

AValiação Estatística das Principais Variáveis que Influenciam o Módulo de Armazenamento Elástico de Emulsões de Água em Petróleo Parafínico

T. O. MARINHO¹, C. N. BARBATO¹, M. N. de SOUZA¹, F. W. TAVARES¹, J. C. PINTO²

¹Departamento de Engenharia Química, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro
²Programa de Engenharia da COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro

thiagomarinho333@gmail.com

RESUMO - O petróleo é uma mistura complexa de vários componentes. No entanto, as parafinas de alto peso molecular são as principais responsáveis pelos vários problemas encontrados durante a produção, transporte e armazenamento do petróleo. Em situações de parada no bombeamento do óleo em plataformas marítimas, o fluido contido no interior da tubulação resfria-se de forma quiescente devido às baixas temperaturas do fundo do oceano (em torno de 4 °C). Esse cenário favorece ao aparecimento de cristais de parafina com tendência a aglomerar-se e a formar um gel que concede alta tensão de escoamento ao fluido. Para reiniciar o bombeamento em uma tubulação contendo fluido gelificado, uma grande diferença de pressão deve ser aplicada por um período de tempo prolongado, a fim de permitir que as ondas mecânicas destruam a estrutura do gel. Nos casos em que a pressão é insuficiente para retomar o bombeamento, faz-se necessário a substituição da tubulação ou mesmo o abandono do poço. Portanto, a compreensão dos fatores que influenciam na formação, na resistência e na quebra dos géis no interior das tubulações é de vital importância. No presente trabalho, um planejamento fatorial foi elaborado para obtenção de medidas de módulo de armazenamento elástico (G') em emulsões A/O, e seus principais fatores de influência. Um estudo estatístico, bem como uma equação empírica para predição da resistência dos géis baseado em valores de G' , foram concebidos com o auxílio do *software Statistica*®.

1. INTRODUÇÃO

O comportamento reológico, a estabilidade e a escoabilidade de emulsões de água em óleos (A/O) com elevado teor de parafinas são informações de grande interesse para a indústria do petróleo. Os desafios ligados à extração e ao bombeamento deste tipo de óleo nas plataformas marítimas são inúmeros, de modo que há a necessidade de estudos que tenham por objetivo entender e prever o comportamento das emulsões A/O quando submetidas à condições semelhantes às encontradas nas tubulações e plataformas petrolíferas (Visintin *et al.*, 2008).

A parafina, constituinte natural do petróleo, solubiliza-se no óleo nas condições de alta temperatura e elevada pressão encontrada nos reservatórios. Porém, ao longo do processo de

extração sua solubilidade diminui, devido às baixas temperaturas da água do oceano em contato com as tubulações (em torno de 4 °C). Óleos com elevado teor de parafina podem gerar emulsões altamente estáveis, ou mesmo estruturas gelificadas, que ocasionam o bloqueio da passagem de fluido na tubulação quando ocorrem paradas operacionais programadas ou de emergência. A **Figura 1** ilustra um esquema de como o processo de deposição contínua de parafina pode tornar uma tubulação inoperante.

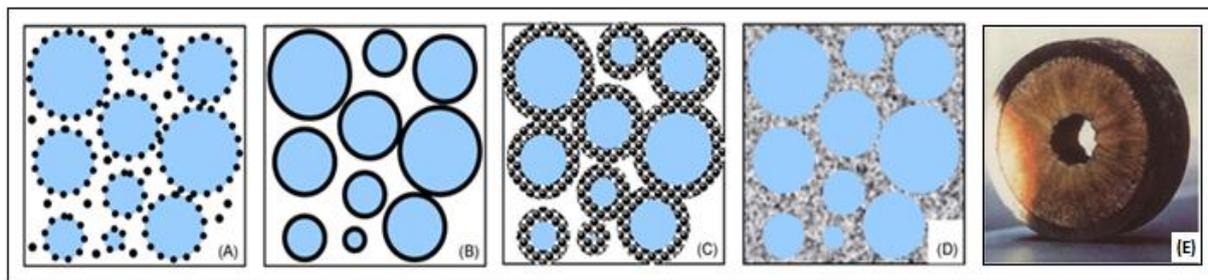


Figura 1 -A parafina cristalizada pode adsorver na superfície das gotas de água (A) ou cobri-las(B), estabilizando assim a emulsão A/O. Flocos de parafina podem continuar crescendo nas camadas adjacentes, como também entre as gotas, durante o resfriamento (C), até que a água torna-se completamente aprisionada no interior da estrutura cristalina (D). O resultado do processo pode tornar a tubulação completamente inoperante (E)(Venkatesan *et al.*, 2005; Visintin *et al.*, 2008).

Para restabelecer o escoamento em uma tubulação contendo estruturas gelificadas, é necessário o fornecimento de uma diferença de pressão suficientemente alta, capaz de romper as estruturas rígidas formadas no fluido. Quando a energia mecânica é transmitida para um segmento da tubulação via ondas de pressão, uma parte dessa energia é perdida na compressão e deformação do gel, enquanto a energia restante é transmitida para o segmento adjacente. Como a água emulsificada presente na estrutura do gel tem o potencial de reduzir a velocidade de propagação da onda mecânica, a máxima pressão de operação pode não ser suficiente para o reestabelecimento do escoamento e, desse modo, a tubulação torna-se inoperante (Venkatesan *et al.*, 2005).

As estratégias geralmente adotadas para a remoção de parafina depositada consistem no isolamento térmico das tubulações, adição de agentes inibidores de deposição, ou a utilização de *PIG's* (*pipeline inspection gauges*), que consiste basicamente em uma raspagem interna para retirada de material incrustado. No entanto, no caso de um gel suficientemente resistente, o próprio *PIG* pode ficar retido na tubulação, tornando-se um agravante na questão do entupimento. (Bai e Zhang, 2013).

A força do gel formado pode ser avaliada através de experimentos oscilatórios em reômetros de tensão controlada, por meio de medidas do módulo de armazenamento elástico (G'). O principal objetivo deste trabalho é obter uma relação matemática através de uma equação empírica entre G' e os fatores de influência apontados como sendo os mais relevantes na resistência do gel formado: a taxa de resfriamento (dT/dt), a tensão de cisalhamento aplicada durante a etapa de resfriamento (τ), o tempo de condicionamento empregado para favorecer a precipitação completa dos cristais de parafina (t)

e a porcentagem volumétrica de água nas emulsões (% v/v) (Venkatesan *et al.*, 2005; Visintin *et al.*, 2008).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra de petróleo parafínico utilizada neste trabalho foi cedida pela Petrobras S.A. Emulsões A/O contendo água (solução aquosa de NaCl 50 g/L) na concentração de 30, 40 e 50% v/v. Foram preparadas num volume de 100 mL utilizando-se agitador mecânico Polytron PT 6100 por 3 minutos a 8.000 rpm, em temperatura ambiente.

Medidas de distribuição de tamanho de gotas emulsões A/O foram feitas logo após o seu preparo, no equipamento LUMiSizer fabricado pela LUM GmbH. Alíquotas das emulsões foram diluídas em ciclohexano na proporção de 1:50, homogeneizadas em agitador magnético IKAMAG® HS7 em béquer de 10 mL, por 5 minutos. A velocidade de rotação foi de 1.000 rpm por um tempo de 200 segundos, na temperatura de 25°C.

Os ensaios reológicos foram realizados no equipamento AR-G2 fabricado pela TA Instruments. A geometria utilizada foi a de placas paralelas hachuradas (D=60 mm). No reômetro, o procedimento adotado foi dividido em três etapas: 1ª - Etapa de resfriamento onde as emulsões recém-preparadas foram resfriadas de 25°C até 4°C sob diferentes taxas de resfriamento e tensões cisalhantes (**Tabela 1**); 2ª - Etapa de redução do *gap* entre as placas, devida à contração da amostra durante o resfriamento. O *Gap* foi reduzido de 1.250 µm até 1.000 µm a uma velocidade de 10 µm/s; 3ª - Etapa de condicionamento de duração variável, para avaliar a influência do tempo na precipitação completa de cristais de parafina (**Tabela 1**). Nessa etapa foi obtido o G' . A tensão oscilatória (τ') e a frequência (f) foram ajustadas para 1 Pa e 1 Hz, respectivamente. Um esquema dos procedimentos envolvidos na aquisição dos dados experimentais é mostrado na **Figura 2**.



Figura 2 - Esquema dos procedimentos utilizados na obtenção dos dados experimentais. X_1 , X_2 , X_3 e X_4 foram variáveis utilizadas no planejamento experimental.

Para o estudo estatístico de avaliação da influência da taxa de resfriamento, tensão de cisalhamento (durante a etapa de resfriamento), tempo de condicionamento e porcentagem volumétrica de água nas emulsões A/O sobre G' , foi utilizado o software *Statistica*®. Um planejamento fatorial fracionado 2^{4-1} , com quatro réplicas no ponto central, foi empregado para obtenção dos dados experimentais. As variáveis independentes foram normalizadas no intervalo [-1, 1] e são listadas na **Tabela 1**.

Tabela 1 – Faixa das variáveis independentes no planejamento experimental

	-1	0	+1
dT/dt (°C/min)	0,1	0,55	1
τ (Pa)	1	5,5	10
t (min)	15	37,5	60
% H ₂ O (v/v)	30	40	50

A relação empírica para ajuste dos valores de G' é definida na **Equação 1**:

$$G' = a_0 + \sum_i^4 a_i X_i + \sum_{i < j}^4 a_{ij} X_i X_j \quad (1)$$

Na **Equação 1**, G' representa a variável dependente; X_i são as variáveis independentes (taxa de resfriamento, tensão de cisalhamento, tempo de condicionamento e porcentagem de água nas emulsões). Os parâmetros estimados são representados pela variável indexada a : a_i é o coeficiente linear da variável i e a_{ij} é o coeficiente de interação entre a variável i e j .

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A **Figura 3** ilustra as distribuições de tamanho de gotas para as emulsões A/O contendo 30, 40 e 50% (v/v) de água. Elas apresentam-se estreitas e relativamente próximas umas das outras, fato que reflete o modo de preparo no qual foi empregado grande quantidade de energia mecânica durante a emulsificação. Foram ensaiadas seis réplicas para cada emulsão e o diâmetro médio de partícula para as emulsões de 30, 40 e 50% (v/v) de água foi de 1,93 μm , 1,60 μm e 1,45 μm , respectivamente. O desvio-padrão, por sua vez, foi de 0,60 μm , 0,41 μm e 0,51 μm . Utilizando-se teste t-Student (95% de grau de confiança) para comparação do diâmetro médio de partícula para as três concentrações (30, 40 e 50% (v/v) de água), o resultado mostrou que, independentemente do conteúdo de água, esses diâmetros são estatisticamente iguais. Portanto, essa variável (na faixa estudada) não influencia o tamanho das gotículas de água. Além disso, segundo foi constatado, o efeito da adição de água não possui uma contribuição significativa sobre o valor de G' (**Tabela 3**).

Para evitar variações nas medidas de propriedades reológicas (como módulo de armazenamento elástico, viscosidade, tensão de escoamento, entre outras) devido à precipitação continuada de cristais de parafina em etapas posteriores ao resfriamento, é importante haver uma etapa de condicionamento, que favoreça a completa precipitação da

parafina na amostra (Barbato *et al.*, 2014). Portanto, é necessário definir-se um tempo de condicionamento mínimo, porém suficientemente longo, capaz de garantir que medidas reológicas posteriores sejam imparciais. Nesse trabalho, a influência do tempo de condicionamento sobre G' é avaliada por meio da relação empírica proposta (**Equação 2**). Os valores de G' apresentados na **Tabela 2** são as médias aritméticas dos valores medidos nos últimos cinco minutos na etapa de condicionamento (**Figura 4**). Esse critério foi adotado pela maior proximidade do estado estacionário em relação à precipitação da parafina (Vistin *et al.*, 2008).

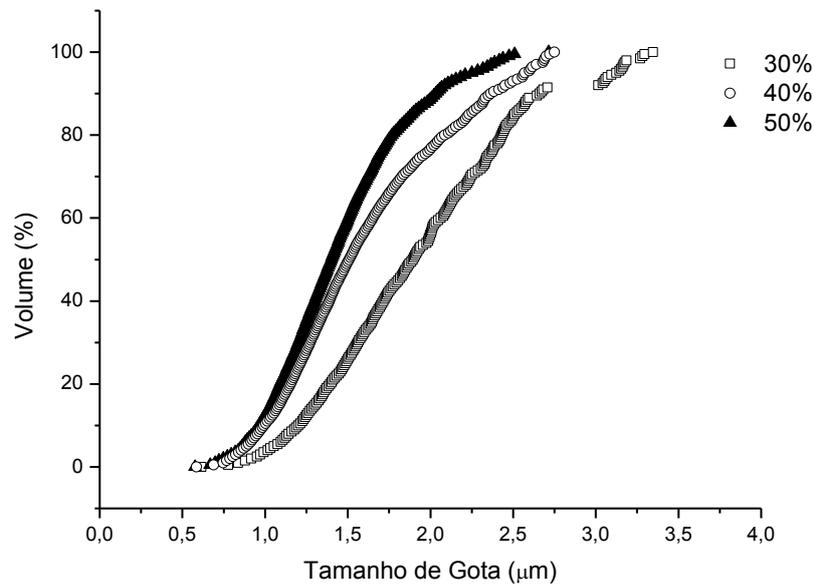


Figura 3 - Distribuição do tamanho de partícula nas emulsões A/O contendo 30 %, 40% e 50% de água em proporção volumétrica.

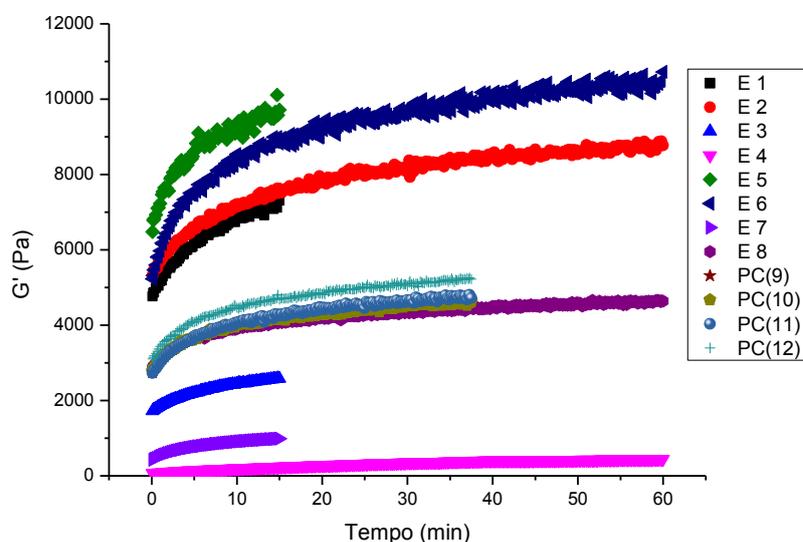


Figura 4 - Evolução dos valores de G' no tempo para os ensaios (E 1-8) e réplicas do ponto central (PC9-12) na etapa de condicionamento da amostra.

Os resultados dos ensaios reológicos, bem como as condições empregadas, são mostrados na **Tabela 2**. É possível notar que as diferentes condições experimentais têm uma grande influência no valor de G' , dada a variação de quase 25 vezes entre o menor valor (439 Pa) e o maior valor medido (10.399 Pa). Como os ensaios não tiveram réplicas, a variabilidade estatística das medidas de G' foi considerada constante e igual ao conjunto de dados do ponto central.

Tabela 2- Resultado dos ensaios reológicos contidos no planejamento experimental adotado

Experimento	dT/dt(°C/min)	τ (Pa)	t(min)	% H ₂ O(v/v)	G' (Pa)	
Planejamento fatorial	1	0,1	1	15	30	7.063
	2	0,1	1	60	50	8.743
	3	0,1	10	15	50	2.519
	4	0,1	10	60	30	439
	5	1	1	15	50	9.481
	6	1	1	60	30	10.399
	7	1	10	15	30	950
	8	1	10	60	50	4.619
Ponto Central	9	0,55	5,5	37,5	40	4.609
	10	0,55	5,5	37,5	40	4.586
	11	0,55	5,5	37,5	40	4.727
	12	0,55	5,5	37,5	40	5.188

Os dados contidos na **Tabela 2** foram usados para gerar a relação empírica que relaciona G' com as variáveis independentes (**Equação 2**) através do *Statistica*®, por métodos de regressão linear. Na estimação dos parâmetros a função objetivo escolhida foi de mínimos quadrados ponderados. Testes estatísticos padrões são usados pelo *software* para avaliar a

significância dos parâmetros. Sempre que a significância for inferior a 5%, este parâmetro é removido da **Equação 2**, assim como o efeito associado da sua respectiva variável. A **Tabela 3** apresenta os valores dos parâmetros calculados (os parâmetros em negrito são significativos).

Tabela 3 - Valor dos parâmetros estimado a partir dos dados experimentais ($R^2 = 0,98$)

Parâmetro	Valor estimado
a_0	$5.276,92 \pm 258,01$
a_{TR}	$835,62 \pm 315,66$
a_{TC}	$-3.394,88 \pm 315,66$
a_t	$523,38 \pm 315,66$
a_v	$813,87 \pm 315,66$
$a_{TR \times TC}$	$-128,87 \pm 315,66$
$a_{TR \times t}$	$623,37 \pm 315,66$
$a_{TR \times v}$	$-126,13 \pm 315,66$

TR = taxa de resfriamento, TC = tensão cisalhamento, t = tempo de condicionamento, v = porcentagem volumétrica de água na emulsão

$$G' = (5.276,92 \pm 258,01) + (835,62 \pm 315,66).TR - (3.394,88 \pm 315,66).TC + (523,38 \pm 315,66).t + (813,87 \pm 315,66).v + (623,37 \pm 315,66)TR.t \quad (2)$$

Constata-se que o principal fator de influência sobre G' é a tensão de cisalhamento durante o resfriamento, que este exerce um efeito inverso no valor de G' . Como é possível observar, o maior valor de G' ocorre no ensaio onde foi aplicado a menor tensão de cisalhamento (experimento 6, $G' = 10.399$ Pa). Esse resultado está de acordo com os trabalhos de Venkatesan *et al.* (2005), os quais afirmam que cristais de parafina precipitados em condições estáticas de resfriamento (ou seja, sob pouco ou nenhum cisalhamento) caracterizaram-se por um tamanho maior em relação àqueles cristais formados na presença de tensões cisalhantes. Géis formados por cristais maiores possuem maior superfície de ancoragem, portanto apresentaram maior resistência e, conseqüentemente, maiores valores de G' .

Por outro lado, a taxa de resfriamento é apontada como o principal fator de influência na tensão de escoamento de óleos parafínicos, tanto em condições estáticas como na presença de tensões cisalhantes, uma vez que ela afeta diretamente a cinética de cristalização da parafina (Venkatesan *et al.*, 2005). No entanto, no trabalho de Barbato *et al.* (2014) foi constatado que taxas de resfriamento na faixa de 0,1 a 1 °C/min não possuem influência sob a tensão de escoamento segundo o modelo empírico proposto pelos autores. Em concordância com esse resultado, no presente estudo a taxa de resfriamento apresentou relativamente pouca importância no comportamento de G' .

Observando-se os valores dos coeficientes contidos na **Tabela 3**, a quantidade de água na emulsão, a taxa de resfriamento, assim como o tempo de condicionamento apresentaram pouca influência sobre o valor de G' (coeficientes de correlação linear entre essas variáveis e G' são de apenas 0,22, 0,22 e 0,14, respectivamente). Portanto, esse resultado sugere que o

tempo de 15 minutos é suficiente para a completa precipitação da parafina e que tempos de condicionamento maiores não são necessários.

A **Figura 5** exibe o gráfico dos valores experimentais (medidos) e dos valores preditos de G' . Apesar de subestimar os valores de G' para os ensaios 1-8 e superestimar os valores de G' no ponto central, é possível perceber que os dados estão bem ajustados pela equação proposta ($R^2 = 0,98$). É importante ressaltar que esse comportamento é um forte indicativo de uma curvatura (comportamento não-linear) no módulo de armazenamento elástico. Acredita-se que a variável responsável pela curvatura seja a tensão de cisalhamento aplicada durante o resfriamento, porém experimentos adicionais, com condições que complementem o planejamento fatorial, são necessários para confirmar essa hipótese. As barras de erro mostradas na **Figura 5** foram calculadas pelo teste de t-Student (95% de intervalo de confiança) para a variabilidade das médias de G' nas réplicas do ponto central.

Apesar de tratar-se de médias reológicas diferentes, tensão de escoamento e módulo de armazenamento elástico estão relacionados com a força do gel formado pela cristalização da parafina, durante o resfriamento de óleos parafínicos. A resistência dos géis geralmente é avaliada em termos da tensão de escoamento do óleo, porém, essas medidas nem sempre são práticas, além de dependerem largamente das técnicas empregadas. Nesse sentido, G' pode ser usado como uma alternativa a essa avaliação, dado que sua medida é mais simples nos reômetros atuais, em ensaios oscilatórios. No entanto há necessidade de uma maior quantidade de experimentos envolvendo também a medida da tensão de escoamento, que sejam capazes de demonstrar se há realmente uma forte correlação entre a mesma e G' .

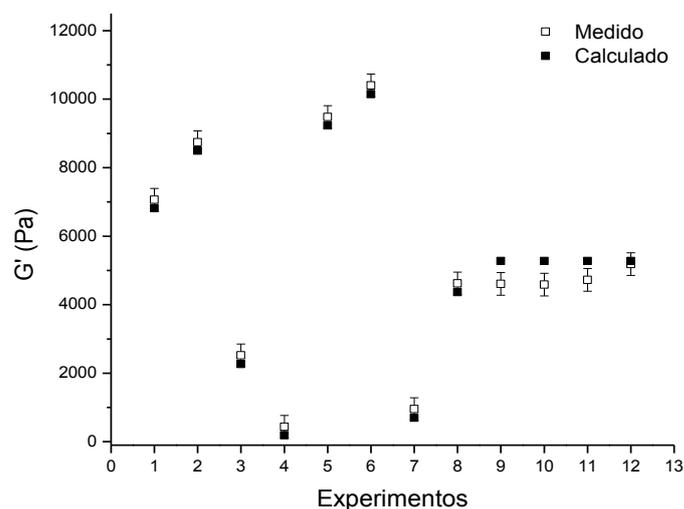


Figura 3- Valores experimentais e valores observados de G' , usando a **Equação 2**

4. CONCLUSÃO

A resistência do gel formado pelo resfriamento de óleos parafínicos foi relacionada com o G' e uma equação foi proposta para descrever os efeitos das variáveis mais

importantes. Constatou-se que a tensão de cisalhamento tem o papel mais significativo. A equação proposta mostrou-se bastante satisfatória no ajuste dos dados ($R^2 = 0,98$), porém experimentos adicionais são extremamente necessários para elucidar a questão da curvatura e a possibilidade de se avaliar a resistência do gel inteiramente por meio de medidas de G' .

5. REFERÊNCIAS

- Bai, C.; Zhang, J. Effect of Carbon Number Distribution of Wax on the Yield Stress of Waxy Oil Gels. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 52, p. 2732-2739, 2013.
- Barbato, C.; Nogueira, B.; Khalil, M.; Fonseca, R.; Gonçalves, M.; Pinto, J. C.; Souza, M. N.; Contribution to a More Reproducible Method for Measuring Yield Stress of Waxy Crude Oil Emulsions. *Energy & Fuels*, v. 28, p. 1717-1725, 2014.
- Venkatesan, R.; Nagarajan, N. R.; Paso, K.; Yi, Y. B.; Sastry, A. M.; Fogler, H. S. The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions. *Chem. Eng. Sci.* v. 60, p. 3587-3598, 2005.
- Visintin, R. F. G.; Lockhart, T. P.; Lapasin, R.; D'Antona P. Structure of waxy crude oil emulsion gels. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* v. 149, p. 34-39, 2008.