática, usando uma taxa de resfriamento igual a 1 °C/min.

Nas primeiras análises o método reológico utilizado foi o de tensão controlada. Neste método a tensão cisalhante é aumentada gradualmente a partir do zero e a tensão é registrada quando a primeira evidência de fluxo é identificada, ou seja, quando a taxa de cisalhamento passa a ser maior que zero (Ronningsen *et al.*, 1991). Dessa forma, quando a temperatura da amostra atingiu 5 °C, o óleo foi envelhecido, ou seja, foi deixado por tempo determinado em uma situação estática de qualquer fluxo ou cisalhamento. Quatro diferentes tempos de envelhecimento foram estudados (0, 1, 5 e 24 horas). Em seguida, tensões cisalhantes crescentes de 0 a 150 Pa foram aplicadas durante 150 minutos, gerando uma taxa de carregamento de 1Pa/min.

Com o intuito de avaliar a influência da taxa de carregamento na tensão mínima de escoamento de estruturas parafínicas gelificadas, um segundo caso, composto por medições reológicas também de tensão controlada foi desenvolvido. Com a amostra de óleo a 5 °C, dois diferentes tempos de envelhecimento foram estudados (1 e 5 horas), na sequência tensões cisalhantes crescentes foram aplicadas a partir de zero, a uma taxa de 10 Pa/min.

O terceiro caso utilizado para analisar a tensão mínima do óleo parafínico em questão, foi realizado através de testes reológicos oscilatórios. Após o resfriamento da amostra até 5 °C em condição estática, o óleo foi envelhecido. Também foram estudados quatro diferentes tempos de envelhecimento (0, 1, 5 e 24 horas). Em seguida, uma varredura de tensão foi realizada, determinando a região de deformação linear, através de um aumento gradual da tensão cisalhante de 0,001 para 1000 Pa, a uma frequência fixa de 1 Hz.

No quarto caso, testes de fluência e recuperação (em inglês *creep-recovery*) foram realizados. Com o óleo resfriado e envelhecido a 5 °C uma tensão de cisalhamento constante foi aplicada durante 1 minuto, caracterizando a primeira etapa deste tipo de teste (fluência). Em seguida, a tensão foi bruscamente retirada e durante 5 minutos mediu-se a deformação, indicando a segunda etapa do teste, ou seja a recuperação da amostra de óleo. Neste caso, apenas três diferentes tempos de envelhecimento foram analisados: 0, 1 e 5 horas. Para o tempo de envelhecimento igual a 0 hora, as tensões de cisalhamento aplicadas foram 40, 70 e 100 Pa. Já para 1 e 5 horas, o valor de 150 Pa foi acrescido nas análises.

3.2.3.5 *Temperatura de Gelificação*

O ponto de gel, no qual o comportamento sólido torna-se predominante em relação ao comportamento líquido (Venkatesan *et al.*, 2002), foi analisado através de testes oscilatórios sob uma curva de temperatura. A amostra a 70 °C foi carregada no reômetro (também a 70 °C) e cisalhada durante 10 minutos a uma taxa de 10 s⁻¹. Em seguida, foi resfriada até alcançar a temperatura final de 5 °C, usando duas taxas de resfriamento, 1 °C/min e 3 °C/min. A tensão de cisalhamento aplicada durante o resfriamento foi de 1 Pa e a frequência escolhida foi de 1 Hz.

A amplitude dessa tensão de cisalhamento foi definida através dos testes oscilatórios de varredura de tensão, descritos no item anterior, os quais apresentaram um comportamento linear para o valor de tensão igual a 1 Pa. Já a frequência de 1 Hz foi escolhida, pois frequências muito baixas ou muito altas podem apresentar problemas de inércia, causadas pelo próprio reômetro.

3.2.3.6 *Análises da Formação da Rede de Cristais*

Através de testes reológicos oscilatórios, em que uma varredura de frequência foi aplicada, foi possível analisar a formação da rede de cristais em função do comportamento do módulo elástico (G') e do módulo viscoso (G'') do fluido estudado. Para isso, o óleo carregado no reômetro a 70 °C foi cisalhado durante 10 minutos, resfriado até 5 °C a uma taxa igual a -1 °C/min e envelhecido. Quatro tempos diferentes de envelhecimento foram estudados (0, 1, 5 e 24 horas). Após o envelhecimento da amostra uma varredura de frequência entre 0,1 e 100 Hz, a uma baixa amplitude (1 Pa) foi aplicada.

A tensão cisalhante (1 Pa) aplicada durante esses ensaios, estava dentro do regime de deformação linear obtido através dos testes reológicos de varredura de tensão.

3.2.3.7 *Tixotropia*

O comportamento tixotrópico do óleo parafínico foi avaliado através de três métodos diferentes de ensaios reológicos. As amostras de óleo foram carregadas no reômetro a 70 °C e cisalhada por 10 minutos a uma taxa de 10 s⁻¹. Em seguida, foram resfriadas de 70 °C para 5 °C

com uma taxa de resfriamento de 1 °C/min. Com a amostra de óleo na temperatura de 5 °C, etapas distintas foram aplicadas em cada método de ensaio.

No primeiro método, a tixotropia foi analisada através do teste de histerese. Primeiro uma taxa de cisalhamento crescente de 0 a 100 s⁻¹ foi aplicada, em seguida uma taxa decrescente de 100 a 0 s⁻¹ foi imposta, sendo 1 minuto a duração de cada etapa. Uma curva de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento foi obtida.

O segundo e o terceiro método foram desenvolvidos através de testes de inicialização. Nesses testes, a amostra, a partir do repouso, foi abruptamente submetida a uma taxa ou a uma tensão de cisalhamento constante.

No segundo método, com a amostra a 5 °C, diferentes tempos de envelhecimento foram estudados: 0, 1, 5 e 24 horas. As taxas de cisalhamento aplicadas, constantemente durante 30 minutos, foram: 0,0001; 0,001; 0,01; 0,1 e 1 s⁻¹.

No terceiro método, uma tensão cisalhante constante de 100 Pa foi aplicada durante 60 minutos, após amostras de óleo serem impostas a diferentes tempos de envelhecimento (0, 1, 5 e 24 horas). Em seguida, analisou-se detalhadamente a influência dos tempos de envelhecimento no comportamento tixotrópico deste óleo parafínico. Testes sem envelhecimento (0 horas) da amostra de óleo, foram realizados para três diferentes tensões cisalhantes: 40, 80 e 100 Pa. Para os tempos de envelhecimento iguais a 1 e 5 horas, as tensões constantes aplicadas por 60 minutos foram: 40, 80, 100 e 150 Pa.

3.3 Linha Horizontal e Testes de Repartida

Para os estudos de repartida uma linha experimental foi projetada e construída a fim de desenvolver testes possíveis de comparação com situações reais da produção de petróleo *offshore*, como uma paradas de produção (*shutdown*). Nesta situação, o óleo cru, em uma condição estática no interior de uma longa tubulação flexível, pode ser resfriado abaixo do seu ponto de fluidez, formando uma estrutura gelificada com complexo comportamento reológico, que representa sérias complicações para a garantia de escoamento, uma vez que a pressão para retomar o escoamento de óleo torna-se maior que a pressão normal de operação.

3.3.1 Linha Horizontal

A Figura 3.13 apresenta um esquema da linha horizontal construída para estudar a repartida de uma linha bloqueada com óleo parafínico gelificado.

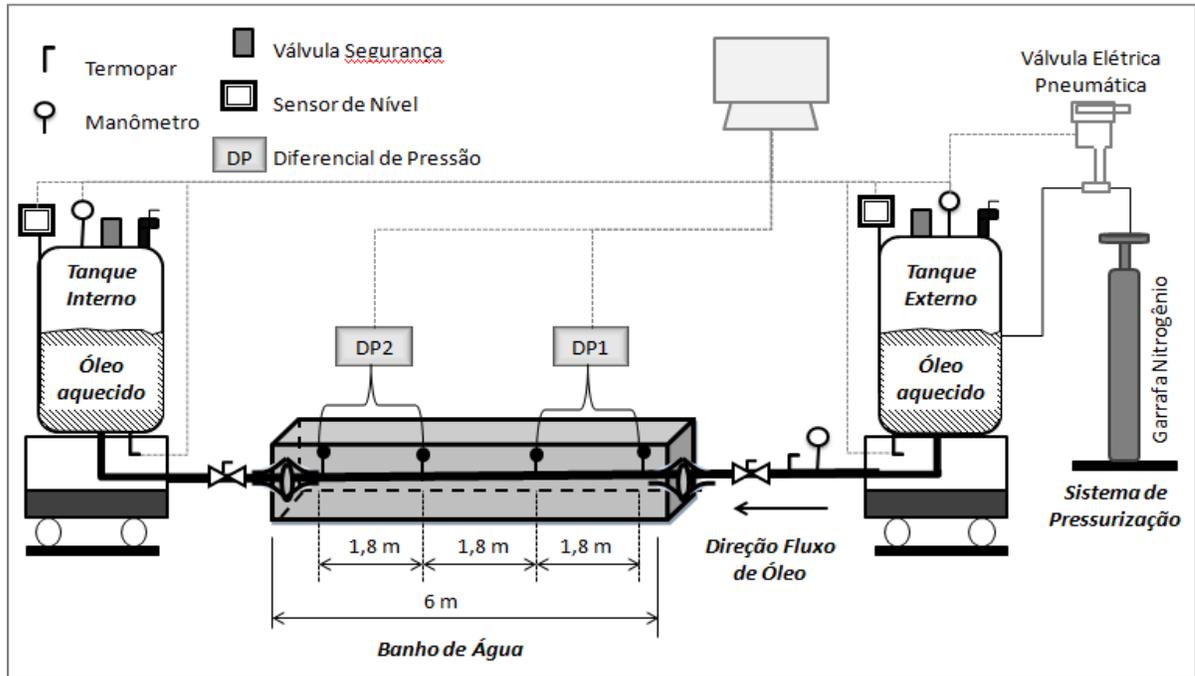


Figura 3.13 Esquema da linha horizontal construída para os testes de repartida.

Neste aparato, a seção de teste é definida pela tubulação em aço API, com rugosidade aproximada de $0,67 \mu\text{m}$, comprimento igual a 6 metros e diâmetro de 1 polegada. A seção de teste está imersa no banho de água e possui dois sensores diferenciais de pressão (Rosemount) acoplados. O primeiro sensor (DP1) está localizado próximo à entrada da linha de teste e o segundo (DP2) está localizado mais no final da linha de teste. Estes são de transmissão *wireless*, com faixa de pressão entre -2,5 a 2,5 bar. Os sensores de pressão foram selados (selo remoto in line, Wika). A Figura 3.14 mostra a seção de teste no interior do banho de água e a Figura 3.15 apresenta uma imagem de um dos sensores diferenciais de pressão integrados a linha de teste.

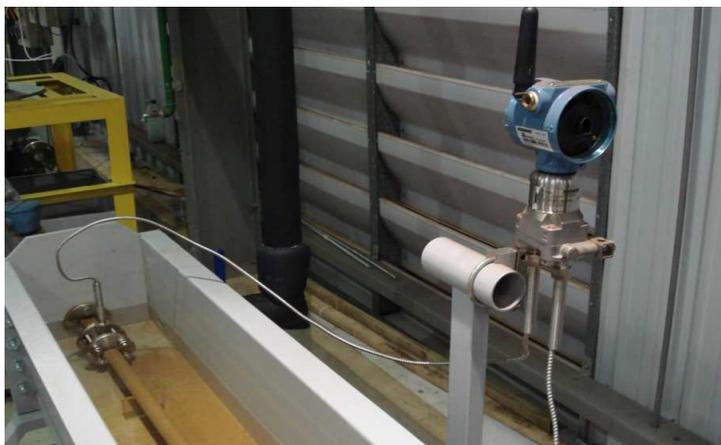


Figura 3.14 Seção de teste no interior do banho de água.



Figura 3.15 Sensor diferencial de pressão com transmissão wireless acoplado à linha de teste.

Um equipamento de refrigeração (*chiller*), modelo 30RA/RH *Pro-Dialog Plus*, marca Carrier (Figura 3.16), foi utilizado para controlar a temperatura da água do banho, resfriando-a durante os testes de repartida e aquecendo-a durante o processo de limpeza da linha. Na caixa do banho três sensores de temperatura (PT100) foram instalados apenas para monitorar a temperatura da água durante os experimentos.



Figura 3.16 Equipamento utilizado para controlar a temperatura da água do banho durante os testes de repartida e limpeza da linha.

Dois tanques idênticos (vasos de pressão para até 30 bar), de 50 L cada, foram utilizados para armazenar o óleo parafínico. Esses tanques dependendo do posicionamento em relação à seção de teste, foram denominados de tanque externo e tanque interno. Dessa forma, o tanque posicionado anterior a seção de teste era chamado de tanque externo, já o posicionado posteriormente era denominado interno. Ambos os tanques eram aquecidos e possuíam sistema mecânico de agitação. O aquecimento foi realizado através de uma cinta térmica, envolvida na parede externa de cada tanque e conectada a um controlador manual de temperatura. O controle de temperatura era realizado através de um termopar integrado ao tanque, o qual detectava a temperatura do óleo. O sistema de agitação é composto por um redutor posicionado na parte superior e externa de cada tanque e por uma haste com pás localizada no interior dos tanques. A Figura 3.17 mostra um dos tanques de óleo, destacando o sistema de aquecimento e agitação, bem como um detalhe da haste do agitador.

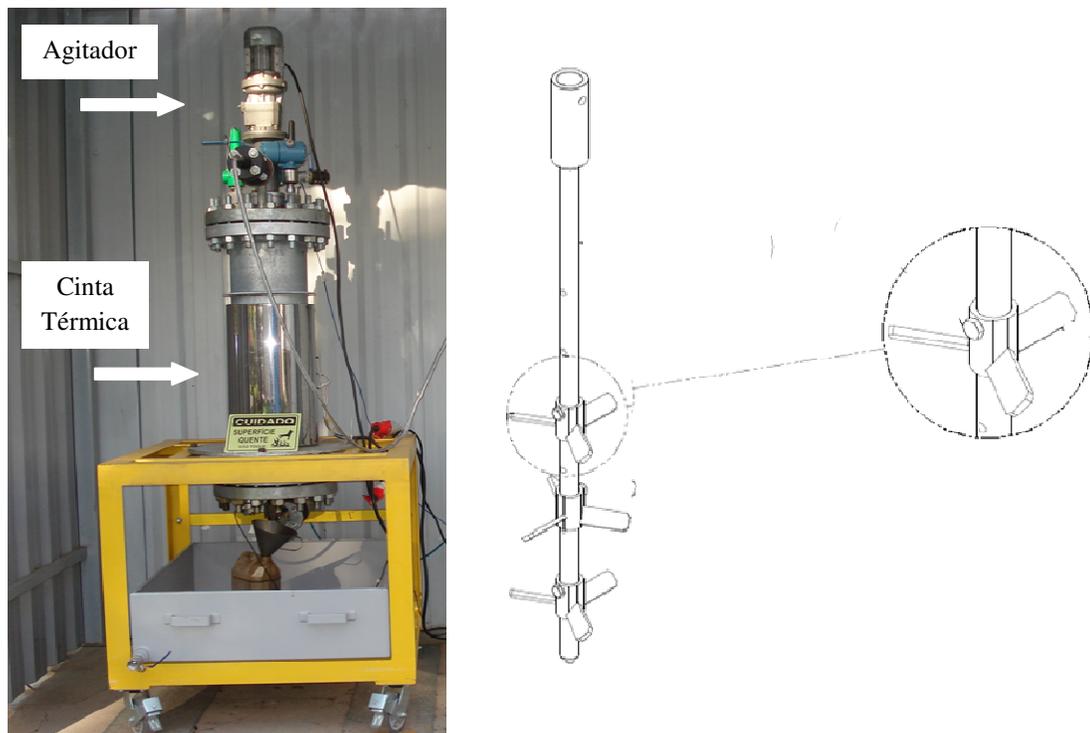


Figura 3.17 Sistema de aquecimento e agitação do tanque de óleo, com destaque para a haste do agitador localizado no interior do tanque.

Cada tanque foi equipado com um medidor de pressão manométrica (Rosemount) em uma faixa de -1 a 55 bar, calibrado para operar até 30 bar (pressão de projeto), um sensor de nível com transmissão tipo radar de onda guiada (Rosemount) e comprimento total da sonda de 1 metro, ambos com transmissão de dados *wireless* e ainda, uma válvula de segurança modelo 951102MA, marca Crosby, fabricada pela Tyco Flow Control. Válvulas esfera com acionamento manual foram colocadas, uma na parte superior, outra na parte inferior de cada tanque, respectivamente, para alívio da pressão, quando necessário, e retirada de amostras de óleo para análises reológicas.

Neste aparato, um sistema de pressurização composto por uma válvula elétrica pneumática modelo BR240S, marca HORA, Holter Regelarmaturen GmbH & Co. KG, conectada a uma garrafa de nitrogênio e ao tanque externo, era responsável por promover a retomada do escoamento durante os testes de repartida. A Figura 3.18 destaca o sistema de pressurização conectado ao tanque externo.



Figura 3.18 No lado esquerdo o tanque de óleo externo, no centro a válvula elétrica pneumática e no lado direito o sistema de pressurização.

Um manômetro (Rosemount), com transmissão por cabo, faixa de pressão igual a -1 até 55 bar e calibrado para trabalhar até uma pressão máxima de 30 bar, foi acoplado à linha próximo a entrada da seção de teste. Este sensor era conectado a válvula elétrica pneumática e então, ambos operavam as pressões desejadas na seção de testes. Um termopar (PT 100), com transmissão *wireless*, foi posicionado ao lado deste manômetro apenas para controle da temperatura do óleo parafínico que entrava na linha de teste durante os ensaios de repartida. A Figura 3.19 destaca o manômetro e o termopar utilizado.



Figura 3.19 Manômetro e termopar acoplados à linha próximo a entrada da seção de teste.

Dois válvulas esfera de acionamento manual foram posicionadas na linha, uma na entrada e outra na saída da seção de teste. Dependendo do procedimento de teste utilizado, essas válvulas eram mantidas fechadas e/ou abertas durante os ensaios de repartida.

O software LABVIEW, fornecido pela National Instruments, foi usado para o sistema de medição e controle. Na Figura 3.20 um *layout* do programa desenvolvido é apresentado. Duas interfaces eram utilizadas durante os testes, uma para monitoramento do sistema (Figura 3.21) e outra para monitoramento e controle da válvula elétrica pneumática, na qual a pressão desejada de repartida era determinada (Figura 3.22).

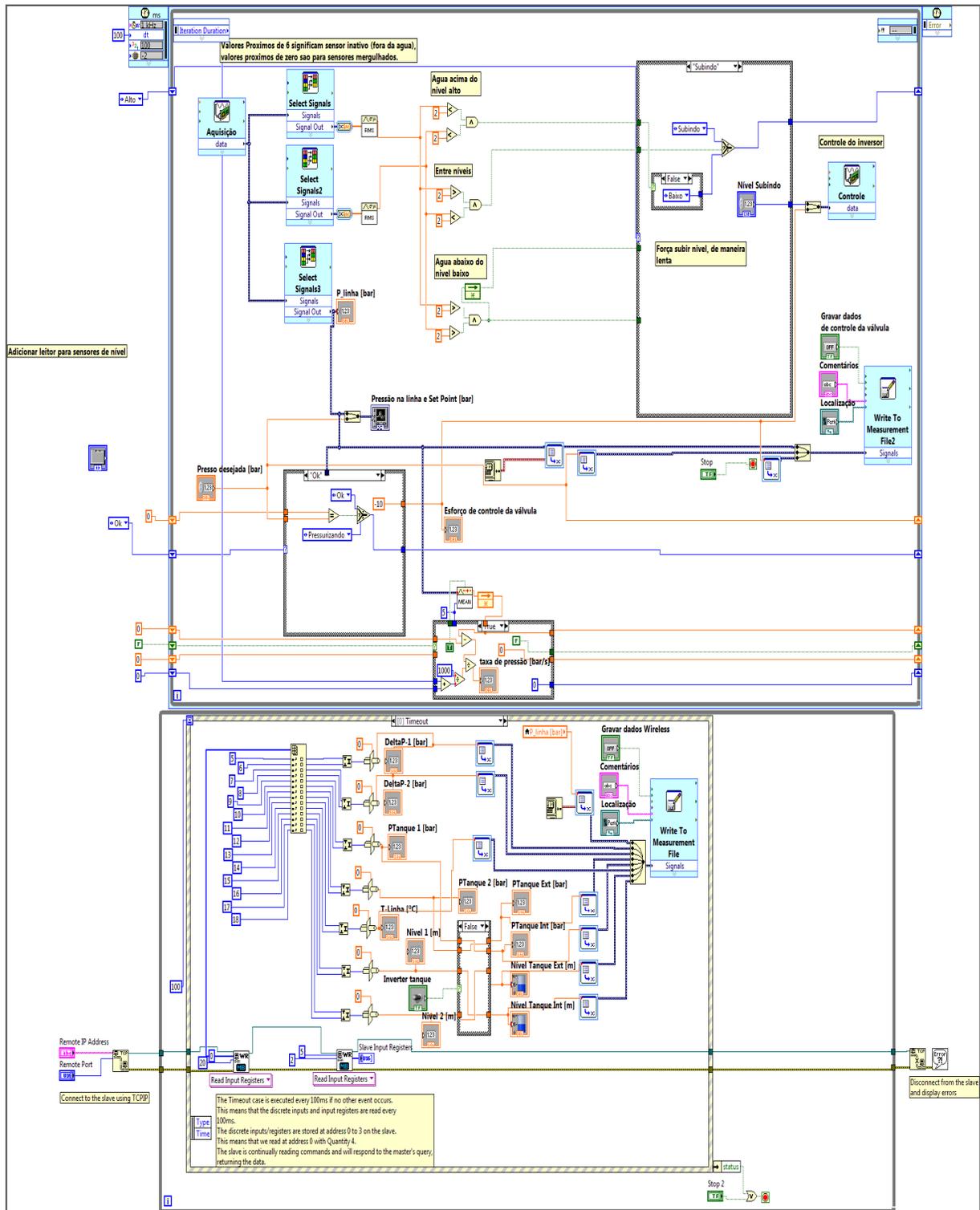


Figura 3.20 Layout do programa desenvolvido no software para o sistema de medição e controle dos testes de repartida.

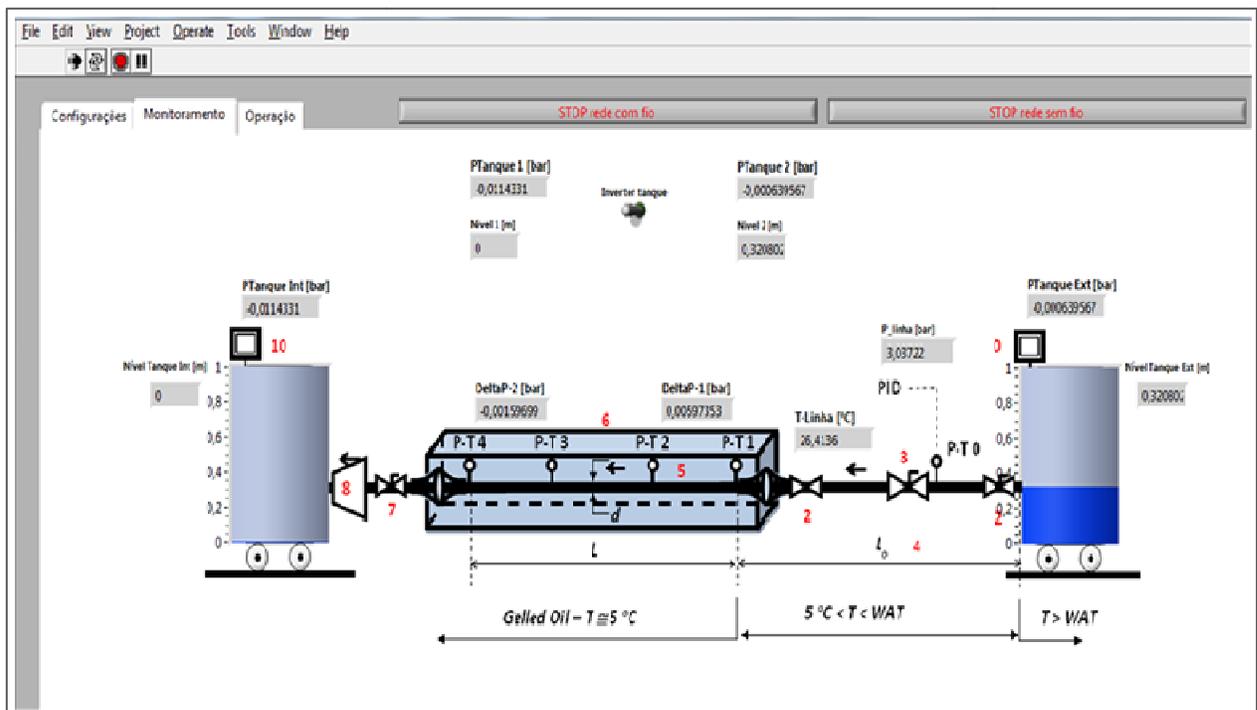


Figura 3.21 Interface utilizada para monitoramento do sistema durante os testes de repartida.

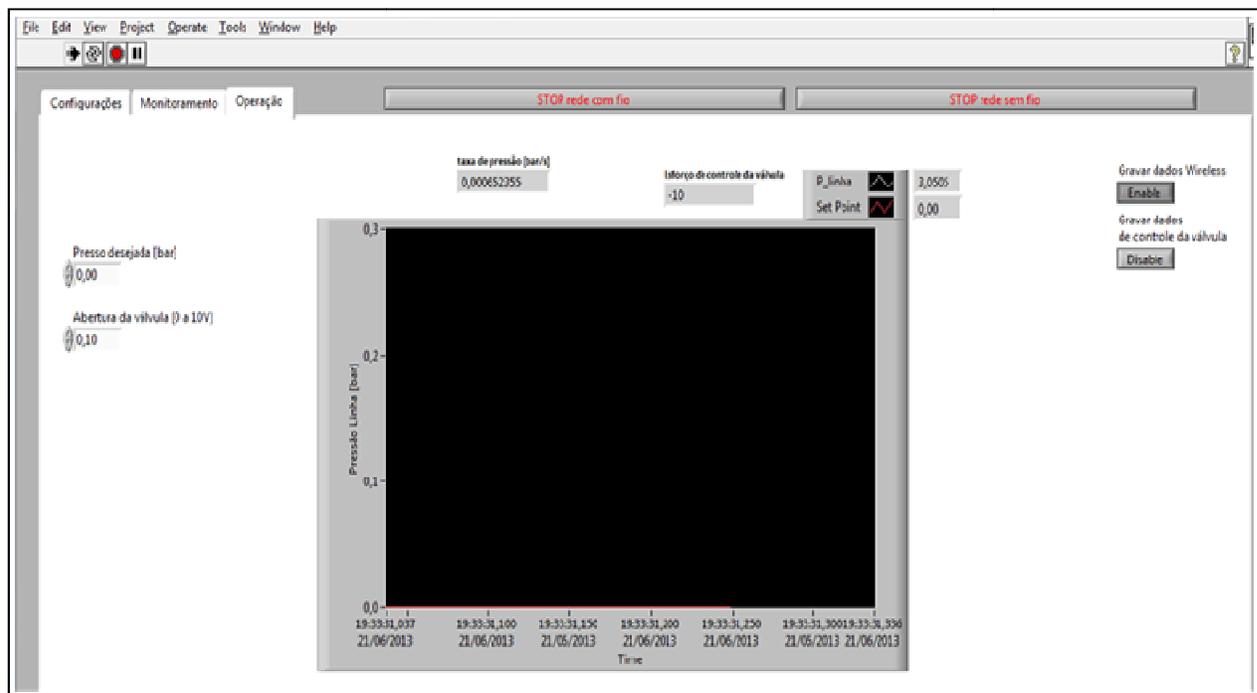


Figura 3.22 Interface usada para monitoramento e controle da válvula elétrica pneumática.

3.3.1.1 Rugosidade da Seção de Teste

A rugosidade do tubo da seção de testes foi medida através do rugosímetro portátil Mitutoyo modelo SJ-201P. O perfil de rugosidade foi obtido com o aplicativo SurfTest® SJ201 SerialCommunication 2.0.

Em função do diâmetro do tubo (1 polegada), o ensaio foi executado na direção longitudinal do tubo, em dois sentidos. Cada sentido significa que o ensaio começou por uma das extremidades do tubo e percorria em direção ao centro. Em cada sentido 3 pontos igualmente espaçados foram medidos ao longo da circunferência do tubo, ou seja, aproximadamente 120° entre um ponto e outro (Figura 3.23).

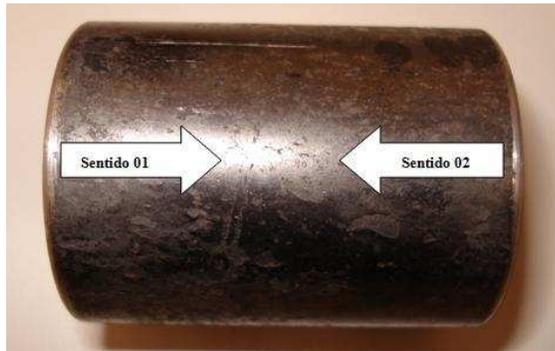


Figura 3.23 Sentidos utilizados para as medições de rugosidade.

Cada ponto medido representa a rugosidade média (R_a), a qual é a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento (y_i), dos pontos do perfil de rugosidade em relação a linha média, dentro do percurso de medição (l_m), conforme ilustração apresentada na Figura 3.24.

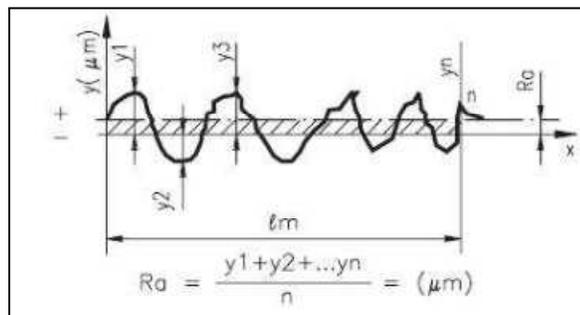


Figura 3.24 Demonstração da medida de rugosidade média.

3.3.2 Protocolo dos Testes de Repartida

Com todo óleo parafínico armazenado no tanque externo (linha e tanque interno vazios), este foi aquecido por no mínimo 2 horas à temperatura de 70 °C, a fim de dissolver todas as parafinas presentes no óleo cru. Para garantir boa homogeneização do óleo, o sistema de agitação foi acionado durante os últimos 30 minutos desta etapa de aquecimento. Em paralelo a isto, a temperatura da água do banho foi mantida à 50 °C, aquecendo a seção de teste.

Na sequência, todas as válvulas que conectam o tanque externo, a seção de teste e o tanque interno foram abertas, e então a linha foi preenchida com óleo parafínico até o nível de fluido nos dois tanques se igualarem. Para facilitar e garantir o completo preenchimento da seção de teste, uma válvula de alívio localizada na parte superior do tanque interno foi aberta para a atmosfera.

Preenchida a seção de teste com óleo parafínico, a temperatura da água do banho foi então diminuída para 5 °C a uma taxa igual a - 0,3 °C/min, resfriando assim, o óleo parafínico abaixo do seu ponto de fluidez. Essa temperatura foi escolhida, pois é próxima a temperatura do ambiente marinho, onde a exploração de petróleo *offshore* ocorre. Quando a temperatura do banho atingiu aproximadamente 5 °C, o óleo parafínico gelificado foi envelhecido por algumas horas.

Após o envelhecimento do gel, o sistema de pressurização foi acionado, dando início a um teste de repartida. Sete procedimentos diferentes, descritos detalhadamente no próximo item, foram adotados para os testes de repartida.

A fratura do gel e conseqüentemente, a repartida da seção de teste gelificada, foi detectada pela diminuição dos valores medidos pelos diferenciais de pressão e pelo aumento significativo do nível de óleo no tanque interno.

Durante um experimento de repartida, todo óleo gelificado deslocava-se para o tanque interno, o qual era mantido a 70 °C. Com o aumento do nível de óleo no tanque interno, imediatamente fechava-se a válvula globo logo após o término da seção de teste, isolando o tanque interno do restante da linha.

Com praticamente todo o óleo parafínico armazenado no tanque interno, a temperatura da água do banho foi então novamente aquecida para 50 °C e mantida durante 2 horas. Em seguida,

o tanque externo e a seção de teste eram pressurizados e a válvula de conexão ao tanque interno aberta, aumentando ainda mais o volume de óleo neste tanque. Este processo possibilitou que cristais de parafina não ficassem depositados na parede da tubulação, interferindo nos experimentos de repartida realizados na sequência. A Figura 3.25 mostra a eficiência deste processo adotado para a limpeza da linha, pois é possível perceber na imagem a parede da tubulação completamente limpa.



Figura 3.25 Imagem da parte interna da tubulação após procedimento de limpeza da linha.

Finalizado o processo de limpeza, ambos os tanques eram desacoplados da linha e trocados de posição. O tanque interno, agora contendo o óleo parafínico, ocupava o lugar do tanque externo e o tanque externo, agora completamente vazio era posicionado posterior à seção de teste. Assim um novo procedimento de aquecimento e agitação do óleo parafínico era iniciado e em seguida, um novo teste de repartida era desenvolvido.

3.3.3 Procedimentos para os Testes de Repartida

Os sete procedimentos adotados para os testes de repartida podem ser divididos quanto à forma de aplicação da pressão durante os experimentos. Nos procedimentos 1, 2 e 3 a repartida da linha gelificada foi realizada através da aplicação de taxas de pressão, já nos procedimentos 4, 5, 6 e 7 pressões constantes foram aplicadas à seção de teste gelificada. É válido destacar também, que apenas o primeiro procedimento foi feito com tempos de envelhecimento iguais a 5 e 24 horas, em todos os outros, somente o envelhecimento de 5 horas foi estudado.

3.3.3.1 Procedimento 01

A seção de teste foi preenchida com óleo parafínico e todas as válvulas entre os dois tanques e a linha foram mantidas abertas.

Com o óleo parafínico resfriado até 5 °C na seção de teste, este foi envelhecido por 5 ou 24 horas. Após o envelhecimento, o sistema de pressurização foi acionado e o teste de repartida foi realizado através do aumento gradual de pressão igual a 0,01 bar/s na entrada da linha gelificada.

3.3.3.2 Procedimento 02

Este procedimento difere do anterior apenas na taxa de pressão aplicada na entrada da linha gelificada, a qual foi de 0,08 bar/s.

3.3.3.3 Procedimento 03

Neste procedimento, após o preenchimento da linha com o óleo parafínico, a válvula esfera localizada na saída da seção de teste foi fechada, isolando o tanque interno da linha de teste e do tanque externo. Durante o resfriamento e o envelhecimento do óleo parafínico, uma pressão igual a 15 bar foi aplicada e mantida no tanque externo e conseqüentemente na linha de teste.

Após 5 horas de envelhecimento do óleo parafínico, através da válvula de alívio localizada na parte superior do tanque externo, a pressão foi lentamente retirada. Na sequência, a válvula esfera na saída da seção de teste foi aberta e o ensaio de repartida foi realizado aplicando uma taxa de pressão igual a 0,01 bar/s.

3.3.3.4 Procedimento 04

Neste procedimento todas as válvulas entre os dois tanques e a linha também foram mantidas abertas após o preenchimento da seção de teste com óleo parafínico.

Após o resfriamento até 5 °C e o envelhecimento por 5 horas do óleo parafínico, o teste de repartida foi realizado através da aplicação de uma pressão oscilando em torno de um valor constante igual a 0,1 bar.

3.3.3.5 Procedimento 05

Este procedimento difere do anterior apenas no valor de pressão oscilando em torno de um valor constante aplicado na entrada da linha gelificada, o qual foi de 0,5 bar.

3.3.3.6 Procedimento 06

Neste procedimento, após o preenchimento da linha com óleo parafínico, a válvula esfera, localizada na saída da seção de teste, foi fechada. Então, durante o resfriamento e nas 5 horas de envelhecimento, uma pressão igual a 15 bar foi aplicada sobre o óleo parafínico.

Após o envelhecimento do óleo, a linha foi lentamente despressurizada através da válvula de alívio localizada na parte superior do tanque externo. Em seguida, a válvula esfera jusante à seção de teste, foi aberta e o teste de repartida foi executado através de uma pressão oscilando em torno de um valor constante igual a 0,1 bar.

3.3.3.7 Procedimento 07

As mesmas etapas desenvolvidas no sexto procedimento foram executadas neste método. Apenas a pressão média aplicada na entrada da seção de teste foi maior: 0,5 bar.

A Tabela 3.1 apresenta um resumo dos procedimentos realizados.

Tabela 3.1 Resumos dos procedimentos realizados nos testes de repartida.

Procedimentos	01	02	03	04	05	06	07
Envelhecimento (horas)	5 e 24	5	5	5	5	5	5
Pressão de 15 bar: resfriamento e envelhecimento	-	-	X	-	-	X	X
Taxa de Pressão (bar/s)	0,01	0,08	0,01	-	-	-	-
Pressão Constante (bar)	-	-	-	0,1	0,5	0,1	0,5

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Diversos testes e análises físico-químicas e reológicas foram realizados, bem como experimentos de repartida, buscando compreender melhor o processo de retomada de escoamento em linhas bloqueadas com óleo parafínico gelificado. Os resultados obtidos são discutidos e analisados detalhadamente nesta seção, procurando sempre relacioná-los com situações reais de repartida em linhas de produção e transporte de petróleo, principalmente com sistemas submarinos, os quais são mais críticos devido à temperatura do ambiente marinho.

4.1 Caracterização Físico-Química do Óleo Parafínico

4.1.1 Caracterização das Frações Parafínicas

As frações parafínicas obtidas através da cromatografia gasosa para o óleo cru em questão são apresentadas na Figura 4.1. Apesar do padrão analítico usado (ASTM D5442 C12-C60 Quantitativo) ser para hidrocarbonetos de C12 a C60, a visualização foi possível até, aproximadamente, C40, devido a integração da coluna do cromatógrafo com os componentes (faixa de visualização C8-C40). Na tabela 4.1, a porcentagem mássica de cada fração analisada é apresentada.

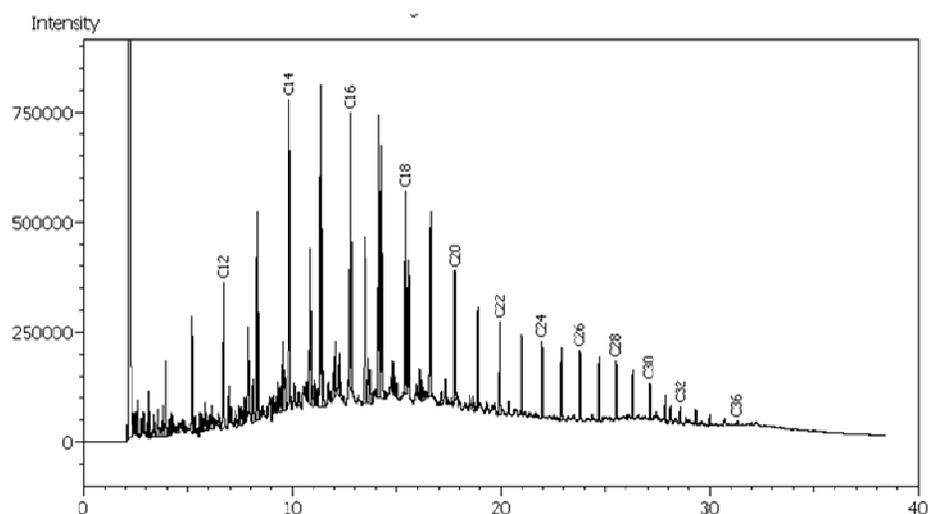


Figura 4.1 Análise de cromatografia gasosa do óleo parafínico estudado.

Tabela 4.1 Porcentagem mássica, para alguns números de carbonos, obtida através da cromatografia gasosa para o óleo parafínico.

Número de Carbonos	% Mássica
C12 (n-dodecano)	0,73576
C14 (n-tetradecano)	0,97606
C16 (n-hexadecano)	0,61764
C18 (n-octadecano)	0,42573
C20 (n-eicosano)	0,16326
C22 (docosano)	0,08109
C24 (n-tetracosane)	0,06541
C26 (n-hexacosano)	0,06325
C28 (Octacosano)	0,00027
C30 (n-triacontano)	0,03325
C32 (dotriacontano)	0,01676
C36 (n-hexatriacontano)	0,00351
C40 (n-tetracontano)	0,00085

O resultado da destilação simulada HT- SimDis CG para duas amostras do óleo parafínico utilizado nesta pesquisa é apresentado na Figura 4.2.

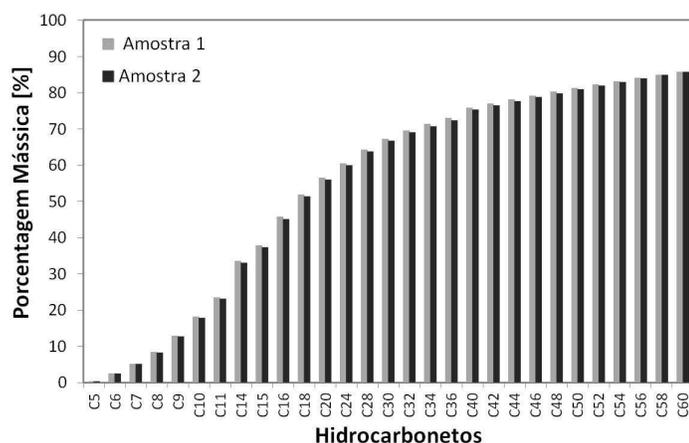


Figura 4.2 Análises de destilação simulada HT- SimDis CG HSTD para duas amostras do óleo.

Os resultados obtidos comprovam a presença de parafinas no óleo cru utilizado nesta pesquisa, uma vez que o cromatograma apresenta sinais com alta intensidade caracterizando as frações parafínicas (Coto *et al.*, 2011) e a destilação simulada, por apresentar uma porcentagem mássica maior que 60% entre os hidrocarbonetos C12-C60, confirmando a presença de *n*-alcanos, *iso*-alcanos e *ciclo*-alcanos neste óleo. Pode-se notar também a presença de hidrocarbonetos leves, que são solventes para as parafinas, e, portanto, a importância de evitar sua perda.

Assim, foi possível representar nos experimentos reológicos e nos testes de repartida, os problemas de garantia de escoamento encontrados na indústria do petróleo durante a produção desse tipo de óleo cru.

4.1.2 Teor de Água

Como a quantidade de água presente no óleo pode prejudicar as análises reológicas, uma vez que a formação de gotas de água implica negativamente nos resultados e na reprodutibilidade desses ensaios, análises de Karl Fischer foram realizadas através de diferentes amostras do óleo parafínico obtidas, após o aquecimento do mesmo por 48 horas no funil de separação e o procedimento de decantação da água realizado (subseção “3.1 Material”).

Os resultados dessas análises são apresentados na Tabela 4.2. Verifica-se que a quantidade de água presente no óleo parafínico, após o procedimento de decantação, é pequena. Assim, o teor de água não influenciaria na reprodutibilidade dos dados reológicos.

Tabela 4.2 Teor de umidade medido no óleo parafínico.

Amostras de Óleo Parafínico		Teor de umidade (%)
Frasco 01	Amostra 1	0,03
	Amostra 2	0,02
	Amostra 3	0,02
Frasco 02	Amostra 1	0,01
	Amostra 2	0,01
	Amostra 3	0,01
Média		0,017 ±0,008

4.1.3 Densidade

Os valores de densidade medidos nas temperaturas de 40; 20; 15,56; 10 e 4 °C são apresentados na Tabela 4.3. Através do valor obtido na temperatura de 15,56 °C (60 °F), o grau API desse óleo parafínico foi calculado através da Equação (2.1), apresentando como resultado 27,2; sendo então classificado como um óleo médio (Tabela 2.2).

Tabela 4.3 Densidade do óleo parafínico em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Densidade (g/cm ³)
40	0,873
20	0,888
15,56	0,892
10	0,896
4	0,901
°API	27,2

4.1.4 Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais

4.1.4.1 Método de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

Os termogramas da Figura 4.3 apresentam as curvas obtidas através das análises de DSC, quando o óleo parafínico foi resfriado de 80 até -30 °C, usando duas taxas diferentes de resfriamento (1 °C/min e 3°C/min). É possível perceber a presença de dois picos durante o

resfriamento da amostra de óleo. O primeiro pico exotérmico corresponde à temperatura inicial de aparecimento dos cristais (TIAC), enquanto o segundo, representa um segundo evento de cristalização (Oliveira *et al.*, 2012), que será melhor analisado na seção “4.2.2 Viscosidade”.

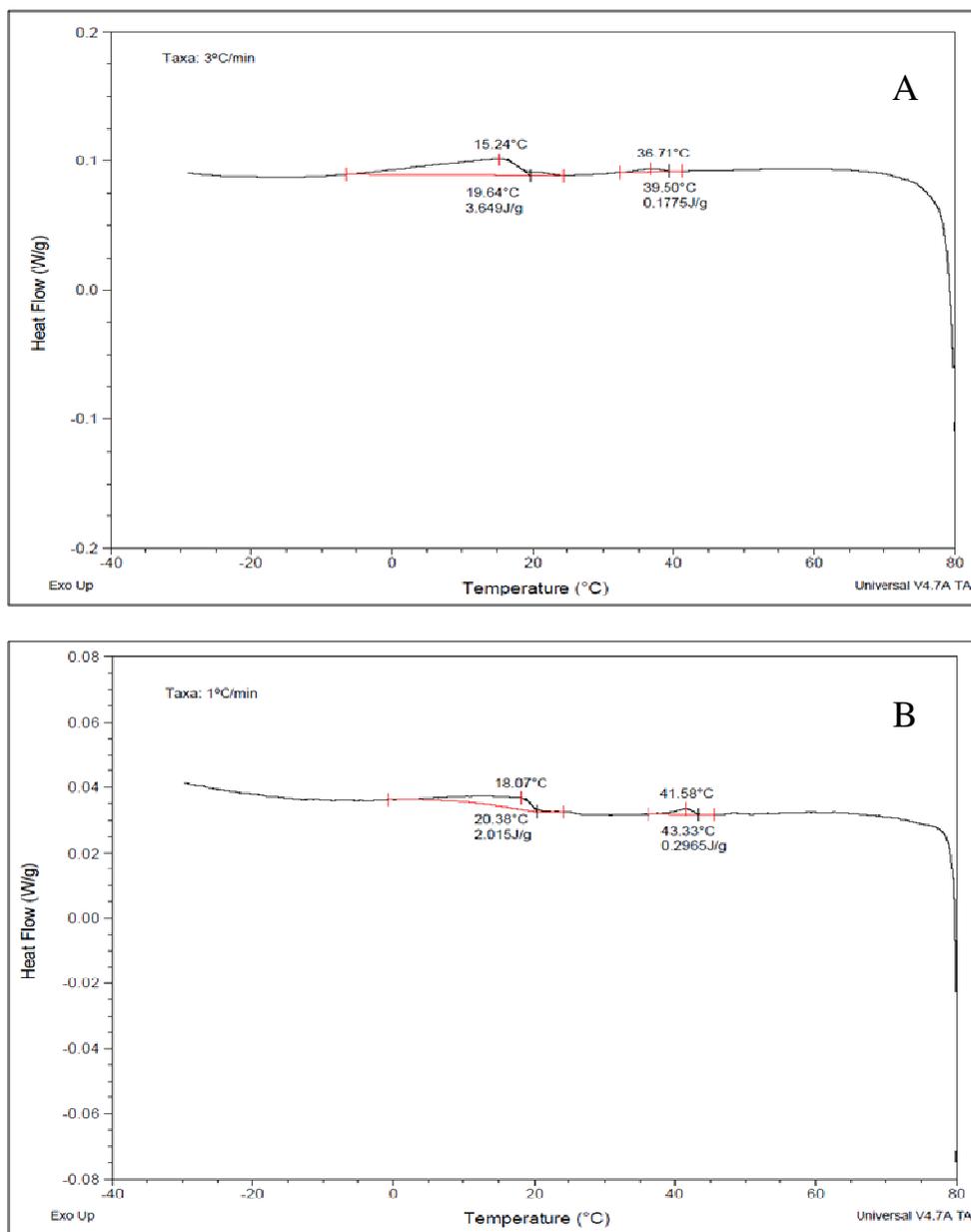


Figura 4.3 Termogramas do óleo parafínico através do método DSC. (A) Taxa de resfriamento de 1 °C/min e (B) 3°C/min.

A Tabela 4.4 apresenta as temperaturas, nas quais os picos exotérmicos iniciaram, para as duas rampas de resfriamento estudadas. Cada temperatura foi medida através do ponto de intersecção da linha tangente à linha base ao ponto de inflexão do pico exotérmico (Oliveira *et al.*, 2012).

Tabela 4.4 Resultados das análises de DSC obtidas através de duas taxas de resfriamento, 1 °C/min e 3°C/min.

	Taxa de Resfriamento	
	1°C/min	3°C/min
TIAC - 1° Pico Exotérmico (°C)	43.33	39.5
2° Pico Exotérmico (°C)	20.38	19.64

Os elevados valores obtidos para a TIAC devido principalmente a quantidade de parafinas presente na composição do óleo cru (Ijogbemeye Oseghale *et al.*, 2012), confirmam que sérios problemas de garantia de escoamento podem ocorrer (Oliveira *et al.*, 2012). Além disso, é possível perceber uma diminuição no valor da TIAC com o aumento da taxa de resfriamento. Isto pode ser atribuído às diferentes velocidades de nucleação e cristalização das parafinas presentes no óleo (Paso *et al.*, 2009). A mesma tendência foi verificada para o segundo evento de cristalização; no entanto, esta última diferença foi menos significativa.

Para evitar ou minimizar problemas de garantia de escoamento relacionados com óleos parafínicos, é importante analisar, além da TIAC, a curva de precipitação de parafinas (em inglês *Wax Precipitation Curve*). Como a calorimetria de varredura diferencial (DSC) é uma das técnicas utilizadas para obter esta curva (Queimada *et al.*, 2001; Chen *et al.*, 2004; Coto *et al.*, 2010, Coto *et al.*, 2011; Yi & Zhang, 2011), a quantidade de sólidos precipitados (parafinas) em função da diminuição da temperatura foi analisada.

A diferença entre a curva resultante de um teste de DSC e a linha de base do gráfico, Figura 4.3, é uma medição direta do calor total envolvido na mudança de fase sofrida pela amostra de óleo durante o resfriamento (Coto *et al.*, 2010), ou seja, durante a formação do cristal. Assim, conforme Yi & Zhang (2011), o calor total, ou efeito térmico total, foi integrado entre temperaturas variadas, desde a TIAC até uma temperatura final adotada (43,33; 40; 35; 30; 25; 20; 15; 10 e 5 °C). Então, para determinar a concentração mássica de parafina precipitada, cada

resultado obtido através da integração do calor total liberado entre a TIAC até uma das temperaturas selecionadas, foi dividido por 210. Esse valor, em J/g, é uma constante térmica de precipitação para óleos parafínicos com estrutura molecular desconhecida (Chen *et al.*, 2004; Coto *et al.*, 2011; Yi & Zhang, 2011). A partir desses cálculos, o gráfico apresentado na Figura 4.4 foi obtido. Quando a temperatura alcançou 5 °C, uma quantidade de aproximadamente 7% de parafina já estava precipitada, indicando problemas potenciais de garantia de escoamento. Este gráfico foi obtido com os resultados do teste de DSC, quando a taxa de resfriamento aplicada foi de 1 °C/min.

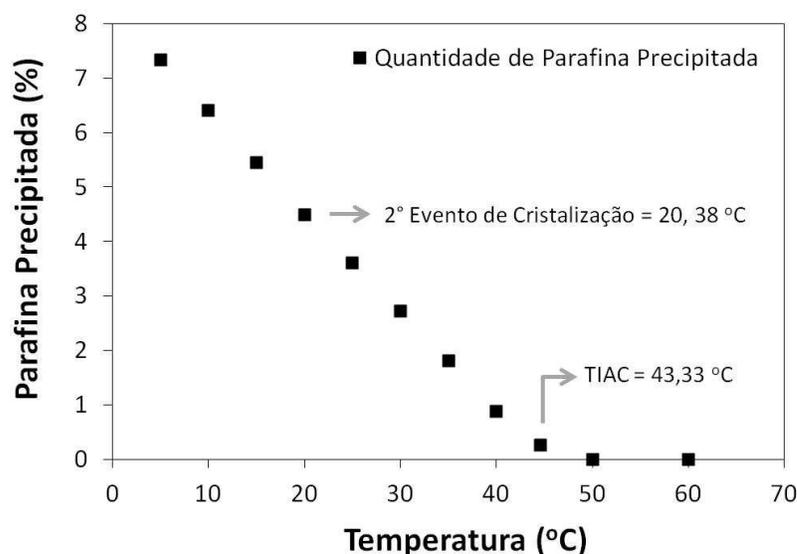
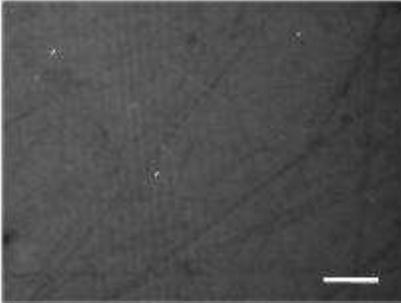
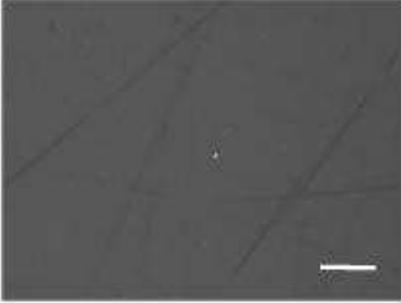


Figura 4.4 Porcentagem mássica da parafina precipitada em função da diminuição da temperatura, através de DSC realizado com taxa de resfriamento de 1 °C/min.

4.1.4.2 Método Reo-Óptico

A temperatura inicial de aparecimento de cristais também foi analisada através do método reo-óptico, usando microscopia de luz polarizada. A Tabela 4.5 apresenta os valores obtidos para a TIAC, para as duas diferentes taxas de resfriamento estudadas, bem como imagens da microestrutura nessas temperaturas. Nessas imagens, devido às características ópticas, os cristais de parafina aparecem como partículas brancas dispersas em um fundo preto (Rønningsen & Bjørndal, 1991; Lira-Galeana & Hammami, 2000).

Tabela 4.5 Efeito da taxa de resfriamento na TIAC e microestrutura dos primeiros cristais obtidos usando a técnica reo-óptica. Barra de escala = 10 μm .

		Taxa de Resfriamento	
		1°C/min	3°C/min
TIAC		48°C	47°C
Microestrutura			

Os resultados apresentados confirmam a influência da taxa de resfriamento, já visualizada nos testes de DSC, pois percebe-se que quando a amostra de óleo foi resfriada a 3 °C/min (taxa maior), a TIAC obtida através do método reo-óptico também foi menor. A diferença é muito pequena, apenas 1°C, o que pode não ser significativo diante da precisão dessa técnica.

Comparando os resultados obtidos com ambas as técnicas, nota-se que o método reo-óptico apresenta valores de TIAC até aproximadamente 7 °C maiores que o método DSC. Isso se deve a sensibilidade da técnica da microscopia em detectar a presença de cristais bastante pequenos ainda na etapa de nucleação, sendo então considerada a técnica mais precisa para medições de TIAC (Lira-Galeana & Hammami, 2000).

4.1.5 Ponto de Fluidiez

O conceito do ponto de fluidiez é aplicável a casos onde a gelificação do óleo cru ocorre em uma condição estática (Venkatesan *et al.*, 2002). Por exemplo, em uma parada de produção de petróleo *offshore* de águas profundas, determinar esta temperatura para um óleo parafínico torna-se extremamente importante. O ponto de fluidiez está diretamente relacionado com problemas de repartida de linha gelificadas e assim, conseqüentemente, com os testes de repartida desenvolvidos.

Os resultados da temperatura do ponto de fluidez do óleo parafínico, determinada através da norma técnica ASTM D5853, são apresentados na Tabela 4.6. Quando a temperatura do óleo atingiu aproximadamente 16 °C, o movimento do fluido no interior do tubo de teste não foi mais observado. Este valor obtido mostra que problemas de repartida podem ocorrer durante uma parada de produção, devido à baixa temperatura do ambiente marinho de águas profundas, cerca de 4 °C.

Tabela 4.6 Temperaturas obtidas para o ponto de fluidez.

Amostras do Óleo Parafínico	Temperatura do Ponto de Fluidez (°C)
1	15
2	15
3	18
Média	16 ± 2

Conforme apresentado na revisão bibliográfica, a norma técnica ASTM D5853 caracteriza a temperatura do ponto de fluidez em uma condição estática, no entanto, como descrito na seção experimental, no item “3.2.2.5 *Ponto de Fluidez*”, nota-se que essa propriedade é determinada quando não há mais a presença de óleo líquido durante a movimentação do tubo de ensaio. Portanto, há um cisalhamento na amostra, o qual não é possível de ser quantificado. Dessa forma, a temperatura de gelificação, medida reologicamente, é a forma mais apropriada para avaliar a temperatura em que o óleo parafínico líquido torna-se um gel, uma vez que no reômetro, propriedades como taxa de resfriamento e de cisalhamento são bastante controladas. Essas medições reológicas estão descritas no item “4.1.6 *Temperatura de Gelificação*”.

4.1.6 Temperatura de Gelificação

A temperatura de gelificação foi analisada através do comportamento elástico (G') e viscoso (G'') do óleo parafínico durante o resfriamento. A Figura 4.5 apresenta o comportamento do fluido quando o resfriamento de 70 °C até 5 °C foi realizado através de duas taxa diferentes, 1 °C/min e 3 °C/min.

Partindo de 70 °C, nota-se que o módulo de perda (G'') é inicialmente maior que o módulo de armazenamento (G') em função do comportamento newtoniano da amostra. No entanto, ambos os módulos viscoelástico aumentam com a diminuição da temperatura, porém o comportamento viscoso do fluido deixa de ter caráter predominante, enquanto o elástico, após uma certa temperatura, aumenta gradativamente devido ao processo de cristalização das parafinas. O maior aumento do módulo de armazenamento (G') com a redução da temperatura conduz a um ponto de cruzamento (*crossover*) com o módulo de perda (G''), indicando na sequência, a sobreposição do comportamento elástico ao comportamento viscoso, confirmando assim a transição estrutural do óleo para o estado de gel e caracterizando a temperatura de gelificação.

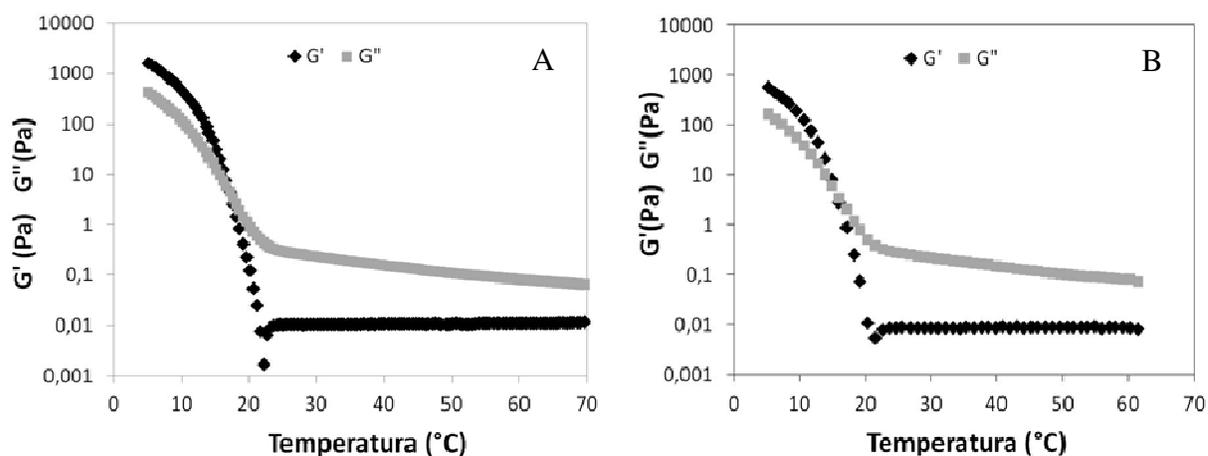


Figura 4.5 Avaliação do módulo elástico e viscoso durante o resfriamento de amostras de óleo, amplitude 1 Pa e frequência 1 Hz. (A) Taxa de resfriamento de 1 °C /min e (B) 3 °C/min.

Análises em triplicata foram realizadas e são apresentadas na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 Resultado das análises para a temperatura de gelificação através de duas taxas de resfriamento diferentes, 1 °C/min e 3 °C/min.

Amostras Óleo Parafínico	Temperatura de Gelificação (°C)	
	Taxa de resfriamento	
	1 °C/min	3 °C/min
1	17,15	15,50
2	16,85	15,07
3	16,96	14,66
Média	16,99 ± 0,15	14,68 ± 0,38

Observam-se valores maiores para a temperatura de gelificação quando uma taxa de resfriamento menor é aplicada. Isso ocorre, pois segundo Chang *et al.*, (2000) e Visitin *et al.*, (2005), a estrutura resultante da formação e agregação dos cristais de parafina é favorecida quando tempos de resfriamento mais longos são aplicados, uma vez que microdomínios mais prolongados ocorrem no interior da rede de cristais, influenciando na característica elástica do gel. Assim, quanto menor for a taxa de resfriamento, maior será o módulo de armazenamento (G'), resultando em um deslocando do ponto de transição (*crossover*) para uma temperatura mais elevada (Figura 4.5).

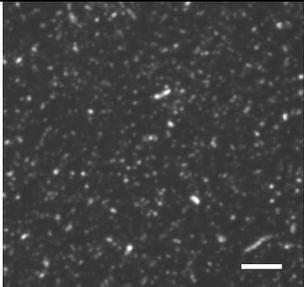
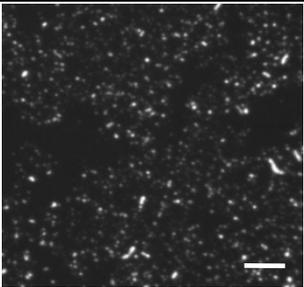
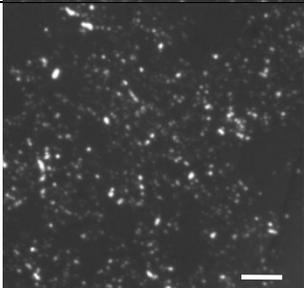
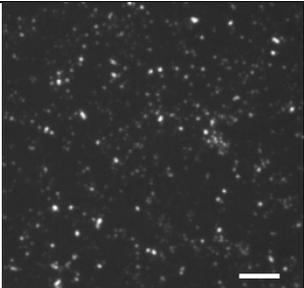
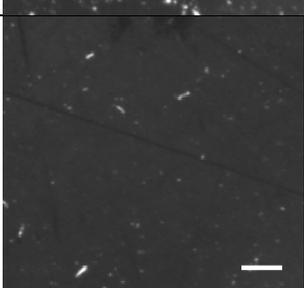
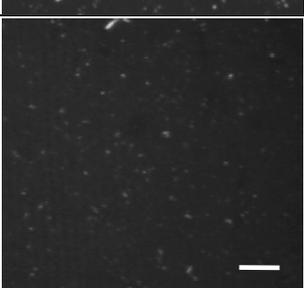
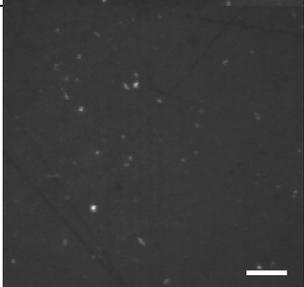
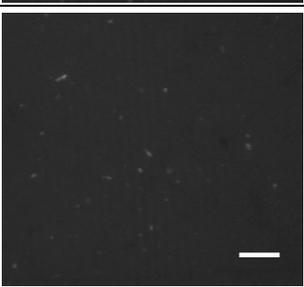
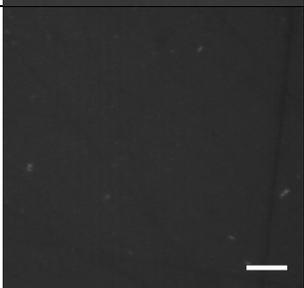
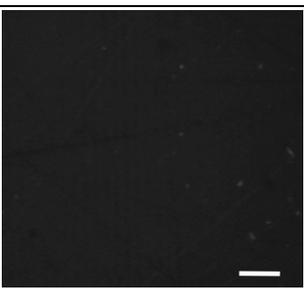
Além disso, os resultados apresentados estão próximos dos valores obtidos para a temperatura do ponto de fluidez através da norma técnica ASTM D5853 (Tabela 4.6). Isso se deve ao fato dos testes oscilatórios terem sido realizados dentro do regime de deformação linear do material. Assim a tensão cisalhante aplicada (1 Pa) não destruiu a microestrutura formada pelos cristais de parafina durante o resfriamento, não prejudicando a formação do gel.

4.2 Características Reológicas

4.2.1 Microscopia

A fim de analisar a formação dos cristais de parafinas, em uma condição estática durante o resfriamento, imagens de microscopias foram obtidas em diferentes temperaturas e são apresentadas na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 Imagens de microscopias do óleo parafínico resfriado a duas taxas diferentes, 1°C/min e 3°C/min. Barra de Escala = 10 μm.

Temperaturas de Análise	Taxa de Resfriamento	
	1°C/min	3°C/min
4°C		
10°C		
20°C		
30°C		
40°C		

Em geral, os cristais apresentaram formato arredondado, similar aos observados por outros autores (Rønningsen & Bjørndal, 1991; Venkatesan *et al.*, 2003; Yi & Zhang, 2011). Segundo Venkatesan *et al* (2003), a possível interpretação para este formato mais circular é devido à presença de asfaltenos na composição do óleo; na ausência deste componente formaria cristais mais alongados. Dessa forma, com o objetivo de medir o diâmetro médio dessas partículas, as micrografias foram analisadas através do software SPIP 5.1.6 (Scanning Probe Image Processor), conforme apresentado na Figura 4.6.

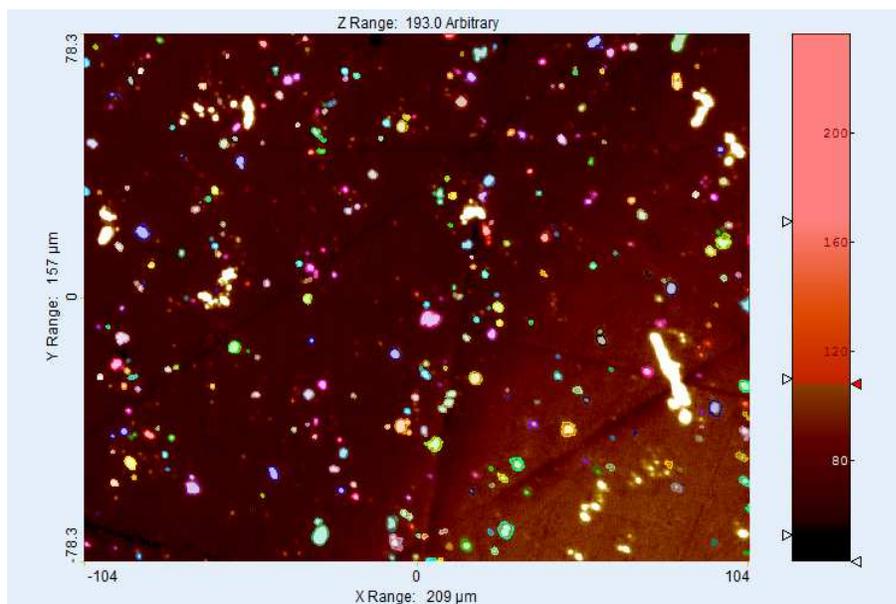


Figura 4.6 Análise do tamanho dos cristais de parafina a 5 °C, através do software SPIP 5.1.6.

Os valores de diâmetro médio em função da temperatura, nas duas taxas de resfriamento estudadas, são apresentados na Figura 4.7.

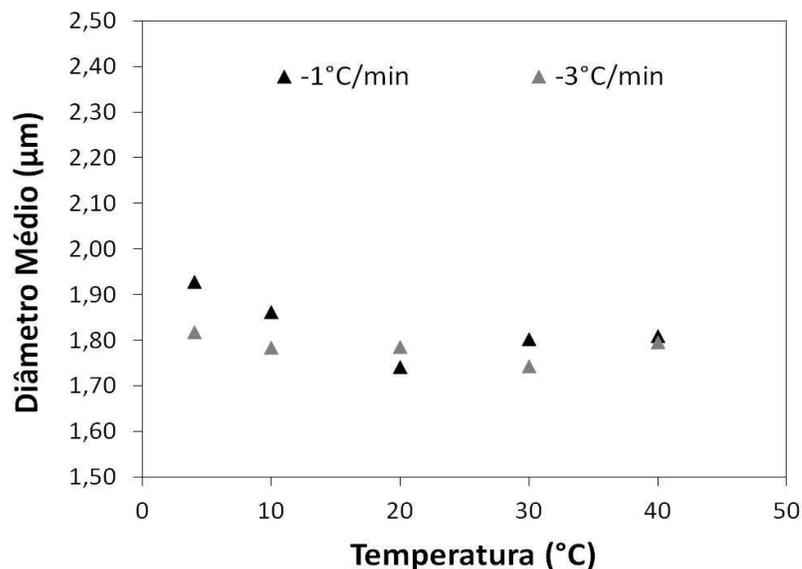


Figura 4.7 Diâmetro médio dos cristais de parafina como uma função da temperatura, para duas taxas de resfriamento estudadas.

Essas análises mostram discreto aumento no tamanho dos cristais quando a taxa de resfriamento mais lenta foi aplicada (1 °C/min). Alguns autores (Lee *et al.*, 2008; Zhao *et al.*, 2012), embora tenham estudado taxas de resfriamento bem diferentes, por exemplo 3,5 °C/h, 20 °C/h, 20 °C/min, verificaram a mesma tendência de crescimento do cristal de parafina.

Análises de tamanho dos cristais são de extrema importância, visto que quando o *gap* do reômetro tem a mesma ordem de magnitude do tamanho do cristal de parafina, a hipótese de que esta geometria proporciona uma tensão cisalhante, bem como uma taxa de cisalhamento uniforme em toda a amostra, é inapropriada e assim, erros de medição são esperados (Marchesini *et al.*, 2012). Como todos os ensaios reológicos foram realizados usando a geometria cone-placa, com *gap* igual a 0,052 mm, e as análises indicaram que o tamanho das partículas estão entre 1,7 e 2 μm, os resultados são independentes do *gap*. Isto satisfaz a “regra de ouro” proposta por Barnes (1995 e 2000), a qual afirma que em situações práticas, o *gap* precisa ser no mínimo 10 vezes maior que o tamanho da partícula.

4.2.2 Viscosidade

O efeito do cisalhamento na viscosidade do óleo parafínico, durante o resfriamento, foi investigado através de medidas reológicas, nas quais variadas taxas de cisalhamento foram aplicadas (Figura 4.8).

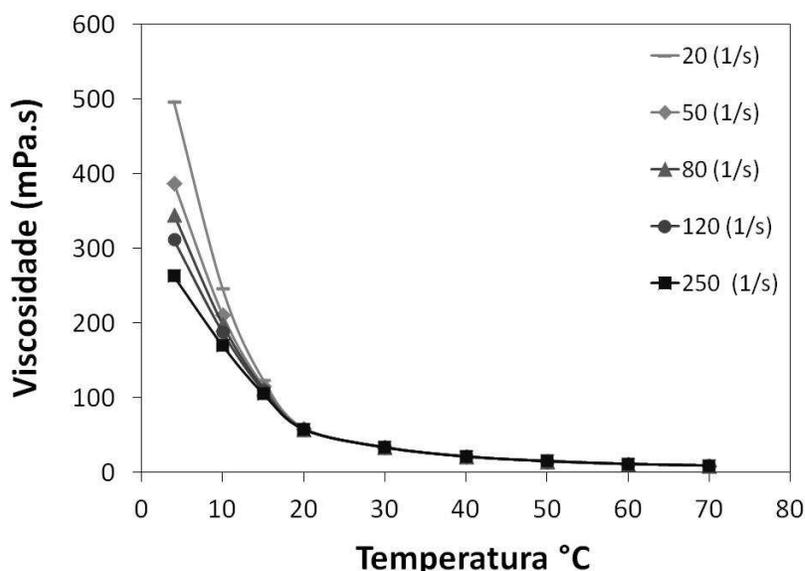


Figura 4.8 Viscosidade do óleo parafínico a diferentes taxas de cisalhamento.

É evidente que a viscosidade do fluido aumenta com a diminuição da temperatura. Em altas temperaturas, a viscosidade não é afetada pela taxa de cisalhamento. No entanto, em baixas temperaturas, em função dos cristais de parafinas formados, taxas maiores de cisalhamento conduzem a menores valores de viscosidade. Assim, o óleo parafínico com comportamento Newtoniano em temperaturas quando acima da TIAC, exibe um comportamento pseudoplástico em baixas temperaturas.

A forte dependência da viscosidade dos líquidos com a temperatura pode ser expressa pela equação de Arrhenius (Equação (2.6)) (Barnes *et al.*, 1991). Assim, um gráfico $\ln \mu \times 1/T$ (Figura 4.9) foi obtido quando amostras de óleo foram resfriadas de 70 °C a 5 °C, usando duas taxas de resfriamento, 1°C/min e 3°C/min, e uma taxa constante de cisalhamento de 1 s⁻¹.

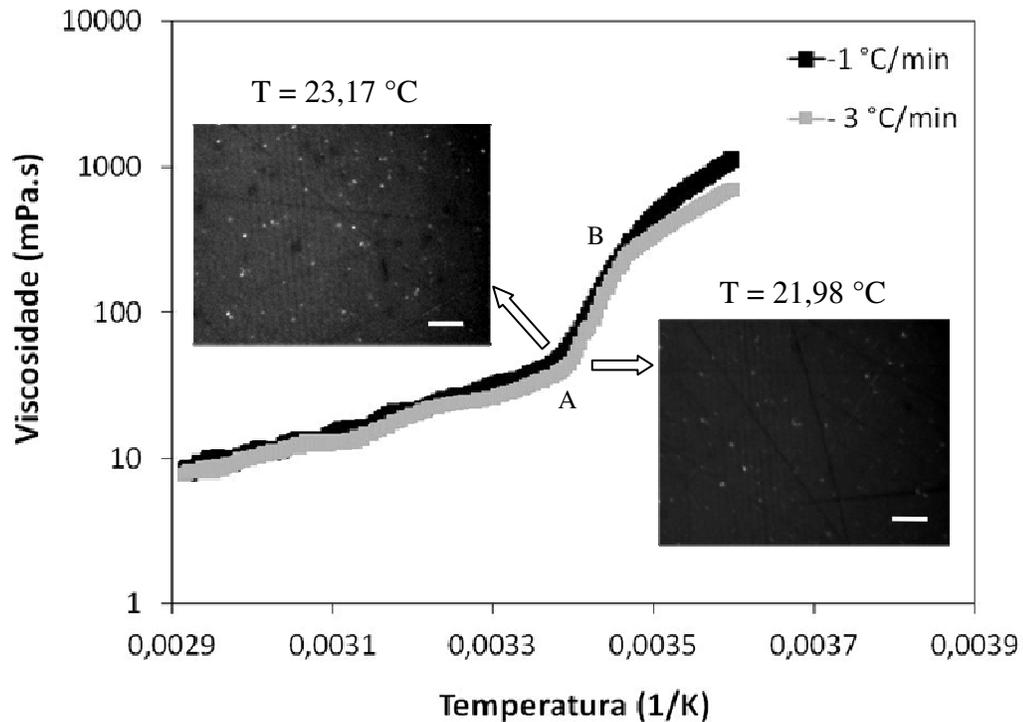


Figura 4.9 Viscosidade em função da temperatura em uma taxa constante de cisalhamento 1s^{-1} . As figuras mostram a microestrutura do óleo na temperatura de precipitação de parafina. Barra de escala= $10\ \mu\text{m}$.

É possível observar picos na variação da viscosidade para ambas as taxas de resfriamento. Até o ponto A (Figura 4.9), ou seja, em temperaturas elevadas, a maioria das parafinas estão dissolvidas no óleo e, portanto, o comportamento Newtoniano é observado e caracterizado pelo lento aumento da viscosidade com a temperatura, concordando com a equação de Arrhenius (Equação (2.6)) (Rønningsen & Bjørndal, 1991). Dessa forma, este ponto, no qual há um aumento brusco na inclinação na curva da viscosidade, pode ser identificado como a temperatura inicial de aparecimento de cristais de parafinas reológica (Rønningsen & Bjørndal, 1991). Como a formação dos cristais sólidos de parafina dispersos na fase continua (óleo líquido) são os responsáveis por causar esse aumento brusco na viscosidade (Chen *et al.*, 2006), imagens de microscopias foram realizadas, usando o módulo *Rheoscope* acoplado ao reômetro, nas temperaturas em que esses picos na viscosidade foram observados (ponto A) (Figura 4.9). No entanto, como a temperatura da amostra continua diminuindo, em seguida observa-se uma descontinuidade na curva da viscosidade para ambas as taxas de resfriamento (ponto B). Esse

ponto pode ser caracterizado pela quebra da estrutura gelificada formada durante o resfriamento da amostra de óleo devido ao cisalhamento aplicado, provocando assim a diminuição na viscosidade, porém, em seguida a estrutura começa a se organizar novamente devido ao resfriamento contínuo e uma nova curva de viscosidade é formada.

Para cada taxa de resfriamento, medidas em triplicata da temperatura de precipitação de parafinas foram realizadas (Tabela 4.9).

Tabela 4.9 Temperatura de precipitação de parafina em duas taxas de resfriamento (1°C/min e 3°C/min), da temperatura de precipitação de parafina. Análise em triplicata.

Amostras Óleo	Temperatura de Precipitação de Parafina (°C)	
	Taxa de resfriamento	
	1 °C/min	3 °C/min
1	23,17	21,98
2	22,93	21,18
3	23,43	21,22
Média	23,18 ± 0,25	21,46 ± 0,45

Verifica-se a mesma influência da velocidade do resfriamento já observada nas análises de TIAC e da temperatura de gelificação, ou seja, taxas maiores de resfriamento resultaram em temperaturas menores de precipitação de parafinas.

Além disso, percebe-se que os valores obtidos para essa temperatura são muito menores que os valores obtidos para a TIAC, tanto pelo método DSC, bem como pelo método reo-óptico. No entanto, nota-se que esses valores são próximos da temperatura do segundo evento de cristalização, visualizado através das análises de DSC (Tabela 4.4), no qual uma quantidade de parafina de aproximadamente 4% já havia precipitado (Figura 4.4). Isto ocorre, pois é necessária certa quantidade de parafina precipitada para desenvolver uma rede de cristais que modifique as propriedades reológicas do óleo cru (Rønningsen & Bjørndal, 1991). As imagens de microscopias confirmam que as temperaturas de precipitação e assim, o segundo evento de cristalização da análise de DSC, ocorrem quando uma quantidade considerável de cristais de parafina já está precipitada.

4.2.3 Formação da Rede de Cristais

Testes oscilatórios de frequência (com varredura de 0,1 a 100 Hz) foram realizados, pois são ideais para acompanhar a estruturação e/ou o envelhecimento de um sistema gelificado. Esses testes permitem operar nas regiões de domínio do módulo elástico (G') e do módulo viscoso (G'') do material, onde a tensão (amplitude) é suficientemente pequena e assim, não interfere na formação da microestrutura (Barnes, 2000). A Figura 4.10 apresenta o espectro de frequência, em escala logarítmica, do óleo parafínico a 5 °C para os diferentes tempos de envelhecimento estudados (0, 1, 5 e 24 horas).

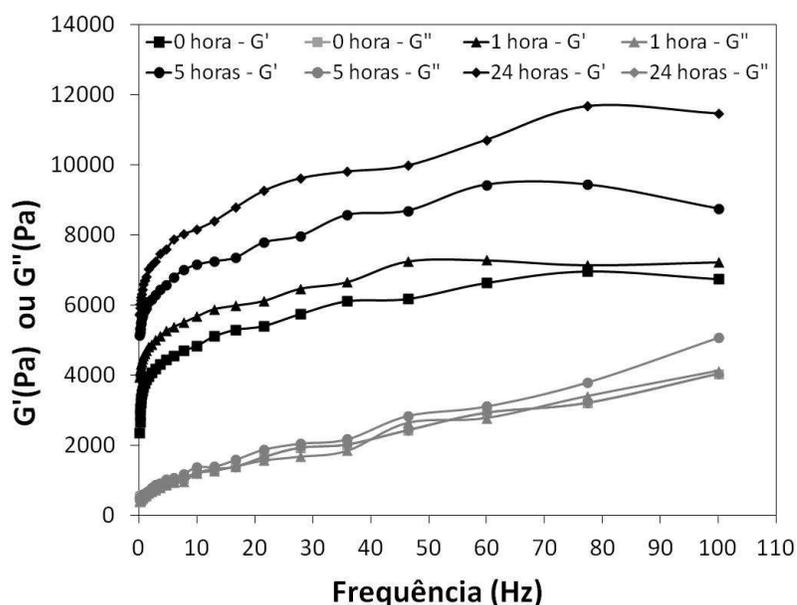


Figura 4.10 Comportamento do módulo elástico (G') e módulo viscoso (G'') em uma varredura de frequência, a uma amplitude de 1 Pa, para os diferentes tempos de envelhecimento analisados.

Para todos os tempos de envelhecimento investigados, o desenvolvimento do módulo elástico (G') é mais significativo, mostrando portanto a relação desse parâmetro com a existência de uma microestrutura (Barnes, 1997). Observa-se nas curvas do módulo elástico (G') o desenvolvimento inicial de regiões lineares depois de aproximadamente 10 Hz, visto que essas tendem a valores constantes, representando claramente a evidência de formação de uma rede de cristais.

Além do desenvolvimento dessas regiões lineares, visualiza-se que o módulo elástico aumenta com o aumento do tempo de envelhecimento. Portanto, esses resultados destacam a influência do tempo de envelhecimento no processo de repartida de linhas bloqueadas com óleo parafínico, pois longas paradas de produção resultariam em um óleo gelificado mais estruturado e mais forte, dificultando ainda mais a retomada do escoamento.

4.2.4 Tensão Mínima de Escoamento

Através das análises relacionadas à temperatura do ponto de fluidez e à temperatura de gelificação apresentadas anteriormente, sabe-se que em temperaturas próximas a 5 °C, como no ambiente marinho, o óleo parafínico quando resfriado em uma condição estática, será gelificado e conseqüentemente apresentará resistência ao fluxo. Para que ocorra a repartida, será necessário aplicar uma tensão mínima de escoamento sobre o óleo gelificado. Dessa forma, este parâmetro foi analisado em quatro situações diferentes descritas abaixo.

Na primeira situação, análises em triplicata foram realizadas e os resultados obtidos em função da aplicação de tensões cisalhante crescentes a uma taxa de 1 Pa/min, para os diferentes tempos de envelhecimento estudados (1, 5, 10 e 24 horas), são apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 Tensão mínima estática, para os diversos tempos de envelhecimento estudados, quando uma taxa de carregamento de 1 Pa/min foi aplicada.

Amostras do Óleo Parafínico	Tensão Mínima (Pa)			
	Tempo de Envelhecimento			
	1 hora	5 horas	10 horas	24 horas
1	55,84	111,2	67,50	34,71
2	58,38	80,42	60,50	44,14
3	50,74	72,39	61,00	39,70
Média	54,99 ± 3,89	88,00 ± 20,48	63,00 ± 3,91	39,52 ± 4,72

Visintin *et al.* (2005), através de testes de tensão controlada, mostraram que a tensão mínima de escoamento aumenta com o aumento do tempo de envelhecimento, até atingir um valor máximo constante, no qual o envelhecimento já não interfere. Analisando os resultados da

Tabela 4.10, é possível perceber que este mesmo comportamento foi obtido, uma vez que a tensão mínima aumentou aproximadamente 30 Pa, quando o envelhecimento foi realizado durante 5 horas ao invés de apenas 1 hora. No entanto, para tempos de envelhecimento maiores (10 e 24 horas), o comportamento observado foi o oposto, visto que os valores obtidos diminuíram. Uma possível explicação para este fato inesperado pode ser a formação de cristais maiores após longos tempos de envelhecimento, pois os cristais de parafinas, na ausência de um gradiente de temperatura, crescem devido à fusão de cristais menores com energia mais elevada (Coutinho, 2003). Essa estrutura afeta a força de resistência do gel e o mecanismo de quebra do mesmo (Venkatesan, 2003). Portanto, cristais maiores resultam em uma maior área superficial entre a parede e o gel, aumentando assim, as forças adesivas e conseqüentemente, diminuindo a força coesiva gel-gel. Assim, como o volume de amostra utilizado no reômetro é muito pequeno e o ensaio realizado foi com tensão controlada, ou seja, não opera na região linear viscoelástica do material, o gel pode ser quebrado dentro da sua estrutura coesiva, diminuindo assim, o valor da tensão mínima de escoamento. Outra possível explicação pode ser o escorregamento do sensor devido a pequena quantidade de amostra utilizada na geometria cone placa, que é agravado pelo fato da tensão cisalhante ser aplicada gradualmente. Os resultados dos testes oscilatórios, apresentados na sequência (Tabela 4.13), auxiliam na confirmação dessa hipótese, uma vez que esse comportamento não foi observado para o tempo de envelhecimento de 24 horas.

Como muitos modelos teóricos e empíricos já foram desenvolvidos para descrever o comportamento viscoplástico independente do tempo (Nguyen *et al.*, 1992), os dados obtidos através dos ensaios com tempos de envelhecimento de 1 e 5 horas foram apresentados graficamente (Figura 4.11), e as curvas obtidas foram comparadas com as equações propostas por Bingham (1922) e Herschel & Bulkley (1926), que são as mais utilizadas para descrever líquidos que apresentam tensão mínima de escoamento (Barnes, 1999). A Tabela 4.11 apresenta os resultados dessas comparações.

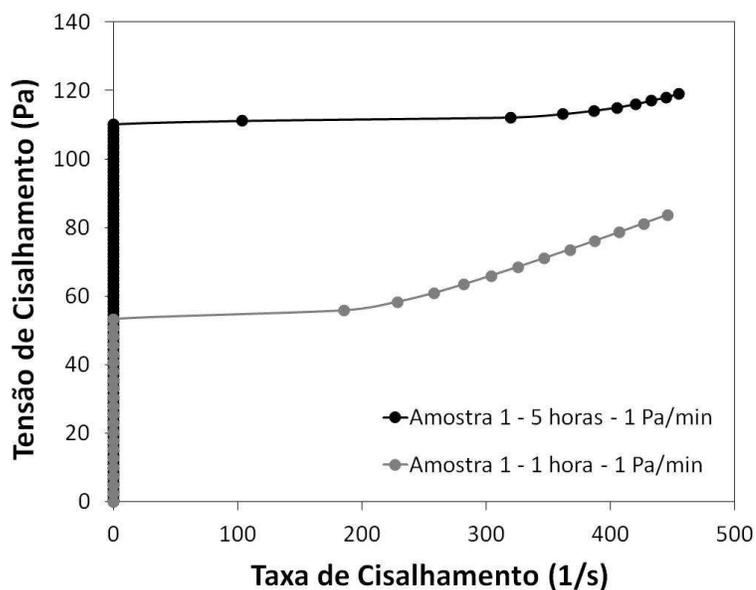


Figura 4.11 Teste de tensão controlada para os tempos de envelhecimento de 1 e 5 horas, realizados a uma taxa de carregamento igual a 1 Pa/min.

Tabela 4.11 Parâmetros obtidos através das curvas reológicas com tensão controlada, à uma taxa de carregamento de pressão igual a 1 Pa/min, com os modelos de Bingham e Herschel & Bulkley.

Taxa de carregamento	Tempo de Envelhecimento	Bingham $\tau = \tau_B + \mu_p \dot{\gamma}$	Herschel & Bulkley $\tau = \tau_{HB} + k \dot{\gamma}^m$
1 Pa/min	1 hora	$\tau_B = 44,63 \text{ Pa}$ $\mu_p = 0,080 \text{ Pa s}^{-1}$ $r = 0,958$	$\tau_{HB} = 50,19 \text{ Pa}$ $k = 0,0005$ $m = 1,817$ $r = 0,997$
	5 horas	$\tau_B = 84,93 \text{ Pa}$ $\mu_p = 0,079 \text{ Pa s}^{-1}$ $r = 0,618$	$\tau_{HB} = 89,57 \text{ Pa}$ $k = 0,129$ $m = 0,9$ $r = 0,728$

Através desses resultados nota-se que para o tempo de envelhecimento de 1 hora uma boa aproximação foi possível com os modelos escolhidos. A tensão mínima estática é extremamente importante, uma vez que com ela pode-se estimar a pressão de bombeio necessária para quebrar o gel e repartir a linha gelificada, podendo ser determinada rapidamente através de uma medição reológica de tensão controlada (Chang *et al.*, 1998) conforme apresentado acima. Com o fim de avaliar a influência da taxa de carregamento sobre a tensão mínima estática, uma segunda situação de teste foi realizada com tensão controlada, na qual a taxa de tensão aplicada foi de 10

Pa/min. Os resultados desses testes para os dois tempos de envelhecimento estudados (1 e 5 horas) são apresentados nas Tabela 4.12.

Tabela 4.12 Tensão mínima estática para os tempos de envelhecimento de 1 e 5 horas, quando uma taxa de carregamento de 10 Pa/min foi aplicada.

Amostras do Óleo Parafínico	Tensão Mínima (Pa)	
	Tempo de Envelhecimento	
	1 hora	5 horas
1	92,02	129,10
2	81,48	141,60
3	87,50	141,10
Média	87,00 ± 5,29	137,27 ± 7,08

Comparando esses resultados com os valores obtidos quando o carregamento aplicado foi 1 Pa/min, é possível perceber forte dependência deste parâmetro com a taxa de tensão aplicada, uma vez que a tensão mínima estática resultante foi maior para ambos os tempos de envelhecimento, quando 10 Pa/min foram aplicados sobre as amostras de óleo gelificado. Na Figura 4.12, as primeiras análises realizadas para cada taxa de carregamento (1 Pa/min e 10Pa/min), nos tempos de envelhecimento de 1 e 5 horas, são apresentadas graficamente. Pode-se observar claramente essa dependência, a qual pode ser associada à deformação viscoelástica sofrida pelos óleos parafínicos gelificados durante o processo de carregamento (Ronningsen, 1992).

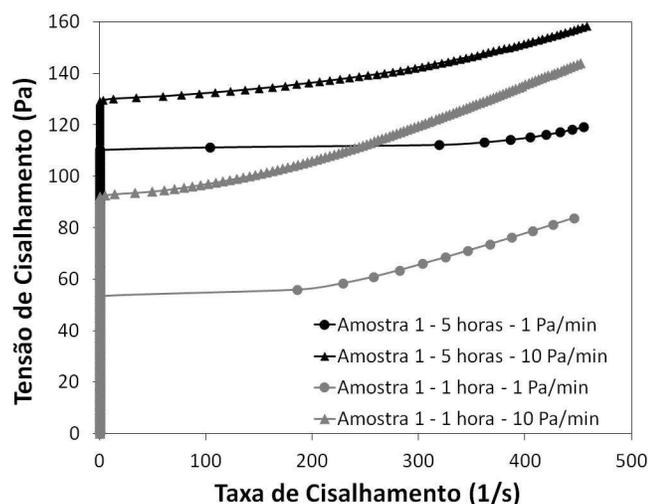


Figura 4.12 Comparação entre as taxas de tensões aplicadas, 1 Pa/min e 10 Pa/min, para dois tempos de envelhecimento diferentes.

Assim, para um melhor entendimento do comportamento do óleo parafínico gelificado quando submetido a um processo de carregamento (*yielding*), testes oscilatórios foram desenvolvidos. Os resultados obtidos para uma amostra de óleo, na qual a varredura de tensão foi aplicada logo após o resfriamento, ou seja, sem tempo de envelhecimento, são apresentados na Figura 4.13.

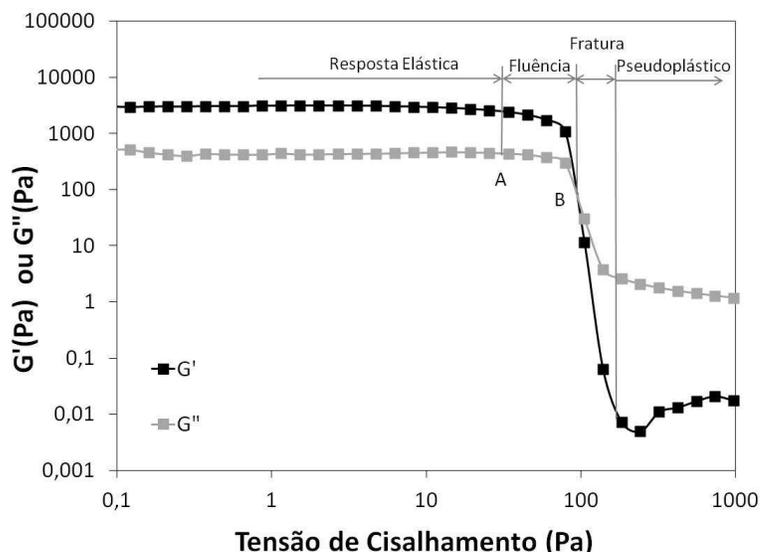


Figura 4.13 Curva típica de uma varredura de tensão a baixa frequência (1 Hz). Resultado de um teste sem envelhecimento. Pontos de transição são indicados.

Os valores iniciais, aproximadamente constantes, do módulo de armazenamento e do módulo de perda, indicam que a rede de cristais de parafinas não é destruída. Assim, na região de baixa tensão anterior ao ponto “A”, onde $G' > G''$, o regime linear inicial representa um comportamento elástico. Quando a tensão de cisalhamento ultrapassa este ponto, G' e G'' diminuem gradualmente, indicando uma fluência do material, onde deformações plásticas e elásticas estão envolvidas. No ponto “B” a fratura do gel é iniciada, o módulo de perda torna-se maior que o módulo de armazenamento, indicando uma alteração no comportamento do gel (de um sólido elástico para um líquido viscoso), no qual o comportamento viscoso torna-se predominante.

A influência do tempo de envelhecimento no comportamento das tensões mínimas foi analisada através de testes oscilatórios. A Tabela 4.13 mostra, em todos os tempos de envelhecimento estudados, os valores obtidos para as tensões mínimas no limite elástico (τ_e) e

estático (τ_s), as quais são representadas pelos pontos A e B da Figura 4.13, respectivamente. Todos esses valores foram obtidos através de gráficos com o mesmo comportamento da Figura 4.13.

Tabela 4.13 Valores de tensão mínima no limite elástico (τ_e) e tensão mínima estática (τ_s) para diferentes tempos de envelhecimento.

Tempo de Envelhecimento	0 hora		1 horas		5 horas		24 horas	
Amostra do Óleo Parafínico	τ_e (Pa)	τ_s (Pa)						
1	44,5	87,2	58,7	150,5	61,7	121,7	104,5	210,1
2	45,6	93,4	59,9	124,2	59,93	128,5	81,75	158,4
3	47,1	92,5	45,7	91,3	79,08	156,0	100,9	187,8
Média	45,7	91,3	54,8	122,0	66,9	135,4	95,7	185,4
	$\pm 1,3$	$\pm 3,3$	$\pm 7,9$	$\pm 29,7$	$\pm 10,6$	$\pm 18,2$	$\pm 12,2$	$\pm 25,9$

Esses resultados mostram claramente que um gel mais forte é formado quanto maior for o tempo de envelhecimento, uma vez que valores maiores de tensões mínimas foram obtidos. Como esta mesma relação entre estrutura do gel e tempo de envelhecimento já havia sido observada nos testes de varredura de frequência (Figura 4.10), sua importância no processo repartida de linhas bloqueadas com óleo parafínico fica evidenciada.

Buscando confirmar os resultados apresentados na Tabela (4.13), e considerando que a tensão mínima no limite elástico e a tensão mínima estática são muito relevantes para a fratura inicial do gel no processo de repartida de linhas gelificadas, ensaios de fluência-recuperação (*creep recovery*) foram realizados.

Para as análises realizadas após o resfriamento até 5 °C das amostras de óleo, sem envelhecimento, observa-se, através dos resultados apresentados na Figura 4.14 (A), uma deformação do gel dependente do tempo quando a tensão de cisalhamento de 40 Pa foi aplicada. Em seguida quando esta tensão foi reduzida a zero (tempo posterior a 1 minuto), nota-se uma boa recuperação dessa deformação, indicando que a amostra retornou praticamente à sua forma inicial, ou seja, a maioria das deformações foram reversíveis. Já quando a tensão cisalhante de 70 Pa foi aplicada, percebe-se uma maior deformação do gel na primeira etapa do ensaio, bem como uma menor recuperação desta deformação na segunda etapa, indicando que deformações plásticas e elásticas ocorreram durante a fluência, e que a microestrutura do óleo evoluiu gradualmente de

um comportamento inicial sólido para um estado viscoelástico. Quando a tensão de 100 Pa foi aplicada, um estado completamente irreversível foi atingido, visto que altos valores de deformação foram alcançados nos primeiros segundos de aplicação da tensão (Figura 4.14 (B)).

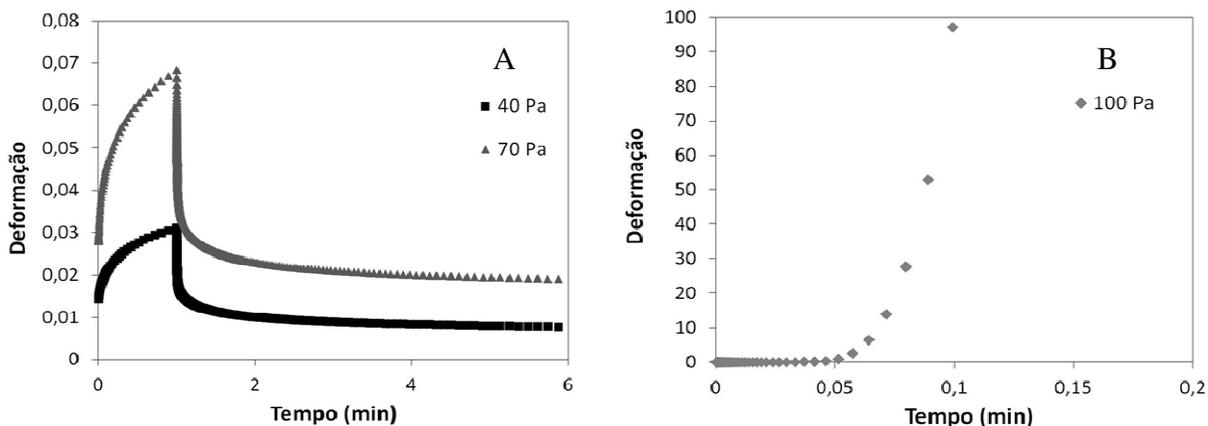


Figura 4.14 Testes de fluência e recuperação para o óleo gelificado a 5 °C, sem envelhecimento. (A) Recuperação da deformação do material e (B) quebra rápida da estrutura parafínica.

Através dos ensaios de fluência e recuperação, duas tensões de transição podem ser determinadas (Chang *et al.*, 1998). A primeira transição pode ser definida como a tensão mínima no limite elástico (τ_e), a qual encontra-se, para o óleo parafínico estudado (sem envelhecimento), entre 40 e 70 Pa, já que as curvas resultantes da aplicação de 40 Pa e 70 Pa produziram, respectivamente, deformações elásticas recuperáveis e fluência com deformações recuperáveis e irreversíveis. A segunda transição é a tensão mínima estática (τ_s) que para o óleo parafínico em questão, está entre 70 e 100 Pa, uma vez que, a aplicação dessa tensão maior resultou rapidamente na quebra da estrutura de cristais de parafina. Dessa forma, é possível afirmar que as tensões mínimas obtidas através dos ensaios oscilatórios (Tabela 4.13) estão coerentes, pois valores próximos foram encontrados para as tensões de transições quando as amostras foram ensaiadas sem tempo de envelhecimento através de testes de fluência e recuperação.

Para os tempos de envelhecimento de 1 e 5 horas, o mesmo comportamento foi observado. Os resultados apresentados nas Figuras 4.15 e 4.16, respectivamente para 1 e 5 horas de envelhecimento do gel, mostram que a tensão mínima no limite elástico também é determinada entre 40 e 70 Pa. A baixa inclinação da curva resultante da aplicação de 40 Pa para ambos os tempos de envelhecimento reforça a não existência de fluência viscosa durante essa etapa do

ensaio, uma vez que o aumento da inclinação da curva de deformação corresponde à fluência viscosa do material (Magda *et al.*, 2009). No entanto, a transição que representa a tensão mínima estática foi definida entre 100 e 150 Pa, já que quando a tensão de 100 Pa foi aplicada, uma recuperação gradual da deformação do material ocorreu e por essa razão, testes com uma tensão ainda maior (150 Pa) foram realizados. Novamente estes resultados estão de acordo com os valores de tensões mínimas no limite elástico (τ_e) e estático (τ_s), obtidos através dos testes oscilatórios (Tabela 4.13).

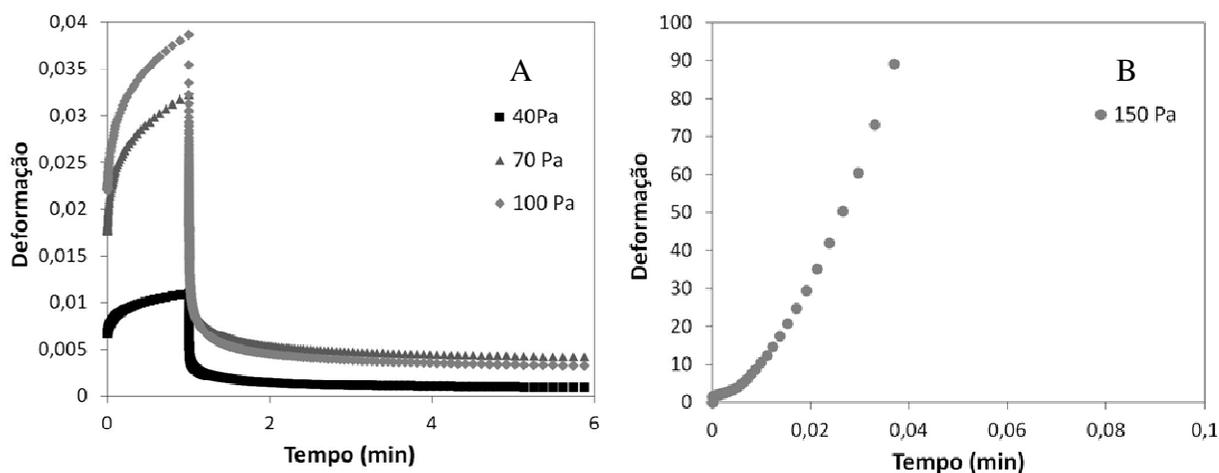


Figura 4.15 Testes de fluência e recuperação com tempo de envelhecimento igual a 1 hora. (A) Recuperação da deformação do material e (B) quebra rápida da estrutura de cristais de parafina.

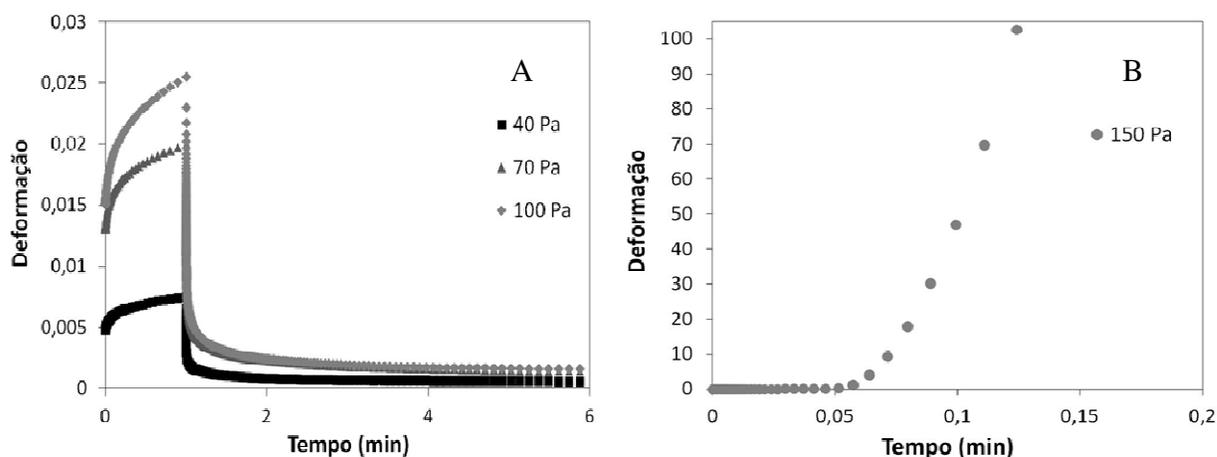


Figura 4.16 Testes de fluência e recuperação com tempo de envelhecimento igual a 5 horas. (A) Recuperação da deformação do material e (B) quebra rápida da estrutura de cristais de parafina.

4.2.5 Tixotropia

Apesar do comportamento reológico de um óleo parafínico depender fortemente da história térmica, envelhecimento e histórico de cisalhamento, sabe-se que abaixo do ponto de fluidez, os óleos parafínicos exibem um comportamento dependente do tempo, no qual a estrutura do gel é gradualmente destruída sob a ação de uma tensão cisalhante constante ou de uma taxa de cisalhamento constante. Ou seja, a deformação (*yielding*) exibe certo grau de reversibilidade, e assim, um comportamento tixotrópico (Ronningsen *et al.*, 1991, Chang *et al.*, 1999, Mewis *et al.*, 2009). Dessa forma, o caráter tixotrópico do óleo cru em questão foi analisado, visando posteriormente relacioná-lo com os testes de repartida realizados.

Um teste de *loop* de histerese, conforme apresentado na Figura 4.17, foi realizado para uma rápida demonstração do caráter tixotrópico do óleo.

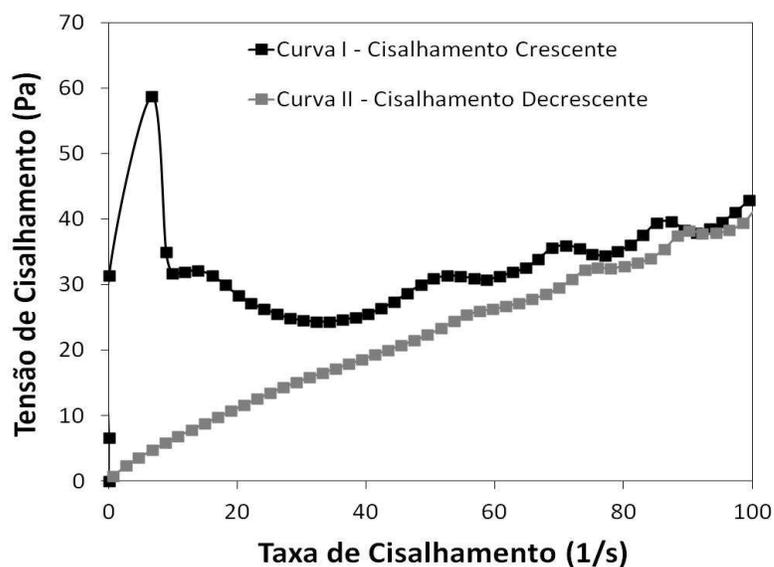


Figura 4.17 Loop de histerese para uma taxa de cisalhamento de 0 a 100 s⁻¹ e em seguida, de 100 a 0 s⁻¹, na amostra de óleo resfriada a 5 °C e sem envelhecimento.

A forma do *loop* obtida caracteriza o óleo parafínico estudado, visto que a quebra inicial da estrutura ocorre após uma aplicação de certa taxa de cisalhamento mínima, resultando em um *overshoot* de tensão, ou seja uma tensão mínima aparente. Como a área interna do *loop*, a qual pode ser usada para quantificar a tixotropia, depende das condições dos testes, tais como o cisalhamento aplicado na amostra anteriormente ao teste, a máxima taxa de cisalhamento e o

tempo de aplicação (Barnes, 1997; Mewis *et al.*, 2009), outras formas foram utilizadas para analisar e medir o caráter tixotrópico do óleo parafínico.

Dessa forma, testes de inicialização com o óleo gelificado foram realizados, visando descrever a dependência da tensão cisalhante com o tempo, a taxas constantes de cisalhamento. A Figura 4.18 apresenta os resultados obtidos para as diferentes taxas de cisalhamento aplicadas nas amostras de óleo, as quais foram resfriadas e envelhecidas por 1 hora a 5 °C.

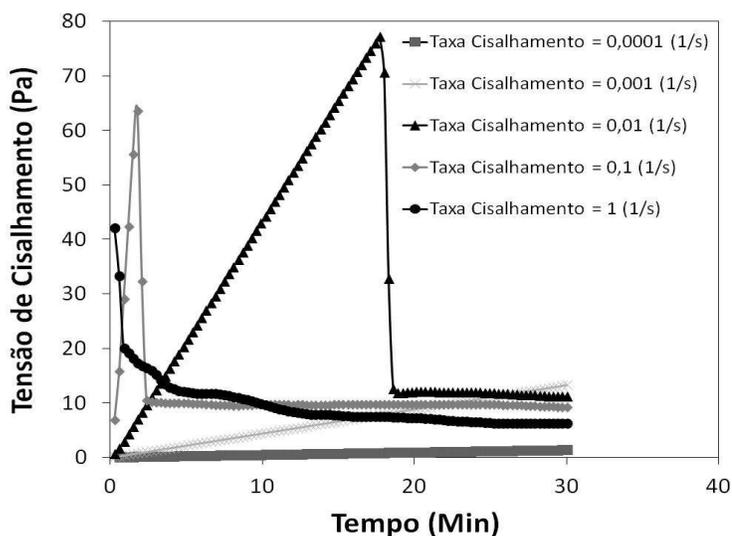


Figura 4.18 Tensão de cisalhamento em função do tempo para várias taxas de cisalhamento submetidas em amostras de óleo resfriadas e envelhecidas por 1 hora a 5 °C.

É possível perceber que quando taxas maiores de cisalhamento foram aplicadas, como 10^{-2} e 10^{-1} s^{-1} , estas resultaram em um pico de tensão, ou uma tensão mínima aparente (Liddell & Boger, 1996), seguida por um decaimento para um valor estacionário. Aplicando uma taxa de cisalhamento ainda mais elevada (1 s^{-1}) o estado estacionário foi observado já no início do teste. Quando taxas mais baixas de cisalhamento foram aplicadas (10^{-4} e 10^{-3} s^{-1}) a tensão constante não foi alcançada durante o tempo do ensaio, portanto, tempos mais longos provavelmente são necessários nesses casos. Isto significa que em uma linha bloqueada com óleo parafínico gelificado a fratura do gel provavelmente ocorrerá se um tempo suficiente for esperado ou uma taxa/tensão de cisalhamento mínima for aplicada, evidenciando novamente o comportamento dependente do tempo dos óleos parafínicos durante processo de repartida.

Como o pico de tensão (*stress overshoot*), resultante da quebra da estrutura gelificada, pode ser estudado como uma função do tempo em que a amostra ficou em repouso (Mewis *et al.*, 2009), análises do comportamento da tensão cisalhante com tempo também foram realizadas para outros tempos de envelhecimento. Para os tempos de envelhecimento de 5 e 24 horas os perfis obtidos apresentaram a mesma tendência visualizada na Figura 4.18, para todas as taxas de cisalhamento aplicadas. Além disso, como os ensaios realizados nas taxas de cisalhamento iguais a 10^{-2} e 10^{-1} s^{-1} também geraram picos de tensão em função do tempo, esses resultados foram reunidos na Tabela 4.14 para os diferentes tempos de envelhecimento estudados.

Tabela 4.14 Picos de tensão para os diferentes tempos de envelhecimento analisados.

Tempo de Envelhecimento	1 hora		5 horas		24 horas	
Taxa de Cisalhamento (s^{-1})	0,01	0,1	0,01	0,1	0,01	0,1
Pico de Tensão (Pa)	77,13	63,55	89,1	72,11	94,7	159,5
Tempo (min)	17,7	1,8	20,4	2,1	21,6	3,9

É possível observar que os valores dos picos de tensão, bem como o tempo necessário para esses picos ocorrerem, ou seja, para a estrutura gelificada quebrar, aumentam com o aumento do tempo de envelhecimento, destacando assim, mais uma vez, a importância deste parâmetro no processo repartida.

Conforme os resultados obtidos através dos testes oscilatórios, a tensão mínima de escoamento do óleo parafínico exibe uma região de fluência (Figura 4.13). Isto significa que, se uma tensão de cisalhamento constante for aplicada em uma linha gelificada e esta estiver entre a tensão mínima no limite elástico e a tensão mínima estática do material, o rompimento da estrutura gelificada iniciará e então, a repartida poderá acontecer após certo tempo de aplicação da tensão cisalhante constante (Chang *et al.*, 1999; Magda *et al.*, 2009). Dessa forma, buscando avaliar e relacionar diretamente a tensão mínima de escoamento e o comportamento tixotrópico do óleo parafínico gelificado com os experimentos de repartida, testes de inicialização foram realizados, utilizando tensões fixas de cisalhamento e diferentes tempos de envelhecimento.

A Figura 4.19 mostra os resultados reológicos obtidos quando uma tensão de cisalhamento constante de 100 Pa foi aplicada durante 60 minutos, em amostras de óleo submetidas à quatro diferentes tempos de envelhecimento.

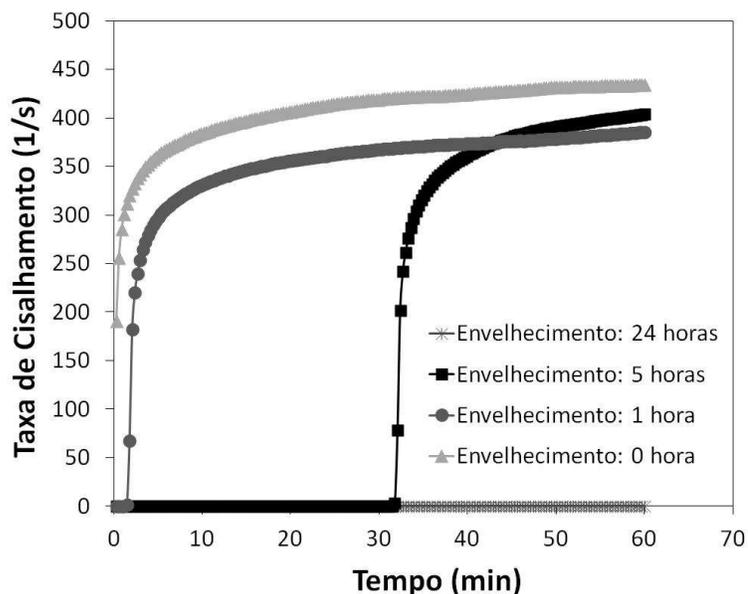


Figura 4.19 Taxa de cisalhamento em função do tempo, quando uma tensão igual a 100 Pa foi aplicada durante 60 minutos, em amostras submetidas à diferentes tempos de envelhecimento (0, 1, 5 e 24 horas).

Quando o teste reológico foi realizado após o resfriamento da amostra a 5 °C, ou seja, sem envelhecimento, o escoamento ocorreu imediatamente à aplicação da tensão cisalhante, pois o valor de tensão aplicado (100 Pa), foi maior que o valor obtido para a tensão mínima estática neste mesmo tempo de envelhecimento (Tabela 4.13). Para os testes realizados após 1 e 5 horas de envelhecimento do gel, um tempo de espera (*delay time*) foi necessário para a tensão de 100 Pa promover o escoamento, visto que para esses dois tempos de envelhecimento, 100 Pa encontra-se entre a tensão mínima no limite elástico e a tensão mínima estática do fluido estudado (Tabela 4.13). Após 24 horas de envelhecimento, a tensão de cisalhamento aplicada em uma amostra de óleo durante 60 minutos não foi capaz de escoar o gel, já que esta é praticamente igual a tensão mínima correspondente ao limite elástico do material (Tabela 4.13).

Buscando visualizar por completo o comportamento do gel entre as suas tensões mínimas limites (elástica e estática) em função do tempo, tensões constantes de cisalhamento iguais a 40 e

80 Pa foram também aplicadas em ensaios sem tempo de envelhecimento (Figura 4.20 (A)). Já para as amostras submetidas a 1 e 5 horas de envelhecimento, tensões iguais a 40, 80 e 150 Pa foram aplicadas (Figuras 4.20 (B) e 4.20 (C), respectivamente).

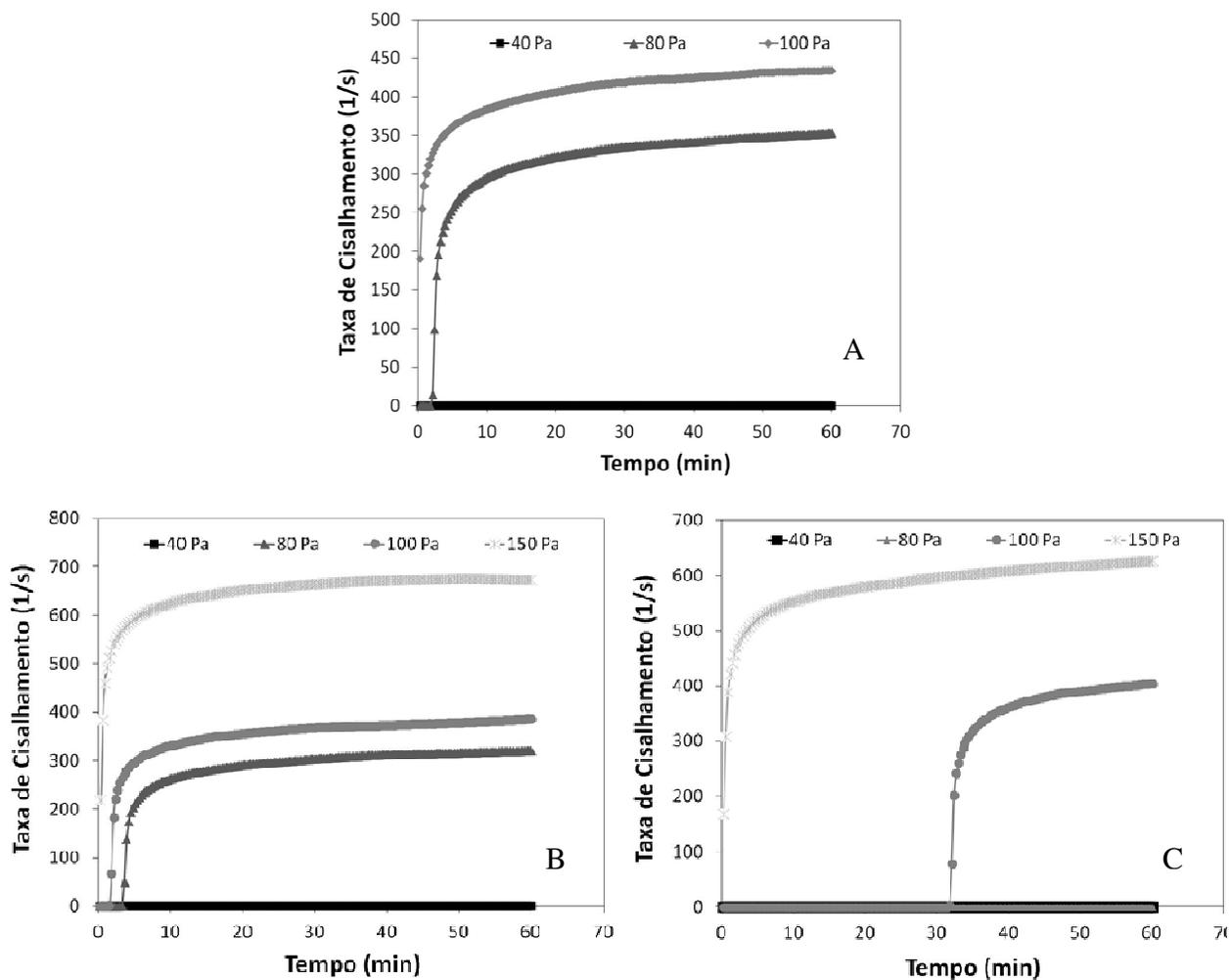


Figura 4.20 Comportamento do gel quando submetido a diferentes tensões de cisalhamento durante 60 minutos. (A) Testes realizados sem envelhecimento, (B) 1 hora de envelhecimento e (C) 5 horas de tempo de envelhecimento.

Todos os valores de tensão cisalhante utilizados foram determinados a partir da análise da Tabela 4.13. Assim, através dos gráficos apresentados na Figura 4.20, foi possível verificar os comportamentos descritos abaixo. Visando analisar o comportamento do gel, quando submetido a uma tensão abaixo da tensão mínima no limite elástico, o valor de 40 Pa foi escolhido, pois para

todos os tempos de envelhecimento estudados este requisito era atendido. Nota-se que esta tensão não foi capaz de provocar o escoamento do gel quando aplicada nas amostras durante 60 minutos.

Para analisar o comportamento dependente do tempo, uma tensão cisalhante intermediária de 80 Pa foi escolhida, visto que este valor encontra-se entre a tensão mínima no limite elástico e a tensão mínima estática do material para todos os tempos de envelhecimento estudados. Assim, é possível observar que o tempo para romper o gel foi menor quanto menor o tempo de envelhecimento submetido, porque a tensão cisalhante aplicada estava mais próxima da tensão mínima estática do óleo parafínico gelificado. Já a fratura imediata do gel foi verificada através da aplicação de uma tensão cisalhante de 100 Pa e 150 Pa, respectivamente, para análises sem envelhecimento (0 horas) e para os testes com tempos de envelhecimento iguais a 1 e 5 horas. Essas tensões aplicadas estavam acima da tensão mínima estática do material, provocando rapidamente deformações irreversíveis e destruindo a estrutura dos cristais de parafinas.

Portanto, os resultados desses testes, nos quais diferentes tensões cisalhantes foram aplicadas nas amostras de óleo, confirmam que a fratura do gel pode ocorrer se um tempo suficiente for esperado, quando uma tensão constante de cisalhamento for aplicada entre a tensão mínima no limite elástico e a tensão mínima estática do material, caracterizando assim o comportamento tixotrópico dos óleos parafínicos gelificados.

4.3 Linha Horizontal e Experimentos de Repartida

4.3.1 Rugosidade da Tubulação da Seção de Teste

Para correlacionar as medições reológicas com os testes de repartida é necessário conhecer a rugosidade média da superfície da tubulação utilizada. A Tabela 4.15 apresenta os três valores de rugosidade média medidos nos dois sentidos da amostra do tubo.

Tabela 4.15 Medidas de rugosidade do tubo da seção de teste utilizada nos testes de repartida.

Pontos	Rugosidade Média – Ra (μm)	
	Sentido 01	Sentido 02
01	0,59	0,89
02	0,54	0,58
03	0,76	0,66
Média	$0,63 \pm 0,11$	$0,71 \pm 0,16$
Média Total	$0,67 \pm 0,06$	

Para o acessório cone-placa usado no reômetro, a rugosidade média fornecida pelo fabricante é de $0,4 \mu\text{m}$. Para o tubo API utilizado nos testes de repartida, a rugosidade média medida foi de $0,67 \mu\text{m}$. Dessa forma, com os valores de rugosidade próximos, os experimentos no reômetro podem fornecer uma boa base para as análises de repartida, já que a rugosidade pode influenciar as forças de adesão fluido-sólido.

4.3.2 Testes de Repartida

Durante os testes de repartida foi estudada a propagação da pressão no interior da linha gelificada, bem como o tempo de aplicação da pressão para retomar o escoamento.

A taxa de resfriamento aplicada ao óleo parafínico durante o processo de gelificação foi de $0,3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Essa taxa é aproximadamente três vezes menor que a taxa aplicada na maioria dos experimentos reológicos ($1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). No entanto, devido à maior quantidade de amostra no interior da seção de teste em comparação a quantidade utilizada no reômetro (1 mL), considerou-se necessário diminuir a taxa de resfriamento, a fim de buscar maior uniformidade na formação da rede de cristais. Além disso, uma limitação do equipamento de refrigeração utilizado (*chiller*) contribuiu para a escolha desse parâmetro.

Os resultados de todos os testes de repartida são descritos abaixo conforme os sete procedimentos de ensaios desenvolvidos e apresentados no item “3.3.3 Procedimentos para os Testes de Repartida”. Para todos os procedimentos, análises em triplicata ou duplicata foram realizados. Gráficos extras de alguns ensaios são encontrados no Anexo II.

4.3.2.1 Resultados dos Experimentos para o Procedimento 01

As Figuras 4.21 e 4.22 mostram os resultados quando uma taxa de pressão igual a 0,01 bar/s foi aplicada na seção de teste gelificada, respectivamente, para 5 e 24 horas de envelhecimento do gel. Optou-se por estudar, primeiramente, a repartida utilizando taxas de aumento de pressão já que isto corresponde à maioria das situações de campo (Lee *et al.*, 2008).

Para ambos os tempos de envelhecimento, no momento de aplicação da taxa de pressão na entrada da seção de teste, os sensores diferenciais de pressão DP1 e DP2 acusaram o aumento de pressão na linha.

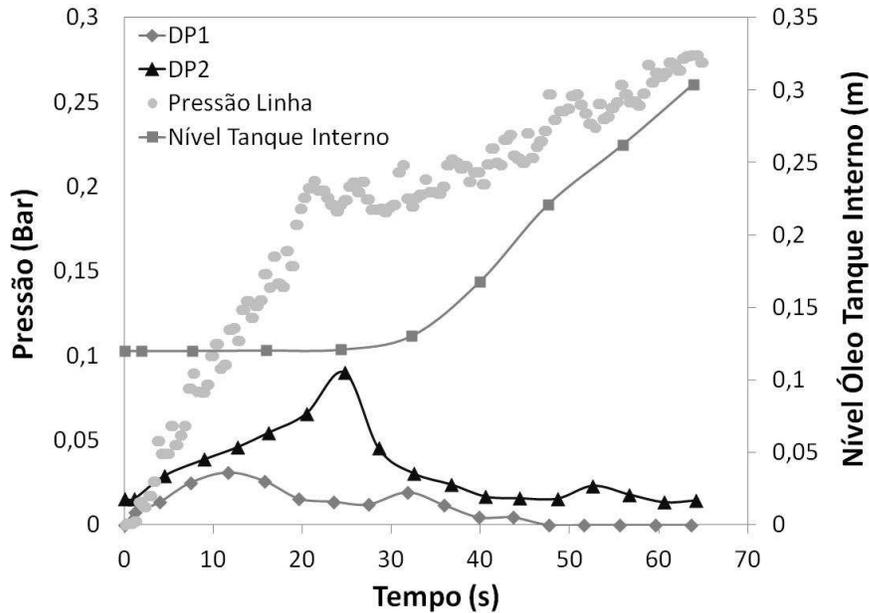


Figura 4.21 Propagação da pressão através de uma linha gelificada quando uma taxa de 0,01 bar/s foi aplicada, após o óleo parafínico ser envelhecido por 5 horas.

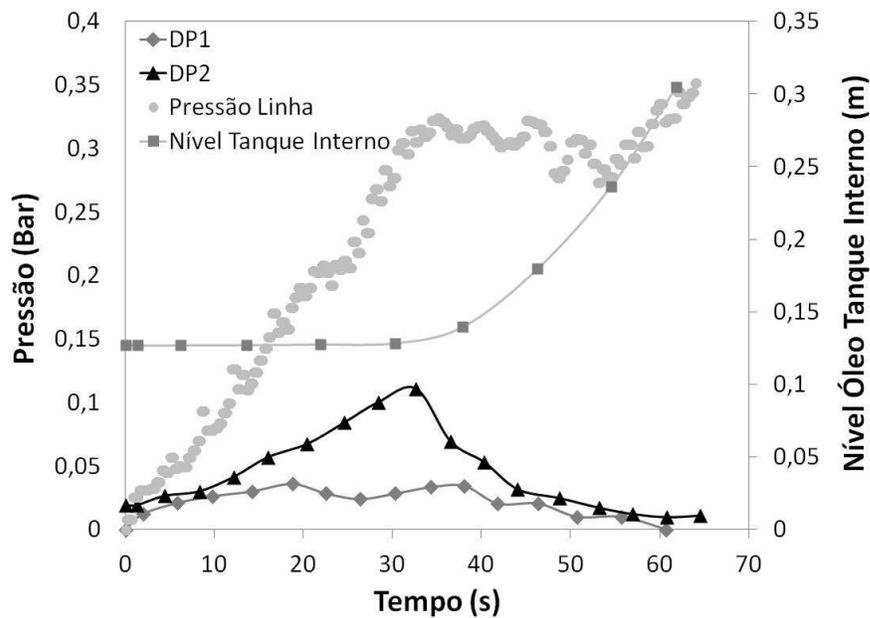


Figura 4.22 Propagação da pressão através de uma linha gelificada quando uma taxa de 0,01 bar/s foi aplicada, após o óleo parafínico ser envelhecido por 24 horas.

Para o tempo de envelhecimento de 5 horas (Figura 4.21), as taxas de aumento dos sensores diferenciais de pressão (DP1 e DP2) são próximas aproximadamente até 10 segundos, indicando que em um primeiro momento há uma propagação inicial da onda de pressão através do gel, provavelmente, devido à estrutura gelificada formada durante o resfriamento e o envelhecimento, a qual possibilitou um rearranjo dos cristais de parafinas devido ao líquido preso na rede de cristais, aos vazios resultante do encolhimento térmico e aos vazios de gás, ou seja, devido a um meio não uniforme. Oscilações (pequenos picos) obtidos nas curvas dos diferenciais de pressão durante a propagação da pressão contribuem para justificar essa não uniformidade do gel. DP1 diminuiu, praticamente, 10 s após iniciada a aplicação da taxa de pressão na entrada da linha, sugerindo que uma desestruturação inicial do gel nesta região já está ocorrendo. No entanto, DP2 continua a aumentar, provando que a repartida da linha gelificada ainda não aconteceu. No tempo aproximado de 25 s o máximo valor foi registrado pelo DP2. Em seguida, este valor diminuiu bruscamente, indicando que todo o comprimento do óleo gelificado no interior da seção de teste começou a fluir. A indicação do nível de óleo no tanque interno confirma esse processo descrito para a fratura do gel, visto que este apenas aumentou, quando DP2 alcançou seu máximo valor.

O desenvolvimento desses perfis não lineares de pressão mostra que em uma linha bloqueada com óleo parafínico gelificado ocorre tanto uma propagação da onda de pressão, como uma dependência com o tempo, podendo esta ser associada tanto ao comportamento reológico quanto à compressibilidade e presença de vazios distribuídos não uniformemente na linha.

Em um primeiro momento há a propagação da pressão, a qual consegue inicialmente desestruturar o gel na entrada da linha. A rede de cristais formada, na qual óleo líquido é trapeado (El-Gendy *et al.*, 2012) e a formação de vazios, devido a esta composição heterogênea do óleo/gel, durante o processo de refrigeração do óleo parafínico, os quais já ocasionam pequenas fraturas no gel (Phillips *et al.*, 2011), podem ser apontadas como causas para esta propagação inicial da pressão.

Um aspecto a ser analisado refere-se ao resfriamento do óleo parafínico abaixo do ponto de fluidez. Este fenômeno conduz ao encolhimento do óleo junto à parede fria da tubulação, criando vazios e reduzindo a superfície de contato entre o óleo e a parede. O coeficiente de expansão térmica deste óleo gelificado na faixa de 70 a 5 °C é de $7,5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (Guersoni *et al.*, 2013) enquanto que para o aço é de $5,2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (valor obtido da literatura). Isto indica que o encolhimento do óleo gelificado é cerca de 10 vezes maior que o do tubo, sugerindo que o óleo pode perder contatos consideráveis com a parede da tubulação, sobretudo no topo da linha (efeito gravitacional), podendo isto ter criado um canal preferencial para o óleo injetado através da aplicação da taxa. Ainda, a formação de possíveis vazios no interior do gel devido às frações leves presentes no óleo parafínico, embora em menor relevância, não deve ser descartada, uma vez que esses pequenos vazios tornariam o óleo ainda mais compressível.

Na sequência a esta propagação inicial da pressão, o cisalhamento imposto ao gel, devido à aplicação da taxa de pressão, causa uma diminuição da força do gel, pois há uma dependência com o tempo dos parâmetros reológicos do óleo parafínico (viscosidade, tensão mínima e tixotropia), influenciando diretamente na repartida do escoamento do óleo gelificado.

Perfis similares de propagação de pressão foram visualizados quando o óleo parafínico, após o resfriamento, foi envelhecido durante 24 horas. No entanto, como é possível notar através da Figura 4.22, uma maior pressão de repartida, bem como um tempo mais longo foram necessários para a completa desobstrução da seção de teste. Esta situação já era esperada devido aos vários experimentos reológicos realizados anteriormente, nos quais a influência do tempo de

envelhecimento na estruturação do gel parafínico foi amplamente estudada, e os resultados obtidos demonstraram que maiores tempos de envelhecimento resultam em géis mais fortes, ou seja, mais difíceis de fluir sob pressão.

4.3.2.2 Resultados dos Experimentos para o Procedimento 02

Buscando avaliar a velocidade da propagação da pressão e a consequente quebra da estrutura gelificada, testes de repartida foram realizados aplicando uma taxa de 0,08 bar/s na entrada da seção de teste (Figura 4.23).

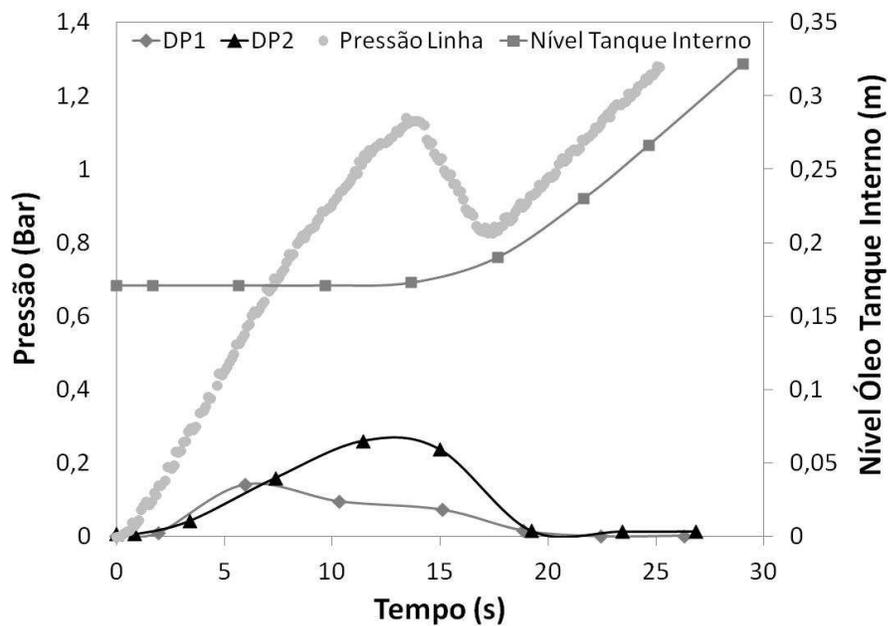


Figura 4.23 Propagação da pressão através de um gel parafínico quando uma taxa de 0,08 bar/s foi aplicada. Tempo de envelhecimento do gel de 5 horas.

Nota-se que o tempo de repartida foi muito menor que o tempo observado no primeiro procedimento, quando o óleo parafínico também foi envelhecido por 5 horas. Neste ensaio, DP2 registrou o máximo valor no tempo de aproximadamente 10 s, já para o ensaio com a taxa de pressão de 0,01 bar/s, apenas no tempo aproximado de 25 s a repartida aconteceu. No entanto, esta diminuição no tempo de desestruturação do gel implicou em uma maior pressão de repartida, visto que o escoamento ocorreu, quando a pressão na entrada da seção de teste alcançou cerca de 1 bar.

O desenvolvimento deste tipo de ensaio confirma a hipótese de que o processo de repartida em uma linha gelificada ocorre devido uma propagação inicial da pressão no interior do gel e em seguida, as características reológicas do óleo parafínico dependentes do tempo tornam-se relevantes, pois quando baixas taxas de pressão são aplicadas, um maior tempo de relaxação é fornecido ao gel, facilitando assim, a sua desestruturação e conseqüentemente o seu escoamento.

4.3.2.3 Resultados dos Experimentos para o Procedimento 03

Como a formação de vazios devido ao encolhimento térmico sofrido pelos óleos parafínicos durante o resfriamento e envelhecimento, implica diretamente no processo de repartida e conseqüentemente, no valor da pressão mínima necessária para retomar o escoamento em uma linha gelificada (Borghetti *et al.*, 2003; Davidson *et al.*, 2004; Vinay *et al.*, 2006; Philips *et al.*, 2011 e El-Gendy *et al.*, 2012), novos experimentos foram desenvolvidos, nos quais a válvula à jusante da seção de teste estava fechada e uma pressão de 15 bar foi aplicada durante essas duas etapas, ou seja, durante o processo de gelificação do óleo parafínico.

A Figura 4.24 mostra os resultados obtidos com este procedimento, quando o óleo parafínico foi envelhecido por 5 horas.

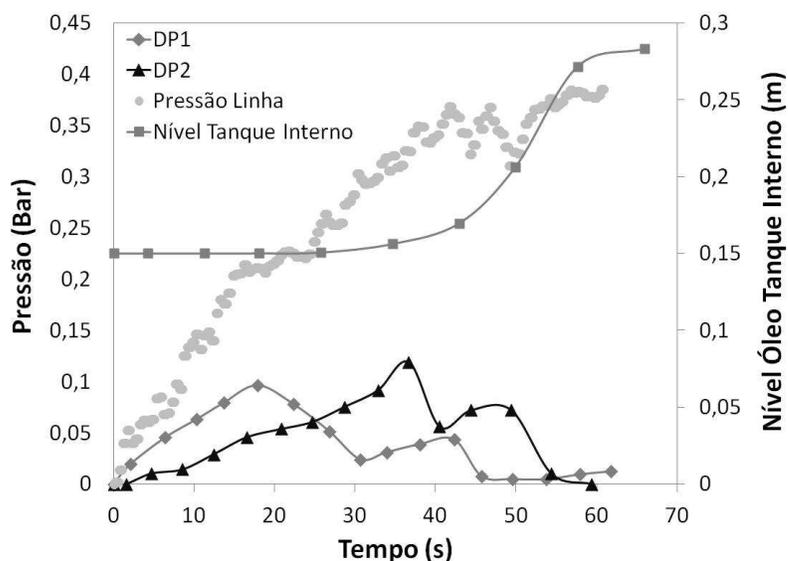


Figura 4.24 Propagação da pressão através de um gel parafínico submetido à pressão de 15 bar durante o processo de gelificação. Envelhecimento de 5 horas. Taxa de 0,01 bar/s.

No instante em que a taxa de pressão de 0,01 bar/s foi aplicada na entrada da linha gelificada, é possível observar um atraso entre as curvas dos sensores diferenciais de pressão (DP1 e DP2). Este comportamento destaca os efeitos combinados do encolhimento térmico e da compressibilidade do óleo parafínico, durante o resfriamento e o envelhecimento abaixo da temperatura do ponto de fluidez. Como a formação do gel parafínico é controlada por mecanismos térmicos e de escoamento (Vinay *et al.*, 2006), a pressão aplicada (15 bar) no óleo parafínico durante o processo de gelificação resultou em um gel com menos vazios e menos fraturado, no qual a propagação da pressão foi prejudicada devido ao “empacotamento” inicial da estrutura gelificada, justificando assim, o atraso na curva do DP2 no momento de aplicação da taxa de 0,01 bar/s.

Além disso, nota-se que o tempo para o processo de repartida ocorrer foi maior que o tempo necessário no primeiro procedimento, já que a fratura do gel aconteceu aproximadamente aos 40 s e 25 s, respectivamente, ou seja, um tempo cerca de 35 % menor foi necessário para repartir a linha quando efeitos de compressibilidade foram considerados (Figuras 4.21 e 4.24). Esse resultado está de acordo com Vinay *et al.*, (2006), que destacam que em casos compressíveis o tempo previsto para a desobstrução da linha gelificada é cerca de 42% menor que o tempo necessário para o caso incompressível.

No entanto, a pressão mínima necessária para repartir a seção de teste, cerca de 0,3 bar, foi apenas um pouco mais elevada quando comparada com os resultados obtidos a partir dos testes realizados no primeiro procedimento, nos quais aproximadamente 0,2 bar foram necessários (para 5 horas de envelhecimento). A existência de um gel parafínico não uniforme justifica estes valores próximos. Devido à grande diferença entre o coeficiente de expansão térmica do óleo parafínico e da tubulação, a pressão aplicada durante o processo de gelificação, quando em temperaturas abaixo do ponto de fluidez, não foi capaz de eliminar completamente os vazios junto à parede da linha de testes. Além disso, conforme determinado experimentalmente por Guersoni *et al.* (2013), os efeitos de compressibilidade do óleo parafínico, com coeficiente de $2,6 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$, são minimizados apenas a alta pressão (aproximadamente 620 bar), portanto a pressão aplicada (15 bar) pode não ter sido suficiente para eliminar por via mecânica os vazios formados no interior do gel. Os diferentes picos obtidos pelos diferenciais de pressão durante a propagação da pressão contribuem para justificar a não uniformidade na distribuição dos vazios.

4.3.2.4 Comparação da Equação Conservadora com os Procedimentos 01, 02 e 03

Usando a equação conservadora (Equação 2.14) apresentada na revisão bibliográfica, as tensões mínimas estáticas médias obtidas através dos ensaios reológicos oscilatórios (Tabela 4.13) e as dimensões da seção de teste, a pressão mínima estimada para repartir essa linha bloqueada com óleo parafínico gelificando quando um tempo de envelhecimento de 5 horas for aplicado, será de:

$$\Delta P = \frac{4 \times 135,4 \times 6}{0,0254} = 127,94 \text{ KPa} \cong 1,28 \text{ bar}$$

onde $1 \text{ Pa} = 10^{-5} \text{ bar}$.

Da mesma maneira, utilizando um valor de tensão mínima estática igual a 185,4 Pa (Tabela 4.13), estima-se uma pressão mínima de repartida igual a 1,75 bar para 24 horas de envelhecimento do gel.

A Tabela 4.16 apresenta esses valores obtidos através da equação conservadora, as pressões na entrada da seção de teste no momento em que ocorreu a repartida, bem como os tempos de repartida obtidos nos procedimentos desenvolvidos.

Tabela 4.16 Comparação entre os valores de pressão mínima obtidos pela equação conservadora e os experimentos através dos procedimentos 01, 02 e 03.

	Equação Conservadora		Procedimento 01		Procedimento 02		Procedimento 03	
	5	24	5	24	5	24	5	24
Envelhecimento (horas)	5	24	5	24	5	24	5	24
Pressão de Repartida (bar)	~1,28	~1,75	~0,2	~0,35	~1	x	~0,3	x
Tempo de Repartida (s)	x	x	~25		~10	x	~40	x

Comparando os valores obtidos através da equação conservadora com as pressões manométricas resultantes do primeiro procedimento de teste, demonstra-se que a pressão mínima de repartida é superestimada quando parâmetros como encolhimento térmico, compressibilidade e as propriedades reológicas dos óleos parafínicos dependentes do tempo não são consideradas.

Analisando os valores da equação conservadora para 5 horas de envelhecimento e a pressão obtida com o segundo procedimento, destaca-se a importância do tempo de relaxação do gel parafínico (segunda etapa do processo de repartida), visto que o gel pode fraturar a um valor de pressão próximo ao obtido pela equação conservadora, quando altas taxas de carregamento forem aplicadas na entrada da seção de teste, dificultam portanto, a desestruturação do gel em função do tempo.

Embora no terceiro procedimento a gelificação do óleo parafínico tenha sido realizada sob 15 bar de pressão, o valor obtido de pressão de repartida (0,3 bar) também foi bastante inferior quando comparado ao estimado pela equação conservadora utilizando as medições reológicas (1,28 bar). Conforme já descrito acima, a não uniformidade do gel devido à incompleta eliminação dos vazios contribuiu para este fato. No entanto, como um tempo suficiente, devido à baixa taxa de pressão aplicada (0,01 bar/s), foi dado para a segunda etapa do processo de repartida ocorrer, no qual a dependência das características reológicas do óleo parafínico em função do tempo é bastante relevante, contribuiu efetivamente para a pressão requerida para repartida ser inferior à prevista pela reometria e a equação conservadora.

4.3.2.5 Resultados dos Experimentos para o Procedimento 04 e 05

Para analisar a dependência com o tempo da estrutura gelificada, pressões oscilando em torno de um valor constante foram aplicadas na entrada da seção de teste, após o óleo ser envelhecido por 5 horas. A Figura 4.25 e 4.26 apresentam, respectivamente, os resultados obtidos para a pressão de 0,1 bar e 0,5 bar.

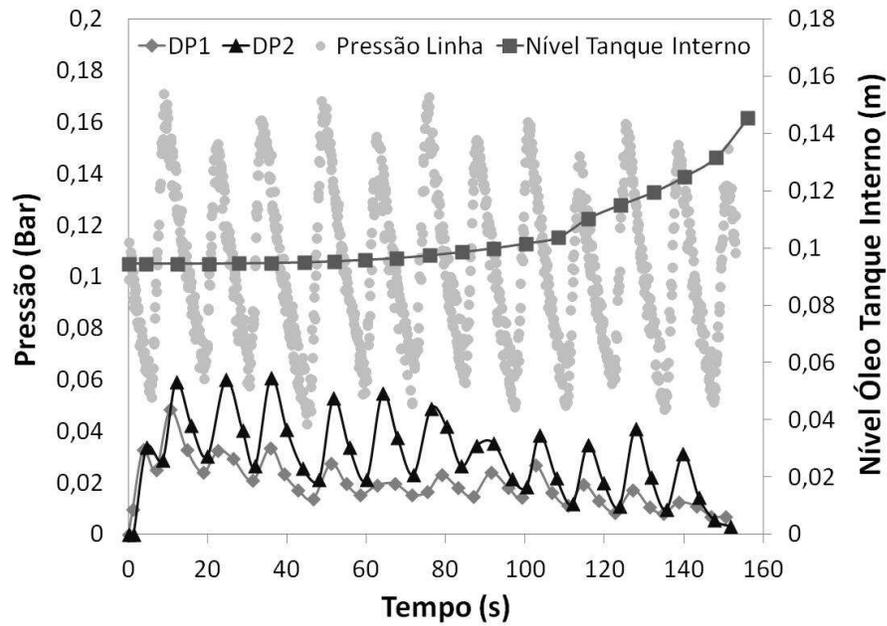


Figura 4.25 Análise de repartida obtida através de uma pressão oscilando em torno de 0,1 bar.

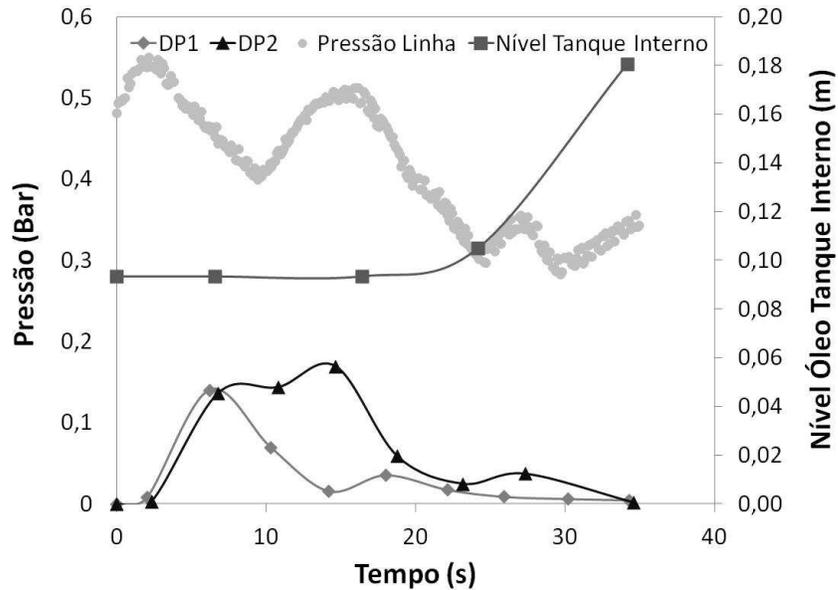


Figura 4.26 Análise de repartida obtida através de uma pressão oscilando em torno de 0,5 bar.

Através desses ensaios, foi possível perceber que quando uma pressão média aproximadamente constante é aplicada em uma linha gelificada a repartida pode ocorrer após certo tempo de espera. Quando 0,5 bar de pressão foi aplicado (em média), pouco mais de 15 segundos foram necessários para a repartida acontecer (Figura 4.26), ou seja, para o segundo

sensor diferencial de pressão (DP2) registrar o valor máximo, bem como o nível de óleo no tanque interno começar a aumentar. Já para a pressão média aplicada de 0,1 bar, aproximadamente 80 segundos foram necessários (Figura 4.25). Cabe notar que as significativas oscilações observadas no valor instantâneo da pressão de entrada afetam o tempo necessário para repartida em cada caso.

Através das medições reológicas realizadas a partir da aplicação de tensões cisalhantes constantes durante 60 minutos (Figura 4.20) em amostras do óleo parafínico, foi possível perceber que essas quando aplicadas abaixo ou muito próximas da tensão mínima no limite elástico, não foram capazes de promover o escoamento. No entanto, durante os testes de repartida, mesmo uma pressão baixa de 0,1 bar foi capaz de repartir a seção gelificada. Devido ao controle de comando desenvolvido para a válvula elétrica pneumática e pequenos problemas de vazamento nos tanques de óleo, como pode-se notar nas Figuras 4.25 e 4.26, não foi possível manter constante a pressão aplicada durante os ensaios de repartida, portanto, esta foi mantida dentro de uma faixa de pressão, o que resultou em pulsos de pressão durante todo o processo. Conforme apresentado por Thomason (2000), pulsos de pressão podem fazer com que o gel seja quebrado progressivamente, ou seja, a parte inicial do gel, na entrada da linha, quebraria primeiramente. Com sucessivos pulsos, pequenos segmentos subsequentes à parte inicial do gel se quebrariam a cada pulso de pressão. Assim, pode-se concluir que para os valores de pressões aplicados, provavelmente, tempos de repartida maiores seriam necessários para desobstruir a linha por completo, uma vez que apenas a característica tixotrópica do gel parafínico seria responsável por relaxar e fluir o material.

4.3.2.6 Resultados dos Experimentos para o Procedimento 06 e 07

As mesmas pressões oscilando em torno de um valor constante de 0,1 e 0,5 bar foram utilizadas em testes de repartida, nos quais o óleo parafínico foi submetido a uma pressão de 15 bar durante o processo de gelificação. Os resultados desses experimentos são apresentados nas Figuras 4.27 e 4.28.

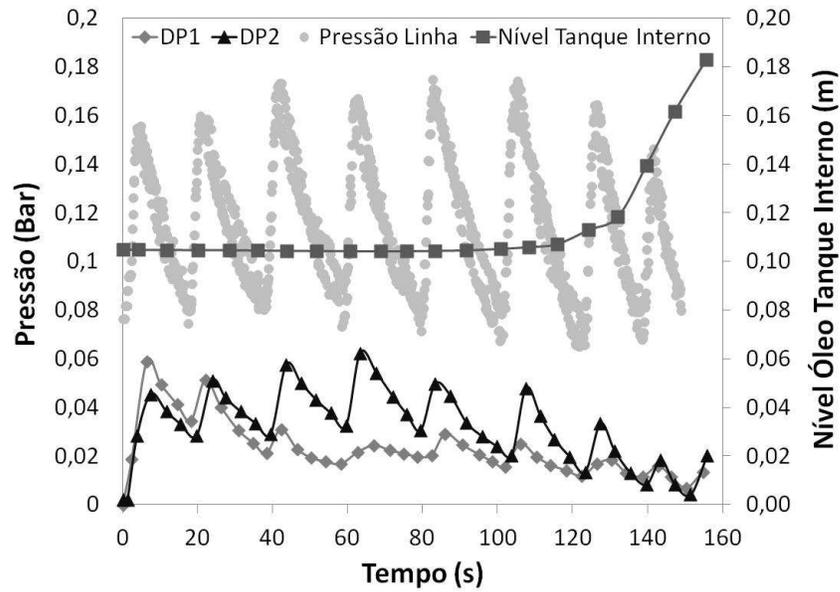


Figura 4.27 Análise de repartida obtida através da aplicação de uma pressão oscilando em torno de 0,1 bar. Durante processo de gelificação pressão de 15 bar foi aplicada.

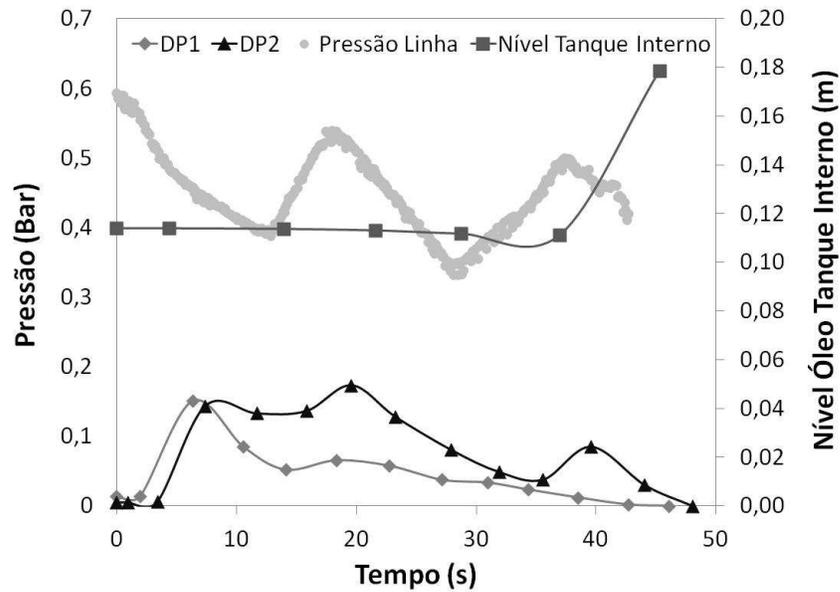


Figura 4.28 Análise de repartida obtida através da aplicação de uma pressão oscilando em torno de 0,5 bar. Durante processo de gelificação pressão de 15 bar foi aplicada.

A influência do encolhimento térmico e da compressibilidade do óleo parafínico são novamente evidenciadas, pois através desses resultados percebe-se que tempos maiores foram

necessários para a quebra do gel, quando comparados com os resultados obtidos no item anterior, em que ensaios foram executados sem a aplicação de pressão durante o resfriamento e envelhecimento do gel. Portanto a estrutura formada era mais compressível quando não era aplicada pressão, indicando um maior número de vazios.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

Um estudo experimental sobre a retomada do escoamento em uma linha bloqueada com óleo parafínico gelificado foi realizado, através de experimentos de caracterização físico-química, testes reológicos e testes de repartida em uma linha horizontal.

Primeiramente, dois métodos diferentes foram utilizados para determinar a TIAC: o DSC e o método reo-óptico. Este último, através de imagens de microscopias, permitiu uma observação direta da formação dos cristais, mostrando ser a técnica mais sensível para revelar a temperatura inicial de aparecimento de cristais. Ainda, a possibilidade de avaliar, utilizando as micrografias, o impacto da formação dos cristais na viscosidade do óleo parafínico, destaca esta técnica como uma ferramenta valiosa para entender alguns fenômenos reológicos dos óleos parafínicos.

Comparando ambas as técnicas, é possível concluir que o primeiro pico exibido pelo DSC pode ser interpretado como o aparecimento de pequenos cristais, os quais não impactam na reologia do fluido, enquanto o segundo pico (temperatura mais baixa) representa a formação de cristais maiores passíveis de desenvolver uma rede estruturada, modificando as propriedades do óleo cru.

A temperatura do ponto de fluidez do óleo parafínico foi verificada através da norma técnica ASTM D5853, pois está diretamente ligada aos ensaios de repartida devido à condição estática a que o óleo é submetido durante uma parada de produção. No entanto, como não é possível controlar o cisalhamento aplicado durante o ensaio caracterizado pela ASTM D5853, a temperatura de gelificação, através de testes reológicos oscilatórios, também foi estudada. Foi possível concluir que quando esta é desenvolvida dentro do regime viscoelástico linear do material (geralmente baixas amplitudes e frequências) um valor próximo da temperatura do ponto de fluidez será encontrado. Dessa forma, como durante os testes reológicos as propriedades como

taxa de resfriamento e de cisalhamento são bastante controladas, a temperatura de gelificação é mais apropriada para registrar o ponto no qual o óleo líquido torna-se um gel.

Na sequência, testes reológicos foram realizados visando caracterizar a força do gel e seu comportamento tixotrópico. Foi observado que a fluência do óleo parafínico gelificado é fortemente dependente do tempo. Também, a influência do tempo de envelhecimento na estruturação da rede de cristais de parafina se mostrou ser um parâmetro fundamental, visto que longos tempos de envelhecimentos resultaram em um gel mais estruturado, apresentando maiores valores de tensão mínima de escoamento e maiores tempos de espera para iniciar a fluência. Testes de inicialização (*start-up tests*) revelaram o caráter tixotrópico do óleo parafínico, mostrando que este fator deve ser considerado nas análises de repartida de linhas submarinas.

Finalmente, testes de repartida foram realizados na linha horizontal, confirmando o resultado de diversos autores que a pressão mínima necessária para retomar o escoamento em uma linha gelificada é muito menor que a pressão estimada pela equação conservadora (Equação 2.14), invalidando a hipótese de que a fratura ocorre simultaneamente em todo o comprimento do gel, quando um diferencial de pressão mínimo é aplicado na entrada da linha gelificada.

Os experimentos realizados a partir da aplicação de taxas de pressões na linha gelificada mostraram, devido aos perfis de pressão não lineares obtidos, que o processo de repartida ocorre em duas etapas principais. Primeiro há uma etapa inicial de propagação da onda de pressão e em seguida, uma etapa relacionada com o tempo dado ao gel para a relaxação da estrutura. Efeitos relacionados com a rede de cristais, os vazios provenientes do encolhimento térmico do óleo e a resultante compressibilidade, são os responsáveis pela primeira etapa do processo. A possível formação de um caminho preferencial no topo da linha, formado pelo encolhimento do óleo na região abaixo do ponto de fluidez, parece relevante. Já na segunda etapa, as propriedades reológicas dos óleos parafínicos dependentes do tempo tornam-se relevantes.

Os ensaios realizados utilizando aplicações de pressões médias constantes na entrada linha horizontal gelificada demonstraram a dependência com o tempo do gel parafínico, formado durante um parada de produção, o qual pode ser desestruturado se um tempo suficiente for esperado. Isto, confirma o comportamento tixotrópico do gel.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Apesar dos testes realizados no reômetro terem proporcionado bons dados reológicos do óleo parafínico utilizado, durante o desenvolvimento das medições, há a perda dos componentes mais leves, dificultando a obtenção da mesma composição química entre as amostras de óleo ensaiadas no reômetro. Assim, a utilização de um equipamento pressurizado, como uma célula de pressão, poderia diminuir as diferenças entre dados laboratoriais em alguns casos.

Utilizar uma geometria diferente durante os ensaios reológicos, por exemplo placa-placa, e então, comparar os resultados já obtidos com a geometria cone-placa e verificar possíveis escorregamentos do sensor durante algumas medições reológicas como, testes de tensão controlada para a tensão mínima de escoamento e tixotropia.

Melhorar as condições dos tanques de óleo e o controle da válvula elétrica pneumática, permitindo que testes de repartida com pressões estritamente constantes sejam realizados. Assim os efeitos relacionados ao comportamento tixotrópico do óleo podem ser quantificados corretamente, uma vez que a oscilação na pressão durante os testes realizados conforme os procedimentos 04, 05, 06 e 07, provavelmente causaram pequenas fraturas no gel, contribuindo para o processo de repartida acontecer mais precocemente.

Realizar todos os procedimentos de repartida adotados aqui, com outro óleo parafínico, visando confirmar a ocorrência do processo de retomada do escoamento em duas etapas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AJIENKA, J.A., IKOKU, C.U. **The Effect of Temperature on the Rheology of Waxy Crude Oils**. Paper SPE 23605 submitted to SPE for distribution and possible publication in an SPE journal, 1991.

AJIENKA, J.A.; IKOKU, C.U. **Criteria for the Design of Waxy Crude Oil Pipelines: Maximum Pump (Horsepower) Pressure Required**. Journal of Petroleum Science and Engineering, 13, p. 87-94, 1995.

AKCELRUD, L. **Fundamentos da Ciência dos Polímeros**. 1ª Edição. Barueri: Ed. Manole, 2007.

ALLINGER, N.L. **Química Orgânica**. Editora Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 961pp, 1985.

BARNES, H.A. **Thixotropy: a Review**. J Non-Newtonian Fluid Mech, 70:1-33, 1997.

BARNES, H.A., HUTTON, J.F., WALTERS, K. **An Introduction to Rheology**. Editora Elsevier, Netherlands, 199pp, 1991.

BARNES, H. A. **Measuring the Viscosity of Large-particle (and Flocculated) Suspensions – a Note on the Necessary Gap Size of Rotational Viscometers**. Journal of Non-Newtonian Fluid Mech, 94, 213-217, 2000.

BORGHI G.P. CORRERA, S. ; MERLINI, M.; CARNIANI, C. **Prediction and Scaleup of Waxy Oil Restart Behavior**. SPE International Symposium Chemistry, Houston, Texas, U.S.A., SPE 80259, Fevereiro, 2003.

CARNAHAN, N. **Paraffin Deposition in Petroleum Production**. Paper SPE 19895, 1989.

CHANG, C.; BOGER, D.V.; NGUYEN Q.D. **Influence of Thermal History on the Waxy Structure of Statically Cooled Waxy Crude Oil**. SPE Journal, Vol. 5:148-157, 2000.

CHANG, C.; NGUYEN, Q.D.; RØNNINGSEN, H.P. **Isothermal Start-up of Pipeline Transporting Waxy Crude Oil**. Journal Of Non-newtonian Fluid Mechanics, p. 127-154, 1999.

CHANG, C.; BOGER, D.V.; NGUYEN, Q.D. **The Yielding of Waxy Crude Oils**. Industrial & Engineering Chemistry Research, 37, p. 1551-1559, 1998.

CHEN, J.; ZHANG, J.; LI, H. **Determining the Wax Content of Crude Oil by Using Differential Scanning Calorimetry.** *Thermochim. Acta*, 410, 23–26, 2004.

CHUNG, T.H. **Thermodynamics Modeling for Organic Solid Precipitation.** Paper SPE 24851 (1992).

COTO, B.; COUTINHO, J.A.P.; MARTOS, C.; ROBUSTILLO, M.D.; ESPADA, J.J.; PENA, J.L. **Assessment and Improvement of n-Paraffin Distribution Obtained by HTGC to Predict Accurately Crude Oil Cold Properties.** *Energy Fuels* 2011, 25, 1153–1160, 2011.

COTO, B.; MARTOS, C.; ESPADA, J.J.; ROBUSTILLO, M.D.; PENA, J.L. **Analysis of Paraffin Precipitation from Petroleum Mixtures by Means of DSC: Iterative Procedure Considering Solid-liquid Equilibrium Equations.** *Fuel* 89, 1087–1094, 2010.

COUTINHO, J.A.P.; LOPES DA SILVA, J.A. **Evidence for the Aging of Wax Deposits in Crude Oils by Ostwald Ripening.** *Petrol Sci Technol*, 21: 381-391, 2003.

CUI, X.; AI, M.; JIANG, B.; HUO, L.; ZHANG, L. **Experimental Research on Characteristic of Start-up Pressure Wave Propagation in Gelled Crude Oil by Large-scale Flow Loop.** *J. Cent. South Univ. Technol*, 15, 467-470, 2008.

DAVIDSON, M.R.; NGUYEN, Q.D.; CHANG, C.; RONNINGSEN, H.P. **A Model for Restart for a Pipeline with Compressible Gelled Waxy Crude Oil.** *Journal of Non-newtonian Fluid Mechanics*. Volume 123. pp. 269-280. Novembro, 2004.

DIMITRIOU, C.J.; MCKINLEY, G.H.; VENKATESAN, R. **Rheo-PIV Analysis of the Yielding and Flow of Model Waxy Crude Oil.** *Energy Fuels*, 25, 3040-3052, 2011.

DULLAERT, K.; MEWIS, J. **Thixotropy: Build-up and Breaking Down Curves During Flows.** *J. Rheol*, 49 (6) 1213-1230, 2005.

DULLAERT, K.; MEWIS, J. **A Structural Kinetics Model for Thixotropy.** *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 139, pp. 21-30, 2006.

EKWERIBE, C.K. **Quiescent Gelation of Waxy Crudes and Restart of shut-In Subsea Pipelines.** Ms. Thesis, University of Oklahoma, 2008.

EL-GENDY, H.; ALCOUTLABI, M.; JEMMETT, M.; DEO, M.; MAGDA J.; VENKATESAN, R.; MONTESI, A. **The Propagation of Pressure in a Gelled Waxy Oil Pipeline as Studied by Particle Image Velocimetry,** *AICHE Journal*, 58:302-311, 2012.

FERGUSON, J.; KEMBLOWSKI, Z. **Applied Fluid Rheology.** Editora Springer, 1991, 340pp.

GUERSONI, V.; SÉ, R.; KIM, N.; GARCIA, D.; BANNWART, A. **Flow Restart in a Gelled Waxy Crude Oil Pipeline: Effects of Compressibility and Thixotropy**. 8th World Conference on Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics. Portugal, 2013.

HÉNAUT, I.; VINCKÉ, O.; BRUCY, F.; **Waxy Crude Oil Restart: Mechanical Properties of Gelled Oils**. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas, U.S.A., SPE 56771. Outubro, 1999.

HERSCHEL, W.H.; BUCKLEY, R. **Model for Time Dependent Behavior of Fluids**, in Proc. American Society Testing Materials, vol. 26, pp 621, 1926.

HOU, L.; ZANG, J. **New Method for Rapid Thixotropic Measurement of Waxy Crude**. J. Cent. South Univ. Technol. 1-0471-03, 2007.

IJOBEMEYE O.C.; AKPABIO, E.J.; EDEBOR, O. **Mitigating Potential Risk of Paraffin Wax Deposition on Oil Pipelines in Niger Delta**. Journal of Engineering and Applied Sciences, 7(4), 348-352, 2012.

KANE, M. *et al.* **Morphology of Paraffin Crystals in Waxy Crude Oils Cooled in Quiescent Conditions and Under Flow**. Fuel, Volume 82, pp. 127-135. Janeiro, 2003.

KANE, M.; DJABOUROV, M.; VOLLE, J.L. **Rheology and Structure of Waxy Crude Oils in Quiescent and Under Shearing Conditions**. Fuel, 83: 1591-1605, 2004.

KEENTOK, M. **The Measurement of the Yields Stress of Liquids**. Reol. Acta 21, 325-332, 1982.

LEE, H.S.; THOMASON, W.H.; FOGLER, H.S. **Waxy Oil Gel Breaking Mechanisms: Adhesive versus Cohesive Failure**. *Energy Fuels*, Volume 22 (1). pp 480–487, 2008.

LIDDELL, P.V.; BOGER, D.V. **Yield Stress Measurement with the Vane**. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics 63, 235-261, 1996.

LIRA-GALEANA, C.; HAMMAMI, A. **Wax Precipitation from Petroleum Fluids: A Review**. In: Asphaltenes and Asphalts. 2. Development in Petroleum Science. Yen, T. F.; Chilingarian, G. V. (Eds.). Elsevier Science B. V.: Amsterdam, 2000.

LOPES DA SILVA, J.A.; COUTINHO, J.A.P. **Dynamic Rheological Analysis of the Gelation Behavior of Waxy Crude Oil**. Rheol Acta, 43: 433-441, 2004.

MACHADO, J.C.V. **Reologia e Escoamento de Fluidos: Ênfase na Indústria do Petróleo**. Interciência: Petrobrás, Rio de Janeiro, 2002.

MAGDA, J.; ELMADHOUN, A.; WALL, P.; JEMMETT, M.; DEO, M.D.; GREENHILL, K.L.; Venkatesan R. **Evolution of the Pressure Profile During the Gelation and Restart of a Model Waxy Crude Oil.** Energy Fuels. 27:1909-1913, 2013.

MAGDA J.J.; EL-GENDY, H.; OH, K.; DEO, M.D.; MONTESI, A.; VENKATESAN, R. **Time-dependent Rheology of a Model Waxy Crude Oil with Relevance to Gelled Pipeline Restart.** Energy Fuels. 2009.

MAJORS, J. **Crystallization and the Bottom Line.** Chemical Processing. 62 (2): 55-59, 1999.

MARCHESINI, F.H.; ALICKE, A.A.; MENDES, P.R.S.; ZÍGLIO, C.M. **Rheological Characterization of Waxy Crude Oils: Sample Preparation.** Energy & Fuels, 26, 2566-2577, 2012.

MENDES, P.R.S.; SOARES, F.S.M.A; ZIGLIO, C.M.; GONÇALVES, M. **Startup Flow of Gelled Crudes in Pipelines.** Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Volume 179 Elsevier – Jul 1, 2012.

MEWIS, J.; WAGNER, N.J. **Thixotropy.** Advances in Colloid and Interface Science 147-148 214-227, 2009.

MOTHÉ, C.G., JÚNIOR, C.S. **Petróleo Pesado e Ultrapesado - Reservas e Produção Mundial.** TN Petróleo, Número 57, pp 76, nov/dez 2007.

NGHIEM, L.X.; KOHSE, B.F. **Asphaltenes e Waxes.** Society of Petroleum Engineers, Vol. 1, Chapter 9, p. I-404 – I-871, 2006.

NGUYEN, Q.D.; BOGER D.V.; **Measuring the Flow Properties of Yield Stress Fluids.** Annu. Rev. Fluid Mech., 24:47-88, 1992.

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

PASO, K.G. **Paraffin Gelation Kinetics.** PhD Dissertation, University of Michigan, 2005.

PASO, K.G.; FOGLER, H.S. **Influence of n-Paraffin Composition on the Aging of Wax-Oil Gel Deposits.** AIChE Journal, vol. 49, No. 12, December 2003.

PASO, K.; KALLEVIK, H.; SJÖBLOM, J. **Measurement of Wax Appearance Temperature Using Near-infrared (NIR) Scattering.** Energy & Fuels, 23, 4988-4994, 2009.

PERKINS, T.K.; TURNER, J.B.; **Starting Behavior of Gathering Lines and Pipelines Flied with Gelled Prudhoe Bay Oil.** J. Pet. Technol, 23: 301-308, 1971.

PHILLIPS, D.A.; FORSDYKE, I.N.; MCCRACKEN, I.R., RAVENSCROFT, P.D. **Novel Approaches to Waxy Crude Restart: Part 1: Thermal Shrinkage of Waxy Crude Oil and the Impact for Pipeline Restart.** Journal of Petroleum Science and Engineering, vol. 77, pp. 237-253, 2011.

QUEIMADA A.J.N.; DAUPHIN C; MARRUCHO I.M.; COUTINHO J.A.P. **Low Temperature Behaviour of Refined Products from DSC Measurements and Their Thermodynamical Modelling.** Thermochim Acta, 372:93–101, 2001.

RONNINGSEN, H.P. **Rheological Behaviour of Gelled, Waxy North Ses Crude Oils.** Journal of Petroleum Science and Engineering. Volume 7. pp 177 – 213. Maio, 1992.

RONNINGSEN, H.P. ; BJØRNDAL, 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, volume 5, pp 895–908. Novembro, 1991.

ROSA, A.J.; CARVALHO, R.; XAVIER, J.A.D. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo.** Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2006.

RUIZ, T.T. **Experimental Investigation of Restarting Fully-Gelled Subsea Waxy-Oil Pipelines.** 106 pp. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Mewbourne School of Petroleum and Geological Engineering, Norman, Oklahoma, 2010.

SANTOS, J. S. T. **Parafinação de Petróleos Nacionais do Ponto de Vista da Cristalização.** 200 pp. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Oceânica) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

SINGH, P., FOGLER, H.S., NAGARAJAN, N. **Prediction of the Wax Content of the Incipient Wax-oil Gel in a Pipeline: An Application of the Controlled-stress Rheometer.** Journal Of Rheology. Volume 43. pp. 1437-1460. Novembro, 1999.

SINGH, P.; VENKATESAN, R.; FOGLER, H.S.; NAGARAJAM, N. **Formation and Aging of Incipient Thin Film Wax-Oil Gels,** AIChE Journal, vol 46, No 5, 2000.

THOMAS, J. E. (Org). **Fundamentos de Engenharia do Petróleo.** Editora Interciência Ltda., Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

THOMASON, W.H.; CONOCO INC. **Start-Up and Shut-In Issues for Subsea Production of High Paraffinic Crudes**. Offshore Technology Conference. Houston, Texas, U.S.A. OTC 11967. May 2000.

UHDE, A.; KOPP, G. **Pipeline Problems Resulting from Handling of Waxy Crudes**. J. of Inst. of Pet, 57:554, 1971.

VAN DEN TEMPEL, M. **Mechanical Properties of Plastic-disperse Systems at Very Small Deformations**. *J. Colloid Sci.* 16: 284-296, 1961.

VENKATESAN, R. et al. **The Strength of Paraffin Gels Formed Under Static and Flow Conditions**. Chemical Engineering Science. Volume 60. pp. 3587-3598. Julho, 2005.

VENKATESAN, R.; CREEK, J. **Wax Deposition and Rheology: Progress and Problems from an Operator's View**. Offshore Technology Conference, Houston-Texas, USA, 3-6 May 2010.

VENKATESAN, R.; ÖSTLUND, J.A.; CHAWLA, H.; WATTANA, P.; NYDÉN, M.; FOGLER, H.S. **The Effect of Asphaltenes on the Gelation of Waxy Oils**. Energy & Fuels, 17, 1630-1640, 2003.

VENKATESAN, R.; SINGH P.; FOGLER, H.S. **Delineating the Pour Point and Gelation Temperature of Waxy Crude Oils**. SPE Journal, Volume 7. Paper 72237. Dezembro, 2002.

VERSCHUUR, E.; VERHEUL, C.M.; HAROG, A.P.D. **Pilot Scale Studies on Restarting Pipelines Containing Gelled Waxy Crudes**. J. Inst. Pet, 57 (555):139-146, 1971.

VINAY, G.; WACHS, A.; AGASSANT, J.F. **Numerical Simulation of Weakly Compressible Bingham Flows: The Restart of Pipeline Flows of Waxy Crude Oils**. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, vol. 136, pp. 93-105, 2006.

VINAY, G., WACHS, A.; FRIGAARD, I. **Start-up Transients and Efficient Computation of Isothermal Waxy Crude Oil Flows**. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, vol. 143, pp. 141-156, 2007.

VINAY, G.; WACHS, A.; FRIGAARD, I. **Start-up of Gelled Waxy Crude Oil Pipelines: A New Analytical Relation to Predict the Restart Pressure**. Paper SPE 122443 presented at the Asia Pacific Oil and Gas Conference & Exhibition held in Jakarta, Aug. 4-6, 2009.

VISINTIN, R.F.G.; LAPASIN, R.; VIGNATI, E.; D'ANTONA, P.; LOCKHART, T.P. **Rheological Behavior and Structural Interpretation of Waxy Crude Oil Gels**. Langmuir, Volume 21, pp 6240–6249. Junho, 2005.

WARDHAUGH, L.T.; BOGER, D.V. The Measurement and Description of the Yielding Behavior of Waxy Crude Oil. Journal of Rheology. Volume 35. pp. 1121. Novembro, 1991.

YI, S.; ZHANG, J. Shear-Induced Change in Morphology of Wax Crystals and Flow Properties of Waxy Crudes Modified with the Pour Point Depressant. Energy Fuels 25, 5660-5671, 2011.

ZHAO, Y.; KUMAR, L.; PASO, K.; ALI, H. SAFIEVA, J.; SJÖBLOM, J. Gelation and Breakage Behavior of Model Wax-Oil Systems: Rheological Properties and Model Development. Ind. Eng. Chem. Res., 51: 8123-8133, 2012.

ANEXO I

Análise da água encontrada nos tambores do óleo parafínico.

ÓLEO AMOSTRA 1 ÁGUA DO MAR COM PEQUENA QUANTIDADE DE ÓLEO DISPERSA

ENSAIO	UNIDADE	LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO	RESULTADO	ANALISE		MÉTODO
				INICIAL	FINAL	
Cálcio	mg/l	0,2	104	01/06/12	01/06/12	3120 B ¹
Cloro	mg/l	0,1	**ND	01/06/12	01/06/12	4500 Cl G ¹
Magnésio	mg/l	0,5	395	01/06/12	01/06/12	3120 B ¹
Salinidade	mg/l	0,4	4752	01/06/12	01/06/12	2520 B ¹
Sódio	mg/l	0,5	2710	01/06/12	01/06/12	3120 B ¹
Estrôncio	mg/l	0,01	2,14	01/06/12	01/06/12	3120 B ¹

*NI: NÃO INFORMADO PELO CLIENTE

**ND: NÃO DETECTADO

METODOLOGIA:

¹ AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WORKS ASSOCIATION, WATER ENVIRONMENT FEDERATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2012.

Figura A.1 Análise de amostra de água (01) encontrada nos tambores de óleo parafínico.

ÓLEO AMOSTRA 02 ÁGUA DO MAR COM PEQUENA QUANTIDADE DE ÓLEO DISPERSA

ENSAIO	UNIDADE	LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO	RESULTADO	ANALISE		MÉTODO
				INICIAL	FINAL	
Cálcio	mg/l	0,2	103	01/06/12	01/06/12	3120 B ¹
Cloro	mg/l	0,1	**ND	01/06/12	01/06/12	4500 Cl G ¹
Magnésio	mg/l	0,5	424	01/06/12	01/06/12	3120 B ¹
Salinidade	mg/l	0,4	4813	01/06/12	01/06/12	2520 B ¹
Sódio	mg/l	0,5	2555	01/06/12	01/06/12	3120 B ¹
Estrôncio	mg/l	0,01	2,15	01/06/12	01/06/12	3120 B ¹

*NI: NÃO INFORMADO PELO CLIENTE

**ND: NÃO DETECTADO

METODOLOGIA:

¹ AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WORKS ASSOCIATION, WATER ENVIRONMENT FEDERATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2012.

Figura A.2 Análise de amostra de água (02) encontrada nos tambores de óleo parafínico.

ANEXO II

Análises extras dos testes de repartida para cada procedimento desenvolvido.

1. Procedimentos 01

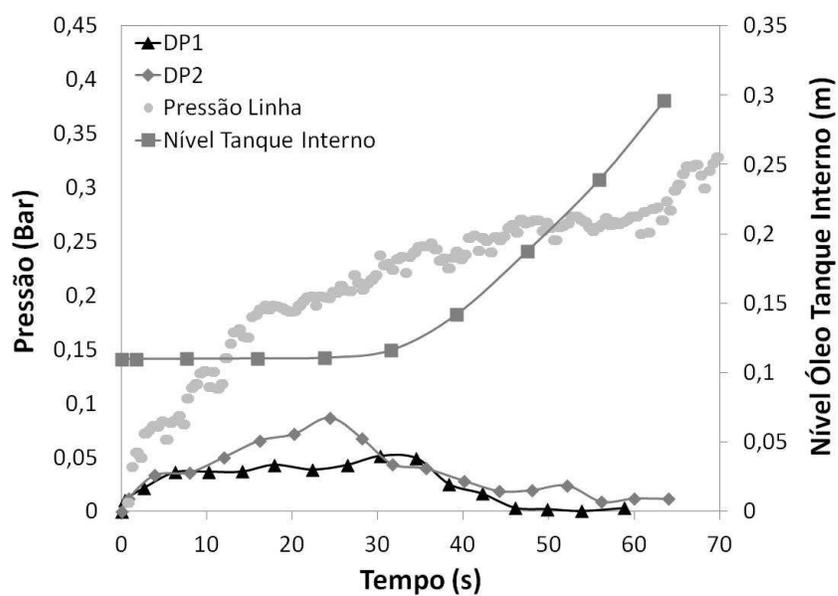


Figura A.3 Segunda análise de propagação da pressão através de uma linha gelificada quando uma taxa de 0,01 bar/s foi aplicada, após o óleo parafínico ser envelhecido por 5 horas.

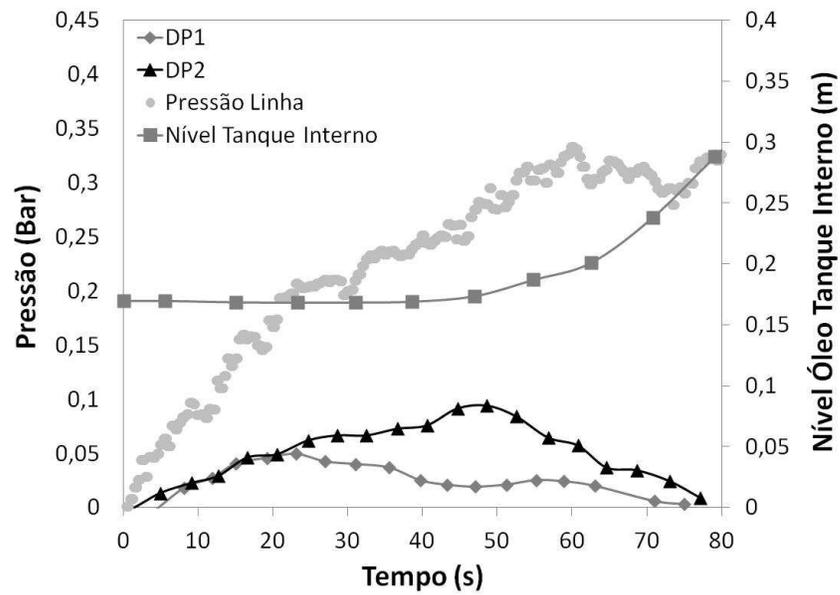


Figura A.4 Segunda análise de propagação da pressão através de uma linha gelificada quando uma taxa de 0,01 bar/s foi aplicada, após o óleo parafínico ser envelhecido por 24 horas.

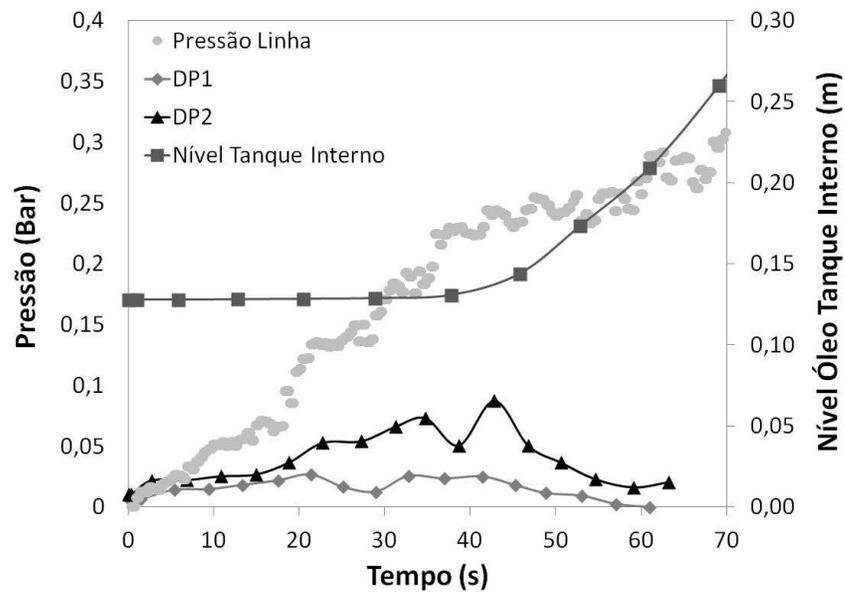


Figura A.5 Terceira análise de propagação da pressão através de uma linha gelificada quando uma taxa de 0,01 bar/s foi aplicada, após o óleo parafínico ser envelhecido por 24 horas.

2. Procedimento 02

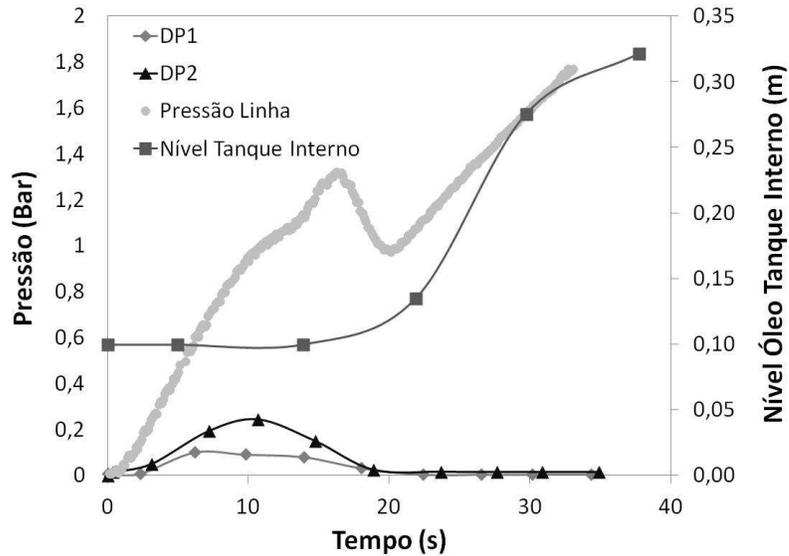


Figura A.6 Segunda análise de propagação da pressão através de uma linha gelificada quando uma taxa de 0,08 bar/s foi aplicada, após o óleo parafínico ser envelhecido por 5 horas.

3. Procedimento 03

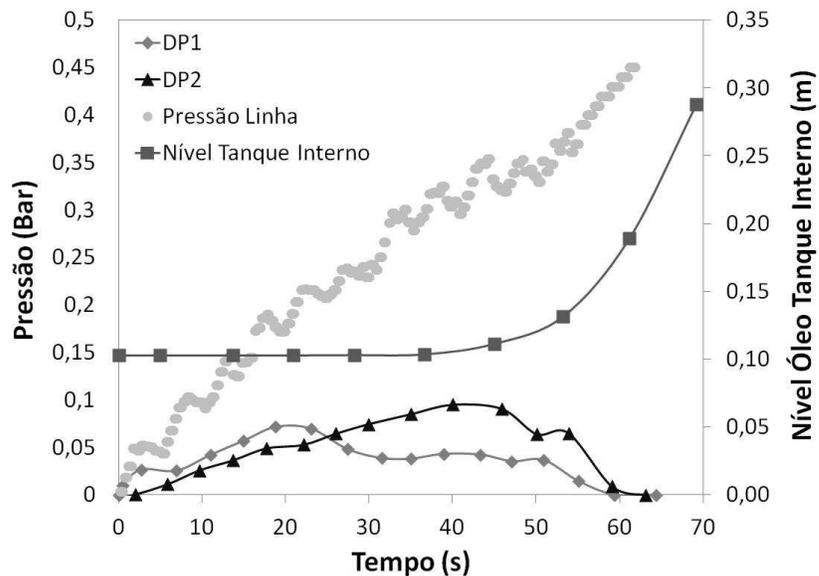


Figura A.7 Segunda análise de propagação da pressão através de uma linha gelificada. Taxa de pressão de 0,01 bar/s. Tempo de envelhecimento de 5 horas. Durante processo de gelificação pressão de 15 bar foi aplicada.

4. Procedimento 04

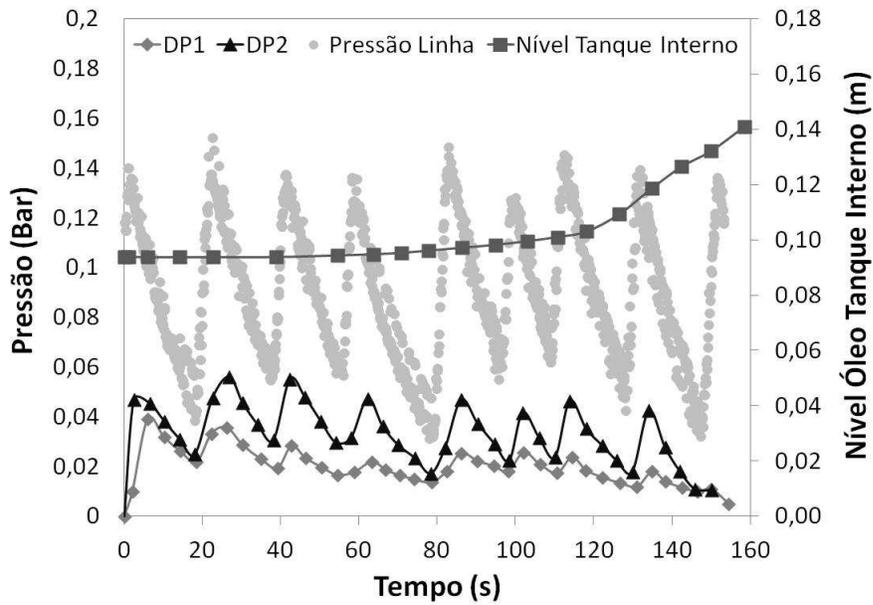


Figura A.8 Segunda análise de repartida realizada através da aplicação de uma pressão média de 0,1 bar. Sem pressurização durante o processo de gelificação.

5. Procedimento 05

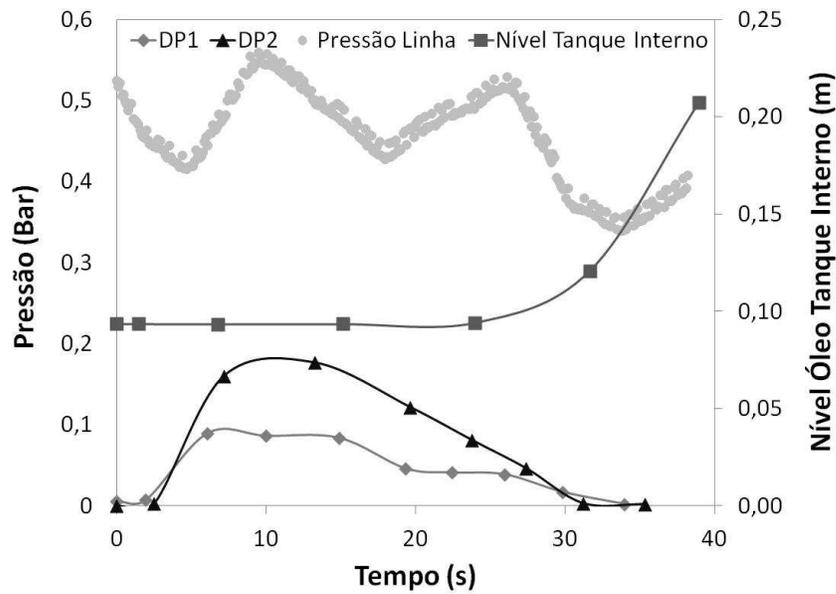


Figura A.9 Segunda análise de repartida realizada através da aplicação de uma pressão média de 0,1 bar. Sem pressurização durante o processo de gelificação.