



21 - 25
AGOSTO DE 2016
FORTALEZA - CEARÁ

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA INICIAL NA TENSÃO LIMITE DE ESCOAMENTO DE ÓLEOS PARAFÍNICOS

Gabriel Gomes Vargas, gabrielvargas@id.uff.br¹

Rafhael Milanezi de Andrade, rafhael.andrade@ufes.br¹

Gustavo Alonso Barrientos Sandoval, gustavoalonso@id.uff.br²

Edson José Soares, edson.soares@ufes.br¹

Roney Leon Thompson, rthompson@id.uff.br²

Flavio Barboza Campos, fbcampos@petrobras.com.br³

Adriana Teixeira, adriteix@petrobras.com.br³

¹Universidade Federal do Espírito Santo, Avenida Fernando Ferrari, 514, Goiabeiras, Vitória, 29075-910, ES, Brasil

²Universidade Federal Fluminense, Rua Passo da Pátria 156, Praia Vermelha, Niterói, 24210-240, RJ, Brasil

³Centro de Pesquisa e Desenvolvimento, Avenida Horácio de Macedo 950, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, 21941598, RJ, Brasil

Resumo: Fluidos não-newtonianos formados por dispersões, como emulsões, soluções e géis, podem manifestar características viscoelásticas, viscoplásticas e tixotrópicas. O petróleo, ao ser submetido a baixas temperaturas, tem seus cristais de parafina precipitados, dando origem a uma estrutura resistente. Entender seu comportamento nessa condição crítica é fundamental para analisar o reinício da produção de óleo em poços e dutos depois de uma parada de produção. O dimensionamento de equipamentos utilizados na repartida desses sistemas depende fundamentalmente da tensão limite de escoamento do óleo em produção. A dependência das características reológicas do petróleo com o histórico de cisalhamento e temperatura tornam as avaliações reológicas complexas, às vezes imprecisas e com baixa repetitividade. Evidências indicam que a temperatura inicial de pré-aquecimento do óleo é uma variável importante no comportamento reológico do fluido. Assim, o presente trabalho tem como objetivo investigar o comportamento reológico de óleos parafínicos pré-aquecidos sob diferentes temperaturas iniciais. As análises foram conduzidas em um reômetro comercial do tipo (Haake Mars III), utilizando geometria placa-placa. Os resultados indicam que o aumento da temperatura inicial provoca um incremento severo na tensão limite de escoamento até temperaturas próximas a 80 °C, indicando após esta uma inversão dramática na tensão limite de escoamento.

Palavras-chave: Temperatura inicial, Tensão limite de escoamento, reologia, parafina

1. INTRODUÇÃO

O petróleo parafínico quando submetido a baixas temperaturas adquire propriedades viscoelastoplásticas e tixotrópicas. Esse tipo de óleo é tipicamente encontrado em bacias de hidrocarbonetos *offshore*, com elevados interesses comerciais. Tais reservatórios possuem elevadas temperaturas, condição que mantem a parafina dissolvida no óleo e lhe confere um comportamento tipicamente newtoniano. Por outro lado, durante a extração submarina em águas profundas, que apresenta temperaturas de aproximadamente 4 °C, pode acontecer a precipitação de cristais de parafina, alterando significativamente o comportamento reológico do petróleo, principalmente nas paradas de produção, quando a temperatura do óleo é reduzida da temperatura de produção até próxima a do ambiente submarino, nessas condições o óleo passa a apresentar uma tensão limite de escoamento, que, por sua vez, pode impedir a reinicialização da produção caso não tenha sido bem caracterizada na fase de projeto.

A adequada medição dessa propriedade é de suma importância para evitar o superdimensionamento de equipamentos para o reinício de produção, como compressores e bombas, ou mesmo na própria viabilização de determinados sistemas de produção. Conhecer o histórico de resfriamento e de cisalhamento do óleo também é decisivo para entender as características finais da estruturação do material, Kané *et al.* (2004), Moller *et al.* (2006) e Wardhaugh and Boger (1991) indicam que essas variáveis podem influenciar fortemente na medição da tensão limite de escoamento. Isso sugere que um mesmo óleo pode se comportar de maneiras distintas quando submetidos a diferentes históricos de temperatura e cisalhamento. Assim, mesmo que se defina um procedimento altamente rigoroso e preciso para avaliar a tensão limite de

escoamento, uma preparação inapropriada da amostra pode gerar resultados não concordante com a realidade do sistema de produção.

O presente trabalho visa investigar o comportamento reológico de óleos parafínicos. As análises foram conduzidas em um reômetro comercial do tipo Haake Mars III, utilizando a geometria placa-placa. Para se obter curvas repetitivas, qualitativa e quantitativamente confiáveis, o óleo foi aquecido para eliminar seu histórico de temperatura e de cisalhamento e todos os cristais de parafina. A temperatura de aquecimento é fundamental e é a principal variável analisada. A maioria dos resultados estão na forma de curva de tensão em função da taxa de cisalhamento, de onde se extrai diretamente a tensão limite de escoamento do fluido.

2. PETRÓLEO PARAFÍNICO

O petróleo parafínico costuma apresentar características newtonianas acima de 40 °C. Reservatórios *offshore* profundos compreendem temperaturas elevadas entre 60 °C e 130 °C. É comum o óleo ter comportamento newtoniano desde sua saída do reservatório até a chegada à plataforma. Mesmo nesses casos, decorrido poucas horas de parada, as características do fluido serão completamente modificadas, devido à formação de uma rede de estruturas cristalinas compostas por parafinas solidificadas como ilustrado na Fig. 1. Essa estrutura final é diretamente dependente da taxa de resfriamento sofrida pelo óleo e do tempo de espera após alcançar o equilíbrio térmico a temperatura final. Compostos presente no óleo, como resinas e asfaltenos, também influenciam o processo de formação da rede cristalina de parafinas, modificando assim o material gelificado, conforme relatado por Venkatesan *et al.* (2005) e Soares *et al.* (2013)

Durante a produção do óleo, o problema mais corrente relatado em relação às parafinas é sua deposição nas paredes dos dutos, devido à diferença de temperatura interna e externa, reduzindo a área de escoamento e acarretando, em alguns casos, a perda de produção. Por outro lado, no reinício do escoamento em paradas de produção o comportamento viscoplástico exige a ruptura total da rede cristalina para que seja retomado o fluxo. A estrutura gelificada gerada com a solidificação das parafinas pode solicitar pressões mais elevadas, a determinação mais precisa dessa variável permitirá um dimensionamento adequado do sistema de bombeamento e compressão. Além da complexidade do material em questão, há um segundo ponto que influencia o processo de gelificação. Soares *et al.* (2013) descrevem que o resfriamento do duto submarinos provoca um gradiente radial de temperatura, que age simultaneamente com o processo de difusão das moléculas de parafina presentes no gel em formação. As diferentes camadas de estruturação normalmente possuem tensões limites de escoamento diferentes, tornando o petróleo gelificado um material heterogêneo em relação às suas propriedades mecânicas.



Figura 1: Formação da estrutura gelificada.

3. AMOSTRA DE PETRÓLEO PARAFÍNICO

O petróleo utilizado foi fornecido pela empresa PETROBRAS, em um volume total de 100 litros, armazenado em bombas de plástico próprias para o transporte de óleo. O óleo é leve, e inicialmente com 16% BSW (Basic sediment and water). Inicialmente para obter repetitividade nos testes efetuou-se a desidratação pelo método gravitacional, utilizando um balão volumétrico para a amostra *in natura* (sem prévio tratamento). O método consiste em transferir o volume total da amostra para o balão, deixar em repouso por aproximadamente uma hora até a estabilização da leitura do volume de água, e separar lentamente a água livre até a total remoção da mesma. O teor residual de água foi posteriormente medido através da técnica de titulação Karl Fischer. O resíduo final indicou 0,3% de água. Em seguida o fluido foi distribuído em frascos de 1000 ml, próprios para amostras laboratoriais.

4. EQUIPAMENTOS E METODOLOGIA

Os experimentos foram conduzidos em um reômetro comercial com controle de tensão, modelo Haake Mars III podendo medir um torque mínimo de 5.10^{-8} Nm. A temperatura foi controlada por um sistema de banho termostático Peltier, com o sistema é possível fazer alterações precisas na temperatura da amostra com rápidos tempos de resposta.

Todos os testes foram realizados com a geometria placas paralela com superfície serrilhadas de diâmetro 35 mm fabricadas em titânio, evitando o deslize nas paredes da geometria, como mostrado por Dimitriou *et al.* (2011). A altura do gap foi definida por meio dos ensaio de Tarcha *et al.* (2015), com isso, o gap utilizado para estes trabalho foi 0,5 mm. A amostra recebeu isolamento térmico durante todos os ensaios através de uma capa de teflon bipartida, que além de evitar a troca térmica entre a amostra e o meio externo e evitar o acúmulo de água na placa inferior, foi útil também para minimizar a evaporação de elementos voláteis do óleo.

O sensor placa paralela serrilhada selecionado solicita uma inserção de 0,5 ml de amostra que sempre foi coletada com uma pipeta de 2ml. Três passos foram rigidamente seguidos no início de cada experimento para que a homogeneização seja garantida, como sugerido por Tarcha *et al.* (2015). 1) Agitação do frasco por um minuto e meio, 2) coleta imediata e, 3) inclusão da amostra no reômetro.

O petróleo é imediatamente transferido para a placa inferior do reômetro, logo após a altura do sensor é ajustada, resultando em um gap de 0,5 mm. Com esse passo encerra-se a preparação do ensaio.

Os parâmetros reológicos do petróleo parafínico possuem alta sujeição do histórico de temperatura e de cisalhamento. Uma vez formada as estruturas cristalinas e deterioradas devido ao cisalhamento, é de grande necessidade aquecer o fluido até a dissolução completa das parafinas para que o material volte às suas características naturais. Só então se deve realizar o resfriamento controlado, de modo que a estrutura gelificada final seja sempre similar.

Em todos os testes a amostra é aquecida de 25°C a uma temperatura T_f (temperatura final), temperatura em que não se espera haver mais cristais de parafina. Como o processo de dissolução não é instantâneo, aguarda-se 20 min em T_f , só então inicia o resfriamento. É esperado que, após esse período, não haja vestígios de cristais solidificados, tão pouco estruturas gelificadas, logo, teoricamente qualquer amostra possui as mesmas características estruturais nessas condições. É definido uma taxa de resfriamento de $0,6^{\circ}\text{C}/\text{min}$, coerente com aplicações práticas e também utilizada por Tarcha *et al.* (2015). Após atingir 4°C , a amostra é mantida a essa temperatura tempo suficiente para precipitar os cristais de parafina presentes no óleo e formar a estrutura gelificada.

5. RESULTADOS

Entender o efeito da parafina no óleo seco por si só é uma tarefa nada trivial e tem sido recentemente estudada por vários autores como Chang *et al.* (1998), Marchesini *et al.* (2012), Soares *et al.* (2013), Marchesini *et al.* (2011) e Tarcha *et al.* (2015). São numerosos os cuidados para se obter um teste repetitivo e confiável. Uma questão fundamental é saber a temperatura em que a parafina começa a se formar. Com o objetivo de medir a tensão limite de escoamento a quatro graus (temperatura típica do leito marinho), e a busca de testes repetitivos, se faz necessário a eliminação de toda a parafina da amostra, aquecendo o óleo a temperaturas maiores que a mínima de formação de parafina. Obviamente, não se pode garantir que haja um padrão para todas as amostras anteriormente aos testes. Mesmas mudanças de temperaturas ambiente podem alterar esta distribuição. A curva viscosidade em função da temperatura Fig. 2, tem por objetivo dar ideia da temperatura de início de formação de uma estrutura de parafina. O teste foi conduzido a uma taxa de deformação constante ($\dot{\gamma} = 500\text{s}^{-1}$) para uma emulsão de 10% de água em óleo com a temperatura variando de 60°C a 4°C . Percebe-se uma mudança clara na tendência por volta de 20°C , o que sugere uma influência forte da presença da parafina. Assim indica que o óleo deve ser aquecido bem acima desta temperatura para eliminar totalmente os núcleos de cristais de parafina da amostra.

A Fig. 3 mostra a curva de escoamento para o óleo de teste. Na referida figura graficam-se a tensão e a viscosidade em função da taxa de cisalhamento, com imposição de taxa de cisalhamento. Podem-se ler então a tensão limite de escoamento estática e dinâmica. A curva de escoamento deve estar em regime permanente como descrito por Soares *et al.* (2013). Deseja-se obter uma curva de escoamento para o caso mais dramático em termos de tensão limite de escoamento, então deve-se esperar o tempo necessário para formação de toda a parafina. Diversos testes foram realizados com diferentes tempos de espera a 4°C , entre 1 e 3 horas, como mostra a Fig 3. Em princípio 1 hora é o tempo mínimo mais seguro para que toda a parafina se precipite e haja uma rede cristalina estável. Sabe-se que o óleo parafínico é altamente tixotrópico. Então, diversos testes foram realizados para concluir que 2 horas de teste é bem seguro para se atingir o regime permanente. A Fig 3 mostra resultados similares com uma ou duas horas de teste. Após um número elevado de análises, chegou-se a um teste de referência para o óleo a 4°C , que indica τ_0 em torno de 3,5 Pa.

Como os testes são de longa duração (aproximadamente 5 horas), e a amostra entre as placas está sempre em contato com a atmosfera, poderia-se cogitar a possibilidade de haver evaporação do óleo. De fato há evaporação, mas a 4°C , temperatura final dos testes, esse fenômeno parece não ser muito relevante, como se pode ver na Fig 4. A amostra passou pelo mesmo histórico de temperatura que a dos testes anteriores e a viscosidade foi medida com $\dot{\gamma} = 500\text{s}^{-1}$. Após 7 horas de teste a viscosidade aumento em torno de 25%, mostrando que há de fato evaporação, mas ela não é tão dramática. Como a duração da maioria dos testes depois de atingir 4°C é de no máximo 2 horas, a variação de viscosidade é menor que 10%.

Como também pode-se ver na Tabela 1, onde foi medido simultaneamente duas massas de óleo em diferentes tempos

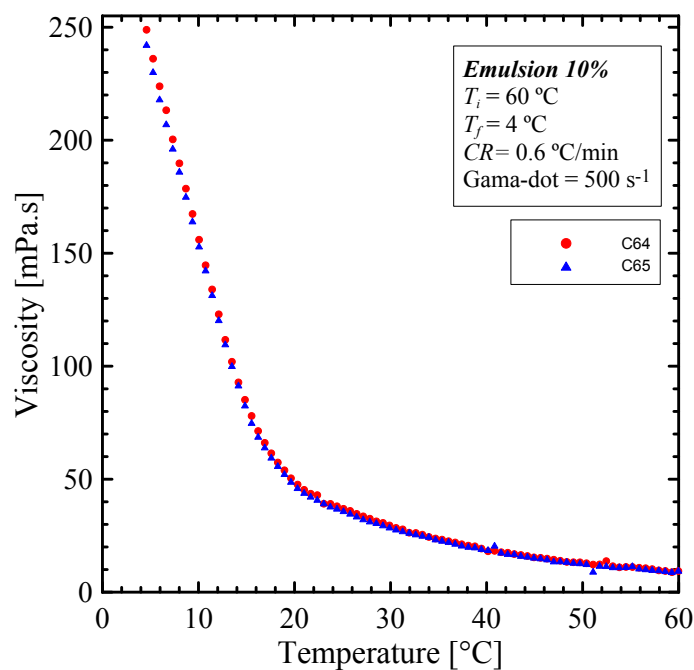


Figura 2: Viscosidade em função da temperatura. Indicação da temperatura de parafinação

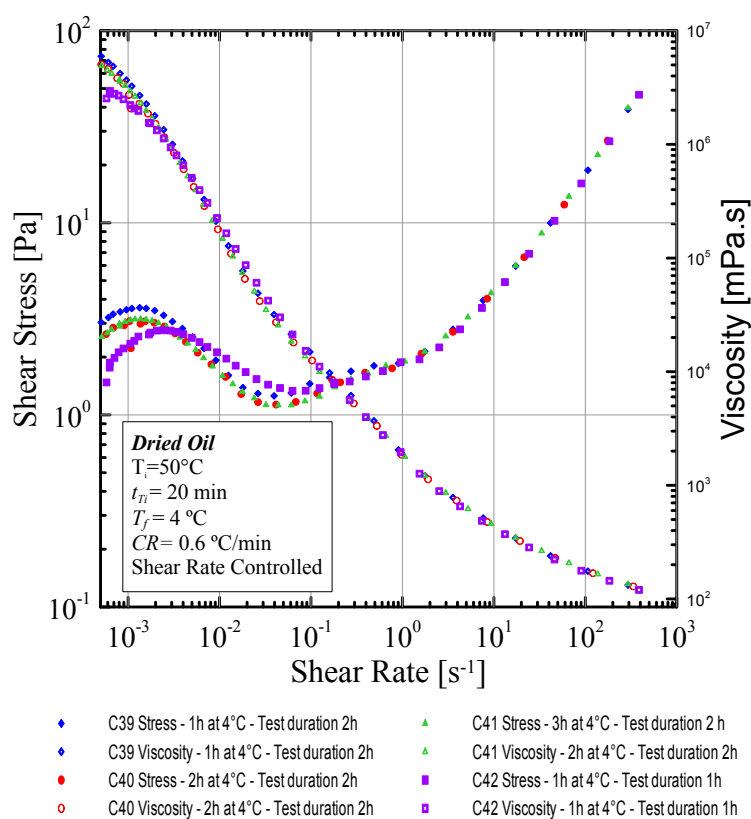


Figura 3: Tensão e viscosidade em função da taxa de cisalhamento (teste com controle de taxa de cisalhamento)

1hora, 2horas, 3horas e 4horas, a primeira amostra a temperatura ambiente 25 °C e a outra mantida em uma estufa com temperatura de 80 °C. Verifica-se que a diferença é menor que 1% o que não afeta a precisão dos testes.

Tabela 1: Variação percentual da perda de voláteis.

Tempo de exposição	1h	2h	3h	4h
T(25 °C)	0,559%	0,698%	1,035%	1,194%
T(80 °C)	0,68%	1,091%	1,587%	1,814%
Diferença	0,121%	0,393%	0,553%	0,62%

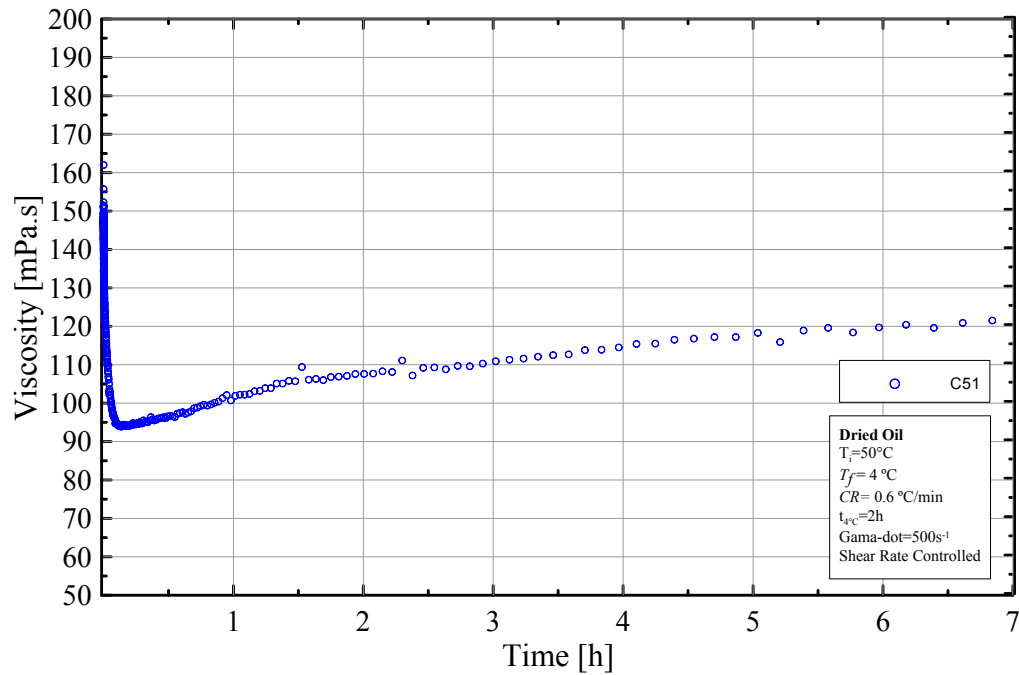


Figura 4: Viscosidade em função do tempo. Análise da perda de voláteis em termos de alteração da viscosidade.

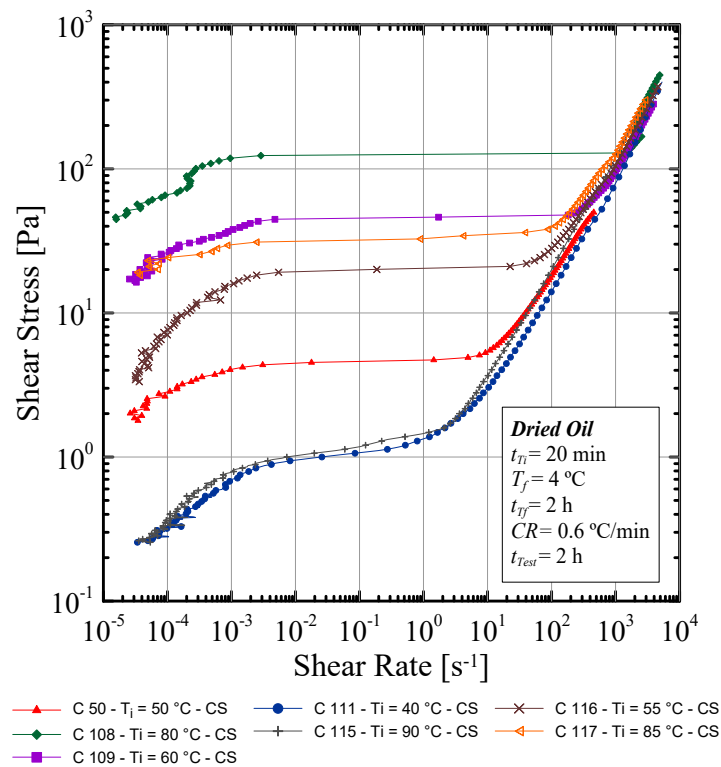


Figura 5: Tensão em função da taxa de cisalhamento (teste com controle de taxa de tensão). Efeito da temperatura inicial.

Os testes dispostos na Fig. 5 avaliam a variável T_i (temperatura inicial) à qual o óleo é aquecido para eliminar os cristais de parafina, supostamente existentes a temperatura ambiente. Todo o procedimento de pré-tratamento foi mantido, variando-se, simplesmente a temperatura inicial, aquela ao qual o óleo é aquecido para eliminar os cristais de parafina. Ainda se a temperatura inicial é de fato muito importante, deve-se ter todo o cuidado para se considerar o caso mais dramático, ou seja, aquele que implica na maior tensão limite de escoamento.

A Fig. 5 mostra $\tau \times \dot{\gamma}$ para valores de T_i . No teste C111 para uma temperatura inicial de 40°C a tensão limite

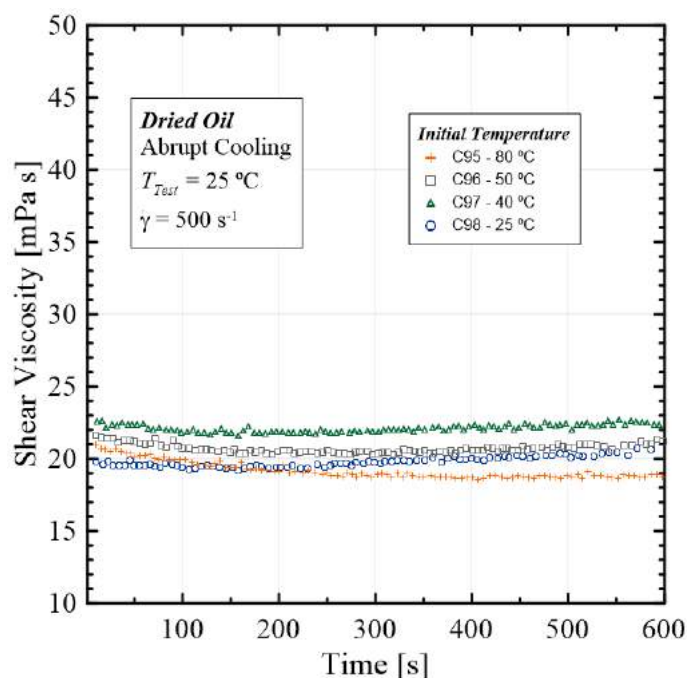


Figura 6: Viscosidade em função do tempo. Efeito da temperatura inicial na evaporação da amostra.

de escoamento medida foi de 1 Pa. Este valor é de 4 Pa para o teste de referência C50, $T_i = 50\text{ °C}$. A tensão limite de escoamento continua aumentando com $T_i = 55, 60$, e 80 °C , em comparação ao valor de referência, atingindo 120 Pa.

Talvez mais surpreendente seja a mudança da tensão limite de escoamento quando temperaturas iniciais acima de 80 °C foram testadas. Com $T_i = 85\text{ °C}$ a tensão limite de escoamento caiu para aproximadamente 30 Pa $T_i = 90\text{ °C}$ para 1 Pa, mesmo patamar de $T_i = 40\text{ °C}$. Não foi possível testar temperaturas maiores que 90 graus. Neste nível de temperatura o óleo não mais se mantinha entre as placas, transbordando-se para fora da geometria.

Claramente, em altas taxas de cisalhamento todas as curvas são aproximadamente coincidentes, indicando que o fenômeno está ligado à formação da rede cristalina de parafina. Em outras palavras, a tensão e a viscosidade são quase iguais em taxas elevadas. Entretanto, para a garantia de escoamento, o aumento de τ_0 com T_i pode ser dramático. As causas desta variação ainda estão em investigação, mas uma questão levantada de início foi sobre a possível evaporação da amostra em altas temperaturas. A perda de voláteis, que em princípio é acelerada em altas temperaturas, poderia estar causando um aumento da tensão. Esta hipótese já poderia ser combatida com base nas curvas em altas taxas, que claramente se confundem. Mas para, definitivamente, eliminarmos esta hipótese, foi conduzido o teste da Fig. 6, em que o óleo foi aquecido e mantido por 30 minutos em diferentes temperaturas. Em seguida, ele foi resfriado abruptamente a 25 °C , medindo-se a viscosidade a taxa constante de 500 s^{-1} . A viscosidade ficou sempre em torno de 22 Pa.s, sugerindo independência do aquecimento. Havendo evaporação, perda de voláteis, a viscosidade deveria aumentar, mas manteve-se estatisticamente constante. As diferenças podem ser atribuídas às incertezas relativas ao uso de diferentes amostras.

Do ponto de vista prático, não conhecer do efeito de T_i em τ_0 pode sub ou super estimar projetos de garantia de escoamento, inviabilizando projetos viáveis ou encarecendo em demasia outros que seriam, de fato, menos críticos. Este fato torna ainda mais necessário conhecer o histórico de temperaturas de cada óleo em cada aplicação particular.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esse trabalho apresenta uma investigação do comportamento reológico de óleos parafínicos. As análises foram conduzidas em um reômetro comercial do tipo Haake Mars III, utilizando a geometria placa-placa serrilhada. O óleo foi aquecido para eliminar seu histórico de temperatura e cisalhamento e todos os cristais de parafina, visando se obter curvas repetitivas qualitativa e quantitativamente confiáveis.

Os resultados indicam que o aumento da temperatura inicial provoca um incremento severo na tensão limite de escoamento até certo limite, a partir do qual a tensão limite de escoamento reduz drasticamente com o aumento da temperatura inicial. As causas desta variação ainda estão sob investigação.

7. AGRADECIMENTOS

Esta pesquisa foi parcialmente financiada por recursos da Petrobras e UFES (Universidade Federal do Espírito Santo).

8. REFERÊNCIAS

- Chang, C., Boger, D.V. and Nguyen, Q.D., 1998. "The yielding of waxy crude oils". *Industrial & engineering chemistry research*, Vol. 37, No. 4, pp. 1551–1559.
- Dimitriou, C.J., McKinley, G.H. and Venkatesan, R., 2011. "Rheo-piv analysis of the yielding and flow of model waxy crude oils". *Energy & Fuels*, Vol. 25, No. 7, pp. 3040–3052.
- Kané, M., Djabourov, M. and Volle, J.L., 2004. "Rheology and structure of waxy crude oils in quiescent and under shearing conditions". *Fuel*, Vol. 83, No. 11–12, pp. 1591 – 1605.
- Marchesini, F.H., Alicke, A.A., de Souza Mendes, P.R. and Zíglío, C., 2011. "How to obtain reliable rheological properties from gelled waxy oils – tips and traps in transient measurements". *AIChE Journal*.
- Marchesini, F.H., Alicke, A.A., de Souza Mendes, P.R. and Zíglío, C.M., 2012. "Rheological characterization of waxy crude oils: Sample preparation". *Energy & Fuels*, Vol. 26, No. 5, pp. 2566–2577.
- Moller, P.C.F., Mewis, J. and Bonn, D., 2006. "Yield stress and thixotropy: on the difficulty of measuring yield stresses in practice". *Soft Matter*, Vol. 2, pp. 274–283.
- Soares, E.J., Thompson, R.L. and Machado, A., 2013. "Measuring the yielding of waxy crude oils considering its time-dependency and apparent-yield-stress nature". *Appl Rheol*, Vol. 23, pp. 62798–1.
- Tarcha, B.A., Forte, B.P., Soares, E.J. and Thompson, R.L., 2015. "Critical quantities on the yielding process of waxy crude oils". *Rheologica Acta*, Vol. 54, No. 6, pp. 479–499.
- Venkatesan, R., Nagarajan, N., Paso, K., Yi, Y.B., Sastry, A. and Fogler, H., 2005. "The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions". *Chemical Engineering Science*, Vol. 60, No. 13, pp. 3587–3598.
- Wardhaugh, L.T. and Boger, D.V., 1991. "The measurement and description of the yielding behavior of waxy crude oil". *Journal of Rheology*, Vol. 35, No. 6.

9. RESPONSABILIDADE AUTORAIS

O(s) autor(es) é(são) o(s) único(s) responsável(is) pelo conteúdo deste trabalho.

INFLUENCE OF INICIAL TEMPERATURE IN YIELD STRESS AT WAXY CRUDE OIL

Gabriel Gomes Vargas, gabrielvargas@id.uff.br¹

Rafhael Milanezi de Andrade, rafhael.andrade@ufes.br¹

Gustavo Alonso Barrientos Sandoval, gustavoalonso@id.uff.br²

Edson José Soares, edson.soares@ufes.br¹

Roney Leon Thompson, rthompson@id.uff.br²

Flavio Barboza Campos, fbcampos@petrobras.com.br³

Adriana Teixeira, adriteix@petrobras.com.br³

¹Universidade Federal do Espírito Santo, Avenida Fernando Ferrari, 514, Goiabeiras, Vitória, 29075-910, ES, Brazil

²Universidade Federal Fluminense, Rua Passo da Pátria 156, Praia Vermelha, Niterói, 24210-240, RJ, Brazil

³Centro de Pesquisa e Desenvolvimento, Avenida Horácio de Macedo 950, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, 21941-598, RJ, Brazil

Resumo: Non-Newtonian fluids formed by dispersions, such as emulsions, solutions and gels, can manifest viscoelastic properties, viscoplásticas and thixotropic. When the waxy crude oil is subjected to low temperatures, its paraffin particles precipitate, creating a resistant structure. Understand their behavior in this critical condition is fundamental to analyze the restart of oil production in wells and pipelines after a production stop. The design of equipment used in starting these systems depends basically on the yield stress of production in oil. The dependence of the rheological characteristics of waxy crude oil with the history of shear and temperature make the complex rheological ratings, at times imprecise and low repetitiveness. Evidences indicate that the initial temperature of preheating the waxy crude oil is an important rheological variable in behavior of the fluid. So, this study aims to investigate the rheological behavior of preheated waxy crude oil under different initial temperatures. The analyzes were conducted in a commercial type rheometer (Haake Mars III) using serrated plate-plate geometry. These results indicate that increasing initial temperature leads a severe increment in the yield stress up to temperatures close to 25 °C, indicating this after a dramatic reversal in the yield stress.

Palavras-chave: Inicial temperature, yield stress, rheology, waxy crude oil.